

低温固相反应挤出 PET/PC 合金中的 多重网络增韧结构

郭卫红, 王晓光, 徐东东, 张万里, 殷国蓉, 吴驰飞

(华东理工大学材料科学与工程学院高分子合金研究室,
教育部超细材料制备与应用重点实验室, 上海 200237)

摘要 以聚对苯二甲酸乙二酯(PET)瓶片为主要原料, 加入聚碳酸酯(PC)、热塑性弹性体及扩链剂, 采用低温固相反应挤出制备了具有良好强度与韧性的新型合金. 在加工过程中产生 PET 相和 PC 相互穿的网络结构的同时, 反应性扩链剂在 PET 相中发生交联反应, 形成了次级网络结构. 由于这些网络结构的存, 使合金材料的力学性能得到明显提高, 特别是缺口冲击性能有了明显的改善.

关键词 PET/PC 合金; 低温固相加工; 反应挤出; 多重网络结构; 增韧结构

中图分类号 O631 **文献标识码** A **文章编号** 0251-0790(2007)11-2200-05

在材料的熔点以下和外力作用下进行材料的挤出加工的过程, 称之为低温固相挤出. 固相挤出是材料获得高强度及高模量的一种方法, 采用这种方法还能同时保持其在加工时所获得的延展性与取向结构等. 在固相挤出过程中, 聚合物中的大球晶发生变形、破坏和重结晶, 形成微纤状的结构. 固态挤出产物因其高取向、微纤化等特征, 其模量和强度均比常规挤出物高很多.

双螺杆挤出机是利用剪切力的作用, 在低于聚合物熔点的温度下进行挤出, 挤出条件不同, 挤出产物也不同. 螺杆挤出机的固相挤出又称为固相剪切挤出(Solid State Shear Extrusion, SSSE). 郭建明等^[1,2]采用具有复合应力场的片材挤出模, 实现了聚乙烯固态挤出成型的双向自增强. Bilgili 等^[3]利用单螺杆挤出机强大的剪切变形力进行橡胶粒子的粉碎, 不需要对粉碎过程进行深度冷冻. 橡胶粒子压缩程度的提高和对粉碎区域的有效冷却是进行有效粉碎最为重要的因素. Roger 等^[4,5]研究了聚氧化乙烯(PEO)的固相挤出; Daisuke 等^[6,7]通过固相挤出制备了 β -型聚乳酸, 并研究了挤出工艺变量的影响; Nesarikar 等^[8]利用固相剪切挤出制备了自增容共混物. 这种自增容作用是由于剪切作用使分子链断裂, 从而产生自由基, 自由基的重新结合形成了接枝和嵌段共聚物, 起到了增容作用.

反应挤出(Reactive extrusion)是指在挤出机内发生化学反应最终形成聚合物材料的过程^[9-12]. 用反应共混方法将具有不同性能的高分子材料通过共价键或离子键组装在一起, 制备具有各共混组分性能优良的新型高分子合金材料是当前高分子材料科学发展较快的领域之一.

PET的热降解与水解会产生大量的端羧基, 端羧基又会催化PET的降解. 本文将低温固相挤出技术与反应挤出技术相结合, 利用双螺杆挤出机, 选用与羧基和羟基都能反应的4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)为反应性交联剂, 在PET/PC体系中加入第三组分氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)作为PET/PC的相容剂, 成功地制备了性能优异的PET/PC/SEBS合金.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(4,4'-Diphenylmethane Diisocyanate, MDI), 商品名为MR-200, 日本聚氨酯公司产品; 聚对苯二甲酸二乙酯(PET), 上海紫江特种瓶业有限公司的废瓶, 在破碎机上将其

粉碎为 <1 cm 大小的碎片, 其特性粘数为 0.71 dL/g; 双酚 A 型聚碳酸酯(PC), TEIJIN 1225Y, 日本帝人化成株式会社; 氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS), Septon 8006, 日本 Kurary 株式会社.

同向双螺杆挤出机, TSE-35A, 南京瑞亚高聚物装备有限公司; 注塑机, QS-100T, 上海全胜塑料机械有限公司; MCE 高性能除湿干燥机, 上海齐信机械有限公司. WSM-20KN 计算机控制电子万能试验机(长春智能试验机研究所), 按照 GB/T1040-1992 进行拉伸测试, 拉伸速度为 10 mm/min; 按照 GB/T9341-2000 进行弯曲强度的测试, 试验速度为 2 mm/min; JJ-20 记忆式冲击试验机(长春智能试验机研究所), 按照 GB/T1043-1993 进行冲击性能测试; SRZ-400C 微处理控制熔体流动速率测定仪(长春智能试验机研究所), 按照 GB/T3682-2000 进行融体流动速率测试, 测试温度 260 °C, 加载负荷 2.16 kg; 热变形维卡温度测定仪(长春智能试验机研究所), 按照 GB/T1634-79 进行热变形温度测试. 施加弯曲正应力 0.45 MPa, 试样变形量 0.21 mm; NETZSCH DSC PC 200(德国)差示扫描量热分析仪(DSC), 样品质量 5~10 mg, 测试温度 30~280 °C, 升温速率为 10 °C/min; JSM-6360LV(日本电子公司)扫描电子显微镜, 采用冲断试样, 在真空下表面镀金后进行观察, 部分试样采用氯仿进行刻蚀, 溶去 PC 和 SEBS 组分, 干燥后镀金处理; 索氏提取器等用于相结构中组分的分析.

1.2 实验过程

将 PET 和 PC 在已干燥的设备中于 120 °C 干燥 5 h, SEBS 在真空干燥箱中于 60 °C 下干燥 5 h 后, 加入高速混合机中进行混合(PET/PC/SEBS 的质量比为 72:20:8), 同时加入一定量的 MDI. 将混料再次加入到干燥设备中于 60 °C 干燥, 并通过干燥机对双螺杆挤出机挤出. 挤出温度为 100, 150, 235 和 240 °C, 挤出共混物造粒后, 在真空烘箱中于 100 °C 真空干燥 20 h, 或在除湿干燥机中于 100 °C 干燥 5 h, 经除湿干燥机输送到注塑机中注塑, 得到性能测试用的样条^[9], 注塑温度为 240 °C, 模温 60 °C.

2 结果与讨论

2.1 MDI 对 PET/PC/SEBS 合金机械性能的影响

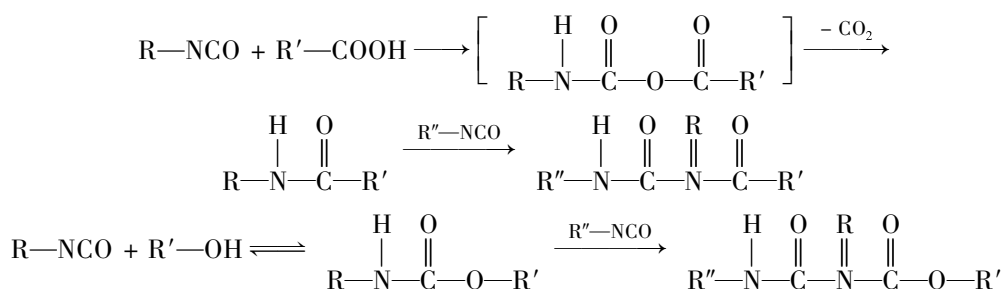
表 1 为加入 MDI 前后 PET/PC/SEBS 合金的机械性能的变化. 由表 1 可以看出, 交联剂 MDI 的加入使拉伸强度下降, 但弯曲强度提高了 10.8%, 缺口冲击强度提高了 340%, 达到 65.81 kJ/m², 成为一种“超韧性”材料.

Table 1 Mechanical properties of alloys with and without MDI*

| Sample | Tensile strength/MPa | Elongation at break (%) | Flexural strength/MPa | Unnotched impact strength/(kJ·m ⁻²) | Notched impact strength/(kJ·m ⁻²) |
|-------------------|----------------------|-------------------------|-----------------------|---|---|
| Alloy without MDI | 47 | 114 | 60 | NB | 18 |
| Alloy with MDI | 43 | 120 | 67 | NB | 65 |

* NB: Nonebreak.

MDI 中的异氰酸酯基团能与 PET 的端羧基、端羟基及 PC 的酚羟基反应, 一方面可增大 PET 分子量, 使共混物性能提高, 另一方面, MDI 与 PET 和 PC 同时反应原位生成共聚物, 提高了 PET 与 PC 的相容性, 而且由于反应导致的轻度交联使得体系中形成了更复杂的多重网络结构, 从而大幅度地提高了 PET/PC/SEBS 合金的性能. 异氰酸酯基团与 PET 的扩链反应如下^[13,14]:



2.2 MDI 添加前后 PET/PC/SEBS 合金的热性能

加入 MDI 后, 由于扩链作用使 PET 的分子量增大, 同时产生局部的微交联作用, 影响了 PET 链段

的运动, 导致共混体系的热性能变化.

图 1 为 PET 瓶片(曲线 *a*)、未加入 MDI(曲线 *b*)和加入 MDI(曲线 *c*)的 PET/PC/SEBS 合金的 DSC 曲线. 表 2 为相应的各特性温度及热转变焓值. 从图 1 可以看出, PET 瓶片在升温过程中未出现冷结晶峰, 而未加入 MDI 的 PET/PC/SEBS 合金出现较强的冷结晶峰, 加入 MDI 后冷结晶峰更强, 冷结晶温度依次升高; 而其熔点温度 (T_m) 和结晶度则依次降低. PET 瓶片的 T_m 较高, 表明其结晶较为完善. 未加入 MDI 的 PET/PC/SEBS 合金结晶度降低, 出现较强的冷结晶峰, 这是由于剪切作用致使 PET 晶粒破碎, 结晶完善程度下降和结晶度的降低导致 T_m 和玻璃化转变温度 (T_g) 降低. 而加入 MDI 的 PET/PC/SEBS 合金则出现了更强的冷结晶峰及更低的 T_m 和结晶度, 而 T_g 升高. 由于扩链作用及体系中出现轻度的交联, 抑制了链段运动, 使结晶能力下降, T_g 升高. T_g 的升高提高了 PET/PC/SEBS 合金的热变形的温度.

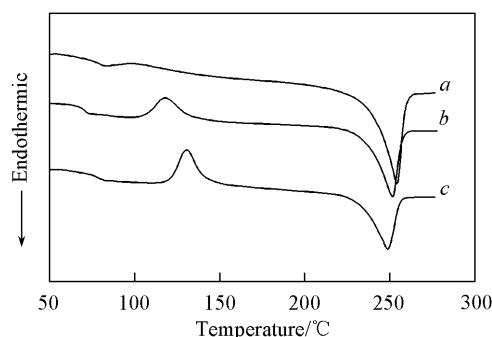


Fig. 1 DSC curves of PET/PC blends

a. PET chips; b. blend without MDI; c. blend with MDI.

Table 2 Data analysis of DSC curves

| Sample | $T_g/^\circ\text{C}$ | $T_c/^\circ\text{C}$ | $\Delta H_c/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$ | $T_m/^\circ\text{C}$ | $\Delta H_m/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$ | Crystallization degree(%) |
|-------------------|----------------------|----------------------|---|----------------------|---|---------------------------|
| PET chips | 78.5 | — | — | 254.3 | 38.4 | 26 |
| Blend without MDI | 70.7 | 117.6 | 15.00 | 251.7 | 38.2 | 16 |
| Blend with MDI | 78.3 | 130.7 | 19.17 | 248.8 | 32.4 | 9 |

2.3 MDI 添加前后 PET/PC/SEBS 合金的 WAXS 分析

图 2 为 PET 瓶片和加入 MDI 前后 PET/PC/SEBS 合金的广角 X 射线衍射谱图. 一般未取向的 PET 在 17.5° , 22.5° 和 25.5° 处出现 (100), (010) 及 (110) 面的衍射峰, 而经过吹塑成型的 PET 瓶片只在 25.5° 处出现 (110) 晶面的衍射峰. 表明经过拉伸 PET 的结晶发生取向, 而常规的 X 射线衍射测试方法不能检测到 (100) 和 (010) 晶面的衍射峰^[15,16]. 从图 2 可以看出, PET 瓶片的 (110) 晶面衍射峰尖锐, 其结晶度较大, 而加入 MDI 前后的 PET/PC/SEBS 合金的衍射峰均很平缓, 表现为典型的非晶聚合物的弥散衍射.

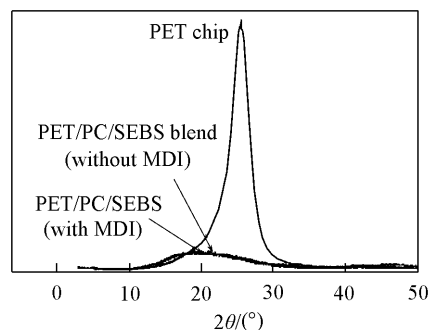


Fig. 2 WAXD curve of PET/PC blends

对于结晶聚合物可根据 Scherrer 公式计算晶粒大小:

$$L_{hkl} = k\lambda/\beta\cos\theta$$

式中, λ 为 X 射线波长 (nm); θ 为 Bragg 角 (弧度); β 为衍射峰的半高宽. PET/PC/SEBS 合金的衍射角 θ 较 PET 瓶片的小, 而且其衍射峰的半高宽较 PET 瓶片的大, 故可根据 Scherrer 公式定性得知 PET/PC/SEBS 合金中存在少量晶粒尺寸较小的结晶. 通过广角 X 射线衍射的测试结果可以看出, 低温固相反反应挤出的剪切作用使 PET 瓶片的晶粒发生破碎, 结晶度下降.

2.4 MDI 添加前后的相结构分析

加入 MDI 后, PET/PC/SEBS 合金的机械性能得到了大幅度提高, 特别是简支梁缺口冲击强度提高了 3 倍多. 因此, MDI 的加入可能导致体系中产生了更为复杂的微观相结构. 图 3 为 MDI 添加前后 PET/PC/SEBS 合金冲击断面表面氯仿刻蚀后的 SEM 图. 用氯仿对样品进行抽提后, 在 100°C 真空烘干至恒重, 样品质量为抽提前样品总质量的 72.8%, 接近 PET 相在合金中的总含量, 说明其余相成分在抽提过程中已经全部被抽提出来, 形成的结构为连续相结构. 按照质量比为 60:40 配制苯酚/四氯化碳溶液, 作为 PET 的良好溶剂, 测量 PET 的特性粘度. 经抽提后的合金样品在上述 PET 良溶剂中浸泡

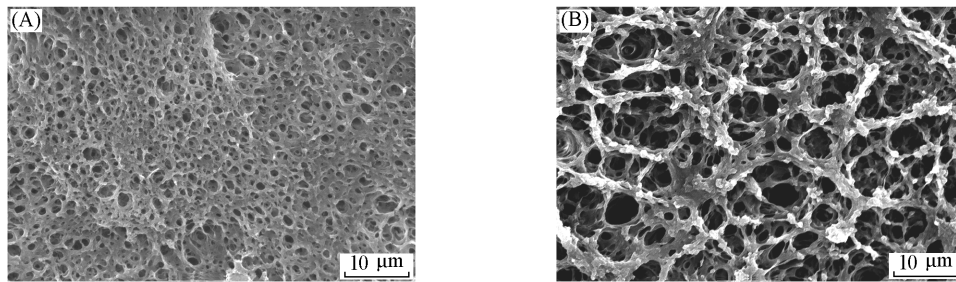


Fig. 3 SEM images of the blends without MDI(A) and with MDI(B) (etched by chloroform)

72 h 未见溶解, 说明合金中的 PET 相产生了进一步的交联反应, 形成了交联网络结构。

图 4 是含有 MDI 成分的样品中垂直于断面方向的某一冲击断面的 SEM 照片。由图 4 可以看到, 由于 MDI 的加入使体系发生交联反应的同时, PET 分子量的增大改变了共混体系中 PET 相与 PC 相的粘度对比, 使 PET 相的粘度增大, 剪切作用增强。挤出过程中强大的剪切力使分子链及其形成的网络结构产生一定的取向, 从而形成更为复杂的微观结构。

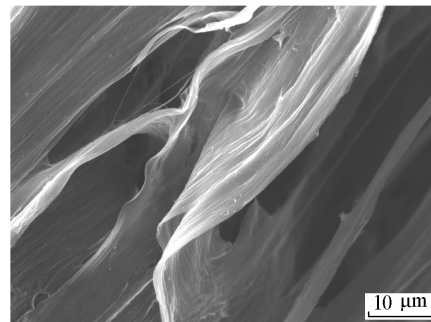


Fig. 4 SEM image of one impact surface of the blend

低温固相反应挤出技术大幅度地提升了 PET/PC/SEBS 合金的机械性能, 避免了 PET 的水解和热降解, 而且强的剪切力加强了取向结构, MDI 的加入不仅起到交联扩链的作用, 而且起到了增容的效果, 使 PET/PC/SEBS 合金的性能大幅度提高。

2.5 MDI 添加量对 PET/PC/SEBS 合金性能的影响

MDI 的添加量对 PET/PC/SEBS 合金的性能有很大的影响。添加量较少时起不到显著的效果, 但当添加量较多时加工性能变差, 因此需要通过实验确定合适的添加量。由于 MDI 添加量超过 0.9% 时挤出物不连续, 无法造粒, 因此选用 MDI 的质量分数为 0, 0.1%, 0.3%, 0.5%, 0.7% 和 0.9% 等进行了实验。结果表明, 拉伸强度和断裂伸长率随着 MDI 的添加量增大而呈现下降的趋势, 这主要是因为随着 MDI 加入量的增大, 与异氰酸酯基团反应的 PET 分子数增大, PET 反应程度的提高使 PET 链段的运动能力下降, 因而 PET 的结晶度降低, 最终导致 PET/PC/SEBS 合金拉伸强度降低。弯曲强度和弯曲模量随着 MDI 加入量的增大也显示出减小的趋势, 但减小幅度很小。其原因也类似于对拉伸性能的影响, 即体系结晶度的下降使其弯曲性能略有下降。

MDI 的加入量由 0 增加到 0.9% 时, PET/PC/SEBS 合金的无缺口简支梁冲击均未断裂, 显示出了很好的无缺口冲击性能, 但其缺口冲击强度较低。MDI 的添加量对简支梁缺口冲击强度的影响最大。当 MDI 的添加量小于 0.7% 时, 体系的冲击强度随着 MDI 添加量的增大提高很少, 而当添加量由 0.7% 提高到 0.9% 时, 缺口冲击强度迅速提高, 达到 57.65 kJ/m², 成为一种超韧性材料。MDI 对冲击韧性的大幅度提高一方面是因为 MDI 能与 PET 和 PC 反应, 提高了体系的分子量; 另一方面 MDI 同时与 PET 的羧基、羟基和 PC 的羟基反应生成共聚物, 提高了体系的相容性; MDI 的平均官能度大于 2, 共混体系中会产生轻度的交联。在以上这些因素的共同作用下, 当 MDI 的含量大于 0.7% 时, 共混体系的冲击韧性得到较大提高。

热变形温度随着 MDI 添加量的增大而降低。热变形温度与材料的 T_g 有关, 从热分析结果可知, MDI 的添加量从 0 增加到 0.9% 时, 体系的 T_g 增加了 1.9 °C, 因此 T_g 的变化对热变形温度的影响不大。

参 考 文 献

56—59

- [2] OUYANG Chu(欧阳初), GUO Jian-Ming(郭建明), SHEN Kai-Zhi(申开智). *Polymer Materials Science and Technology(高分子材料科学与工程)*[J], 2003, **19**(6): 168—171
- [3] Bilgili E., Arastoopour H., Bernstein B.. *Powder Technology*[J], 2001, **115**(3): 265—276
- [4] Bong Shik Kim, Roger S. Porter. *Macromolecules*[J], 1985, **18**(6): 1214—1217
- [5] Donald J. Mitchell, Roger S. Porter. *Macromolecules*[J], 1985, **18**(6): 1218—1221
- [6] Daisuke Sawai, Kazuyo Takahashi, Toshiyuki Imamura, *et al.*. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*[J], 2002, **40**(1): 95—104
- [7] Daisuke Sawai, Kazuyo Takahashi, Aki Sasashige, *et al.*. *Macromolecules*[J], 2003, **36**(10): 3601—3605
- [8] Nesarikar A. R., Carr S. H., Khait K., *et al.*. *J. Appl. Polym. Sci.*[J], 1997, **63**(9): 1179—1187
- [9] Guo Weihong, Tang Xianwen, Yin Guorong, *et al.*. *J. Appl. Polym. Sci.*[J], 2006, **102**: 2692—2699
- [10] Guo Weihong, Zhang Hongsheng, Yin Guorong, *et al.*. *Polymers for Advanced Technologies*[J], 2007, **18**: 549—555
- [11] Tang Xianwen, Guo Weihong, Yin Guorong, *et al.*. *Polymer Bulletin*[J], 2007, **58**: 479—488
- [12] Tang Xianwen, Guo Weihong, Yin Guorong, *et al.*. *J. Appl. Polym. Sci.*[J], 2007, **104**: 2602—2607
- [13] Ju M. Y., Chang F. C.. *Polymer*[J], 2000, **41**(5): 1719—1730
- [14] Torres N., Robin J. J., Boutevin B.. *J. Appl. Polym. Sci.*[J], 2001, **81**: 2377—2386
- [15] Penco M., Pastorino M.. *J. Appl. Polym. Sci.*[J], 1995: 329
- [16] GUO Zhen-Qi(郭振琪), FU Tao(付涛), WANG Ning(王宁), *et al.*. *Chinese Journal of inorganic Materials(无机材料学报)*[J], 2002, **17**(30): 460—464

Multi-network Reinforced Structure of PET/PC Alloys by Low Temperature Solid-state Reactive Blend

GUO Wei-Hong*, WANG Xiao-Guang, XU Dong-Dong, ZHANG Wan-Li,
YIN Guo-Rong, WU Chi-Fei

(*Key Laboratory for Preparation and Application of Ultrafine Materials of Ministry of Education,
Research Laboratory of Polymer Alloys, College of Materials Science and Engineering,
East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China*)

Abstract By adding of chain extender and thermo plastic elastomer, PET/PC reactive alloys were prepared *via* low temperature solid-state blending. Novel toughening alloy is gained with outstanding mechanical properties and thermal properties. The structures of PET/PC alloys were studied and the multiple network which was formed by this processing greatly reinforced the alloy.

Keywords PET/PC alloy; Low temperature solid-state processing; Reactive blend; Multi-network; Reinforced structure

(Ed.: W, Z)