

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*

高 宁 叶 苗 张景春 谢续明**

(清华大学化工系高分子研究所 材料科学与工程研究院 先进材料教育部重点实验室 北京 100084)

摘 要 研究了甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)和苯乙烯(St)多单体熔融接枝聚丙烯(PP-*g*-(GMA-*co*-St))对聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)/聚丙烯(PP)共混物的形态结构和力学性能的影响.利用双螺杆挤出机对 PBT/PP 合金进行共混挤出,使用 DSC、FT-IR 和 SEM、TEM 等手段对共混物进行了分析和相形态观察,并测试了力学性能.实验证明,熔融共混过程中 PP-*g*-(GMA-*co*-St)的环氧基团可以与 PBT 的端羧基发生化学反应,就地生成了 PBT-*g*-PP 共聚物,该共聚物可对 PBT/PP 合金起到良好的增容剂作用,使共混物的相区尺寸显著减小,共混物的拉伸强度和冲击强度等力学性能同时得到明显改善,达到了弹性体系或小分子增容所难以达到的力学性能平衡的效果.此外,TEM 的研究还在 PBT/PP-*g*-(GMA-*co*-St)共混物中发现了特殊的微相分离结构.

关键词 多单体接枝聚丙烯, PBT/PP 共混物, 形态结构, 力学性能, 微相分离

聚烯烃的接枝共聚物常作为相容剂用于聚烯烃与工程塑料,如聚酰胺和聚酯的共混体系.一般选择带有反应性官能团的单体,如马来酸酐(MAH)、甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)等与聚烯烃进行熔融自由基接枝,制得官能化的聚烯烃,再将此官能化的聚烯烃用于与工程塑料的共混过程.多单体接枝(Multi-monomer grafting)^[1-3]是国际上近些年来兴起的一项研究,通常指以两种或两种以上单体实施的接枝反应.与普通的熔融接枝 PP 不同,多单体熔融接枝 PP 的接枝率较高,且由于接枝过程中降解受到抑制,PP 的力学性能得以良好保持,从而可以期待在改善 PP 共混物的形态结构和力学性能方面会有较显著的效果.

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是重要的工程塑料,以其优良的力学性能、电性能、耐热性能,尤其是良好的综合性能而著称.但 PBT 对缺口十分敏感,缺口冲击强度很低,这是它作为工程材料的主要缺点.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.在这方面已经开展了许多工作,重点一般集中于选择合适增容剂和对增容作用机理的研究. Boutevin^[4]等使用对苯二酰氯、丁二醇和氢化 α - ω 羟基聚异戊二烯合成了乳化剂,并研究了添加该乳化剂对 PBT/PP 共混体系相形态和力学性能的

影响. Tsai 等^[5]研究了乙烯-GMA 共聚物对 PBT/PP 合金的相容化作用,证明乙烯-GMA 共聚物的环氧基团与 PBT 的端羧基发生了反应,形成的 EG-*g*-PBT 有效增容了 PBT/PP 合金体系. Riitta^[6]等就乙烯/丙烯酸乙酯/GMA (E/EA/GMA)三元聚合物对 PP/PBT 体系的增容作用进行了研究.此外, Hu^[7]等使用 MA、AA、GMA 三种单体分别对 PP 进行官能化改性,利用这些官能化的 PP 与 PBT 共混挤出,结果证明,作为使 PP 官能化并最终提供与 PBT 反应官能团的单体, GMA 更为有效. Tommi^[8]等对使用恶唑啉官能化 PP 增容 PP/PBT 体系的工作做了研究.

在我们前期研究中,采用以 GMA 或 MAH 为接枝单体、添加少量苯乙烯(St)作为共单体、多组分熔融接枝的方法成功地制备了具有较高接枝率的多单体熔融接枝聚丙烯(PP-*g*-(GMA-*co*-St)或 PP-*g*-(MAH-*co*-St)^[9-11],并对 PA6/PP-*g*-(GMA-*co*-St)的相形态结构和力学性能进行了研究^[12,13].由于 PP-*g*-(GMA-*co*-St)与 PA6 可以进行化学反应,就地形成的 PA6-*g*-PP 共聚物有效地改善 PA6 与 PP 的相容性,从而使 PP 均匀地分散在 PA 基体中,分散相颗粒粒径显著减小,力学性能得以明显改善.此外,对 PA6/PP-*g*-(GMA-*co*-St)共混物的 TEM 观察中还发现了特殊的微相分离结构.本文

主要研究 PP-*g*-(GMA-*co*-St)对 PBT/PP 合金的形态结构及力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

PBT, 南京叶强聚酯厂生产, 扩链后熔融流动指数为 10 g/10 min. PP, 北京燕山石化产品, 熔融流动指数为 3 g/10 min. PP-*g*-(GMA-*co*-St), 自制, GMA 接枝率约为 2.5%, 其制备及表征方法见前文^[3], 熔融流动指数为 8 g/10 min. PBT 在共混挤出前于 110℃ 干燥 12 h 以上蒸除水分。

1.2 试样制备

将干燥好的 PBT、PP 和 PP-*g*-(GMA-*co*-St)按一定配比混合后, 用 SHL-35 双螺杆挤出机熔融挤出, 造粒, 螺杆温度 240~250℃; 干燥后用 ZG-630 注射机注射制成功力学性能测试标准试样. 测试前室温放置 3 天。

1.3 红外分析

以苯酚/氯仿(2/3)为混合溶剂, 溶解 PBT/PP-*g*-(GMA-*co*-St)(70/30)共混物, PBT 溶解, PBT 与 PP 的共聚物(PP-*g*-PP)溶解, PP 不溶解. 抽滤后, 将滤液挥发成膜, 利用 FT-IR-8201PC 红外光谱仪进行测试。

1.4 DSC 研究

使用 DSC821E 测试共混物结晶情况. 先升温到 280℃, 恒温 5 min 以消除热历史的影响; 再由 280℃ 降温至 20℃, 降温速率 10 K/min, 记录共混物的 DSC 曲线。

1.5 SEM 观察

将试样在液氮中冷却后脆断, 以二甲苯为溶剂, 加热回流 2 h, 刻蚀掉 PP 相. 断面进行真空镀金后通过 HITACHI S-450 型 SEM 观察。

1.6 TEM 观察

样品经四氧化钨染色后, 用 LKB8800 超薄切片机切片, 通过 Hitachi 800 型 TEM 观察。

1.7 力学性能测试

用 LJ-1000 型拉力试验机按 GB/T 1040-92/I F 测定试样的拉伸性能; 按 GB 1843-84 测定缺口冲击强度。

2 结果与讨论

2.1 MFR 研究

图 1 表示添加 PP-*g*-(GMA-*co*-St)对 PBT/PP 共混物熔融流动速率(MFR)的影响. 随着 PP-*g*-

(GMA-*co*-St)的加入, 共混体系的 MFR 迅速由 18 g/10 min 减小到 0.2 g/10 min. 由于 PP-*g*-(GMA-*co*-St)的分子量低于纯 PP, 图示的 MFR 的变化从侧面说明 PP-*g*-(GMA-*co*-St)与 PBT 基体间可能发生了化学反应. 由此可以推测, 在共混挤出过程中, PP-*g*-(GMA-*co*-St)与 PBT 在 PBT 和 PP 两相的界面上发生了化学反应, 生成起到相容剂作用的 PBT-*g*-PP 共聚物, 导致链的增长, 从而使共混物熔体的粘度增大, MFR 减少。

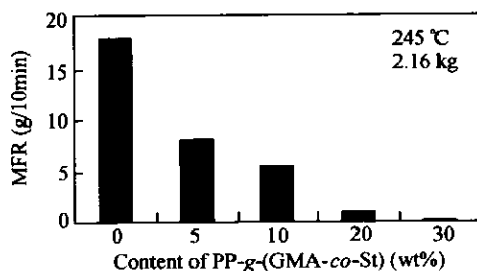


Fig. 1 Effect of addition of PP-*g*-(GMA-*co*-St) on MFRs of PBT/PP/PP-*g*-(GMA-*co*-St) blends (PBT was fixed at 70%)

2.2 FT-IR 研究

PP、PP-*g*-(GMA-*co*-St)、PBT/PP-*g*-(GMA-*co*-St)(70/30)分离滤液干燥膜和 PBT 的从 1300 cm⁻¹ 到 1500 cm⁻¹ 范围内红外光谱如图 2 所示. 图中 1380 cm⁻¹ 处的峰为 PP 上侧甲基的特征峰, PP-*g*-(GMA-*co*-St)谱图上存在该峰, 而在纯 PBT 谱图上不出现该峰. 由前面实验部分所述的提纯过程, 如果在共混物挤出过程中未有化学反应发生, 提纯后的共混物的谱图上应无此峰. 然而, 提纯后共混物的谱图中该峰仍然存在而且较强, 因此可以认为, 这是由于在共混反应中发生了 PP-*g*-(GMA-*co*-St)与 PBT 的反应, 生成了 PBT-*g*-PP 共聚物造成的。

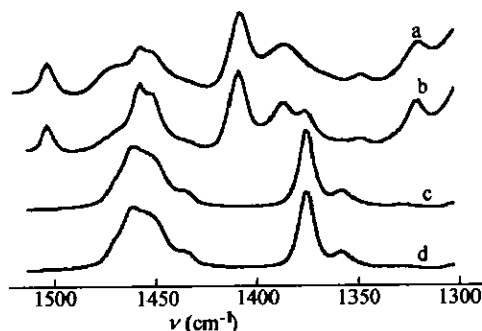


Fig. 2 FT-IR spectra of (a) PBT, (b) PBT/PP-*g*-(GMA-*co*-St) (70/30), (c) PP and (d) PP-*g*-(GMA-*co*-St)

以往的研究已经表明^[14],环氧基团可以与 PBT 的端羧基或端羟基发生化学反应,而主要是与前者发生反应,其速率常数为与后者反应的 10 倍以上.共混挤出过程中发生的主要反应可以用图 3 表示如下.

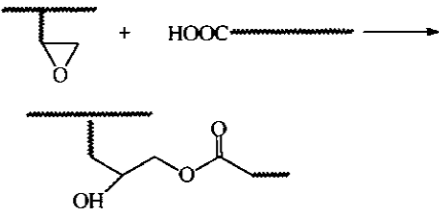


Fig. 3 Scheme of the reaction between PP-*g*-(GMA-*co*-St) and PBT

2.3 DSC 研究

DSC 研究表明,随着 PP-*g*-(GMA-*co*-St) 的加入,PBT 相的结晶温度向低温方向移动,而 PP 相的结晶温度向高温方向移动;而熔融温度的变化并不明显.实验结果列于表 1.

Table 1 The thermal behaviors of PBT/PP/PP-*g*-(GMA-*co*-St) blends

Sample	The compositions of blends (%)			T_c (°C)		T_m (°C)	
	PBT	PP	PP- <i>g</i> -(GMA- <i>co</i> -St)	PBT	PP	PBT	PP
1 #	70	30	-	196.0	123.5	227.6	168.2
2 #	70	20	10	194.3	125.2	228.7	168.3
3 #	70	-	30	193.1	127.8	226.3	168.0

关于 PP 相结晶温度的变化可以做如下解释:在添加 PP-*g*-(GMA-*co*-St) 之后,PP-*g*-(GMA-*co*-St) 上的接枝链在共混物 PP 相的结晶过程中起到了晶核的作用,添加的 PP-*g*-(GMA-*co*-St) 越多,接枝链的数目越多,即晶核越多,异相成核使得 PP 可以在更高的温度下结晶.

在力学共混物中,PBT 的结晶温度约为 196℃,而在加入 5% PP-*g*-(GMA-*co*-St) 之后,其结

晶温度降为 194.3℃;当用 30% 的 PP-*g*-(GMA-*co*-St) 代替 PP 之后,PBT 的结晶温度变为 193℃ 左右.这可以做如下解释:由于 PP-*g*-(GMA-*co*-St) 和 PBT 反应生成了大量的 PBT-*g*-PP 共聚物,PBT 上接枝了 PP 链后,必然使得其扩散速度下降,大分子链迁移到结晶界面变得较以前困难,导致结晶的生长过程中需要大的过冷度,故 PBT 的结晶温度下降.

2.4 SEM 研究

图 4 的共混物 SEM 照片显示了 PP-*g*-(GMA-*co*-St) 对 PBT/PP 合金的增容作用.由图可见,对于 PBT/PP(70/30) 力学共混物(图 4a),PP 分散相颗粒的尺寸很大,且大小很不均匀,从几个微米到十几个微米的颗粒都有,而且两相间界面很清楚.这些都表明 PBT/PP(70/30) 共混物是明显分相的两相体系,两相间作用力很弱.当在共混体系中加入 5 份 PP-*g*-(GMA-*co*-St) 后(图 4b),PP 分散相颗粒的尺寸明显减小,颗粒大小变得较为均一,范围在 1~2 μm,表明界面相互作用增强.PP-*g*-(GMA-*co*-St) 的加入量增加为 10 份时(图 4c),PP 分散相的颗粒变得十分均匀细小,几乎全部在 1 μm 以下,表明界面相互作用的进一步增强.当 PP-*g*-(GMA-*co*-St) 的加入量的 30 份时(图 4d),分散相颗粒的粒径维持在 1 μm 以下的水平;TEM 观察的结果进一步证明该共混物中大部分分散相颗粒的尺寸都在 0.2 μm 以下.

由此可见,添加 PP-*g*-(GMA-*co*-St) 可以明显改善 PBT/PP 合金的相形态.这是因为在共混过程中 PP-*g*-(GMA-*co*-St) 中的环氧官能团与 PBT 的端羧基发生了化学反应(如图 3 所示),形成的 PBT-PP 共聚物是 PBT/PP 合金的有效增容剂,从而降低了界面张力,提高了界面粘接力,改善了共混物的相形态,并使得两相分散均匀.

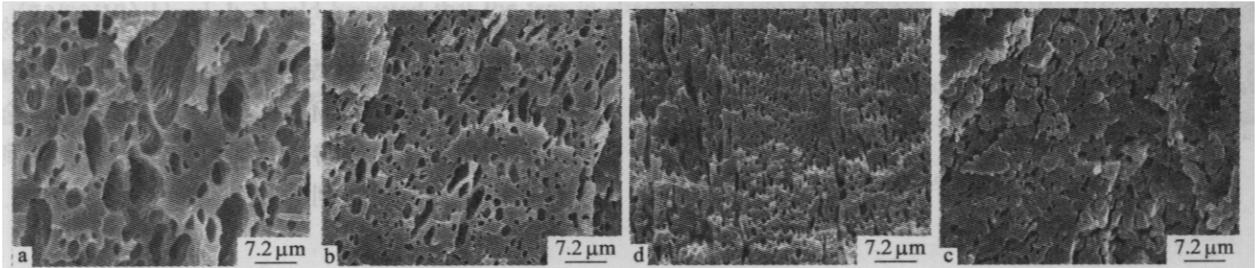


Fig. 4 SEM micrographs of the etched surfaces of PBT/PP/PP-*g*-(GMA-*co*-St) blends

a) PBT/PP = 70/30; b) PBT/PP/PP-*g*-(GMA-*co*-St) = 70/25/5; c) PBT/PP/PP-*g*-(GMA-*co*-St) = 70/20/10; d) PBT/PP-*g*-(GMA-*co*-St) = 70/30

2.5 TEM 研究

图 5 为 PBT/PP-*g*-(GMA-*co*-St)(70/30) 共混物

放大 1×10^4 倍 5×10^4 倍的 TEM 照片.从图 5(a) 可见,共混物中大部分分散相颗粒的尺寸都在

0.2 μm 以下. 如同我们在 PA6/PP-*g*-(GMA-co-St) 共混物的 TEM 研究中的发现类似^[12,13], 从该照片中也可以观察到特殊的微相分离结构. 图 5(b) 中深色部分为基体 PBT 相, 而未被染上色的部分为 PP 分散相. 由图可见, 在 PP 分散相颗粒的边缘还存在着 20~50 nm 的深色颗粒. 我们认为这意味着在熔融共混挤出过程中形成了特殊的微相分离结构. 产生这种结构的原因, 可以认为是由于我们在研究中采用的多组分单体熔融接枝获得的 PP-*g*-(GMA-co-St) 具有较高的接枝率, 且接枝链较长, 而这意味着其各个接枝链上的可反应的环氧基团的间隔大, 与 PBT 反应后对邻近接枝链造成的屏蔽作用小. 当一个 PBT 长链与 PP 链上的一个接枝链上的反应基团发生反应后, PBT 长链的屏蔽效应不足以防碍另一根 PBT 链再接到这根 PP 链, 这就意味着反应共混后所形成 PBT-*g*-PP 接枝共聚物可以是每根 PP 链上同时接有多个 PBT 侧链. 由于热力学不相容性, 从而使得这些 PBT 支链与 PP 主链相分离, 自己聚集成一个微区, 因而导致形成了具有微相分离的特殊结构. 在以前的普通熔融接枝聚丙烯(如 PP-*g*-MAH、PP-*g*-GMA 等)与 PBT 熔融共混研究中从未发现微相分离的结构, 可以认为是由于接枝链短, 这样当一个 PBT 长链与 PP 的一个接枝链上的反应基团发生反应之后, PBT 长链的屏蔽效应会导致 PP 链上难于再接其它 PBT 链. 这样的接枝共聚物倾向于分布于 PP 和 PBT 两相界面处, 因而不形成微相分

离, 只形成通常的“海岛”分散结构. 本次微相分离的观测, 证明该现象在多单体熔融接枝聚丙烯与其他聚合物反应共混得到的共混物材料中具有一定的普遍性.

2.6 力学性能

表 2 列出了 PBT/PP/PP-*g*-(GMA-co-St) 合金的力学性能.

Table 2 Mechanical properties of the PBT/PP/PP-*g*-(GMA-co-St) blends

PBT (wt %)	PP (wt %)	PP- <i>g</i> - (GMA-co-St) (wt %)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)	Izod impact (J/m)
100	0	0	52	—	30
0	100	0	35	498	57
0	0	100	31	—	48
70	30	0	39	15	23
70	25	5	44	29	28
70	20	10	45	31	54
70	10	20	45	26	31
70	0	30	43	21	26

如表 2 所示, 与力学共混物相比, 随着 PP-*g*-(GMA-co-St) 的加入, 尤其是 PP-*g*-(GMA-co-St) 的添加量为 10 份时, 共混体系的断裂伸长率和缺口冲击强度都有大幅度的提高, 最大可达简单共混物的两倍以上, 且拉伸强度同时得到提高并且维持在较高的水平上, 这种效果是弹性体和小分子增容剂进行共混增韧难以达到的, 因为使用弹性体和小分子增容剂的增韧体系其韧性的提高往往是以牺牲其强度和刚度为代价实现的, 而使用多单体熔融接枝聚丙烯增容 PBT/PP 合金使共混体系的力学性能得到比较均衡的改善.

综上所述, 共混挤出过程中 PP-*g*-(GMA-co-St) 的环氧基因可与 PBT 的端羧基发生了化学反应, 生成 PBT-*g*-PP 共聚物. 该共聚物能有效地改善 PBT/PP 共混物的相容性, 使得 PP 均匀的分散在 PBT 基体中, 相区尺寸明显减小. 此外, TEM 的观察还发现了特殊的微相分离结构. 与简单共混物相比, 添加 PP-*g*-(GMA-co-St) 使得 PBT/PP 合金的力学性能有明显改善, 力学性能比较均衡, 达到了弹性体增韧难以达到的效果.

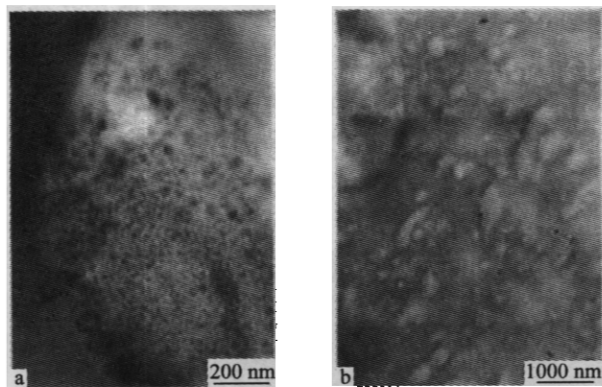


Fig. 5 TEM micrographs of PBT/PP-*g*-(GMA-co-St) (70/30) blend

REFERENCES

- 1 Hu G H, Flat J J, Lambla M. Makromol Chem, Macromol Symp, 1993, 75: 137 ~ 157
- 2 Cartier H, Hu G H. J Polym Sci, Part A, 1998, 36: 1053 ~ 1063
- 3 Chen Nianhuan(陈年欢), Xie Xuming(谢续明), Li Song(李松). Functional Polymer(功能高分子学报), 1998, 11: 111 ~ 116
- 4 Boutevin B, Khamlichi M, Pietrasanta Y, Robin J J. Polym Bulletin, 1995, 34: 117 ~ 123
- 5 Tsai C, Chang F. J Appl Polym Sci, 1996, 61: 321 ~ 332
- 6 Riitta M H, Markku T H, Jukka V S. J Appl Polym Sci, 1995, 57: 573 ~ 586
- 7 Sun Y J, Hu G H, Lambla M. Polymer, 1996, 37: 4119 ~ 4127
- 8 Vainio T, Hu G H, Lambla M, Seppala J. J Appl Polym Sci, 1997, 63: 883 ~ 894
- 9 Xie Xuming, Chen Nianhuan, Guo Baohua, Li Song. Polym Int, 2000, 49: 1667 ~ 1683
- 10 Li Ying(李颖), Xie Xuming(谢续明). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2000, 21: 637 ~ 642
- 11 Li Ying, Xie Xuming, Guo Baohua. Polymer, 2001, 42: 3419 ~ 3425
- 12 Xie Xuming(谢续明), Chen Nianhuan(陈年欢), Li Song(李松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (5): 527 ~ 533
- 13 Xie Xuming(谢续明), Chen Nianhuan(陈年欢), Li Song(李松). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1999, 20: 1159 ~ 1161

EFFECT OF ADDITION OF PP-*g*-(GMA-*co*-St) ON MORPHOLOGIES AND PROPERTIES OF PBT/PP BLENDS

GAO Ning, YE Miao, ZHANG Jingchun, XIE Xuming

(Institute of Polymer Science & Engineering, Department of Chemical Engineering,

Laboratory of Advanced Materials, Materials Research Center, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract Multi-monomer grafted polypropylene (PP-*g*-(GMA-*co*-St)) was used as a precursor of *in-situ* compatibilizer for incompatible blend of poly(butylene terephthalate) (PBT) and polypropylene(PP). The formation of PBT-*g*-PP copolymer with addition of PP-*g*-(GMA-*co*-St) was confirmed by means of MFR and FT-IR measurements because the epoxy group in glycidyl methacrylate (GMA) of PP-*g*-(GMA-*co*-St) reacted with the terminal carboxylic acid group in PBT. Thus the PBT-*g*-PP copolymer acted as a compatibilizer between PBT and PP during the melt blending. The changes in morphologies of PBT/PP/PP-*g*-(GMA-*co*-St) blends with different contents of PP-*g*-(GMA-*co*-St) were investigated using scanning electron microscopy (SEM). The addition of PP-*g*-(GMA-*co*-St) markedly improved the morphologies of the blends, and uniform and fine dispersed phase was observed with size being about 0.2 μm for PBT/PP-*g*-(GMA-*co*-St) (70/30) blend. Micro-phase separated structure formed in the blend was found by means of transmission electron microscopy (TEM). The addition of PP-*g*-(GMA-*co*-St) also greatly improved the mechanical properties of PBT/PP blends, particularly for PBT/PP/PP-*g*-(GMA-*co*-St) (70/20/10) blend. It should be noted that the tensile strength of the blend was kept with the increasing of the Izod impact strength and elongation at break.

Key words Multi-monomer grafting, PBT/PP blends, Morphology, Mechanical property, Micro-phase separation