

高聚物掺混物文集

〈五〉

PET 掺混物

兵器工业非金属材料专业情报网

一九九二年六月

前 言

由中国兵器工业非金属材料专业情报网编辑出版的《高聚物掺混物文集》是该网组织有关成员单位的工程技术人员对 1985 年以来国外有关 6 种工程塑料〔尼龙、聚甲醛、聚碳酸酯、聚苯醚、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和聚酰亚胺〕掺混料的最新文献进行检索、筛选、翻译和编写的。该文集内容新颖、数据可靠,共分 6 册。每册均包括 1 种工程塑料掺混物的综述文章 1 篇、典型译文多篇,全文集共约 30 余万字。重点介绍了国外发达国家为了适应工业应用对 6 种工程塑料进行增强、增韧等掺混改性的最新研究、开发成果及该技术领域的新动向,并提供了各种掺混物的性能数据及应用实例,对从事本专业研究、开发、生产的工程技术人员和教学人员将有较大的参考价值,特别适于用户根据产品性能要求选择材料。

由于我们水平所限,错误之处在所难免,恳请读者批评指正。

《高聚物掺混物》调研组

1992 年 3 月

目 录

综述报告

PET 掺混物的研究进展.....宋学智 (1)

译文

热塑性聚酯的聚合物合金及其应用.....阎恒梅 (17)

具有良好冲击强度的热塑性聚酯混合料.....宋学智 (23)

耐冲击性聚酯掺混料.....阎恒梅 (33)

耐冲击的聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 聚碳酸酯掺混物

..... 234 厂情报室 53 所宋学智 (41)

聚酯 / 聚碳酸酯掺混物.....宋学智 (48)

热塑性聚酯掺混物..... 234 厂情报室 53 所宋学智 (53)

聚酯树脂混合料.....宋学智 (59)

耐热变形性好的 PET 结晶制品的制造方法..... 阎恒梅 (66)

PET 掺混物的研究进展

聚酯是分子内含有酯基的高分子化合物的总称。目前，热塑性聚酯树脂主要是指聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）和聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）。PET 是制造聚酯纤维（即涤纶纤维）、涂料、薄膜的原料，用量较大。近年来的研制使之成为一种很主要的工程塑料，而且与 PBT 一起成为五大工程塑料之一。PET 是以对苯二甲酸为主要成分的二羧酸或其成酯衍生物与乙二醇或其成酯衍生物缩聚制得的。该树脂具有高的软化点、耐化学性、耐光性及优良的电性能，因而得到广泛的应用。[1] [2]

PET 工程塑料存在结晶速度缓慢、表面粗糙、耐热性差、容易变形、成型周期长、必须进行高温后处理等缺点，严重阻碍了 PET 作为工程塑料的大规模生产和使用。1978 年，美国 Du Pont 公司首先研制出 PET 工程塑料低温快速结晶技术，并推出了 Rynite 系列产品。随后，英国和法国的一些公司也先后攻克了这一技术难关，使 PET 工程塑料走上了工业化生产的道路。[2, 3]

近年来，随着各种产业界的多样化、高级化的发展，对工程塑料提出了更高的要求。为满足这些要求，研究高性能塑料制品成为重要的课题。使工程塑料合金化已成为聚合物改性的重要方法，正在引起各界人士的重视。聚合物合金就是通过不同树脂重新组合而形成的产物，该产物含有两种以上高分子物的多种组分，而这些组分应是利用各种树脂的优点来弥补树脂的缺点。PET 工程塑料也是通过掺混、增强、增韧等改性技术发挥其长处，克服其缺点，扩大其应用的。

PET 工程塑料经掺混改性后，冲击强度、机械性能得到改进，耐

热性能等得到提高。表 1 列出了耐冲击性 PET 工程塑料的性能（主要在常温下）。^[1]

表 1

性 能	单 位	值
玻璃/填料含量	%	45
拉伸强度	MPa	197
拉伸断裂伸长率	%	2.1
弯曲强度	MPa	310
弯曲弹性模量	MPa	14060
Izod 缺口冲击强度	J/m	130
洛氏硬度	R	120
摩擦系数(对钢)		0.20
塔伯磨耗(CS-17 轮, 1000 g)	mg/1000r	44
热变形温度, 1.38 MPa	°C	226
0.46 MPa	°C	248
熔点	°C	254
线胀系数	10^{-5} m/m · °C	1.6~2.3
体积电阻率	$\Omega \cdot \text{cm}$	10^{15}
绝缘强度(3.18 mm 圆板)	kV/mm	21.3
介电常数, 10^6 Hz	—	3.9
介电损耗角正切, 10^6 Hz	—	0.01
耐电弧性	S	126
阻燃性	UL 94	HB
相对密度	—	1.69
吸水率	%	0.04

下边分类介绍 PET 与其它聚合物的掺混。

1. PET/PC 掺混物

改进 PET 工程塑料的韧性, PET/PC 体系是近年来报道较多的共混体系之一。PC 通常具有很高的冲击强度, 但在低温下及高温老化后其冲击强度明显降低。用 10~50 wt% PC、20~45 wt% PET、20~30 wt% PCT (聚对苯二甲酸环己基二甲醇酯) 和 8~20 wt% 冲击改性剂组成的 PET/PCT/PC 掺混料^[4], 在 -40℃ 时其 Izod 缺口冲击值大于 107 J/m, 在 23℃ 大于 988 J/m, 同时能保持良好的综合机械性能和物理性能。其中 PCT 为商品化产品, 是用 1,4-环己烷二甲醇与对苯二酸或其酯共聚合反应制得的, 酯类包括酸的单酯 (如甲酯和乙酯) 和卤化酰基 (如氯化酰基和溴化酰基)。PET 树脂和 PC 树脂是人所共知的商品化产品。冲击改性剂可为乙-丙橡胶 (EPR) 及其改性的或丙烯酸芯-壳聚合物, 冲击改性剂的玻璃化温度必须低于 -25℃ (用 0.3Hz 的动态力学光谱测定)。丙烯酸系芯-壳冲击改性剂有一橡胶芯, 它既可能为丙烯酸系橡胶, 也可能为丁二烯或苯乙烯-丁二烯橡胶; 这类冲击改性剂的壳是硬的丙烯酸基聚合物 (如聚甲基丙烯酸甲酯)。PET/PCT/PC 掺混物在高、低温下都显示出较高的冲击强度。在高、低温下其冲击强度都不明显地变化是因为 PET 和 PCT 树脂的结合。PET/PCT/PC 掺混料可用通用的加工方法加工, 如注射成型、挤出成型等。对于特殊的工业应用也可加入通用的添加剂, 如稳定剂、染料、阻燃剂、填料、增强剂、加工助剂等。PET/PCT/PC 掺混料可用于汽车、仪表工业等。

PET/PE/PC 树脂中掺混接枝共聚物橡胶材料组成的掺混料^[6] 适于模制高耐冲击性产品。该掺混料中的 PET/PE 树脂是回收的饮料瓶, 其基座为 HDPE 材料, 瓶为 PET 材料, 加入 PC 树脂和用苯乙烯-丙

烯腈单体接枝的 EPDM 橡胶制成掺混料。EPDM 橡胶为乙烯-丙烯-乙叉降冰片烯, 特性粘度为 1.5~2.6 (在 135 °C 的苯满中测定), 门尼粘度为 30~100, 碘值为 4~30。在掺混中, PC 树脂和接枝共聚物的量应多于掺混物的 40%。这种掺混物能使回收的饮料瓶转变为高性能的 PET 工程塑料, 且省去了除去 PE 的工作, 有利于节省能源, 具有很大的实用价值。该掺混料可注射或挤出成型各种要求韧性的制件。

Dow Chemical 公司引进了两个系列的工程热塑性合金, 其中之一为聚酯/PC 合金^[6], 牌号为 Sabre, PET/PC 合金有两个品级, PBT/PC 合金有一个品级。它把 PC 的韧性与 PET 的耐化学性结合在一起。耐热性也很好。Sabre 合金可用作草地和花园设备的制件, Sabre 1644 热变形温度为 129 °C。其性能见表 2。

表 2

性 能	Sabre 1628	1647	1664
Izod 冲击强度 (D-256) ^a , J/m	800	800	747
弯曲模量 (D-790), MPa	2137	2137	2069
极限弯曲强度 (D-638), MPa	81	77	81
极限拉伸强度 (D-638), MPa	56	56	58
断裂伸长率 (D-638), %	160	170	130
拉伸模量 (D-638), MPa	2000	1931	1841
维卡软化点 (D-1525), °C	151	151	147
热变形温度, 0.46 MPa (未退火), (D-648), °C	109	119	129

a: ASTM 试验方法。

Uniroyal Chemical 公司制造的由 PET、PC 和接枝了苯乙烯-丙烯腈单体的 EPDM 橡胶组成的掺混物^[7]即使在低 PC 含量时也具有

很高的冲击强度。掺混料中的 EPDM 为乙烯-丙烯-亚己基降冰片烯，接枝上苯乙烯-丙烯腈单体后形成接枝共聚物。该共聚物用作掺混物的冲击改性剂，苯乙烯-丙烯腈含量占接枝共聚物总重量的 5~75%，乙烯与丙烯的重量比为 50:50~75:25，接枝母体的特性粘度（在 135℃ 的四氢化萘中测定）为 1.5~2.8；门尼粘度（ML-4, 125℃）为 30~100；碘值为 4~30。该掺混物中三种组分的比例一般是可以变化的，但 PC 和接枝共聚物的量应多于掺混物重量的 40%。这种掺混物有意想不到的高冲击强度和广泛的其它符合要求的物理、化学性能。该掺混物是高温下在普通塑料混合设备如双螺杆挤出机混合器中把 PET 树脂、PC 树脂和接枝共聚物混合制得的，也可先掺混两种组分，然后掺进第三种组分。一种合乎要求的混合程序是两步复合工艺：首先在双螺杆挤出机混合器中剪切、熔融条件下加工接枝共聚物，EPDM 扩散进接枝共聚物所含树脂中，形成一种逆向组成物，其中的 EPDM 橡胶为不连续相；第二步是在较低剪切条件下使三种组分熔融掺混制得掺混料。掺混料可制成粒料以便成型加工。

由 Polysar 公司生产的 PET/PC 增强共混料^[8,9] PD-8100 系列能提供柔软度，改善韧性，并有效地缩短了生产周期，其主要优点是具有优良的着色力，改善了光洁度和表面状况，适于制造要求韧性、带光泽和外观好的制品。PD-8100 系列还表现出优良的加工特性，不需要后加工、校正和修整。PD-8100 是一种 30% 玻璃纤维增强级，PD-8101 是未增强的 PET/PC 合金。该共混料加入该公司的专用添加剂，可改善流动性，加快生产周期，并比与之竞争的材料具有更宽的加工幅度。PD-8101 的拉伸强度为 138 MPa，伸长率为 2.10%，弯曲强度为 214 MPa，弯曲模量为 10.34 GPa，缺口冲击强度为 122.7 J/m，1.82 MPa 下热变形温度为 135℃。

2. PET/橡胶弹性体掺混物

由 10~90wt% 的 PET 树脂、10~90 wt% 的 EPDM 橡胶或 EPR 橡胶、0.01~2.0 wt% 的烷基 (8~30 个碳原子) 或烯基 (8~30 个碳原子) 琥珀酸酐组成的高性能橡胶 PET 掺混物^[10], 其中 PET 与橡胶是基本不相容的聚合物, 烷基/烯基琥珀酸酐作为它们的分散稳定剂 (相容性试剂), 掺混后得到最佳性能, 特别是 PET 的冲击强度得到很大改进。该掺混物掺混时要采取某些方法使橡胶和分散稳定剂分散进 PET 树脂之中, 以便能制造出具有综合性能好、非常适合模塑成型的、耐冲击性得到很大改进的掺混料; 掺混温度必需高于 PET 的熔融温度 (如 280 °C 或更高), 通常在 280~300 °C 掺混。使用的 EPDM 橡胶数均分子量 10000~20000, 含有 30~75 wt% 的乙烯、25~60 wt% 的丙烯、0.5~50 wt% 的二烯单体; EPR 橡胶的数均分子量为 100000~200000, 含有 30~75 wt% 的乙烯及 25~75 wt% 的丙烯。当分散稳定剂混入 PET 树脂时, 烷基或烯基琥珀酸酐的酸酐基团与 PET 的端羟基或端羧基起反应。分散稳定剂能提高橡胶相与聚酯相的界面粘结。PET 相与分散稳定剂的烷基或烯基形成共价粘结, 烷基或烯基链在橡胶相中形成缠结而导致 PET 相和橡胶相间的物理粘结, 从而改进了两相的相容性。PET/EPDM 的配比一般可为 90/10、50/50 和 70/30。含有 70/30 的 PET/EPDM 和 0.36 wt% DSA (2-十二烯[1]-琥珀酸酐) 的掺混物性能如表 3 所示。

在 PET 树脂中掺混丁腈橡胶组成的掺混物^[11], 冲击强度得到很大改进。丁腈橡胶一般是丙烯腈与至少一种共轭二烯 (如丁二烯、异戊间二烯、氯丁二烯、1,3-己二烯等) 的共聚物, 也可含有酸单体 (如丙烯酸、甲基丙烯酸等) 衍生物的结构单元。丙烯腈-丁二烯橡胶中丁腈结构单元的比例很重要, 丁腈的量至少要 6%, 但不能超过

表 3

缺口冲击强度, 3.175 mm 试样, J/m	704.1
断裂类型	部 分
屈服应力, MPa	20.7
屈服伸长率, %	4
断裂应力, MPa	17.9
断裂伸长率, %	130~200
弯曲强度, MPa	29.7
弯曲模量, MPa	1163.2
肖氏硬度, D	63
热变形温度, °C	72

10 %。该掺混物还可包括非树脂性材料, 如在一定条件下添加三氧化锡, 挤出时可提高线料强度; 可加入各种填料 (如玻纤), 一般每100份掺混物可加 25 份, 加入玻纤可提高掺混物的模量和拉伸强度。该掺混物可以干混、熔融挤混和溶液掺混。可用已知的成型方法加工, 特别适于注射成型。制成的部件大多数具有非常高的冲击强度, 缺口 Izod 冲击值大于 795 J/m, 许多情况下, 试条在试验期间不断裂, 仅弯曲。

用 100 份 PET (特性粘度为 0.80)、10 份平均分子量为 1830 的聚乙二醇二邻苯二甲酸酯二钠盐、20 份在丁苯橡胶 (SBR) 中共聚了苯乙烯、甲基丙烯酸甲酯的橡胶共聚物及 0.5 份抗氧化剂 Ionox 330 制成的 PET 掺混料^[12], 不但冲击强度高, 而且可以制得很少变色、不损害成型性的制品。由于掺混物中的聚氧化亚烷基化合物中含有极性基团, 与 PET 的相容性好, 起到了橡胶聚合物与 PET 的相容性助剂的作用, 从而提高了分散性, 使冲击强度得到提高, 同时因这种聚

氧化亚烷基化合物可提高 PET 的流动性,降低成型温度,因而减少了因掺混橡胶聚合物引起的变色。掺混物中的橡胶聚合物是指玻璃化温度为 0°C 以下的聚合物或共聚物。该掺混物可添加粒状或片状无机填料(如云母、高岭土、粘土、滑石、石棉、硅酸钙、硫酸钙、碳酸钙等)以进一步提高其机械强度、耐热性和尺寸稳定性。该掺混料还可用于纤维增强,如玻璃纤维、矿物纤维、碳纤维、碳化硅纤维、碳化硼纤维、钛酸钾纤维、石膏纤维等,以进一步改善其高负荷下的耐热性、高温下的机械强度和尺寸稳定性。为提高其亲和性,也可使用硅烷偶联剂等进行表面处理的纤维状增强剂。添加阻燃剂可进一步改善其阻燃性。该掺混物除可添加普通的成核剂、热稳定剂、抗氧剂、光稳定剂之外,也可配用增塑剂、润滑剂、着色剂等。可注射成型制品,结晶速度极快,且能稳定地制得冲击强度优良的制品,其主要性能见表 4。

表 4

Izod 缺口冲击强度, J/m	150
拉伸强度, MPa	123
热变形温度, $^{\circ}\text{C}$	
0.47 MPa	226
1.86 MPa	224

Bayer 公司制造的由 65~97 wt% PET、3~35 wt% 的接枝产物组成的 PET 掺混料^[18],其低温冲击强度得到改进。掺混物中的接枝产物至少有一种乙烯单体,包括乙烯衍生物,至少有部分交联的二烯橡胶或烷基丙烯酸酯橡胶,粒状,平均粒径为 $0.05\sim 1\mu\text{m}$,并具有“双峰”粒径分布。接枝产物是由 20~80 wt% 粒径为 $0.05\sim 0.19\mu\text{m}$ 的橡胶母体、80~20 wt% 粒径为 $0.2\sim 1\mu\text{m}$ 的橡胶母体组成的混合物

为基础制得的。在两种橡胶母体上分别接枝上乙烯单体，然后把两种接枝物混合就制得了接枝产物组分，其中可使用 0.02~5 wt% 的交联剂。粗粒橡胶和细粒橡胶结合使用能明显地改进冲击强度，所以其粒径分布必须有双峰，并有两个明显的峰。为达到特殊粒径分布的效果，必须使用具有特定参数与粒径分布一致的橡胶制取接枝聚合物。具有“双峰”的接枝产物可先使橡胶细粒与单体的分散体接枝，然后再把该接枝聚合物乳液与单独在橡胶粗粒上制备的接枝聚合物乳液混合，把这种混合物作为接枝聚合物使用。不同粒径的橡胶(胶乳)也可混合，特别是在水乳液中，接枝单体可在混合物中用游离基形成的体系进行接枝聚合(接枝聚合中可使用游离基引发剂，如水溶性引发剂、乳化剂或配位剂/接枝活化剂及调节剂，包括接枝单体的聚合物或共聚物)。该掺混物可使用一般添加剂，如润滑剂和脱模剂、成核剂、稳定剂、填料、补强剂、阻燃剂及着色剂等。增强剂可使用玻璃纤维等，填料可为玻璃球、云母、硅酸盐、长石、石英、高岭土、二氧化钛和硅灰石等。使用阻燃剂时，一般用量应少于掺混物的 30 wt%。掺混物可用通用的混合设备掺混，掺混温度一般 10℃ 以上，也可高达 PET 的熔点之上，达到 90℃。该掺混物特别适于注射成型和挤出成型，其模塑制品能经受住高的冲击应力，低温冲击强度大是其突出的特点，所以可用作汽车工业易在碰撞中受到巨大变形力的车体部件、保险杆、阻流板、护板、方向盘、变速(向)杆等。

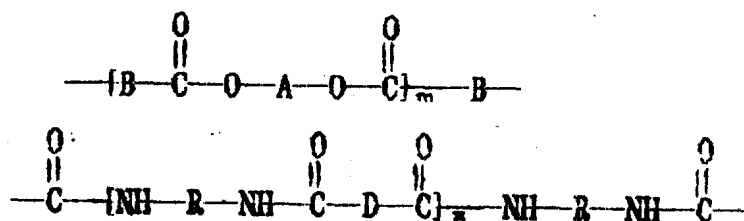
3. PET/改性 PO 掺混物

用具有特定化学结构及对 PET 具有反应性的化合物改性的聚烯烃(在聚烯烃(PO)中结合了 0.2~30 wt% 环内含有顺或双键的脂环族缩水甘油酯或缩水甘油醚)与 PET 树脂掺混^[14]制得的掺混物，冲击强度显著提高。该掺混物中的 PET 树脂特性粘度(25℃、在邻

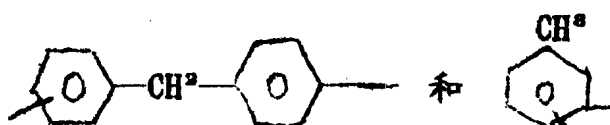
-氯酚中测定) 为 0.5 ; 改性聚烯烃是在聚烯烃 (如 PE、PP、乙烯-丙烯共聚物、乙烯-丙烯-二烯共聚物等) 和脂环族缩水甘油酯或缩水甘油醚 (如 2-环己烯-1-缩水甘油醚等) 中混合游离基引发剂 (如过氧化苯甲酰等) 于熔融或溶液状态加热制得。游离基引发剂的用量也要根据其种类、加成条件而定, 其使用比例一般为脂环族缩水甘油酯或醚的 0.1~1.0 mol。聚烯烃的改性反应条件依溶液状态或熔融状态不同而定, 不含溶剂的体系一般在 100~250 °C 混炼 25~30 min。该掺混物可含有添加剂, 如染料、颜料、填充剂、阻燃剂、光稳定剂、抗氧剂、增塑剂等, 也可加入玻璃纤维、碳纤维、金属纤维等赋予掺混料导电性或增强, 还可添加云母、金属片等片状填充物。该种 PET 掺混料可用通用的成型方法加工, 主要用于要求耐冲击的应用领域, 如可制造汽车部件、电气零件、壳体、金属叠片等, 其缺口冲击强度可高达 432 J/m。

4. PET 与其它聚合物的掺混物

Plastics Engineering 公司制造的由 25~98 质量份的 PET 树脂、1~50 质量份的聚酯酰胺、1~25 质量份的弹性嵌段共聚物组成的掺混物, 冲击强度得到显著改进^[16]。掺混物中的 PET 树脂可为 PET, 也可为 PET 和 PBT 的混合物, 其特性粘度 (30°C 在 0.5 % 的 60:40 苯酚/四氯乙烷混合物中测定) 最低为 0.4 dl/g, 最好不小于 0.6 dl/g。掺混物中的聚酯酰胺 (PEA) 为链段聚酯酰胺, 具有下列重复单元:



式中, R 为下述结构的芳烃类及其混合物:



A 为可聚合的二元醇嵌段，其分子量为 400~4000；B 为 14~80 个碳原子的脂族二羧酸嵌段，包括间苯二酸和对苯二酸；m 的平均值大于 0 但小于 1；D 为硬段二羧酸嵌段，其熔融温度不超过 280 °C；x 的平均值为 0~10。掺混物中的嵌段共聚物是用酸或其衍生物改性的可选择性氢化嵌段共聚物，可为线型、径向或支化结构，嵌段在氢化或改性前为 SBS（聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯）、SIS（聚苯乙烯-聚异戊二烯-聚苯乙烯）等，A 和 B 都可以是均聚物或是无规共聚物嵌段。该掺混物的 Izod 冲击强度可高达 1674 J/m，缺口 Izod 冲击值可为 54.41 J/m，其增韧程度有点与 PEA 的用量成正比，且 PEA 用量对 PET 的其它性能（如热变形温度、拉伸强度和弯曲强度）的影响不大。该掺混物可以加入其他聚合物、油、填料、增强剂、抗氧剂、稳定剂、阻燃剂、防粘剂及其它橡胶和塑料。增强剂对该掺混物非常有用，可以改进掺混物的强度，增强剂可为玻璃纤维、石棉、硼纤维、碳和石墨纤维、晶须、石英和二氧化硅纤维、陶瓷纤维、金属纤维、天然纤维和合成纤维，如用硅烷偶联剂对增强剂表面处理，会增加亲和性，对该掺混物更有利。该掺混料可用普通设备掺混，然后挤出造粒，可用通用设备成型加工，如注射机等。该掺混物可用作典型的工程热塑性塑料，可用为金属代替物以及那些要求高性能的领域。其性能列入表 5。

在 PET 树脂中加入至少每个分子中含有一个环氧基的室温弯曲弹性模量最大为 10^3 MPa 的聚合物、 α -烯烃和 α, β -不饱和羧酸共聚物（其中至少 5% mol 的羧基由碱金属中和）而组成的掺混物^[16, 17]具有优良的韧性和机械性能，用其制成的模制件具有改进的冲击强度

表 5

Izod 冲击强度, J/m	1494.1
缺口	37.9
热变形温度, 1.82 MPa, °C	67
拉伸强度, MPa	49.64
弯曲强度, MPa	93.39

和其它优良的性能, 如拉伸强度、伸长率和耐热性。该掺混物中的 PET 树脂包括 PET 树脂、PET 与 PBT 的混合物、PET 与 PC 的混合物及 PET 树脂和能与 PET 树脂共聚组分的共聚物; 该掺混物中含环氧基的聚合物是指含缩水甘油醚基/酯基/胺基的聚合物, 也可为含 N-杂环的化合物和表氯醇以及和环氧基反应产生的聚合物, 聚合物中环氧基的单元含量为 1~10 % mol, 其室温弯曲弹性模量要低于 10^3 MPa; 第三种组分共聚物中的 α -烯烃可为乙烯、丙烯等, α , β -不饱和羧酸可为一元酸, 也可为二元酸, 如丙烯酸、马来酸等, 羧基可用钠或钾中和 5~30 % mol, 该共聚物为离子型共聚物。该掺混物可使用通用的添加剂, 如稳定剂、着色剂、抗静电剂、阻燃剂、加工改进剂、结晶剂, 增强材料如玻璃纤维和碳纤维, 填料如滑石、云母、玻璃珠或碳酸钙等。该掺混物可用已知的方法成型, 如注射成型和挤出成型, 可制成合适的形状, 也可用挤出机熔融掺混制成颗粒料。用该掺混料制得的模型品具有优良的性能, 适于做光电仪器外壳、汽车部件、动力工具等。其性能见表 6。

添加有机反应剂的有机酸酯化合物与 PET 树脂组成的掺混物^[18]能改进 PET 的冲击强度和其它性能。该掺混物中的有机反应剂为掺混时能与 PET 树脂反应并能改变 PET 特性的化合物, 一般的反应剂含有 2 个以上的环氧基、碳化二亚胺基(键)及异氰酸酯基等官能

表 6

拉伸强度, MPa	113
落球冲击强度, cm	54
热变形温度, °C (0.46 MPa)	83
缺口 Izod 冲击强度, J/m	208
弯曲伸长率, %	4.5

团；有机酸酯化合物为能与反应剂混合、最好相容、且熔点为 100°C 以下的有机酸酯化合物，通常为有机酸类与乙醇类或羧基酸类缩合反应而生成的酯化合物。该掺混料还可加入脱模剂和结晶促进剂以改进其加工性能。

PET 和 PBT 的相容性极好，PET/PBT 合金体系收缩率低、尺寸稳定性好、耐热性好。该合金主要用作电子电气材料，可用来制造电视机和收录机的各种零部件、开关接插件、光学仪器部件等。GE 公司的 Valor 系列、Celanese 公司的 Celanex 系统及 GAF 公司的 Gafite 系统都属于 PET/PBT 合金体系。共混物中可加入冲击改性剂，如聚烯烃类、橡胶弹性体、PC 与丙烯酸共聚物等。

PET 与 PBT 化学结构相似^[1]，且相容性好，因此正在研制其掺混材料。在 PET 中掺混 PBT 时，则形成结晶相不相容、而非晶相相容的特种掺混物。因此，可通过高比例地掺混 PET 提高 PBT 的玻璃化温度。但是，当使 PET/PBT 掺混物熔融滞留时会引起酯交换反应，最初生成嵌段共聚物，再时间一长，则变成无规共聚物，失去两者拥有的优点。要防止酯交换反应，就要减少聚合催化剂，或添加酰胺化合物等。

PHB/PET 共聚酯是由对乙酰氧基苯甲酸与聚对苯二甲酸乙二醇酯通过熔融缩聚制得的一类新型共聚物^[20]，最早是由美国 Eastman 公

司研制成功的。由于该共聚酯显示热致液晶行为，具有良好的熔融加工性能和较高的力学强度，且易于加工成自增强的塑料和高强度高模量纤维，因而为高分子材料工作者注目。

PET/PUR 混合物是 Cook Composites and Polymers 公司^[21]的产品，牌号为 Interpol IPN，它可模制厚壁制件而不存在龟裂，冲击强度大，尺寸稳定性好，刚性大小可由 PET 的含量加以调节。

由 80~97 wt % 极限粘度（在苯酚/四氯乙烷（质量比 1-1）0.5 wt% 浓度溶液中测定）为 0.3 dl/g 的 PET 树脂、3-20 wt% 熔点为 240℃ 以上的 N, N'-烷撑双（四卤代邻苯二甲酰亚胺）、0~300 wt% 的增强填充剂组成的掺混料^[10]能注射成型高结晶性 PET 制品。该掺混物中的第二组分选用了 N, N'-乙撑双（四溴邻苯二甲酰亚胺），这种化合物可用作阻燃剂。该混合料可含少于 0.5 wt % 的添加剂，如碳粉、碱土金属氧化物、硫酸盐、磷酸盐、硅酸盐、草酸盐、硬脂酸盐、安息香酸盐、水杨酸盐、酒石酸盐及中性粘土，不需加入成核剂，增强填充剂为玻璃纤维，也可加入颜料、染料、稳定剂、紫外线吸收剂、润滑剂及脱模剂，成型温度为 80~120℃。

PET 工程塑料的缺点之一是结晶速度慢，玻璃化温度较高，致使成型周期长。为改进 PET 的成型加工性，一般是通过共缩聚和加入成核剂来改进的。PET 中掺混聚醚^[22]，既能提高 PET 的结晶速度，又能降低 PET 的玻璃化温度。PET 与 PBT 嵌段共聚也能提高 PET 的结晶速度。Du Pont 公司仿照超韧性尼龙 Zytel ST 的技术，在 PET 树脂中加入少量的高级醇使之共聚^[22]，加快了 PET 的结晶速度，同时还使 PET 增加了韧性，经玻璃纤维增强后，性能优异，从而开发了 PET 树脂的新品种。

5. 发展趋势