

增容剂对聚对苯二甲酸丁二酯/聚丙烯共混体系 相形态、热稳定性与流变性能影响研究

曹亚南 张玉芳*

(北京服装学院,材料科学与工程学院,北京 100029)

摘 要 为了丰富聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)纤维品种,以乙烯-醋酸乙烯共聚物接枝马来酸酐(EVA-g-MAH)、乙烯-辛烯共聚物接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(POE-g-GMA)和乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(EMG)为增容剂,采用熔融共混法制备了不同组成比例的 PBT/PP 共混物,通过扫描电镜、差示扫描量热法、热失重分析法和毛细管流变仪等手段测试了共混物,考察增容剂种类和用量对共混物结构性能的影响。结果表明:共混物 PBT/PP 为不相容体系,选择共混物 PBT/PP 为 70/30(质量比)时加入 3 种增容剂,发现增容剂对 PBT/PP 共混的增容效果为:EMG>POE-g-GMA>EVA-g-MAH。共混物的熔点无明显变化,分解温度增加,耐热性增强。对比不同种类增容剂含量为 1 份的共混物,其表观黏度均随着剪切速率的增大而减小,说明改性共混物是假塑性流体。

关键词 聚对苯二甲酸丁二酯,聚丙烯,增容剂,相容性,流变性能

Influence of compatibilizer on phase morphology and thermal stability and rheological property of PBT/PP blend

Cao Yanan Zhang Yufang

(School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology,
Beijing 100029)

Abstract In order to enrich PBT fiber varieties that PBT/PP blends were prepared by melt blending with ethylene/vinyl acetate copolymer grafted maleic anhydride (EVA-g-MAH) and glycidylmethacrylate grafted polyethylene-octene elastomer(POE-g-GMA) and ethylene copolymer/maleic anhydride/glycidyl methacrylate(EMG) as compatibilizers. The structure and properties of the blends were characterized by SEM, DSC, TG and capillary rheometer. The influence of the type and amount of compatibilizer on the structure and properties of the blends was investigated in detail. Results showed that the blends PBT/PP were incompatible. When the PBT/PP was 70/30, three kinds of compatibilizers were added and the compatibility effect of compatibilizer on PBT/PP blending compatibility was found. EMG was better than POE-g-GMA, EVA-g-MAH. The melting point of the blends had no obvious change, the decomposition temperature increased, and the heat resistance increased. The apparent viscosity of blends with different types and content of 1% compatibilizer decreased with the increase of shear rate, indicating that the modified blends were pseudoplastic fluid.

Key words PBT, PP, compatibilizer, compatibility, rheological property

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是芳香族聚酯,以其优良的力学性能、电性能、耐热性能而著称。但 PBT 对缺口十分敏感,缺口冲击强度很低,为获得综合性能更加优异的材料,将 PBT 与聚烯烃共混,使用合适的增容剂,可以获得所需的相形态并改善力学性能^[1-2]。刘佑习等^[3]研究了离聚物甲基-丙烯酸的锌盐 Surlyn 对 PBT 及 PBT/聚丙烯(PBT/PP)共混体系热稳定性及其动力学的影响,在 surlyn 含

量为 4~6 份时共混体系热稳定性最佳。Holsti-Miettinen 等^[4]对乙烯/丙烯酸乙酯/甲基丙烯酸缩水甘油酯(E/EA/GMA)增容 PBT/PP 共混物进行研究,红外光谱分析证实了环氧化合物的反应且有新酯形成,共混物的黏度增加。Xu^[5]研究了 PBT/PP/含硫磺基的液晶离聚物(PBT/PP/LCIs)共混体系。在加入适量的 LCIs 时,在 PBT/PP/LCIs 混合系统中形成了良好的结构,由于界面上的附着力,改

基金项目:北京市自然科学基金项目暨北京市教委科技计划重点项目(KZ201510012013)

作者简介:曹亚南(1990-),女,硕士研究生,主要从事纤维材料改性研究。

联系人:张玉芳,教授。

善了机械性能。当加入多余的 LCIs 时,产生了非均匀结构,从而导致了机械性能降低。Ignaczak 等^[6]研究了丁苯乙烯丁烯热塑性弹性体与马来酸酐的线性共聚体(SEBS-TPE-MAH)对混合物 PBT/PP 性能的影响,加入 5%(wt,质量分数,下同)的三嵌段热塑性弹性体,使 PP/PBT 韧性提高了 3 倍。与 PBT 作为共混合合金工程材料相比,人们对于 PBT 共混纤维的研究还相对较少。为了拓宽 PBT 在纤维领域的应用,丰富纤维品种,降低材料使用成本,本研究将纤维级 PBT 切片与 PP 切片进行共混,通过添加不同种类的增容剂,对比了 PBT/PP 共混物的相容性、热稳定性及流变性能。

1 实验部分

1.1 原料

聚对苯二甲酸丁二酯[PBT,1100A 型,玻璃化转变温度 $T_g=46^{\circ}\text{C}$,熔点 $T_m=224^{\circ}\text{C}$ (实验条件:氮气氛围下,升温区间为 $20\sim 300^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$],南通星辰合成材料有限公司;聚丙烯(PP, $T_m=165^{\circ}\text{C}$),中科集团;乙烯-醋酸乙烯共聚物接枝马来酸酐(EVA-g-MAH),南京塑泰高分子科技有限公司;乙烯-辛烯共聚物接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(POE-g-GMA),深圳市华峻威新材料有限公司;乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯(EMG,AX8900 型,阿科玛公司),上海冉旭进出口贸易有限公司进口。

1.2 PBT/PP 共混物的制备方法

将原料 PBT 和 PP 分别置于 120°C 和 80°C 真空干燥箱中干燥 12h,然后分别按照一定比例将 EVA-g-MAH、POE-g-GMA 和 EMG 等增容剂与 PBT、PP 混合,在双螺杆挤出机(HaakePolyOS 型)中进行熔融共混,对比添加不同种类与用量增容剂的 PBT/PP 共混物的相容性情况。PBT/PP/增容剂的共混质量比分别为:70/30/0、70/30/1、70/30/3、70/30/5。共混实验条件为:时间 4min,转速 21r/min,温度见表 1。

表 1 双螺杆各区加工温度参数($^{\circ}\text{C}$)

一区	二区	三区	四区	五区	六区
230	235	235	235	235	230

1.3 性能测试

将试样置于液氮中 20min 后脆断,在 30mA 条件下喷金处理 6min,采用扫描电子显微镜(SEM, JSM-4700 型,日本岛津公司)观察共混物的形貌

结构;采用差示扫描量热仪(DSC,DSC 1 STARE system 型,瑞士 Mettler-Toledo 公司)对样品进行分析,氮气氛围,升温区间为 $20\sim 300^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$;采用热重分析仪(TG/DTG,DTA/TG6300 型,日本精工公司)进行热性能分析,氮气和空气氛围下,升温区间为 $20\sim 600^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$;采用毛细管流变仪(Dmax-b 型,日本理学电机公司)进行流变性能测试,口膜 0.5mm,毛细管长径比 $L/D=16$ 。剪切速率范围 $200\sim 10000\text{s}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 共混物微观形貌

增容剂可以有效改善共混体系的相容性,提高其综合性能。研究增容剂种类及用量对 PBT/PP(70/30)共混体系的影响,本实验设计了 9 个对照组。

2.1.1 增容剂种类和含量对共混物微观形貌影响

图 1 为 PBT/PP/增容剂共混物的 SEM 图。

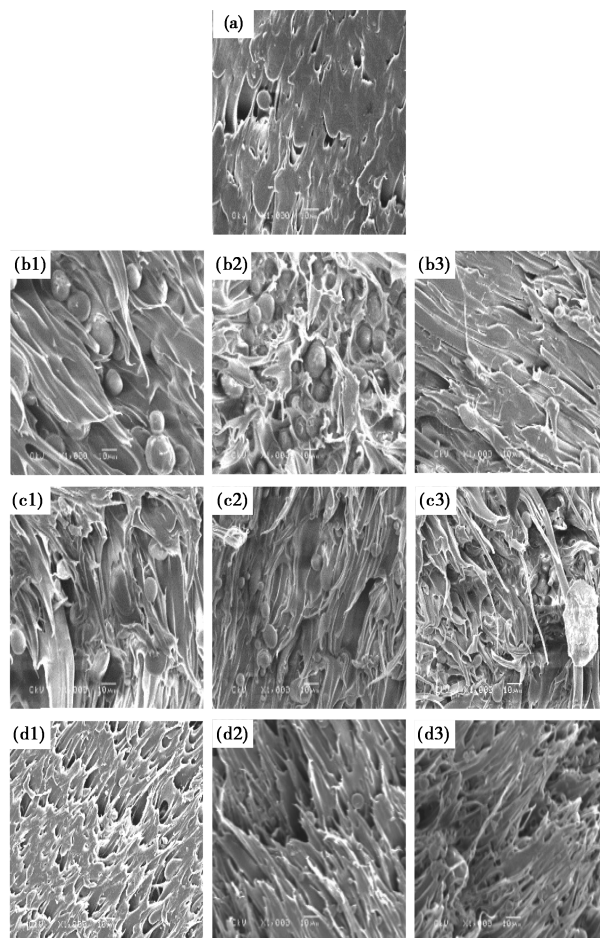


图 1 不同 PBT/PP/增容剂(质量比)共混物的 SEM 图

($\times 1000$,其中增溶剂;b 为 EVA-g-MAH;

c 为 POE-g-GMA;d 为 EMG)

[(a)PBT/PP;(b1)、(c1)和(d1)70/30/1;

(b2)、(c2)和(d2)70/30/3;(b3)、(c3)和(d3)70/30/5]

由图可见,无增溶剂时,PBT/PP共混物断面中存在少量的圆球颗粒,相界面结合力较差,说明共混物为不相容体系。由于PBT为极性聚合物,PP为非极性聚合物,二者共混不能得到微观相分离形态的聚合物。加入增容剂EVA-g-MAH后,分散相PP在基体PBT中呈现液滴-纤维状分布。随着EVA-g-MAH含量进一步增加,形成纤维状的形态,这是由于粒子-粒子间的相互碰撞作用较强,导致初始为球形的液滴发生形态改变。说明EVA-g-MAH在一定程度上能改善PBT/PP共混物的相容性^[7-9]。而加入POE-g-GMA后,分散相主要以液滴-纤维状分布,随着增容剂含量增加,纤维状越来越细,这是由于增容剂POE-g-GMA存在环氧基团易发生开环加成反应、碳碳双键易和烯烃发生共聚反应,因此能增加共混物的相容性。加入EMG后图中看不出明显的分散相,两相相互交联,形成纤维簇状,纤维顶端存在细小圆球。说明EMG改变了共混物的相容性,增容剂中的环氧基团可与共混物的端羟基及羧基反应,增加了共混物的相容性^[7-10]。

由于-GMA与-MAH相比较具有更高的活性,且偏中性,更易与端羟基及端羧基反应,因此POE-g-GMA对共混物的增容效果好于EVA-g-MAH;而EMG中同时存在一定量的酯基,对共混物的增容效果最好。

由图1还可见,当EMG含量为1%时,相界面模糊,进一步增加EMG含量,断面呈液滴-纤维状分布,最后形成更细的纤维,纤维顶端存在细小圆球,由于基体法向力增强,纤维形状不稳定破裂出现液滴。与图1(a)相比,分散相由易于分辨到难于区分再到易于区分。EMG改变了共混物的相容性,但也出现随着增容剂含量增加而相容性降低的现象。因此,添加1%的EMG对共混物的增容效果最优。

2.1.2 不同工艺对共混物微观形貌的影响

邵凤姣等^[11]实验探讨了增容剂EVA-g-MAH和POE-g-MAH对PBT/PP的增容效果,发现EVA-g-MAH对共混物的增容效果最好,SEM图见图2。对比图1(b1—b3)和图2发现,相界面存在明显的差别,图1(b1—b3)中存在明显的纤维颗粒结构,图2则形成海岛结构。相界面的差别与实验所用的工艺条件有很大关系。本实验采用的共混仪器是双螺杆挤出机(HaakePolyOS型)、共混温度235℃左右,邵凤姣等采用的是密炼机(HaakeRheomiosOS型)、共混温度225℃。首先,两种仪器的工

作原理存在相对大的区别;其次,共混温度不同会使原料的熔融共混程度存在较大差别;同时相形貌产生的不同也与所用的增容剂EVA-g-MAH的接枝率、共混前原料干燥的温度及样品处理的方法有很大关系。

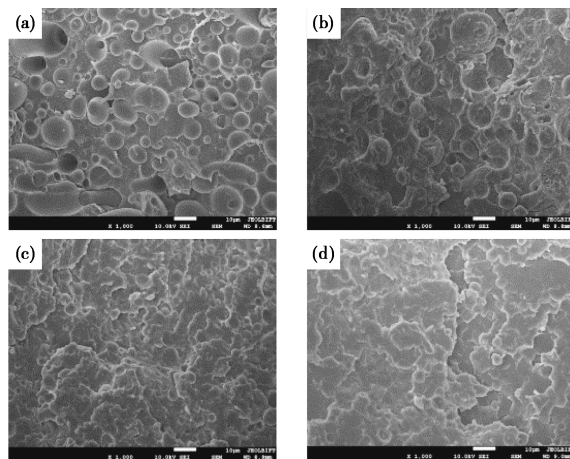


图2 PBT/PP/EVA-g-MAH(质量比)共混物的SEM图($\times 1000$)

[(a)70/30/0; (b)70/30/1; (c)70/30/3; (d)70/30/5]

2.2 共混物热性能分析

2.2.1 DSC 分析

图3和表2为共混物的热量变化分析结果。纯PBT的玻璃化转变温度为45~50℃,纯PP的玻璃化温度为-18℃~0℃,从图3和表2可以看出,未加增容剂时玻璃化转变区的宽度非常明显,表明PP的加入降低了玻璃化温度且共混物不相容。加入增容剂后共混物出现两个玻璃化转变温度,众所周知,聚合物共混具有单一的玻璃化转变温度未必就是热力学上的相容,而是对分散程度的一种描述,因此出现两个玻璃化转变温度的情况下相容性也会改变。共混物中第一个玻璃化转变温度(T_{g1})有小幅度的提高或基本不变,由于增容剂与共混物相互作用,共混物的相界面结合力得到改善^[12]。

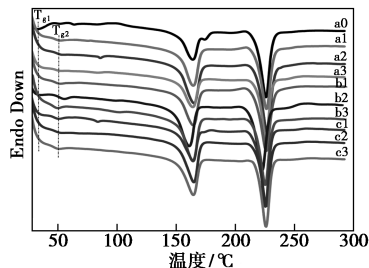


图3 增容剂/PBT/PP共混物的DSC吸热曲线图

(T_{g2} :第二个玻璃化转变温度)

(a:PBT/PP/EVA-g-MAH;b:PBT/PP/POE-g-GMA;
c:PBT/PP/EMG;0:70/30/0;1:70/30/1;2:70/30/3;
3:70/30/5)

表 2 增容剂/PBT/PP 共混物的 DSC 结果

编号	增容剂种类	增容剂含量/份	$T_{g1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{g2}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m,1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{m,2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{m1}/(\text{mJ}\cdot\text{mg}^{-1})$	$\Delta H_{m2}/(\text{mJ}\cdot\text{mg}^{-1})$	$\Delta H_{\text{all}}/(\text{mJ}\cdot\text{mg}^{-1})$
a0	—	0	32.1	—	164.1	226.1	5.29	8.19	13.48
a1	—	1	38.1	51.9	164.9	226.6	6.75	8.59	15.34
a2	EVA-g-MAH	3	37.6	51.9	163.5	226.7	6.11	8.03	14.14
a3	—	5	35.9	51.9	163.6	226.2	5.55	7.97	13.52
b1	—	1	36.3	51.4	164.7	225.5	5.84	8.20	14.04
b2	POE-g-GMA	3	35.8	52.4	165.0	226.3	6.94	7.71	14.65
b3	—	5	35.8	49.2	163.9	225.3	7.17	8.05	15.22
c1	—	1	36.3	49.7	164.9	226.6	6.75	8.59	15.34
c2	EMG	3	36.3	50.8	165.0	225.8	6.44	6.57	13.01
c3	—	5	36.3	49.2	164.4	226.9	6.04	7.12	13.16

注： $T_{m,1}$ 为第一个熔点； $T_{m,2}$ 为第二个熔点； ΔH_{m1} 为第一个焓值； ΔH_{m2} 为第二个焓值； ΔH_{all} 为总焓值。

DSC 升温曲线上将不会出现冷结晶峰,这与共混物结晶充分、晶相完整有关。图中各配比共混物在 164℃ 和 226℃ 左右均有一个高温熔融峰出现,且与 PP、PBT 的熔融温度相对应,表明随着增容剂的加入共混物的熔融峰无明显变化。其中加入增容剂 EVA-g-MAH 后共混物的总焓值普遍增加,这是由于增容剂 EVA-g-MAH 对共混物起到了结晶成核的作用,释放的热量增加。

2.2.2 TG 分析

(1) 共混物的热分解温度

表 3 列出了不同改性剂增容 PBT/PP 共混物的

耐热温度。由表 3 可见,与未加增容剂的共混物相比,加入不同种类和用量增容剂的共混物,其初始分解温度 T_a 、最终分解温度 T_b 和中点分解温度 $T_{50\%}$ 均普遍上升,尤其是初始分解温度升高更加明显。这可能是由于增容剂与共混物存在不同程度的反应,加强了分子间相互作用;同时增容剂具有一定的成核作用,能降低共混物的冷却速率,因此在一定程度上能使共混物的分解温度提高。同时预示着 PBT 与 PP 的热降解过程不是各自独立进行的,二者在热降解反应过程中存在一定的相互作用。由表 3 还可知,添加增容剂 EMG 后共混物的耐热性能增加最显著,效果最优。

表 3 增容剂/PBT/PP 共混物的热分解温度

编号	a0	a1	a2	a3	b1	b2	b3	c1	c2	c3
增容剂种类	—	EVA-g-MAH			POE-g-GMA			EMG		
增容剂含量/份	0	1	3	5	1	3	5	1	3	5
$T_a/^{\circ}\text{C}$	337.0	375.6	375.7	378.7	379.7	379.7	379.7	375.4	380.2	383.1
$T_{50\%}/^{\circ}\text{C}$	407.9	411.1	409.8	408.6	412.6	413.4	415.3	410.8	412.4	415.4
$T_b/^{\circ}\text{C}$	481.5	481.5	480.4	484.4	484.4	485.9	481.5	490.2	485.9	484.4

(2) 共混物的热重及微熵热重曲线

不同增容剂种类、含量为 1 份的共混物 TG/DTG 曲线见图 4。由图可见,增容剂对 PBT/PP 共混体系的热降解行为影响很明显,这与增容剂加强了共混物界面的粘合力有关。从图 4(a)可见,材料成分分解曲线主要有 2 个拐点,第一阶段是水分的蒸发、羟基的脱除和共混物的初步分解,发生在

300~420℃ 之间。共混物的初步分解有可能形成共轭双键,热稳定性高,同时材料中存在共轭双键和碳氧双键,直到 455℃ 时大分子链断裂,形成第二次失重。从图 4(b)可见,共混物出现了 2 个失重峰,纯 PBT 在 280℃ 开始热解,而共混物的初始热解温度都高于纯 PBT 的初始分解温度,表明 PP 的加入提高了共混物的热稳定性。

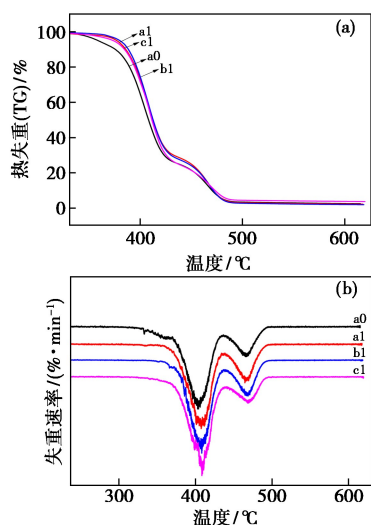


图4 增容剂/PBT/PP共混物的TG/DTG曲线图
(a:PBT/PP/EVA-g-MAH;b:PBT/PP/POE-g-GMA;
c:PBT/PP/EMG;0:70/30/0;1:70/30/1;2:70/30/3;
3:70/30/5)

2.3 共混物流变性能分析

2.3.1 增容剂种类的影响

在270℃,增溶剂含量为1%的条件下,PBT/PP添加增容剂前后的流变对比情况见图5。由图可知,在相同的剪切速率下,添加增容剂后共混物的表观黏度都增加,熔体流动性降低,这与共混物的分子量、分子结构有关。其中添加1份的EVA-g-MAH后共混物的表观黏度增加最为明显。在200~10000s⁻¹剪切速率范围内,共混物的表观黏度均随着剪切速率的增大而减小,出现典型的切力变稀行为。说明改性共混物是假塑性流体。当剪切速率增大时,共混物中缠结点浓度下降或者缠结点间链段中的应力来不及松弛,链段在流场中取向,导致大分子链在流层间动量传递能量减小,表观黏度下降。

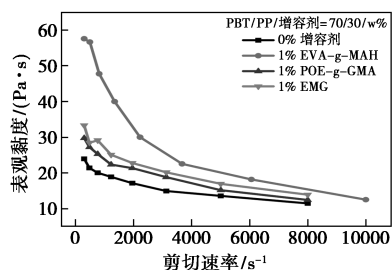


图5 在270℃,增溶剂含量为1份的条件下,
PBT/PP添加增容剂前后的流变对比图

2.3.2 温度的影响

考察温度对PBT/PP和PBT/PP/EMG(含量1%)表观黏度和剪切速率的影响,结果见图6。由图可知,两者对温度都较敏感,随着温度升高,各剪

切速率观察点均发现表观黏度有较大幅度的下降,特别是在剪切速率和温度较低的情况下。其中PBT/PP的表观黏度在270℃时下降幅度最大,而PBT/PP/EMG(含量1份)的表观黏度整体降幅较平稳。这说明共混物的流动性随着温度的升高呈现增加的趋势。

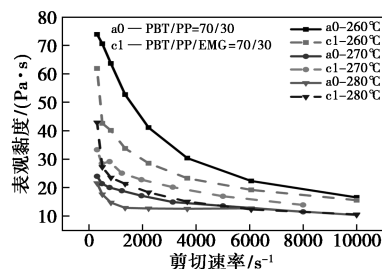


图6 温度对PBT/PP和PBT/PP/EMG(含量1%)
表观黏度和剪切速率的影响

3 结语

选用3种增容剂对PBT/PP(70/30)(质量比)进行改性,增容剂能在一定程度上改变共混物的相容性。结果表明:(1)增容效果:EMG>POE-g-GM>EVA-g-MAH,其中添加1份EMG后共混物的相容性最佳,共混物的相容性与所用仪器与共混温度等有很大的关系。(2)添加增容剂后共混物出现两个玻璃化转变温度, T_{g1} 普遍上升,但随着增容剂含量增加出现降低的趋势,共混物的熔点无明显变化,分解温度增加,耐热性增强。(3)在温度270℃和增容剂含量为1份时,共混物的表观黏度均随着剪切速率的增大而减小,出现典型的切力变稀行为,说明改性共混物是假塑性流体;相同的共混物随着温度的升高也出现表观黏度下降的趋势。

参考文献

- [1] 高宁,叶苗,张景春,等.多单体接枝聚丙烯对PBT/PP共混体系的形态结构及力学性能影响研究[J].高分子学报,2001,12(6):711-715.
- [2] 孟东伟,曹长林,黄宝铨,等.PBT/PP/POE-g-GMA共混体系结晶性能和流变行为研究[J].中国塑料,2015,29(2):32-38.
- [3] 刘佑习,张有勇.离聚物Surlyn对PBT及PBT/PP共混体系热稳定性的影响及其动力学研究[J].塑料工业,1997,77(6):76-78.
- [4] Holsti-Miettinen R M, Heino M T, Seppälä J V. Use of epoxy reactivity for compatibilization of PP/PBT and PP/LCP blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 57(5): 573-586.

(下转第155页)