

壳核结构增韧剂对热塑性共聚酯/聚乙烯辛烯弹性体 共混体系增容与增韧的影响*

雷 鸣 邹军锋 于中振 欧玉春** 杨桂生

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 研究了马来酸酐接枝的聚乙烯辛烯弹性体/半结晶性塑料共混物(TPEg)对热塑性共聚酯(PETG)/聚乙烯辛烯弹性体(TPE)共混体系增容增韧作用的影响.马来酸酐接枝物显著地改善了 PETG 与 TPE 之间的相容性,导致 TPE 分散相颗粒细化,并促使分散相颗粒面间距等于甚至小于实现脆韧转变所需的临界面间距.在固定 PETG 基体含量为 85 wt% 的前提下,当 TPEg 在 15% 分散相中的含量由 20% 增加到 30% 时,即 TPEg 在共混体系中的含量由 3% 增加到 4.5% 时,共混体系出现了由脆性到韧性的转变,冲击强度急剧升高.

关键词 增韧,界面,相容性,热塑性共聚酯

尼龙、热塑性聚酯等工程塑料的增韧及其增韧机理的研究一直倍受重视^[1-4].通常所用增韧剂为马来酸酐或丙烯酸类单体与聚烯烃类橡胶的接枝共聚物,这类纯橡胶增韧剂虽然可以显著地提高工程塑料的缺口冲击强度,但却使工程塑料的抗张强度和模量损失过多.在前文^[4]中,我们制备了一种马来酸酐接枝的、具有以半结晶性塑料为核、聚乙烯辛烯弹性体为壳的壳核结构增韧剂(TPEg).由于这种增韧剂中含有粘度较小的塑料,因此与纯橡胶为增韧剂相比,具有以下优点:容易加工,容易造粒,成本降低,并尽可能地减少了工程塑料抗张强度和模量的损失^[5].本文在固定 PETG 基体含量为 85% 的前提下,研究了 TPEg 对共聚酯/聚乙烯辛烯弹性体(PETG/TPE)共混体系的增容增韧过程.

1 实验部分

1.1 原料

所用非晶共聚酯为对苯二甲酸、乙二醇和 1,4-环己二甲醇的共聚物(PETG),美国 Eastman 公司生产,商品牌号为 Eastar 6763.增韧剂(TPEg)为马来酸酐接枝的聚乙烯辛烯弹性体/半结晶性塑料共混物.

1.2 样品制备

干燥好的 PETG、TPEg 和 TPE 等组分按一定配比在 SHJ-30 双螺杆挤出机上共混、造粒,机筒温度为 235~245℃,螺杆转速为 240rpm.所得

粒料经干燥后在 SZ-160/80 NB 注塑成型机上注塑成分别用于冲击、拉伸和弯曲试验的标准样条.

1.3 力学性能测试

拉伸和弯曲试验分别按国家标准测试方法 GB1040-79 和 GB1042-79 在 Instron 1122 万能材料试验机上进行;冲击试验按 GB1843-80 在 CSI-137C 冲击试验机上进行.

1.4 SEM 观察

PETG/TPEg/TPE 共混物的室温缺口冲击断面经喷金处理后用 Hitachi S-530 扫描电子显微镜(SEM)观察其形貌、形态以及分散相颗粒的大小和分散情况.并用电镜统计程序统计得出数均和体均分散相颗粒粒径.

1.5 Molau 溶解实验

Molau 溶解实验^[6]可以定性地表征共混物的相容性.将 PETG/TPE(90/10)和 PETG/TPEg(90/10)共混物各 2.0g 分别放入 10mL 四氯乙烷/苯酚(1:1,V/W)混合溶剂中.该溶剂可以溶解 PETG 基体,但不能溶解 TPE 和 TPEg.将样品充分搅拌混合后静置 10 天后,观察其溶解情况.

2 结果与讨论

2.1 TPEg 的界面增容作用

图 1 为 PETG/TPE(90/10)和 PETG/TPEg(90/10)两种共混物在四氯乙烷/苯酚混合溶剂中的溶解情况.该混合液可以溶解 PETG 基体但不能溶解 TPE 和 TPEg 分散相.PETG/TPE 体系出

* 1999-07-16 收稿,2000-04-04 修稿; ** 通讯联系人

现了明显的分层,下层为澄清的 PETG 溶液,而上层为白色的 TPE 粘稠状物,这表明分散相和基体之间没有化学反应发生.而 PETG/TPEg 试样在混合溶剂中呈现为均一的乳浊液,这表明 TPEg 在 PETG/TPE 共混体系中起到了增容剂的作用.

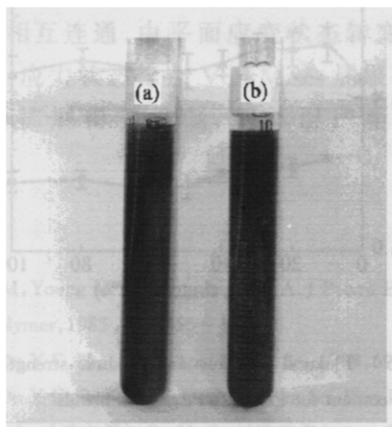


Fig. 1 Molau test solutions consisting of tetrachloroethane/phenol (1:1 V/W) mixing solvents and each of the following blend: (a) PETG/TPE(90/10) and (b) PETG/TPEg(90/10)

当 TPEg 加入到 PETG/TPE 共混体系中时,在熔融共混过程中,TPEg 上的马来酸酐基团与 PETG 的端羟基发生了化学反应^[7]:原位生成的 TPEg-co-PETG 共聚物在体系中起到了界面相容剂的作用,降低了分散相和基体之间的界面张力,使分散相颗粒细化^[1,7].图 2 为在固定基体含量为 85 wt% 前提下,PETG/TPEg/TPE 共混物经液氮冷冻脆断断面表面的 SEM 照片,其分散相数均粒径(d_n)和体均粒径(d_v)与 TPEg 在分散相中含量之间的变化关系如图 3 所示.起初,分散相粒径随 TPEg 含量的增大而迅速减小.当 TPEg 含量增加到 7.5% 时,粒径大小趋于稳定.其中,体均分散相粒径一共降低了 4.2 倍.此外,粒径大小分布(d_v/d_n)也从 3.2 减小到了 1.3,这表明 TPEg 的加入使分散相颗粒大小分布变窄.由于由 TPEg 生成的界面相容剂在含量为 7.5% 时达到了界面饱和溶度,分散相达到了平衡颗粒大小.这时,进一步增加 TPEg 含量,分散相粒径几乎不变.该曲线与 Cigana 等^[8]在尼龙 6/马来酸酐接枝的乙丙橡胶共混体系中所描述的乳化曲线是一致的.

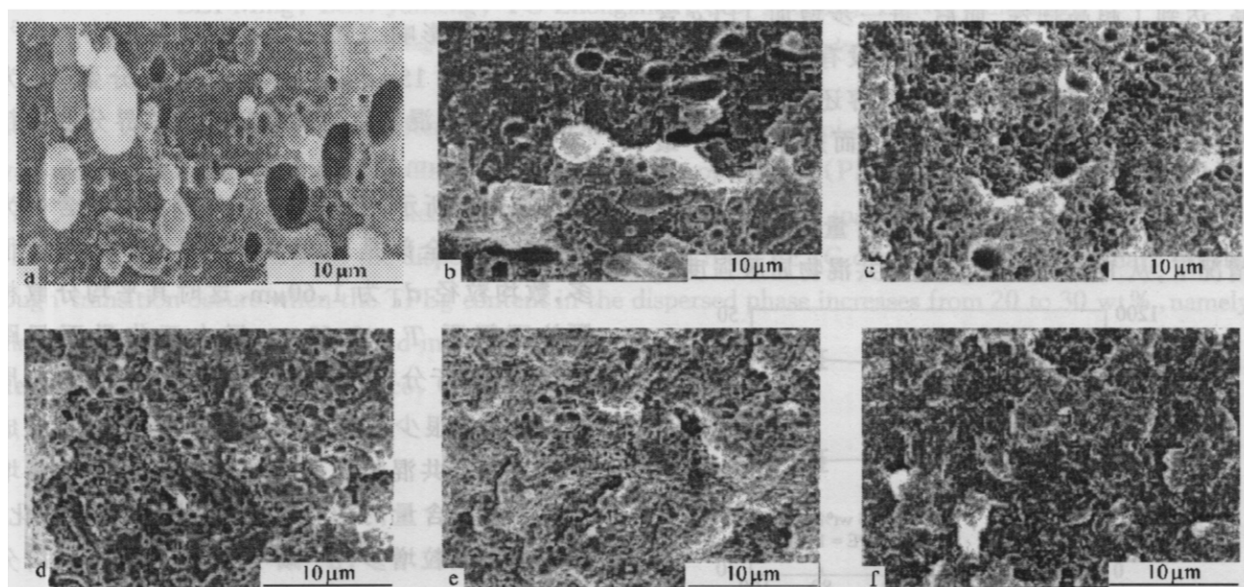
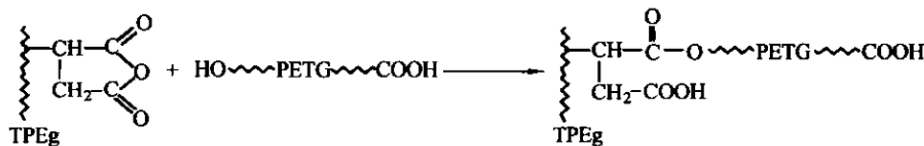


Fig. 2 SEM photographs of freeze fractured surface under liquid nitrogen of PETG/TPEg/TPE blends with compositions of (a) 85/0/15, (b) 85/3/12, (c) 85/4.5/10.5, (d) 85/7.5/7.5, (e) 85/12/3, (f) 85/15/0

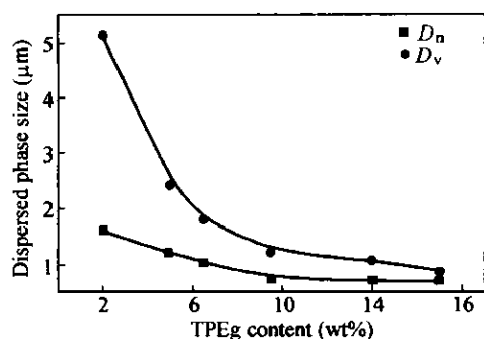


Fig. 3 Number average diameter (d_n) and volume average diameter (d_v) of dispersed phase versus TPEg content for PETG/TPEg/TPE blends at a fixed PETG content of 85 wt%

2.2 TPEg 的增韧作用

在固定 PETG 基体含量为 85wt% 的条件下, 研究 TPEg 对 PETG/TPE 共混物增韧效果的影响. 图 4 为 PETG/TPEg/TPE 共混物的缺口冲击强度和屈服强度随 TPEg 在分散相中含量的变化关系. 当分散相全部为 TPE, 即 TPEg 含量为 0 时, 体系的冲击强度很低, 呈现脆性破坏. 这是由于非极性的 TPE 与极性的 PETG 相容性差所致. 当 TPEg 占分散相含量的 20wt% 时, 缺口冲击强度仅缓慢上升到 125.4J/m, 体系仍然呈现脆性. 但是当 TPEg 在分散相中的含量超过 30wt% 时, 此时 TPEg 在整个共混物中的含量为 4.5wt%, 体系出现由脆性到韧性的突变, 冲击强度急剧升高, 达到了超高韧性. 而后, 进一步增加 TPEg 含量共混物的缺口冲击强度几乎没有变化. 这说明无论是对不相容共混物进行增容还是增韧, 界面改性剂的用量并不是越高越好, 而是存在一个最佳的用量.

另外, 在固定 PETG 基体含量为 85 wt% 的情况下, 从 PETG/TPEg/TPE 共混物屈服强度以

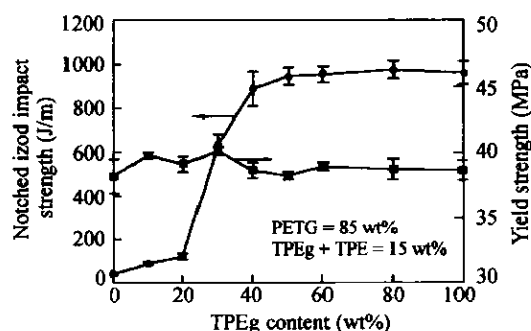


Fig. 4 Notched Izod impact strength and yield strength versus TPEg content for PETG/TPEg/TPE blends

及弯曲性能与 TPEg 在分散相中含量的关系图 (图 4 和 5) 可以看出, 它们在一定的范围内波动, 没有明显的变化.

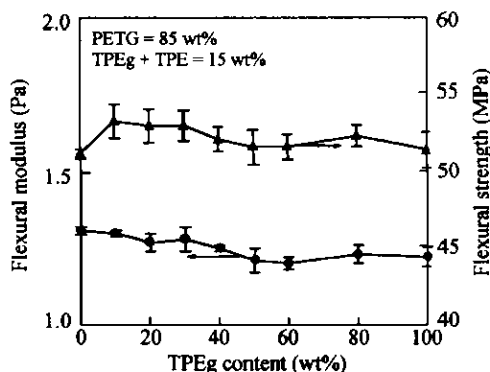


Fig. 5 Flexural modulus and flexural strength versus TPEg content for PETG/TPEg/TPE blends

2.3 TPEg 的增韧机理

临界界面间距 (T_c) 模型^[2]可以很好地解释共混物脆韧转变现象:

$$T_c = d_c \{ [\pi / (6\phi_r)]^{1/3} - 1 \}$$

上式中, d_c 为临界分散相颗粒直径, ϕ_r 为分散相体积分数. 在某一固定增韧剂含量下, 分散相颗粒越小, 就越有利于分散相颗粒面间距 (T) 减小并小于一个临界值 T_c , 从而有利于共混物由脆性到韧性转变的发生. 对于 PETG 基体, $T_c = 0.44\mu\text{m}$ ^[9], 基体 PETG 密度为 $1.27\text{g}/\text{cm}^3$, TPE 密度为 $0.89\text{g}/\text{cm}^3$, 如果忽略马来酸酐接枝对 TPE 密度的影响, TPEg 的密度也为 $0.89\text{g}/\text{cm}^3$, 就可以得出 15wt% 分散相的体积分数 ϕ_r 为 0.20, 所以共混物发生脆韧转变的临界分散相粒径 $d_c = 1.18\mu\text{m}$.

如图 2 所示, 当 TPEg 在分散相中的含量为 0, 即分散相全部是 TPE 时, 分散相中大颗粒很多, 数均粒径 d_n 为 $1.60\mu\text{m}$, 这时其平均分散相颗粒面间距 $T = 0.60\mu\text{m}$, 远大于临界面间距 $0.44\mu\text{m}$. 由于分散相颗粒间距较大, 一个颗粒周围的应力场很少被其它颗粒所影响, 银纹扩展成裂纹, 因此, 共混物表现为脆性. 当 TPEg 含量增加到分散相含量的 20wt% 时, 大颗粒部分细化, 体系中小颗粒增多, d_n 减小为 $1.20\mu\text{m}$, 此时, 分散相颗粒面间距也减小到 $0.45\mu\text{m}$. 但由于这时原位生成的 TPEg-co-PETG 共聚物不足以使分散相颗粒细化很多, 分散相颗粒之间的面间距仍比较大, 且大于发生脆韧转变所需的临界面间距

T_c , 因此尽管冲击强度有所提高, 但体系仍处于脆性区。但是, 当 TPEg 在分散相中的含量大于 30wt% 时, 分散相颗粒显著细化, 平均粒径是 $0.92\mu\text{m}$, 平均面间距是 $0.34\mu\text{m}$, 小于临界面间距 T_c , 这时分散相颗粒之间基体层减薄, 银纹尖端的塑性区相互连通, 由平面应变状态转变为平面应力状态, 应力状态符合 Von Mises 屈服准则。因此银纹的扩展得到抑制, 基体层产生剪切屈

服^[10], 冲击强度迅速由 125.4J/m 提高到 635J/m , 发生了由脆性到超高韧性的快速转变。当体系中 TPEg 占增韧剂含量的 100%, 即 15wt% 的分散相全部为 TPEg 时, 体系中分散相颗粒直径远小于临界颗粒直径, T 也远小 T_c 。应当指出的是, 由于脆韧转变是一种逾渗现象^[11], 在 T 小于 T_c 的前提下, 分散相颗粒直径的变化对冲击强度的影响不大。

REFERENCES

- 1 Xanthos M, Young M W, Biesenberger J A. *J Polym Eng Sci*, 1990, 30:355~365
- 2 Wu, S. *Polymer*, 1985, 26:1855~1863
- 3 Yu Z Z, Ou Y C, Hu G H. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69:1711~1718
- 4 Yu Z Z, Ou Y C, Qi Z N, Hu G H. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1998, 36:1987~1994
- 5 Yu Zhongzhen(于中振), Ou Yuchun(欧玉春). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (3):275~279
- 6 Molau G E. *Kolloid Z Z. Polymer*, 1970, 238:493~498
- 7 Leper J C, Favis B D, Tabar R J. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1997, 35:2271~2280
- 8 Cigana P, Favis B D, Jerome R. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1996, 34:1691~1698
- 9 Wu S. *J Appl Polym Sci*, 1998, 35:549~561
- 10 Zhu Xiaoguang(朱晓光), Qi Zongneng(漆宗能). *Chin J Mater Res(材料研究简报)*, 1997, 11:623~638
- 11 Margolina A, Wu S. *Polymer*, 1988, 29:2170~2173

THE EFFECT OF A CORE-SHELL TOUGHNER ON COMPATIBILIZATION OF THERMAL PLASTIC COPOLYESTER/POLYETHYLENE-OCTENE ELASTOMER BLENDS

LEI Ming, ZOU Junfeng, YU Zhongzhen, OU Yuchun, YANG Guisheng

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract A maleic anhydride grafted polyethylene-octene rubber/semi-crystalline polymer blend(TPEg) was adopted as a compatibilizer to compatibilize amorphous copolyester(PETG)/polyethylene-octene rubber(TPE) blends. The presence of maleic anhydride group on the TPEg increases the compatibility between PETG and TPE and decreases the dispersed phase size. At a fixed PETG content of 85wt%, a sharp brittle-tough transition occurs when the TPEg content in the dispersed phase increases from 20 to 30 wt%, namely that the TPEg content in the blend increases from 3 to 4.5 wt%.

Key words Toughening, Interface, Compatibilizer, Copolyester