

环氧化三元乙丙橡胶增韧聚对苯二甲酸丁二酯 的脆韧转变*

黄 丽^{1,3} 姜 伟^{2**} 安立佳^{2**} 蒋生祥¹

(¹ 中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000)

(² 中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

(³ 大庆勘探开发研究院采收率研究室 大庆 163712)

摘 要 环氧化的三元乙丙橡胶(eEPDM)与聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)共混可以使PBT共混体的缺口冲击强度获得很大的提高.当eEPDM橡胶浓度为24 wt%时,PBT/eEPDM共混体的缺口冲击强度是纯PBT的12倍.随着eEPDM含量的增加,在室温下PBT/eEPDM共混体出现了明显的脆韧转变,其脆韧转变的临界粒子间距为0.49 μm .橡胶的加入及含量的增加使PBT体系的脆韧转变温度(T_{BD})向低温移动,且PBT/ μ EPDM与PBT/eEPDM共混体脆韧转变温度的差随橡胶含量的增加而逐渐增大.扫描电镜照片表明,在橡胶组成相同的情况下,PBT基体中分散的eEPDM粒子明显小于未环氧化的EPDM粒子.且eEPDM橡胶的粒子间距(ID)也明显地低于 μ EPDM橡胶粒子的ID,这导致PBT/eEPDM共混体系在室温下出现脆韧转变.

关键词 PBT/EPDM共混体,缺口冲击,脆韧转变

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是一种分子内含酯基的芳香族聚酯.是美国在20世纪70年代首先开发和工业化生产的一种重要结晶性热塑性工程塑料.其性能特点有结晶速度快、可高速成型、耐化学药品性;在电子电气、汽车工业和机械、交通运输等领域中获得了广泛的应用^[1].但是,缺口冲击强度低是它的重要缺陷.为提高其缺口冲击性能,可以加入冲击改性剂如ABS^[2],核壳橡胶^[3],丙烯酸酯-苯乙烯-丙烯腈三嵌段共聚物^[4]等.然而,通过共混官能化橡胶可以更大程度地提高其冲击性能,得到所谓超韧的PBT材料^[5-11].这是由于PBT分子末端的羧基和羟基可以在共混过程中与官能化的橡胶分子形成嵌段或接枝共聚物,这种共聚物的形成可以有效地降低共混相之间的界面张力,从而起到增容的作用.而界面张力的降低可以使分散相得到有效地分散,这正是制备良好力学性能材料的关键^[1].

吴守恒的临界基体厚度理论^[12]认为橡胶分散粒子之间的距离是控制脆韧转变发生的关键参数.当橡胶分散粒子之间的距离小于某一临界值时脆韧转变才能发生.分散相粒子之间的距离ID

被定义为

$$ID = d_w \left[\left(\frac{\pi}{6V_f} \right)^{1/3} - 1 \right] \quad (1)$$

式中 d_w 是橡胶粒子的重均粒子直径, V_f 是分散相的体积分数.由(1)式可知,增加橡胶含量或降低橡胶粒子的粒径可以减小ID的值,更有利于脆韧转变的发生.刘浙辉等^[13,14]认为除了基体和分散相及实验条件对ID有影响外,界面粘附和形态参数更是影响脆韧转变的粒子间距的重要因素,临界粒子间距ID.不仅是基体特征参数,还是界面粘附和橡胶粒子分布的函数.

王学会等^[5]使用自制的环氧化的EPDM橡胶获得了超韧的PBT体系,并确认了环氧化的EPDM和PBT基体之间可以形成PBT-g-EPDM接枝共聚物.但对环氧化EPDM橡胶增韧PBT脆韧转变的研究还鲜见报道.本工作制备了相同橡胶组成的环氧化和未环氧化的PBT/EPDM两种共混体系,目的在于比较环氧化EPDM(eEPDM)橡胶的增容作用对PBT/EPDM共混体系的形态及脆韧转变的影响.

* 2004-03-29 收稿, 2004-05-28 修稿; 国家自然科学基金项目(基金号 50390090, 50073023)、国家重点基础研究发展规划项目(973)(项目号 2003CB61560X)及中国科学院知识创新方向性项目(项目号 KJCX2-SW-H07)资助; ** 通讯联系人, E-mail: wjiang@ciac.jl.cn; ljan@ciac.jl.cn

1 实验部分

1.1 原料与试剂

阻燃型 PBT 为上海涤纶产品;三元乙丙橡胶 (EPDM, 4045) 由日本三井石化生产, 第三单体为 5-亚乙基-2-降冰片烯 (ENB); 所用试剂甲酸 (88.0%)、甲苯、丙酮、双氧水 (30%)、碳酸钠均为市售。

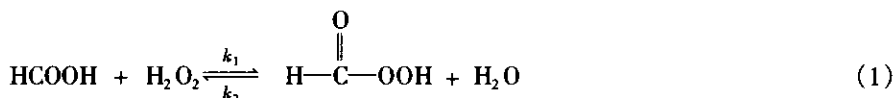
1.2 实验仪器

BIO-RAD FTS-135 型傅立叶变换红外光谱仪, Bruker AV600 核磁共振仪, JSM-5600LV 扫描电

镜, XSS-300 转矩流变仪, 平板硫化机, 裁样机, XJU 型冲击试验机。

1.3 样品的制备

1.3.1 环氧化 EPDM 的合成 将盛有块状 EPDM 和甲苯溶液的三口瓶放入 50℃ 的恒温水槽中, 并持续搅拌至三元乙丙橡胶完全溶解后, 滴加甲酸溶液 (88.0%), 同时测 pH 值。当 pH 值在 2~3 时, 停止加甲酸, 开始滴加双氧水 (30%)。在 25 min 内滴完, 继续搅拌至 8 个 h, 得到乳白色粘稠状胶体。此过程的反应方程式如下:



将其倒入盛有丙酮的锥形瓶中, 充分搅拌。待絮状物沉淀完全后, 倒出丙酮, 再用蒸馏水清洗数遍后, 放入 1% 的碳酸钠溶液中浸泡 24 h。取出后用水洗至中性, 自然晾干后放入真空烘箱内, 在 40℃ 下真空干燥至恒重。产物为白色的有一定弹性和粘性的固体物质。详细的制备过程可参考文献 [15]。

1.3.2 冲击样条的制备 将真空干燥后的 PBT 和 EPDM 及环氧化的 EPDM, 按不同的质量比例称量好, 然后在 XSS-300 转矩流变仪中进行熔融共混。共混温度为 245℃, 转速为 40 r/min, 混合时间为 5 min。将共混后的 PBT/uEPDM 和 PBT/eEPDM 样品在平板硫化机上 245℃ 下压片, 然后再在裁样机上制成 63.5 mm × 12.7 mm × 3.2 mm 的长方形样条。最后将这些样条在缺口机上铣成 V 字形缺口的悬臂梁冲击样条。缺口的曲率半径为 0.25 mm。

1.4 样品的测试

1.4.1 环氧化 EPDM 的 IR 分析 将 EPDM 和环氧化后的 EPDM 配成浓度为 5% 的甲苯溶液, 滴在 KBr 盐片上成膜, 真空抽干后作 IR 光谱分析。

1.4.2 环氧化 EPDM 的 NMR 分析 将未环氧化的 EPDM 和环氧化的 EPDM 分别溶于 CDCl_3 溶剂中之后, 在 NMR 仪上测试。

1.4.3 悬臂梁缺口冲击强度的测试 将制备

好的悬臂梁冲击样条在室温和加热到所需温度下在 XJU 型冲击试验机上进行冲击强度的测试。

1.4.4 共混体中分散相的形态 将不同组成的 PBT/uEPDM 和 PBT/eEPDM 共混体的样条放入液氮中, 待到热平衡后将其脆断, 并使用甲苯溶液溶蚀掉脆断表面上的橡胶粒子。喷金处理后, 在 JSM-5600LV 型扫描电子显微镜 (SEM) 下观察形态。

2 结果与讨论

2.1 合成环氧化 EPDM 橡胶的表征

图 1 是 EPDM 和环氧化的 EPDM 的红外光谱图, 从图中可以看出, 三元乙丙胶经环氧化后, 其红外谱图波数 871, 1178 cm^{-1} 峰增大, 并分别对应于环氧基团结构中 C—O—C 的对称伸缩变形振动和不对称伸缩变形振动^[15,16]。环氧化后, 波数 808 cm^{-1} 处的吸收峰减弱, 808 cm^{-1} 波数的吸收峰正好是 EPDM 中第三单体 ENB 双键上碳氢键的特征振动吸收峰^[17,18]。由此表明, EPDM 经环氧化反应后确实在分子主链上引入了环氧基团, 达到了环氧化的目的。

图 2(a) 和 2(b) 是 eEPDM 和未环氧化 EPDM 橡胶 (uEPDM) 的 $^1\text{H-NMR}$ 谱图, 从中可以看出, 化学位移 $\delta = 5.01$ 处是 ENB 第三单体双键处取代亚甲基氢的共振峰, 环氧化反应之后, ENB 双键处取代亚甲基氢的共振峰完全消失, 同时化学位移 $\delta = 3.04$ 和 $\delta = 3.09$ 处出现新的共振峰, 这是

典型的环氧基团上氢共振的表现^[15,19,20],核磁共

振检测的结果更加肯定了环氧基团的生成.

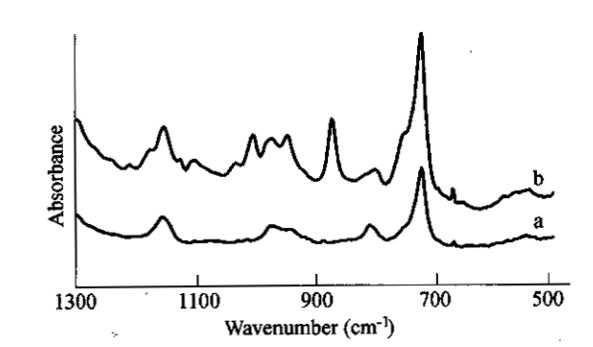


Fig. 1 FTIR spectra for uEPDM (a) eEPDM (b)

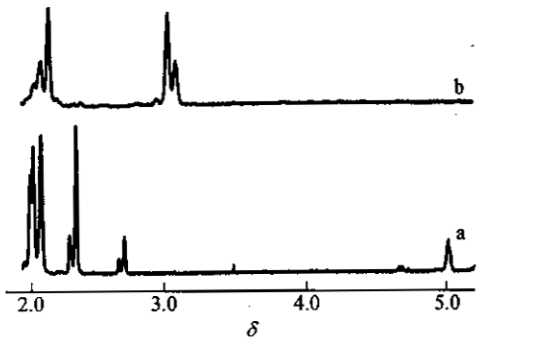


Fig. 2 ¹H-NMR spectra for uEPDM (a) and eEPDM (b)

2.2 环氧化和未氧化 EPDM/PBT 共混体系的形态

图 3(a),(b)是 PBT/uEPDM 共混体系在 EPDM 分别为 6%和 24%时的电镜扫描照片,从照片中可以发现橡胶粒子的尺寸较大,粒子的分布很不

均匀.图 3(c),(d)是加入了 eEPDM 的相同组分的共混体系的照片,可以很明显地发现橡胶粒子尺寸显著减小,尤其是高浓度下橡胶粒子的尺寸分布变均匀.这说明环氧化的 EPDM 橡胶起到了界面增容剂的作用,有效地降低了橡胶粒子的尺寸.

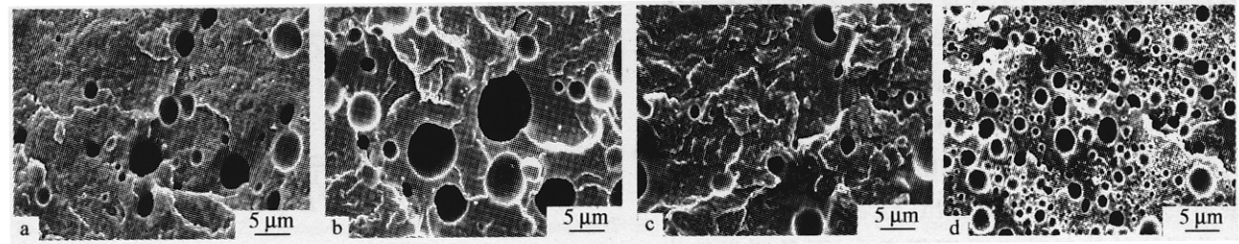


Fig. 3 SEM micrographs for the PBT/rubber blends
uEPDM content: a) 6%, b) 24%; eEPDM content: c) 6%; d) 24%

2.3 共混体系的冲击性能及其脆韧转变

图 4 给出了 25℃ 时 PBT/uEPDM 和 PBT/eEPDM 共混体的冲击强度随着橡胶含量的变化.从图看出,常温下橡胶含量为 24%的 PBT/eEPDM 共混体的冲击强度是纯 PBT 的 12 倍.而没有增容的橡胶浓度为 24%的 PBT/uEPDM 共混体的冲击强度仅为纯 PBT 的 2 倍.随着橡胶含量的增加 PBT/eEPDM 共混体出现明显的脆韧转变.而对 PBT/uEPDM 共混体在所研究的橡胶组成内没有出现脆韧转变.

通过样品断裂表面的扫描电镜照片对橡胶粒径进行统计,从公式(1)可求出不同共混体的 ID 值.图 5 给出了 25℃ 时 PBT/eEPDM 共混体和 PBT/uEPDM 共混体的悬臂梁缺口冲击强度随 ID 的变化曲线.从图中可得 PBT/eEPDM 共混体在室温下发生脆韧转变的临界粒子间距(ID_c)为 0.49 μm.而对于 PBT/uEPDM 共混体系,在所研究的橡

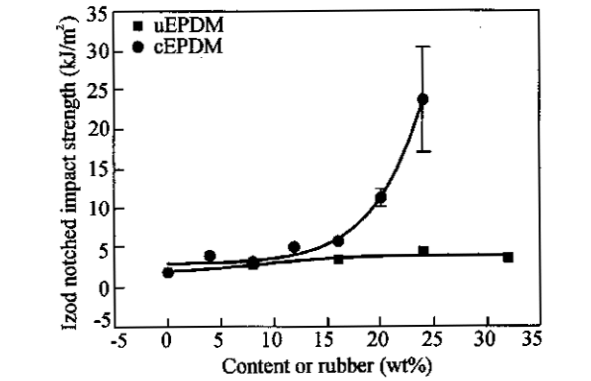


Fig. 4 Notched Izod impact strength versus rubber content for the PBT/eEPDM and PBT/uEPDM blends

胶组成内分散相的粒子间距都大于 0.49 μm,所以没有脆韧转变发生.所以,橡胶 EPDM 的环氧化使 PBT 和 EPDM 间的相容性变好,使分散相粒子间距变小,是 PBT/eEPDM 共混体能够发生脆韧转变的关键.

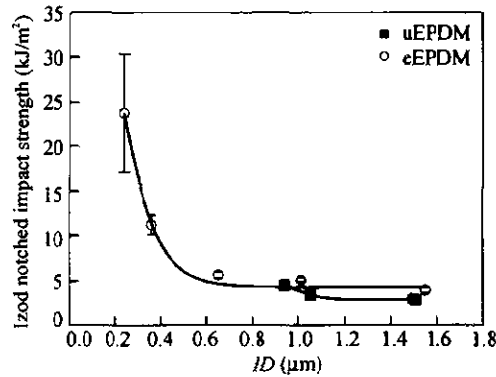


Fig. 5 Variation of Izod notched impact strength with interparticle distance for PBT/eEPDM and PBT/uEPDM blends

2.4 环氧化对 EPDM/PBT 共混体脆韧转变温度的影响

大多数半结晶的工程聚合物是缺口敏感性的,而且当有缺口时具有较高的脆-韧转变温度 (T_{BD}). 橡胶的加入使共混体的 T_{BD} 向低温移动. T_{BD} 的移动依赖于橡胶含量、分散粒子的形态尤其是粒子间距^[21~26]等. 图 6 给出了不同实验温度下橡胶浓度为 16% 的 PBT/uEPDM 和 PBT/eEPDM 共混体的冲击强度. 从图看出,随着温度的升高,两种共混体的缺口冲击强度都增大,而且明显地出现了由脆到韧的转变. 但是, PBT/eEPDM 共混体的脆韧转变温度 T_{BD} 明显地低于 PBT/uEPDM 共混体的. 图 7 给出了纯 PBT 和不同橡胶组成时 PBT/uEPDM 共混体和 PBT/eEPDM 共混体的脆韧转变温度. 从图中看出,由于橡胶 EPDM 的加入,无论是环氧化还是未环氧化的都使共混体的脆韧转变温度向低处移动. 然而,当橡胶组成相同时,比较环氧化的和未环氧化的两种共混体的 T_{BD} 可以看出,在橡胶含量较低时, PBT/eEPDM 共混体

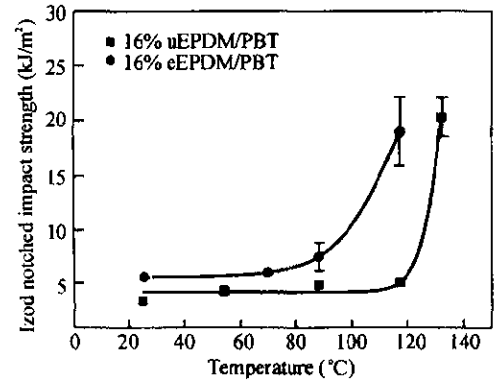


Fig. 6 Variation of notched Izod impact strength with temperature for PBT/eEPDM and PBT/uEPDM blends

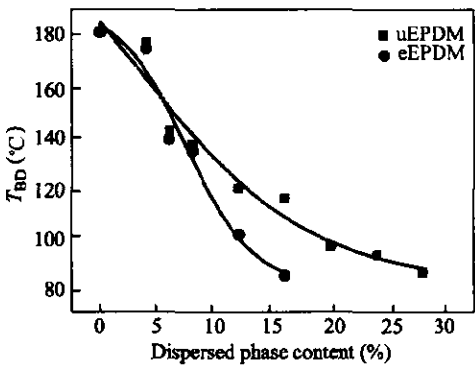


Fig. 7 Variation of brittle-ductile transition temperature with rubber content for PBT/eEPDM and PBT/uEPDM blends

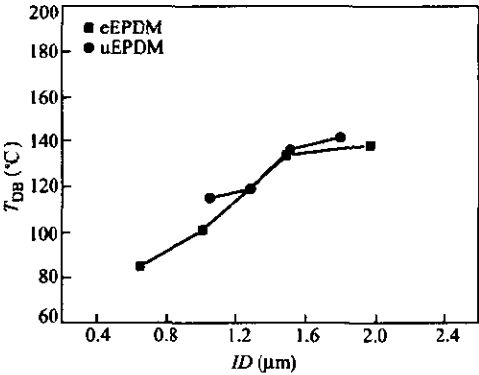


Fig. 8 Variation of brittle-ductile transition temperature with interparticle distance for PBT/eEPDM and PBT/uEPDM blends

的 T_{BD} 与 PBT/uEPDM 共混体的差值较小;但随着橡胶含量的增加,其差值逐渐增大. 图 8 给出了在两种共混体橡胶质量含量相同时分散相的粒子间距 ID 和脆韧转变温度 T_{BD} 的关系曲线. 可见,两种共混体系的脆韧转变温度随着分散相粒子间距的变小而降低,且基本与 EPDM 的环氧化无关. 所

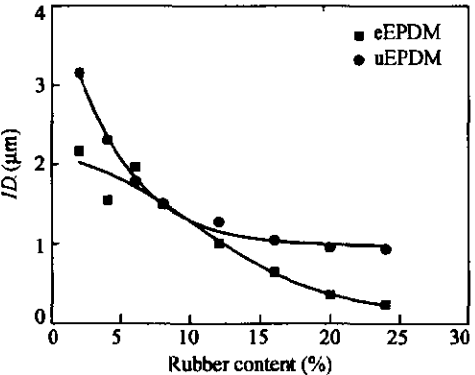


Fig. 9 Variation of interparticle distance with rubber content for PBT/eEPDM and PBT/uEPDM blends

以环氧化对体系脆韧转变温度的影响主要是通过改变共混体的粒子间距来实现的.图 9 给出了环氧化和未环氧化 PBT/EPDM 共混体的橡胶粒子间距 ID 随橡胶含量的变化曲线.从图看出,对于 PBT/uEPDM 共混体系,EPDM 橡胶含量的增加不能有效地降低共混体的粒子间距.尤其是在 EPDM 橡胶含量较高时.然而,对于 PBT/eEPDM 共

混体,橡胶的粒子间距 ID 却随着 EPDM 橡胶含量的增加而不断地降低.

通过以上实验结果的分析可以得出,由于环氧化 EPDM 的增容作用使其在 PBT 基体中的分散相区尺寸变小,进而有效地降低了共混体的橡胶粒子间距 ID .这导致 PBT/eEPDM 共混体系在室温下发生脆韧转变,并使共混体具有很好的韧性.

REFERENCES

- 1 Majumdar B. In: Paul D R, Bucknall C B, eds. *Polymer Blends*, Vol 1. New York: John Wiley and Sons, Inc, 2000. Chap. 17
- 2 Hage E, Hale W, Keskkula H, Paul D R. *Polymer*, 1997, 38: 3237 ~ 3250
- 3 Brady A J, Keskkula H, Paul D R. *Polymer*, 1997, 35: 3665 ~ 3672
- 4 Benson C M, Burford R P. *J Mater Sci*, 1995, 30: 573 ~ 582
- 5 Wang X H, Zhang H X, Wang Z G, Jiang B Z. *Polymer*, 1997, 38: 1569 ~ 72
- 6 Aro' stegui A, Castelumendi M, Naza' bal J. *Polymer*, 2001, 42: 9565 ~ 74
- 7 Aro' stegui A, Naza' bal J. *Polymer*, 2003, 44: 239 ~ 249
- 8 Aro' stegui A, Naza' bal J. *Polymer*, 2003, 44: 5227 ~ 5237
- 9 Hale W, Keskkula H, Paul D R. *Polymer*, 1999, 40: 365 ~ 377
- 10 Hale W R, Pessan L A, Keskkula H, Paul D R. *Polymer*, 1999, 40: 4237 ~ 4250
- 11 Sadhan C J, Nisha P, Dhawal D. *Polymer*, 2001, 42: 8681 ~ 8693
- 12 Wu S. *Polymer*, 1985, 26: 1855 ~ 1863
- 13 Liu Zhehui(刘浙辉), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Zhang Xuedong(张学东), Qi Zongneng(漆宗能), Wang Fosong(王佛松), Cai Zhonglong(蔡忠龙). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1996, (4): 468 ~ 474
- 14 Liu Zhehui(刘浙辉), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Zhang Xuedong(张学东), Qi Zongneng(漆宗能), Cai Zhonglong(蔡忠龙), Wang Fosong(王佛松). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1997, (5): 565 ~ 572
- 15 Wang X H, Zhang H X. *Polymer*, 1997, 38: 5407 ~ 5410
- 16 Bac N V, Terlemezyan L, Mihailov M. *J Appl Polym Sci*, 1993, 50: 845 ~ 849
- 17 Bac N V, Mihailov M, Terlemezyan L. *Eur Polym J*, 1991, 27: 557 ~ 563
- 18 Ng S C, Gan L H. *Eur Polym J*, 1981, 17: 1073 ~ 1077
- 19 Tanaka Y, Sato H, Ozeki Y. *Polymer*, 1975, 16: 709 ~ 713
- 20 Burfield D R, Lim K L, Law K S, Ng S. *Polymer*, 1984, 25: 995 ~ 998
- 21 Loyens W, Groeninckx G. *Polymer*, 2003, 44: 123 ~ 136
- 22 Borggreve R J M, Gaymans R J, Schuijjer J, Ingen Housz J F. *Polymer*, 1987, 28: 1489 ~ 1496
- 23 Keskkula O H, Paul D R. *Polymer*, 1996, 37: 4919 ~ 4928
- 24 Jiang W, Liang H J, Jiang B Z. *Polymer*, 1998, 39: 4437 ~ 4442
- 25 Van der Wal A, Nijhof R, Gaymans R J. *Polymer*, 1999, 40: 6031 ~ 6044
- 26 Paul D R, Bucknall C B. *Polymer Blends*, 2000, 25: 186 ~ 209

BRITTLE-DUCTILE TRANSITION OF POLY(BUTYLENE TEREPHTHALATE) TOUGHENED WITH EPOXIDIZED EPDM RUBBER

HUANG Li^{1,3}, JIANG Wei^{2*}, AN Lijia², JIANG Shengxiang¹

(¹ Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000)

(² State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(³ Enhanced Oil Recovery Laboratory, Daqing Exploration and Development Institute, Daqing 163712)

Abstract Epoxidized ethylene propylene diene (eEPDM) was prepared in the lab. Then it was used to toughen poly(butylene terephthalate) (PBT) by melt blending. For the blend with 24 wt% eEPDM content, the impact strength is 12 times of that of pure PBT. Moreover, the brittle-ductile transition could be found by increasing eEPDM content at room temperature. However, for PBT/uEPDM (unepoxidized EPDM) blends, the impact strength remained briefly unchanged with increasing the rubber content. It was obtained that the critical interparticle distance (ID_c) of the PBT/eEPDM systems is $0.49\ \mu\text{m}$. Moreover, the addition of EPDM led to the decreasing of the brittle-ductile transition temperature (T_{BD}) of PBT/EPDM blends. The difference between the brittle-ductile transition temperatures of PBT/uEPDM and PBT/eEPDM blends increased considerably with increasing EPDM content. SEM photographs showed that dispersed eEPDM particle size was obviously smaller than that of uEPDM particle in PBT matrices. Moreover, the interparticle distance (ID) of the PBT/eEPDM blends was smaller than that of the PBT/uEPDM blends, which led to the occurrence of brittle-ductile transition of PBT/eEPDM blends at room temperature.

Key words EPDM/PBT blends, Notch Izod impact, Brittle-ductile transition