

氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物及其马来酸酐接枝共聚物增韧聚对苯二甲酸乙二醇酯共混材料的辐射效应

郑晓伟^{a,b} 杨依珍^{b,c} 尹园^b 柳美华^{b,c} 邓鹏颺^{b*}

(^a吉林大学化学学院 长春; ^b中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022; ^c吉林大学材料科学与工程学院 长春)

摘要 采用双螺杆熔融共混的方法制备了含三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)的聚对苯二甲酸乙二醇酯/氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(PET/SEBS)和聚对苯二甲酸乙二醇酯/马来酸酐接枝氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(PET/SEBS-*g*-MAH)共混材料,并在Co-60源中对其进行辐照。通过对共混材料的力学性能、相态结构测和凝胶含量分析,对比研究了辐射对以上2种共混材料结构及性能的影响。扫描电子显微镜观察和凝胶含量分析结果表明,在适量TMPTA存在时,辐射有效地改善了PET/SEBS体系的相容性。冲击强度的变化证实了这种增容效应,当SEBS的质量分数为20%、TMPTA质量分数为1%,经50 kGy辐照后,冲击强度达到17.3 kJ/m²。当在SEBS分子链上引入马来酸酐官能团,辐照后,体系的相态结构变化并不明显,冲击强度最大值仅为11.5 kJ/m²,明显低于不含马来酸酐官能团的体系。

关键词 聚对苯二甲酸乙二醇酯,共混,辐射,增容,韧性

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2011)05-0504-06

DOI:10.3724/SP.J.1095.2011.00385

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)具有高强度、高模量、耐热、耐化学药品、电绝缘等优良特性,已广泛应用于汽车、电机、电子和家用电器等领域^[1]。但是,与丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物(ABS)、增韧尼龙等相比,具有刚性分子结构的PET,冲击韧性较低,限制了其在工程塑料领域更为广泛的应用。橡胶或弹性体增韧改性是提高PET冲击强度的常用方法^[2],如用天然橡胶(NR)^[3]、马来酸酐接枝的丁苯橡胶(SBR-*g*-MAH)^[4]、POE-*g*-MAH^[5]等增韧后均使PET的冲击韧性有所提升。氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)常用于与其它聚合物材料的共混增韧改性^[6-8]。但是用SEBS对PET进行共混改性时,二者间很强的界面张力使共混体系的相容性不佳,从而达不到理想的增韧效果^[2,9]。提高基体树脂PET与SEBS相容性的常用方法有:1)对SEBS进行功能化改性,在其分子链上引入反应性基团,使之与PET的端基反应以改善体系相容性^[10-12];2)在共混物中加入少量具有接枝或嵌段结构的增容剂,通过其与PET、SEBS中的官能团反应或分子链缠结,提高二者的相间作用力^[9]。

辐射也可以用于不相容体系的界面增容。共混物界面处各组分材料分子链中辐照产生的大分子自由基间的相互复合将形成同时具有两相链段结构的接枝或共交联聚合物,它可起到相间增容剂作用,从而提高两相的界面作用力。前文^[13-14]报道了用辐照的方法改善EVOH/LDPE、PET/HDPE共混体系的相容性,实现了对基体树脂的增韧改性。但是,对于PET/SEBS体系目前尚未见类似研究报道。本文采用熔融共混制备了含有多官能团单体三羟甲基丙烷三丙烯酸酯(TMPTA)的PET/SEBS、PET/SEBS-*g*-MAH的共混材料,考察了辐射对以上共混材料结构和性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET):CB651,吹瓶级,相对分子质量 2.9×10^5 ,特性粘度0.75,使用前120℃鼓风干燥4h;氢化苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS):Kraton G1643 M,*m*(苯乙烯):*m*(橡胶)=20:80,熔融指数1.9 g/min(230℃,2.16 kg),使用前60℃真空干燥4h;SEBS-*g*-MAH:

Kraton FG1901, 苯乙烯与橡胶质量比为 30:70, 熔融指数 2.2 gms/min (230 °C, 5 kg), 接枝率 1.7%, 使用前 60 °C 真空干燥 4 h; 三羟甲基丙烷三丙烯酸酯 (TMPTA)、六氟异丙醇 (HFIP) 和乙醇均为工业纯试剂; 甲苯为分析纯试剂。TSE-30A 双螺杆挤出机; CJ80M3V 注塑机; XL30 ESEM FEG 型场发射扫描电子显微镜 (美国 FEI 公司), 冲击试样的断面经真空喷金处理后观察; UJ-40 悬臂梁冲击试验机, 试样尺寸为 100 mm × 10 mm × 3.4 mm, 按 GB/T1843-2008 进行 IZOD 缺口冲击强度测试, 测试误差范围 ± 3%。

1.2 共混物试样的制备及其辐照

将 PET、SEBS、SEBS-*g*-MAH、TMPTA 按比例混合均匀后, 加入双螺杆挤出机中挤出造粒, 1 至 7 区温度分别为 220、240、250、250、265、265 和 260 °C, 机头温度为 250 °C, 主机转速为 12 Hz。共混粒子经 80 °C 干燥 8 h, 注塑冲击试样, 注塑机 3 区温度均为 260 °C。

将制备好的样品放入充满 N₂ 气的聚乙烯袋中, 在 Co-60 源中进行辐照, 剂量率为 3.9 Gy/s。PET/SEBS 体系的吸收剂量分别为 10、30、50、100 和 150 kGy, PET/SEBS-*g*-MA 体系的吸收剂量分别为 5、10、30、70 和 100 kGy。

1.3 凝胶抽提

取质量约 0.3 g 的样品, 用滤纸包覆, 再用镍网包覆后, 放入索氏抽提器中, 以六氟异丙醇为溶剂, 在 85 °C 下, 回流 24 h; 取出用乙醇清洗后, 将样品放入烧瓶中, 换用甲苯在 100 °C 抽提 30 h; 取出再次用乙醇清洗后, 重复在索氏抽提器中用六氟异丙醇在 85 °C 回流抽提 24 h。抽提结束后, 将样品用乙醇清洗干净, 置于鼓风干燥箱中烘至恒重。按下式计算凝胶含量 $G(\%)$:

$$G = \frac{m_0 - (m_1 - m_2)}{m_0} \times 100\%$$

式中, m_0 为样品的质量 (g), m_1 为样品、滤纸及镍网的总质量 (g), m_2 为烘干后残留物、滤纸和镍网的总质量 (g)。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

图 1 给出了 SEBS 质量分数不同的各共混体系在添加不同用量的 TMPTA 时冲击强度与吸收剂量的关系曲线。从图 1 可以看出, PET/SEBS (95:5) 共混物随着吸收剂量的增加, 冲击强度变化不大, 始终在 3.5 ~ 4.5 kJ/m² 范围内, 这与 PET 材料的耐辐照特性是一致的。在添加质量分数为 1% 和 3% 的 TMPTA 辐照后, 共混物的冲击强度明显提高。且随着吸收剂量的增加, 冲击强度有先升后降的变化, 在 50 kGy 时达到最大值 (约为 7.8 kJ/m²)。但是当 $w(\text{TMPTA}) > 3\%$ 后共混物的冲击强度不再增加, 当 $w(\text{TMPTA})$ 达到 10% 时, 辐照后共混物的冲击强度低于未添加 TMPTA 的二元体系。这可能是由于过量的 TMPTA 自聚, 引起界面处应力集中所致。 $m(\text{PET}):m(\text{SEBS})$ 为 90:10 和 80:20 的体系与 95:5 体系相似, 在添加质量分数 1% 的 TMPTA 并辐照后, 共混物的冲击强度在 50 kGy 时达到最大值, 分别为 11.4

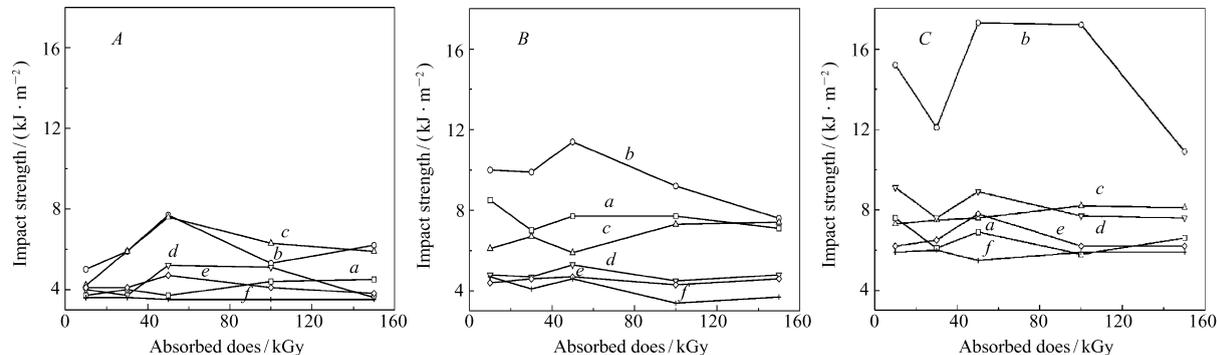


图 1 不同 SEBS 含量时冲击强度随吸收剂量的变化曲线

Fig. 1 Plots of impact strength versus absorbed dose for samples with different content of SEBS

$m(\text{PET}):m(\text{SEBS})$: A. 95:5; B. 90:10; C. 80:20; $w(\text{TMPTA})\%$: a. 0; b. 1; c. 3; d. 5; e. 7; f. 10

和 17.3 kJ/m^2 。但当 $w(\text{TMPTA}) > 3\%$ 后,冲击强度甚至低于未添加 TMPTA 的二元体系。

图 2 为 PET/SEBS-*g*-MAH/TMPTA 共混体系在不同配比时冲击强度与吸收剂量的关系曲线。从图 2 可看出,PET/SEBS-*g*-MAH 的冲击强度略高于 PET/SEBS,这说明马来酸酐官能团的引入在一定程度上提高了 PET 和 SEBS 两相间的界面作用力。但共混体系在加入 TMPTA 并辐照后,冲击强度没有明显改善,只在 $w(\text{TMPTA}) = 1\%$ 、吸收剂量为 30 kGy 左右时,冲击强度略高于 PET/SEBS-*g*-MAH 且随 TMPTA 含量的进一步增加而逐渐降低,这与 PET/SEBS 体系的变化一致,这可能是由于 PET 本身的裂解所导致的。当 $m(\text{PET}):m(\text{SEBS-}g\text{-MAH}) = 80:20$ 、 $w(\text{TMPTA}) = 1\%$ 、吸收剂量为 10 kGy 时,共混物的冲击强度达最大值 11.5 kJ/m^2 ,明显低于 PET/SEBS 体系类似条件下的 17.3 kJ/m^2 。由此可见,当少量 TMPTA 存在时,适当剂量的辐照可以提高共混物的抗冲性能,且在 PET/SEBS 体系中表现得更为明显。

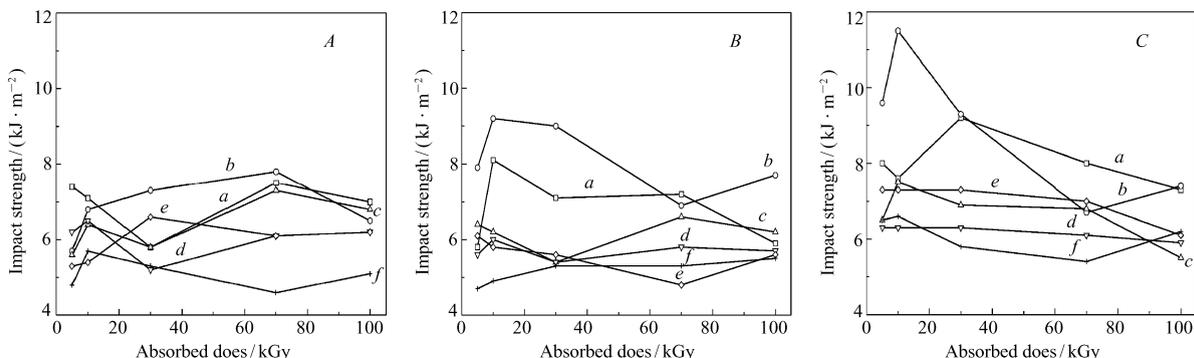


图 2 不同 SEBS-*g*-MAH 含量时共混体系 PET/SEBS-*g*-MAH/TMPTA 冲击强度随吸收剂量的变化曲线

Fig. 2 Plots of impact strength of PET/SEBS-*g*-MAH/TMPTA versus absorbed dose for samples with different content of SEBS-*g*-MAH

$m(\text{PET}):m(\text{SEBS-}g\text{-MAH})$: A. 95:5; B. 90:10; C. 80:20; $w(\text{TMPTA})/\%$: a. 0; b. 1; c. 3; d. 5; e. 7; f. 10

2.2 相态结构

图 3 和图 4 分别给出了 PET/SEBS(质量比 80:20)体系和 PET/SEBS-*g*-MAH(质量比 80:20)体系的冲击断面的 SEM 照片。从图中可以看出,PET/SEBS 共混物为不相容体系,具有典型的两相结构。从分散相 SEBS 的光滑表面和在其被拔出后留下的光滑凹坑可看出,体系的相容性较差。与未经辐照的共混物(图 3A)相比,体系中 1% TMPTA 并经 50 kGy 辐照后,共混物在发生冲击破坏时,基体树脂发生了更明显的屈服形变,断面中分散相粒子由于受到挤压而变小,并均匀分布于 PET 基体中(图 3B)。两相相容性明显提高。由此判断,经强化辐射后,PET/SEBS 体系的相容性得到了改善。这可能是由于辐照过程中,体系中生成的 PET、SEBS 大分子自由基与沉积在相界面处的多官能团单体发生反应,形成了同时包含有 PET 和 SEBS 分子链的复杂的接枝或交联结构,并以此作为增容剂,实现了两相间的原位增容。

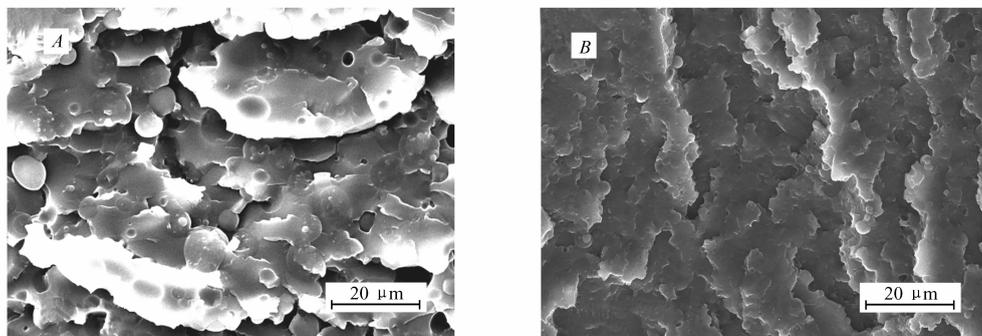


图 3 PET/SEBS 共混物扫描电子显微镜照片

Fig. 3 SEM micrographs of PET/SEBS

$m(\text{PET}):m(\text{SEBS}) = 80:20$; A. without TMPTA, non-irradiated; B. $w(\text{TMPTA}) = 1\%$, irradiated at 50 kGy

从 PET/SEBS-*g*-MAH 共混物断面 SEM 照片中(图 4A)可以看出,分散相尺寸明显小于 PET/SEBS

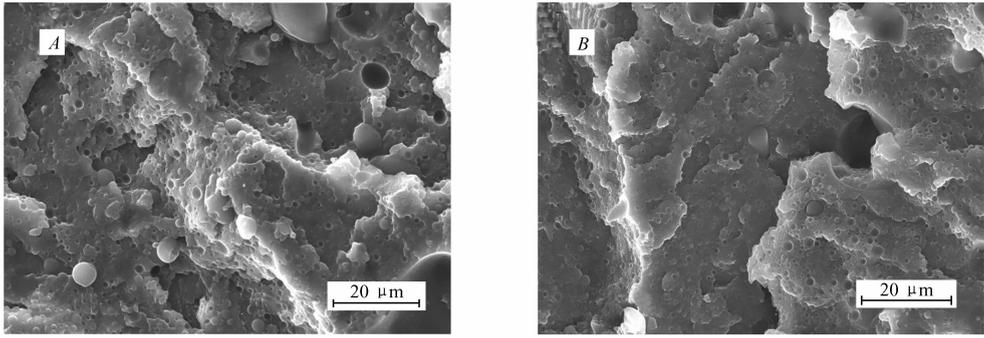


图 4 PET/SEBS-*g*-MAH 共混物扫描电子显微镜照片

Fig. 4 SEM micrographs of PET/SEBS-*g*-MAH

$m(\text{PET}):m(\text{SEBS-}g\text{-MAH}) = 80:20$; A. without TMPTA, non-irradiated; B. $w(\text{TMPTA}) = 1\%$, irradiated at 10 kGy

二元体系的(图 3A),这也证实了马来酸酐官能团对 PET/SEBS 共混物的增容效果。当 PET/SEBS-*g*-MAH 体系中加入 1% TMPTA,并经 10 kGy 辐照后(图 4B),两相界面略显模糊,但相容性并未得到明显改善,这与同样条件下冲击强度的小幅变化是一致的。

2.3 凝胶含量

当对辐射交联型和辐射裂解型(或耐辐射型)聚合物组成的共混体系进行辐照时,裂解型聚合物将降低交联型聚合物的交联度,同时裂解型聚合物亦可通过界面接枝或交联进入凝胶网格^[13,15]。

PET/SEBS 体系的凝胶含量的理论值 w_A :

$$w_A = w(\text{SEBS}) \times w + w(\text{PET}) \times (1 - w)$$

若两相间不存在相互影响,PET、SEBS 的交联只与 TMPTA 和吸收剂量有关,因此, $w(\text{SEBS})$ 和 $w(\text{PET})$ 分别为 SEBS/TMPTA 和 PET/TMPTA 在不同吸收剂量下形成凝胶的含量。 w 为 SEBS 在 PET/SEBS 混合物中所占的质量分数。

PET/SEBS 体系的实际凝胶含量值为:

$$w_E = w_1(\text{SEBS}) \times w + w_1(\text{PET}) \times (1 - w)$$

式中, $w_1(\text{SEBS})$ 和 $w_1(\text{PET})$ 分别为共混物辐照时,各相所生成的凝胶占该相本体的质量分数。

由于共混物中 SEBS 相的交联受到 PET 相的影响,因此 $w_1(\text{SEBS}) < w(\text{SEBS})$ 。若 $w_E \geq w_A$ 时, $w_1(\text{PET})$ 一定大于 $w(\text{PET})$;反之,则不能比较 $w_1(\text{PET})$ 和 $w(\text{PET})$ 的大小。

图 5 给出了 $m(\text{PET}):m(\text{SEBS}) = 80:20$ 体系分别在 $w(\text{TMPTA})$ 为 1% 和 3% 时,不同吸收剂量下共混物凝胶含量计算值与实际值的变化曲线。从图 5 可以看出,PET 单独与 TMPTA 作用时,很难辐射交联,即 $w(\text{PET}) = 0$ 。当 $w(\text{TMPTA}) = 1\%$,吸收剂量为 10 ~ 50 kGy 时,凝胶含量的实验值 w_E 高于计算值

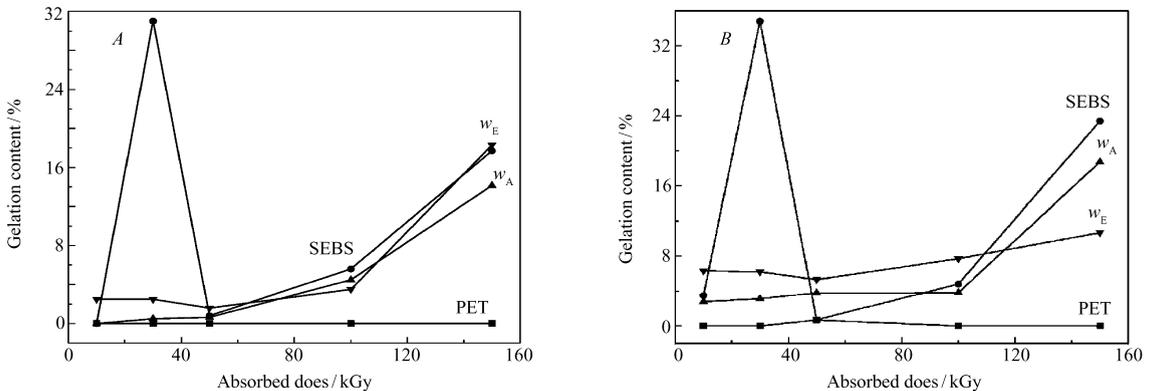


图 5 PET/SEBS 共混体系凝胶含量计算值与实验值的比较

Fig. 5 Comparison of calculated and experimental gelation content for PET/SEBS system

$m(\text{PET}):m(\text{SEBS}) = 80:20$; $w(\text{TMPTA})/\%$: A. 1; B. 3

w_A , 因此 $w_1(\text{PET}) > w(\text{PET}) = 0$, 由此可以判断, PET 分子链进入了 SEBS 的交联网络, 界面处形成了共交联/接枝结构。当 $w(\text{TMPTA}) = 3\%$, 吸收剂量为 10 ~ 100 kGy 时, 也可以得出相同的结论。

图 6 给出了不同 TMPTA 含量时, PET/SEBS-g-MAH(80:20) 体系的凝胶含量计算值和实验值随吸收剂量的变化曲线。从图 6 可以看出, 当 $w(\text{TMPTA})$ 为 1% 和 3% 时, PET/SEBS-g-MAH 共混物凝胶含量的实验值明显低于计算值, 因此很难判断 PET 是否进入了 SEBS-g-MAH 的凝胶网络。

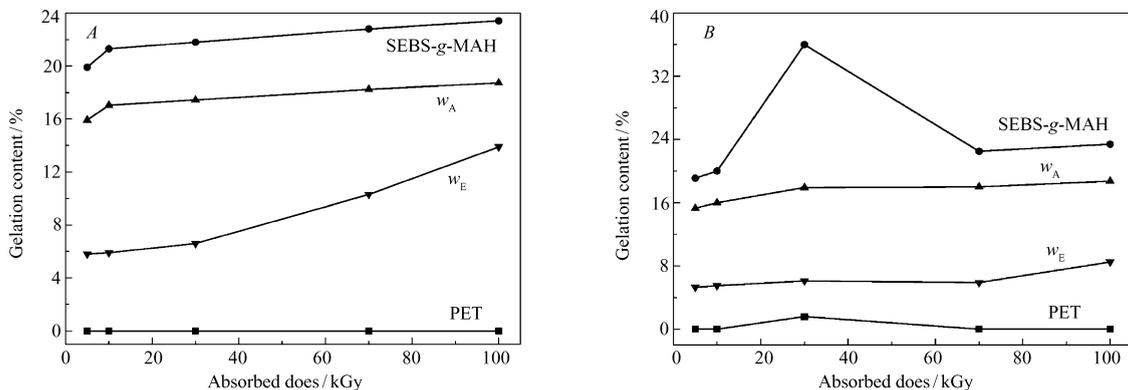


图 6 PET/SEBS-g-MAH(80:20) 共混体系凝胶含量计算值与实验值的比较

Fig. 6 Comparison of calculated and experimental gelation content for PET/SEBS-g-MAH system

$m(\text{PET}):m(\text{SEBS-g-MAH}) = 80:20$; $w(\text{TMPTA})/\%$: A. 1; B. 3

3 结 论

强化辐射可以有效改善 PET/SEBS 和 PET/SEBS-g-MAH 共混体系的相容性, 进而提升材料的力学性能, 但马来酸酐官能团和强化辐射很难协同增容进而增韧。强化交联剂 TMPTA 的有效用量为 1%, 更高用量的强化交联剂对材料性能提升作用不明显, 甚至导致材料性能的劣化。当 PET/SEBS 体系添加 1% TMPTA 时, 力学性能在 30 ~ 50 kGy 取得最大值; 对于 PET/SEBS-g-MAH 体系, 当添加同样用量 TMPTA 时, 共混物力学性能在 10 ~ 30 kGy 取得最大值。PET/SEBS、PET/SEBS-g-MAH 共混物冲击强度最大值分别为 17.3 和 11.5 kJ/m²。当 TMPTA 用量超过 1% 时, 体系力学性能随吸收剂量的变化趋势并不明显。从扫描电子显微镜照片中可以看出, 对于 PET/SEBS 体系, 在适当条件下辐照后, 材料断面发生明显塑性变形。而对于 PET/SEBS-g-MAH 体系, 辐照前后, 断面形态变化不明显。凝胶含量理论计算结果表明, PET/SEBS 体系中有共接枝材料生成, 而对于 PET/SEBS-g-MAH 体系则无法判断。

参 考 文 献

- [1] HU Hongyan. Status and Recent Development of PET Toughening Modification[J]. *China Synth Resin Plast*, 1999, **16**(1):50-54(in Chinese).
胡红嫣. PET 共混增韧及其研究进展[J]. *合成树脂及塑料*, 1999, **16**(1):50-54.
- [2] CHEN Jun, LIU Zhengying, HUANG Rui, *et al.* Advances in Studies of Modification of PET[J]. *China Plast*, 2003, **17**(6):20-25(in Chinese).
陈俊, 刘正英, 黄锐, 等. PET 改性研究进展[J]. *中国塑料*, 2003, **17**(6):20-25.
- [3] Sanchez-Solis A, Estrada M R, Cruz J, *et al.* On the Properties and Processing of Polyethylene Terephthalate/styrene-butadiene Rubber Blend[J]. *Polym Eng Sci*, 2000, **40**(5):1216-1225.
- [4] CHEN Jun, SONG Bo, YUANG Shaoyan, *et al.* Preparation and Properties of Poly(ethylene terephthalate)/Ethylene-octene Copolymer-grafted-maleic Anhydride Blends[J]. *China Plast*, 2004, **18**(3):20-22(in Chinese).
陈俊, 宋波, 袁绍彦, 等. PET/POE-g-MAH 的性能研究[J]. *中国塑料*, 2004, **18**(3):20-22.
- [5] Loyens W, Groeninckx G. Ultimate Mechanical Properties of Rubber Toughened Semicrystalline PET at Room Temperature[J]. *Polymer*, 2002, **43**(21):5679-5691.
- [6] Gupta A K, Purwat S N. Crystallization of PP in PP/SEBS Blends and Its Correlation with Tensile Properties[J]. *J Appl Polym Sci*, 1984, **29**(5):1595-1609.

- [7] WANG Xiaodong, ZHANG Qiang, FENG Wei, *et al.* Miscibility and Mechanical Properties of Blends of Poly(phenylene oxide) with SEBS and Maleated SEBS[J]. *J Beijing Univ Chem Technol*, 2001, **28**(1):33-36 (in Chinese).
汪晓东, 张强, 冯威, 等. 聚苯醚与SEBS及SEBS-g-MA共混物的相容性和力学性能[J]. 北京化工大学学报, 2001, **28**(1):33-36.
- [8] YANG Junzhong, ZHOU Chunhui, WANG Yanwei. Study of PP/PS/SEBS Blendings[J]. *China Plast*, 2000, **14**(11):32-37 (in Chinese).
杨军忠, 周春怀, 王延伟. 等. PP/PS/SEBS三元共混物的研究[J]. 中国塑料, 2000, **14**(11):32-37.
- [9] TANG Qiqi, FU Qiang, YANG Bin, *et al.* Study on Modifying PET with SEBS and Compatibilizer[J]. *Chinese Eng Plast Appl*, 2005, **33**(10):12-15 (in Chinese).
唐琦琦, 付强, 杨斌, 等. SEBS及增容剂对PET的改性研究[J]. 工程塑料应用, 2005, **33**(10):12-15.
- [10] Tanrattanakul V, Hiltner A, Baer E, *et al.* Toughening PET by Blending with A Functionalized SEBS Block Copolymer[J]. *Polymer*, 1997, **38**(9):2191-2200.
- [11] Fung K L, Li R K Y. Mechanical Properties of Short Glass Fibre Reinforced and Functionalized Rubber-Toughened PET Blends[J]. *Polym Test*, 2006, **25**(7):923-931.
- [12] Yu Z Z, Yang M S, Dai S C, *et al.* Toughening of Recycled Poly(Ethylene Terephthalate) with a Maleic Anhydride Grafted SEBS Triblock Copolymer[J]. *J Appl Polym Sci*, 2004, **93**(3):1462-1472.
- [13] Li H H, Yin Y, Liu M H, *et al.* Improved Compatibility of EVOH/LDPE Blends by Gamma-Ray Irradiation[J]. *Adv Polym Technol*, 2009, **28**(3):192-198.
- [14] Xiang Z M, Liu H R, Deng P Y, *et al.* The Effect of Irradiation on Morphology and Properties of the PET/HDPE Blends with Trimethylol Propane Trimethacrylate(TMPTA)[J]. *Polym Bull*, 2009, **63**(4):587-597.
- [15] Zhang W X, Wang H, Sun J Z. Radiation-induced Cross-linking of Poly(methyl methacrylate)-poly(ethylene oxide) Blend [J]. *J Macromol Sci Phys*, 1991, **B30**(1/2):41-46.

Radiation Effects on Styrene Ethylene Butylene Styrene and Its Maleic Anhydride Grafted Copolymer Toughened Polyethylene Terephthalate Alloys

ZHENG Xiaowei^{a,b}, YANG Yizhen^{b,c}, YIN Yuan^b, LIU Meihua^{b,c}, DENG Pengyang^{b*}

(^aCollege of Chemistry, Jilin University, Changchun;

^bChangchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022;

^cCollege of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun)

Abstract The alloys of polyethylene terephthalate(PET)/styrene ethylene butylene styrene(SEBS)/trimethylol propane trimethylacrylate(TMPTA) and PET/SEBS-g-MAH(maleic anhydride)/TMPTA were prepared by melting blending with a twin-screw extruder and irradiated by a Co-60 source. The effects of irradiation on the structure and properties of blends were studied through characterizations of mechanical properties, phase morphology and gel content analysis. The results of scanning electron microscopy(SEM) and gel extraction indicated that irradiation effectively improved the compatibility of PET/SEBS blends in the presence of an appropriate amount of TMPTA, which was ascribed to the generation of a new copolymer comprising both chains of SEBS and PET at the interface area. The compatibility was confirmed by the changes of impact strength as well. When the mass fraction of SEBS and TMPTA were 20% and 1% respectively, the impact strength of the blend reached 17.3 kJ/m² after irradiation at 50 kGy. The introduction of maleic anhydride groups to SEBS chains did not change the phase structure obviously, but the maximum of impact strength was only 11.5 kJ/m² in this case, significantly lower than that of the blends without maleic anhydride groups.

Keywords polyethylene terephthalate, blending, irradiation, compatibilization, toughness