

POE 及其马来酸酐接枝物增韧 PTT 的性能研究^{*}

林志丹¹, 章自寿², 麦堪成²

(1 暨南大学理工学院, 广东 广州 510632)

(2 中山大学化学与化学工程学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 通过熔融共混制备了 POE 及其马来酸酐接枝物增韧 PTT 共混物, 研究了增韧 PTT 共混物的结晶性能、力学性能和形态。研究结果表明 POE 马来酸酐接枝物能更均匀分散在 PTT 中, 且也能促进 POE 在 PTT 中的分散, 从而使 PTT 共混物的力学强度提高。POE 马来酸酐接枝物能促进 PTT 的结晶, 但存在临界用量, 在 15% 时促进结晶作用达到饱和。用 POE 马来酸酐接枝物单独或与 POE 混合增韧 PTT 可在保持一定的拉伸强度的同时大幅提高 PTT 的冲击强度。

关键词: 聚对苯二甲酸丙二醇酯; 乙烯-辛烯共聚物; 相容性; 结晶性能; 力学性能

中图分类号: O 634.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2007) 05-0036-05

聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT) 是近年获得工业化生产的新热塑性聚酯, 既有聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 的高性能, 又具备聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 优异的易加工性能和聚酰胺 (PA) 的回弹性。由于其优异的综合性能, 目前已在纤维领域被广泛应用; 此外还可在单丝、薄膜、热塑性工程塑料和无纺织等领域开发 PTT 的应用。Shell Du Pont 和 RTP 等国际知名公司以及国内外知名学者和研究机构为进一步提高 PTT 的使用性能和加工性能, 进行了改性 PTT 的相关研究, 如添加成核剂改善结晶性能^[1]、与纳米材料复合^[2]、玻纤增强改性^[3]等的研究, 以提高 PTT 的耐热性、力学性能和结晶性能等。此外, PTT 与其他聚合物共混改性的研究也越来越多, 目前用于 PTT 共混改性的聚合物主要有三元乙丙橡胶 (EPDM)^[4]、聚乙烯 (PE)^[5]、PET^[6]、PBT^[7]、聚萘二甲酸乙二酯 (PEN)^[8]、聚醚酰亚胺 (PEI)^[9]等。POE 是一种新型的热塑性弹性体增韧剂, 已被广泛用于 PET^[10]、PBT^[11]、尼龙^[12]等工程塑料的增韧改性, 但 POE 及其反应性单体接枝物对 PTT 的共混增韧未见报道, 本文以纯 POE 和马来酸酐接枝 POE 为增韧剂, 采用两者分别和混合对 PTT 进行增韧, 考察了以上 3 种改性方式对 PTT 的形态、结晶和力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

PTT: shell 公司, CP5029201; POE: 广州鹿

山化工有限公司提供; POE-g-MAH: 广州鹿山化工有限公司, 接枝率 1.2%。

1.2 设备与仪器

差示扫描量热计, PE-DSC 7 型, 美国 Perkin-Elmer 公司; 拉力机, H10KS 型, 英国 Hounsfield 公司; 冲击试验机, XJJ 5 型, 河北省承德市试验机厂; 双转子密炼机, HL-200 型, 吉林大学科教仪器厂; 注塑机, Y-40-90-25 型, 东莞煜达机械有限公司; 高级旋转流变仪, ARES 美国 TA 公司; 扫描电镜, PHILIPS XL-30ESEM, 荷兰飞利浦公司。

1.3 材料制备

共混物制备: 将 PTT、POE 和 POE-g-MAH 混合均匀后, 在 240~250 °C 温度下混炼机中混炼, 转子转速 40 r/min, 混炼 10 min。

拉伸和冲击力学标准样条制备: 在 240~260 °C 温度下, 用注塑机注塑成型。

1.4 性能表征

形态观察: 注塑样条经液氮冷却后脆断, 用二甲苯在 60 °C 下刻蚀 24 h, 清洗干燥后喷金, 在扫描电镜下观察, 加速电压 20 kV。

结晶与熔融行为: 用 DSC 仪, 在 N₂ 保护下, 以 100 °C/min 速率从室温升至 260 °C, 停留 3 min, 再以 10 °C/min 降温至室温, 然后以 10 °C/min 升温至 260 °C, 记录第一次降温和第二次升温的曲线及收集数据。

力学性能: 拉伸强度按 ASTM D638-03 测定,

^{*} 收稿日期: 2007-01-08

基金项目: 广东省自然科学基金重点基金资助项目 (06104925)

作者简介: 林志丹 (1978 年生), 男, 博士, 讲师; 通讯联系人: 麦堪成, E-mail: cesnkc@mail.sysu.edu.cn

拉伸速率 50 mm /min Izod 缺口冲击强度按 ASTM D256-04 测定。

2 结果与讨论

2.1 增韧 PTT 共混物的形态表征

有研究^[11-12]表明, 聚烯烃弹性体接枝了马来酸酐可以大大改善其在 PBT、PA 等工程塑料中的分散性, 从而提高了增韧效果, 本研究中的 POE 马来酸酐接枝物对 PTT 也能起到同样的效果。图 1 分别为纯 PTT、POE 及其马来酸酐接枝物增韧 PTT 经二甲苯刻蚀后的冷冻脆断面的 SEM 图片。由图 1(a)可见, 纯 PTT 的脆断面经刻蚀后仍光滑平整, 属于明显的脆性断裂。经刻蚀后的增韧 PTT 断面上出现了明显的近圆空洞 (图 1(b) - (d)), 随 POE 用量的增加, 空洞尺寸逐步增大, 且孔径分布差别更大, 说明在观察的 POE 用量范围内 ($\leq 20\%$), POE 在 PTT 中形成分散相, POE 与 PTT 的相容性差, 造成分散相的相畴尺寸及其分布较大。但 POE 接枝物增韧 PTT 断面上的空洞尺寸明显小于相同质量分数的 POE 增韧 PTT 的 (如图 1(e) - (f)), 且 POE 接枝物含量从 $w = 15\%$ 增至 20% 时, 空洞尺寸变化不大, 与 $w = 5\%$ 的 POE 增韧 PTT 时

的孔径相当, 说明马来酸酐接枝 POE 后极大的促进了 POE 在 PTT 中的分散。据报道^[11], POE 马来酸酐接枝物能与 PBT 上的羟基发生反应, 从而促进 POE 在 PBT 中的分散性, 使增韧 PBT 的性能提高。PTT 具有 PBT 相似的链结构, 因此本文认为 POE 马来酸酐接枝物也会与 PTT 上的羟基发生反应, 起到化学反应增容的作用, 使其界面粘结大幅提高。本文还研究了 POE 和 POE 接枝物混合增韧 PTT 的分散效果 (如图 1(f) - (g)), 当与 $w = 20\%$ 的 POE 增韧 PTT 时相比, $w = 15\%$ POE 和 $w = 5\%$ 的 POE 接枝物混合增韧时的空洞略有减小, 但 $w = 10\%$ POE 和 $w = 10\%$ 的 POE 接枝物混合增韧时的空洞尺寸及其分布都明显变小, 甚至好于单独用 $w = 15\%$ 和 20% 的 POE 接枝物增韧 PTT 时的水平, 且空洞形状从近圆形变成了椭圆形。这主要归因于 POE 接枝物主要处于相畴的界面, 当混合增韧中 POE 接枝物含量较小时, 马来酸酐基团并不能完全覆盖相畴的界面, 但当混合增韧中 POE 接枝物含量达到了 10% 时, 马来酸酐基团却能较厚地完全覆盖相畴界面, 使相畴形状发生了变化。显然, 当 POE 接枝物含量为 15% 、POE 和 POE 接枝物的含量均为 10% 时的分散形貌最优。

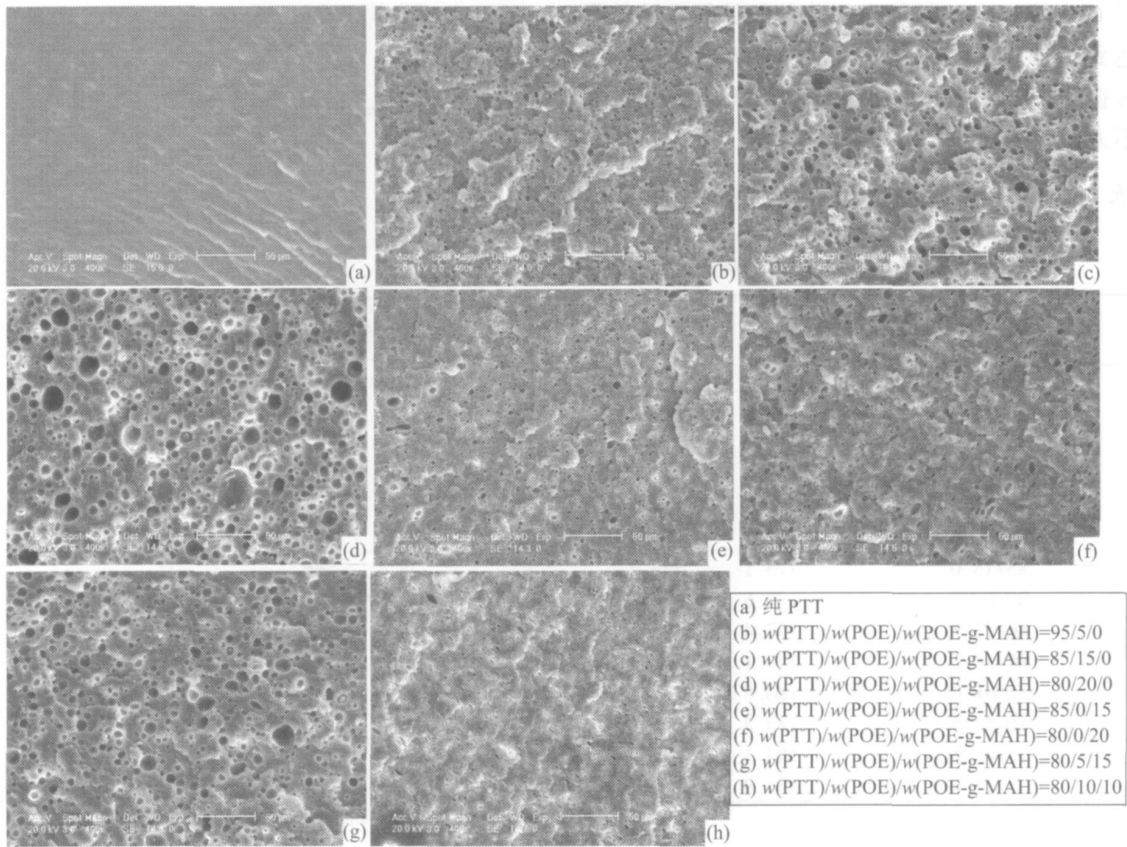


图 1 纯 PTT PTT /POE PTT /POE 接枝 POE 经二甲苯刻蚀后的冷冻脆断面的 SEM 图片

Fig. 1 SEM images of fracture surface for PTT PTT /POE and PTT /MAH grafted POE etched by xylene

2.2 增韧 PTT 共混物的结晶与熔融行为

在我们之前的研究中, 马来酸酐接枝 PP 可以提高 PTT 的结晶温度, 说明接枝了反应性单体的聚烯烃可能对 PTT 有成核作用^[13]。表 1 是 POE 及其马来酸酐接枝物增韧 PTT 的结晶温度和熔点数据。POE 的加入对 PTT 的结晶温度和熔点影响不大, 这主要是因为 POE 与 PTT 相容性差, 两者在共混物中呈现相分离结构, 作为连续相 PTT 的结晶和熔融过程都不受 POE 的影响。相反, 接枝了马来酸酐的 POE 对 PTT 的结晶温度影响很大, 随 POE 马来酸酐接枝物的含量从 0 增至 25%, 结晶温度从 174.9 °C 大幅增至 184.1 °C, 但从 15% 增至 25% 的 POE 接枝物增韧时的结晶温度变化很小, 说明 POE 马来酸酐接枝物对 PTT 有促进结晶的作用, 但这种促进结晶的作用存在临界用量, 当 15% 的 POE 接枝物已使分散相的界面包覆达到了饱和。用 POE 和 POE 接枝物混合增韧 PTT 时也有类似的效果, 当 POE 混合增韧组分的含量固定为 20% 时, 随 POE 接枝物在混合增韧物中的比例增加, PTT 共混物的结晶温度逐步提高, 在 POE 接枝物的含量增至 15% 时 (即组成比为 80 / 5 / 15), PTT 共混物的结晶温度也达到了 183.2 °C, 再次说明了 15% 的 POE 接枝物可使分散相的促进结晶作用达到饱和。但无论是 POE 接枝物还是 POE 与 POE 接枝物混合增韧, PTT 共混物的熔融温度都变化不大。

表 1 PTT / POE / 接枝 POE 的结晶与熔融数据

Tab. 1 crystallization and melting data of PTT / POE and PTT / MAH grafted POE

$w(\text{PTT}) / w(\text{POE}) / w(\text{POE-g-MAH})$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$T_m / ^\circ\text{C}$
100 / 0 / 0	174.9	226.8
95 / 5 / 0	174.6	227.3
95 / 0 / 5	178.1	227.1
90 / 0 / 10	181.2	226.5
90 / 10 / 0	174.9	226.7
85 / 0 / 15	183.9	226.9
85 / 15 / 0	175.1	226.7
80 / 0 / 20	183.6	226.9
80 / 15 / 5	177.4	226.8
80 / 20 / 0	175.1	226.9
80 / 10 / 10	180.6	227.1
80 / 5 / 15	183.2	227.2
75 / 0 / 25	184.1	227.2
75 / 25 / 0	174.9	227.0

2.3 增韧 PTT 共混物的力学性能

PTT 是一种缺口敏感性塑料, 对于 PTT 的缺口增韧已有不少研究^[4-9]。添加 POE 弹性体显然可

以提供 PTT 的缺口冲击强度, 但由于 PTT 与 POE 两相间的相容性差, 界面结合强度低, 势必会导致其他力学性能的降低。本文利用 POE 马来酸酐接枝物的马来酸酐基团与 PTT 主链末端的羟基反应, 起到了有效的促进分散和增强界面粘结的效果。图 2 显示了 POE 和 POE 接枝物增韧 PTT 的冲击强度和拉伸强度。随 POE 含量的增加, PTT 共混物的拉伸强度逐步降低, 当 POE 的含量为 25% 时, 拉伸强度更降至纯 PTT 的 1 / 2。但随 POE 含量增加, PTT 共混物的缺口冲击强度逐步提高, 起到了有效的增韧效果。虽然, 随 POE 接枝物含量增加, PTT 共混物的拉伸强度仍呈现下降趋势, 但与纯 POE 增韧相比, POE 接枝物增韧 PTT 的拉伸强度却有着较大的改善。当 POE 接枝物含量小于等于 10% 时, PTT 共混物的拉伸强度变化不大, 但当接枝物的含量高于 10%, PTT 共混物的拉伸强度高于相同含量下的 POE 增韧 PTT 共混物。POE 接枝物增韧 PTT 的冲击强度也同样高于相同含量下的 POE 增韧 PTT, 且在高的 POE 接枝物含量下, 提高幅度更加明显。当 POE 接枝物的含量为 25% 时, 冲击强度增至纯 PTT 的 382.4%。这主要归因于接枝物上的马来酸酐基团能与 PTT 上的羟基反应, 达到了反应增容的效果。

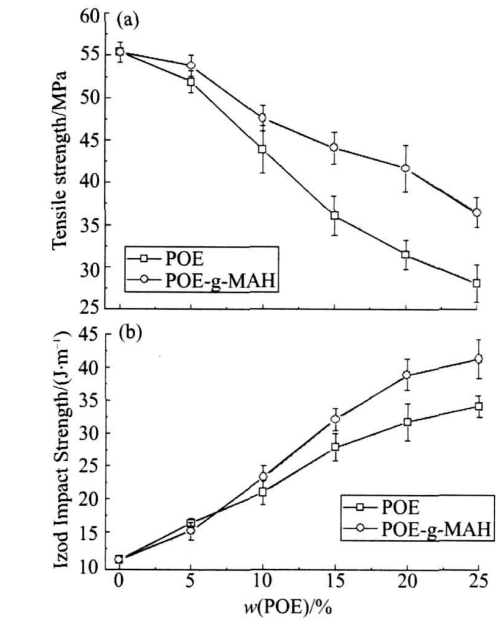


图 2 POE 及其马来酸酐接枝物增韧 PTT 的拉伸强度 (a) 和缺口冲击强度 (b)

Fig. 2 Tensile strength (a) and izod impact strength (b) of PTT toughened by POE and MAH-g-POE

当用总量为 20% 的 POE 与 POE 接枝物混合增韧 PTT (图 3), 随 POE 接枝物所占比例的增大,

拉伸强度和冲击强度都逐步提高, 但 POE 接枝物含量为 15%和 20%时的拉伸强度和冲击强度已十分接近, 说明当接枝物含量达到一定程度后, 接枝物对 POE 在 PTT 中促进分散和界面粘结的作用已不太明显了。由上可知, 当 POE 马来酸酐接枝物含量为 15%时及 POE 和 POE 接枝物的含量分别为 5%和 15%时的性能最优, 在拉伸强度仅下降 25%左右的情况下, 冲击强度提高 300%以上。因此, POE 马来酸酐接枝物在不过分降低拉伸强度的情况下, 具有更高的增韧作用。

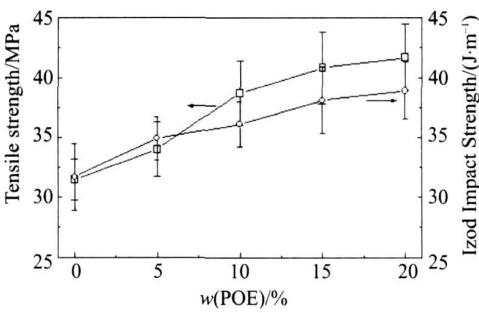


图 3 POE 及其马来酸酐接枝物混合 (共 20%) 增韧 PTT 的力学性能

Fig 3 Mechanical properties of PTT toughened by both POE and MAH- g POE (20% in all)

3 结 论

- (1) POE 马来酸酐接枝物能更均匀分散在 PTT 中, 且也能促进 POE 在 PTT 中的分散, 从而使 PTT 共混物的力学强度提高。其中 15%的 POE 马来酸酐接枝物时及 POE 和 POE 接枝物的含量均为 10%时的分散效果最好。
- (2) POE 马来酸酐接枝物能促进 PTT 的结晶, 但存在临界用量, 在 15%的 POE 接枝物时, 促进结晶作用达到饱和。
- (3) 用 POE 马来酸酐接枝物单独或与 POE 混合增韧 PTT 可在保持一定的拉伸强度的同时大幅提高 PTT 的冲击强度, 其中当 POE 马来酸酐接枝物含量为 15%时及 POE 和 POE 接枝物的含量分别为 5%和 15%时的性能最优。

参考文献:

[1] ZHANG J L Effective nucleating chemical agents for the crystallization of poly(trimethylene terephthalate) [J] . J Appl Polym Sci 2004 93 590 - 601

[2] 刘增君, 陈克权, 党昆阳, 等. 原位聚合法制备聚对苯二甲酸丙二醇酯 蒙脱土复合材料及其表征 [J] . 中国塑料, 2003 17(11): 24 - 27

[3] 钱芝龙, 林生兵, 陈国刚. 玻纤增强 PTT 及其性能研究 [J] . 工程塑料应用, 2004 32(8): 9 - 11

[4] ARAVINDA J ALBERTA B RANGANATHA I AHC C Compatibilizing effect of EPM- g MA in EPDM /poly(trimethylene terephthalate) incompatible blends[J] . Polymer 2004 45 4925 - 4937.

[5] JAFARI S H, YAVARIA, ASADINEZHAD A. Correlation of morphology and rheological response of interfacially modified PTT / LLDPE blends with varying extent of modification[J] . Polymer 2005 46 5082 - 5093

[6] 肖雪春, 李文刚, 黄象安. PET /PTT 共混体系相容性的研究 [J] . 合成纤维, 2003 (6): 22 - 25.

[7] PIIT S NUJALEE D PHORNPHON S Nonisothermal melt crystallization kinetics for poly(trimethylene terephthalate) /poly(butylene terephthalate) blends[J] . Polym Test 2004 23 175 - 185

[8] PONGPIPAT K, PIIT S Thermal and crystallization characteristics of poly(trimethylene terephthalate) /poly(ethylene naphthalate) blends[J] . Eur Polym J 2005 41: 1561 - 1568

[9] HUANG J CHANG F Miscibility melting and crystallization of poly(trimethylene terephthalate) /poly(ether imide) blends[J] . J Appl Polym Sci 2002 84 850 - 856

[10] 陈俊, 宋波, 袁绍彦, 等. PET /POE- g MAH 的性能研究 [J] . 中国塑料, 2004 32 20 - 22

[11] 董丽杰, 张会轩, 杨海东, 等. 熔融法制备 EPDM- g GMA 及其与 PBT 的共混增韧 [J] . 高分子材料科学与工程, 2002(2): 105 - 111.

[12] 张金柱, 汪信, 李丹, 等. PA66 /PP /POE/MAH 合金的形态结构与力学性能 [J] . 中国塑料, 2001(6): 39 - 41.

[13] 曾春莲, 林志丹, 麦堪成. PTT /PP 共混物的性能研究 [J] . 工程塑料应用, 2006 34(8): 12 - 15.

Study on the Properties of PTT Toughened by POE and POE-gMAH

LN Zhi-dan¹, ZHANG Zhi-shou², MAI Kan-deng²

(1. College of Science and Engineering Jinan University, Guangzhou 510632, China)

2. School of Chemistry and Chemical Engineering Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract PTT blend toughened by POE and POE-gMAH were prepared by melting blending and the morphology, crystallization properties and mechanical properties were studied. The results indicate that POE-gMAH can disperse in PTT more uniformly and can also promote the dispersion of POE in PTT. As a result, it may improve the mechanical properties of PTT blends. POE-gMAH can promote the crystallization of PTT, but there was critical saturation content of promotion effect. When the POE-gMAH reached 15%, the crystallization promotion effect of POE-gMAH reached saturation. The PTT blend toughened by POE-gMAH or POE-gMAH and POE mixture can impact strength greatly without losing other properties.

Key words PTT; POE; compatibility; crystallization property; mechanical property

(上接第 31 页)

- | | |
|---|--|
| <p>[4] AKAMATSU T. Cyclic flows, markov process and stochastic traffic assignment [J]. Transportation Research, 1996, 30B: 369-386</p> <p>[5] AKAMATSU T. Decomposition of path choice entropy in general transport networks [J]. Transportation Science, 1997, 31: 349-362</p> <p>[6] 李军, 聂佩林, 余志. 全路径 logit 随机分配模型的求解算法 [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2004, 43(5): 124-126</p> <p>[7] 李军, 辛松歆, 蔡铭. 基于拓扑遍历的 Logit 交通分配算法 [J]. 中国公路学报, 2005, 4: 87-90</p> | <p>[8] 周玉林. 单源最短路径问题的改进算法 [J], 上饶师范学院学报, 2001, 3: 18-22</p> <p>[9] CHERKASSKY B V, GOLDBER A V, RADZIK T. Shortest paths algorithms: theory and experimental evaluation [J]. Mathematical Programming, 1996, 73: 129-174</p> <p>[10] FREDMAN M L, TARJAN D E. Fibonacci heaps and their uses in improved network optimization algorithms [J]. J Assoc Comput Mach, 1987, 34: 596-615</p> |
|---|--|

An Improved Algorithm for Logit Multi-path Traffic Assignment

XIN Song-xin, LI Jun

(School of Engineering Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract An improved algorithm, based on topological scan for logit multi-path traffic assignment, is proposed. By combining topological scan and definition of reasonable paths, the numbers of shortest path calculation is significantly reduced and improved versions of classical Dial's single-pass algorithm are presented. The efficiency of Dial's algorithm remains, while the definition of "reasonable paths" is improved. Numerical examples are presented to compare the efficiency and reasonability of different algorithms.

Key words traffic engineering; Logit traffic assignment; Dial's algorithm; topological scan; shortest path