

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.10.026

实心玻璃微珠对 PBT/GF 复合材料力学性能和翘曲的影响

陈锐, 杨家祥, 陈伟, 彭丽芬, 柳雷, 汪俊

(中钢集团马鞍山矿院新材料科技有限公司, 安徽马鞍山 243000)

摘要: 通过熔融共混法制备了环氧基硅烷偶联剂(KH560)改性实心玻璃微珠(GB)填充的聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)/玻璃纤维(GF)复合材料,研究了 GB 含量对复合材料力学性能、结晶性能、微观形貌及翘曲的影响。结果表明,经 KH560 改性后的 GB 可以提高 PBT/GF 复合材料的拉伸强度和弯曲模量,当 GB 质量分数为 15% 及 20% 时,复合材料拉伸强度和弯曲模量分别达到最大,较未添加 GB 的复合材料分别提高了 12% 和 38%。质量分数为 5% 的 GB 可提高复合材料的韧性。添加质量分数为 5% 和 10% GB 的 PBT/GF 复合材料的结晶峰温度有所提高,同时结晶半峰宽变窄,表明结晶速率提高,当 GB 质量分数为 15% 和 20% 时,复合材料的结晶峰温度略有降低。扫描电子显微镜显示 GB 均匀分散于树脂基体中,且与树脂基体间无明显相界面,当 GB 质量分数分别达到 15% 和 20% 后,GF 并未在流动方向上发生明显的取向,而是无规分布在树脂基体中,同时复合材料注塑色板的翘曲相对不添加 GB 的色板得到明显改善。

关键词: 玻璃微珠;聚对苯二甲酸丁二酯;翘曲;玻璃纤维;力学性能;结晶性能

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)10-0212-05

Effects of solid glass beads on mechanical properties and warpage of PBT/GF composites

CHEN Rui, YANG Jiaxiang, CHEN Wei, PENG Lifan, LIU Lei, WANG Jun

(Sinosteel Maanshan New Material Technology Co., Ltd., Maanshan 243000, China)

Abstract : Polybutylene terephthalate (PBT)/glass fiber (GF) composites filled with solid glass beads (GB) modified by epoxy-silane coupling agent (KH560) were prepared by melt blending method, and the effects of GB content on the mechanical properties, crystallization properties, microstructure and warpage of the composites were studied. The results show that, GB modified by KH560 can improve the tensile strength and flexural modulus of the PBT/GF composites. When the GB content are 15wt% and 20wt%, the tensile strength and flexural modulus of the composite reach their maximum values respectively, which are 12% and 38% higher than those of the composite without GB. When the GB content is 5wt%, the toughness of the composite can be improved. The crystallization peak temperature of the PBT/GF composites with 5wt% and 10wt%GB increases, and the half-peak width of crystallization peak becomes narrow, which indicates the crystallization rate increases. When the GB content is 15wt% and 20wt%, the crystallization peak temperature of the composites decreases slightly. The scanning electron microscope show that GB is evenly dispersed in the resin matrix, and has no obvious phase interface with the resin matrix. When the content of GB reaches 15wt% and 20wt%, the GF do not show obvious orientation in the flow direction, but is randomly distributed in the resin matrix. Meanwhile, the warpage of the injection molding color plate of the composite is significantly improved compared with the composite without GB.

Keywords : glass bead ; polybutylene terephthalate ; warpage ; glass fiber ; mechanical property ; crystallization property

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是一种广泛应用的结晶型工程塑料,由于其主链上重复结构单元内 4 个柔性亚甲基的对称结构,使得 PBT 结晶速率快、

结晶度高,用于工程塑料时具有优异的电学性能、耐溶剂腐蚀及快速成型等优点^[1-3]。但纯 PBT 树脂应用于工程塑料时具有拉伸强度不高、缺口冲击强

通信作者: 陈锐, 硕士, 主要从事玻璃微珠的应用研究工作

收稿日期: 2025-07-02

引用格式: 陈锐, 杨家祥, 陈伟, 等. 实心玻璃微珠对 PBT/GF 复合材料力学性能和翘曲的影响[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(10): 212-216.

CHEN Rui, YANG Jiaxiang, CHEN Wei, et al. Effects of solid glass beads on mechanical properties and warpage of PBT/GF composites[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(10): 212-216.

度低、收缩率大等缺陷,故需要对其进行改性,主要的改性方法包括玻璃纤维(GF)增强改性、增韧改性及阻燃增强改性等^[4-6]。GF增强改性PBT可大幅度提高PBT的力学性能、耐热性等,但是GF的加入也会带来一些不利因素,例如GF的取向及PBT树脂较快的结晶速度会使产品在不同方向的收缩率差异较大,最终导致产品产生翘曲变形等问题^[7-9]。

玻璃微珠(GB)是一种用途广泛的正球形无机填料,其主要成分为硼硅酸盐玻璃,同其他无机刚性粒子相比,它具有较高的力学性能,还具有自润滑、分散性好及耐磨等特点。一般情况下,将GB应用于树脂中需要对GB表面进行改性,使得GB表面由亲水性变为亲油性并使其表面含有可反应的官能团,这样GB与树脂界面具有更好的表面结合力,宏观上表现出复合材料的力学性能更优^[10-12]。目前,GB填充聚合物的研究主要集中在对复合材料的流动性能、力学性能及表现的影响方面^[13-15],而笔者采用熔融共混的方法制备了不同含量GB填充PBT/GF复合材料,重点考察GB对PBT/GF复合材料力学性能、结晶性能及翘曲性能的影响,确定最优的GB含量,为GB应用于改善PBT增强材料的翘曲提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原料

PBT树脂:GX121,特性黏度1.0 dL/g,中石化仪征化纤股份有限公司;

短切GF:T436H,单丝直径13 μm ,泰山玻璃纤维有限公司;

实心GB:BL20,密度2.0 g/cm³,累计分布达到90%时的粒径(D_{90})为60 μm ,中钢集团马鞍山矿院新材料科技有限公司;

抗氧剂:Chinox168,双键化工股份有限公司;

抗氧剂:Chinox1010,双键化工股份有限公司;

季戊四醇硬脂酸(PETS):Glycolube,瑞士龙沙集团股份有限公司;

环氧基硅烷偶联剂:KH560,上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 主要设备及仪器

同向平行双螺杆挤出机:HK36,长径比44/1,侧向喂料口在第5节,南京科亚装备股份有限公司;

注塑机:ESV80,最大锁模力80 t,震雄装备制造股份有限公司;

电子万能拉力机:CMT-4303,新三思(深圳)实验设备有限公司;

悬臂梁缺口冲击试验机:ZBC-1400-1,新三思(深圳)实验设备有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:METTLER821e-400,梅特勒托利多科技(中国)有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6490-LV,日本岛津公司。

1.3 试样制备

将经过真空干燥(110 $^{\circ}\text{C}$,6 h)的PBT、助剂和KH560表面处理的GB(真空干燥90 $^{\circ}\text{C}$,6 h)按实验配比(表1)混合均匀后从双螺杆挤出机主喂料口加入,短切GF从挤出机侧向喂料口加入,挤出温度220~260 $^{\circ}\text{C}$,主机转速控制在300 r/min,挤出、水冷切粒得GB填充PBT/GF复合材料。复合材料经真空干燥(110 $^{\circ}\text{C}$,6 h)后,用注塑机成型标准力学样条和色板,成型温度230~260 $^{\circ}\text{C}$,模具温度60 $^{\circ}\text{C}$ 。

表1 GB填充PBT/GF复合材料的各组分质量分数

Tab. 1 Mass fraction of each component in PBT/GF composites filled by GB

Samples	% %					
	PBT	GF	GB	168	1010	PETS
1 [#]	69.5	30	0	0.15	0.15	0.2
2 [#]	64.5	30	5	0.15	0.15	0.2
3 [#]	59.5	30	10	0.15	0.15	0.2
4 [#]	54.5	30	15	0.15	0.15	0.2
5 [#]	49.5	30	20	0.15	0.15	0.2

1.4 性能测试及表征

复合材料的拉伸性能按照GB/T 1040.1-2018测试,拉伸速度为5 mm/min;

复合材料的悬臂梁缺口冲击强度按照GB/T 1843-2008测试,V型缺口,摆锤能量为5.5 J;

复合材料的弯曲强度按照GB/T 9341-2008测试,弯曲速率2 mm/min;

DSC分析:称取样品5~10 mg,在氮气气氛下,升温至280 $^{\circ}\text{C}$,升温速率为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,等温5 min以消除热历史,然后再降低至30 $^{\circ}\text{C}$,降温速率为10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,记录升降温曲线;

SEM形貌观察:对复合材料的缺口冲击断面进行喷金处理,利用SEM观察断面形貌,加速电压为20 kV。

2 结果与讨论

2.1 GB含量对PBT/GF复合材料力学性能的影响
按照表1的配方制备了不同GB含量的PBT/GF

复合材料,图1为GB含量对PBT/GF复合材料拉伸强度和断裂伸长率的影响。由图1可以看出,随着GB含量的增加,复合材料的拉伸强度呈现出先上升最后下降的趋势。一般情况下,由于GB为正球形结构且表面光滑,与树脂结合时存在结合力不足的问题,易形成应力集中点,使得复合材料的拉伸强度降低,而经过KH560表面处理的GB表面富含环氧基团,与PBT树脂的端羟基和端羧基都可以反应,使得复合材料中无机相和有机相的相容性变好,宏观上表现出拉伸强度增加,当GB质量分数为15%时,PBT/GF复合材料的拉伸强度达到最大,为128.8 MPa,较未添加GB的复合材料提高了12%。但当GB质量分数为20%时,拉伸强度较GB质量分数为15%的PBT/GF复合材料有所下降,这可能是因为GB含量较高时,GB粒子间发生团聚的概率增加,形成粒子团聚体,造成应力集中,从而使拉伸强度降低,但仍高于未添加GB的复合材料。同样,试样的断裂伸长率在GB质量分数超过5%后逐渐下降,这是因为刚性的无机粒子替代柔性的PBT树脂后所导致的复合材料延展性下降。

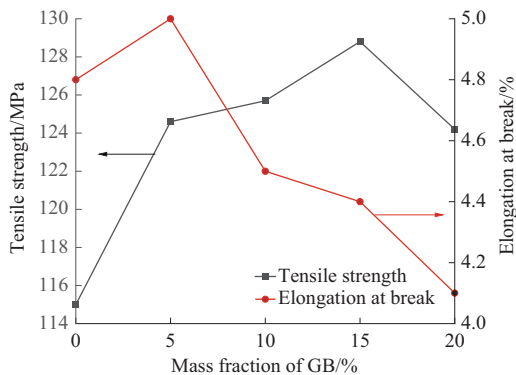


图1 GB含量对PBT/GF复合材料拉伸强度和断裂伸长率的影响
Fig. 1 Effect of GB content on tensile strength and elongation at break of PBT/GF composites

图2为GB含量对PBT/GF复合材料悬臂梁缺口冲击强度和弯曲模量的影响。悬臂梁缺口冲击强度表现出和材料断裂伸长率相同的趋势,表面经过KH560改性的GB在较低的含量(质量分数5%)下可以提高材料的缺口冲击强度,这可能是因为GB在两相界面上通过空化作用和对复合材料中裂纹扩展的阻碍作用来吸收冲击能量,而当GB含量增加时,GB粒子间由于堆积形成粒子团聚体,而粒子团聚体薄弱点易造成应力集中,引起复合材料破坏,因而缺口冲击强度降低^[16]。复合材料的弯曲模量则随GB含量的增加稳步提升,无机刚性GB粒子

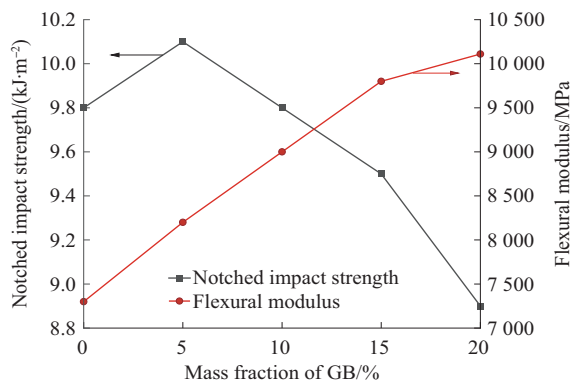


图2 GB含量对PBT/GF复合材料缺口冲击强度和弯曲模量的影响
Fig. 2 Effect of different GB content on notched impact strength and flexural modulus of PBT/GF composites

的加入提高了复合材料的刚度,即使材料抵抗外力形变的能力提高,当GB质量分数为20%时,复合材料的弯曲模量达10100 MPa,较未添加GB的复合材料提高了38%。

2.2 GB含量对PBT/GF复合材料结晶性能的影响

图3为不同GB含量的PBT/GF复合材料的DSC曲线,复合材料的结晶峰温度(T_c)、结晶起始温度(T_{onset})、结晶终止温度(T_{end})及结晶半峰宽(T_w)列于表2。未加入GB的PBT/GF复合材料的 T_c 为192.5 °C,添加质量分数5%和10%GB的复合材料的 T_c 分别为193.8 °C和193.3 °C, T_c 提高,说明GB的

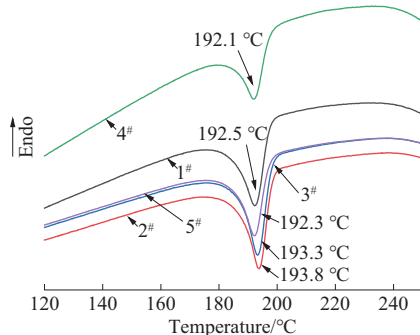


图3 不同GB含量的PBT/GF复合材料的DSC曲线
Fig. 3 DSC curves of PBT/GF composites with different GB contents

表2 不同GB含量的PBT/GF复合材料的结晶参数

Tab. 2 Crystallization parameters of PBT/GF composites with different GB contents

Samples	T_c /°C	T_{onset} /°C	T_{end} /°C	T_w /°C
1#	192.5	183.8	197.5	8.2
2#	193.8	186.4	198.4	7.6
3#	193.3	185.9	198.2	7.4
4#	192.1	184.0	197.6	7.6
5#	192.3	184.4	197.3	7.7

Notes: T_c is crystallization peak temperature; T_{onset} is crystal initial temperature; T_{end} is crystal terminal temperature; T_w refers to half-peak width of crystallization peak.

加入具有异相成核作用,使得PBT的 T_c 向高温方向移动, T_{onset} 和 T_{end} 同时也均向高温方向移动,同时 T_w 变窄,说明添加GB后复合材料的结晶速率也有所提高。当GB质量分数为15%和20%时,复合材料的 T_c 分别为192.1℃和192.3℃, T_c 略有降低,这可能是由于过多的GB填充使得PBT分子链运动受限,其砌入晶区的能力受到了限制,使得 T_c 有所降低,总体而言,GB的加入并未对PBT/GF复合材料的结晶性能造成很大的影响,其改善复合材料翘曲的作用机理大体上还是GB的球形各向同性作用。

2.3 GB含量对PBT/GF复合材料断面形貌的影响

利用SEM观察了不同GB含量的PBT/GF复合材料的缺口冲击断面形貌,如图4所示。由图4可以看出经KH560改性的GB均匀分散于PBT树脂基体中,且与树脂基体间无明显的相界面,说明改性的GB与PBT树脂结合力好,宏观上表现出复合材料的力学性能优异。由图4a、图4b、图4c可见,复合材料中的GF平行于流动方向,发生了明显的取向,使得材料水平方向的收缩率和垂直方向的收缩率相差较大,材料在注塑后易发生翘曲变形,而图4e和图4f中,当GB的质量分数分别达到15%和20%

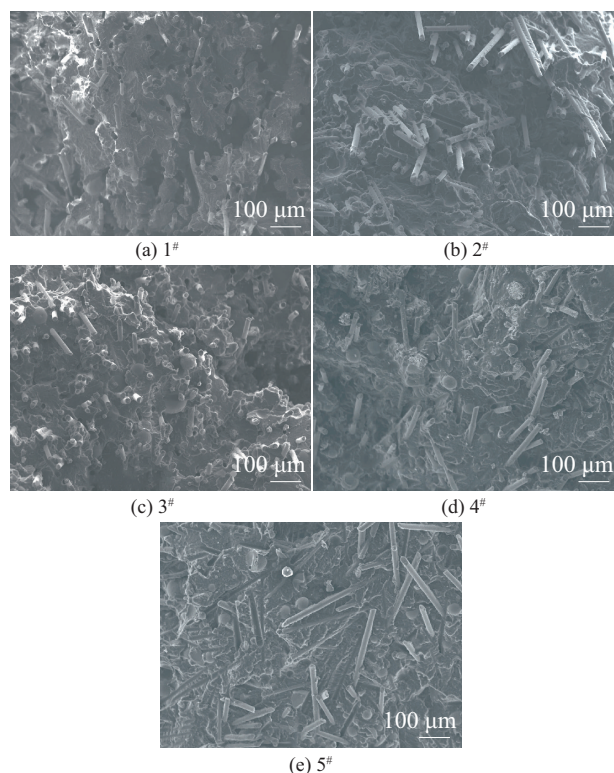


图4 不同GB含量的PBT/GF复合材料的冲击断面SEM照片(×200)

Fig. 4 SEM photos of impact fracture surfaces of PBT/GF composites with different GB contents (×200)

后,GF并未在流动方向上发生明显的取向,而是在各个方向的分布变得平均,这使得材料的各向异性消失,即成型后不易发生翘曲变形。这可能是因为树脂基体中较多的GB使得GF在成型过程中沿流动方向的取向受到阻碍,GF无规分布在树脂基体中,同时GB球形填料具有各向同性,这都会使PBT/GF复合材料的翘曲变形得到改善。

2.4 GB用量对PBT/GF复合材料翘曲的影响

将不同GB含量的PBT/GF复合材料注塑成色板,观察翘曲情况,如图5所示。1#,2#,3#复合材料的GB质量分数分别为0%,5%,10%,色板明显翘曲,而GB质量分数为15%和20%的4#和5#色板的翘曲现象相对不添加GB的1#色板得到明显改善,这说明GB质量分数增加到15%及以上时可以有效改善PBT/GF复合材料的翘曲,这主要是因为球形的GB填料各向同性,其加入到复合材料中可有效抵消由于GF取向带来的翘曲,同时,由上文SEM分析可以得出,GB的加入也可以使得GF在成型过程中沿流动方向的取向受到阻碍,各向异性消失,复合材料的翘曲变形得到改善。

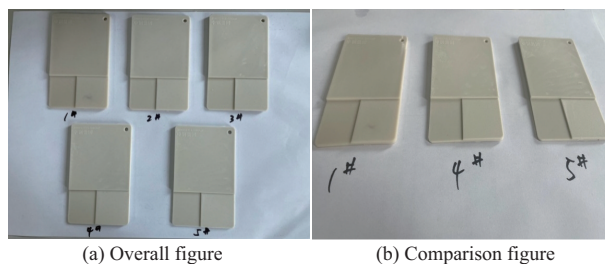


图5 不同GB含量的PBT/GF复合材料的色板翘曲情况

Fig. 5 Color plate warpage conditions of PBT/GF composites with different GB contents

3 结论

(1)将经环氧基硅烷偶联剂KH560改性后的实心GB添加到PBT/GF复合材料中,发现当GB质量分数为15%时,PBT/GF材料的拉伸强度达到最大,为128.8 MPa,较未添加GB的复合材料提高了12%;当GB质量分数为5%时,材料的韧性(断裂伸长率和缺口冲击强度)得到一定提高;当GB质量分数为20%时,复合材料的弯曲模量最高,达10 100 MPa,较未添加GB的复合材料提高了38%。上述结果表明添加经过KH560改性后的GB可以有效提高材料的强度和刚度。

(2)DSC测试结果显示,添加质量分数5%和10%GB的PBT/GF复合材料的 T_c 、 T_{onset} 和 T_{end} 均向高

温方向移动,同时 T_w 变窄,说明添加GB后复合材料的结晶速率有所提高。当GB质量分数为15%和20%时,复合材料的 T_c 降低,总体而言,GB的加入对PBT/GF复合材料结晶性能的影响很小。

(3)SEM照片显示经KH560改性的GB均匀分散于PBT树脂基体中,且与树脂基体间无明显的相界面,GB与PBT的结合力较好。当GB的质量分数分别达到15%和20%后,GF并未在流动方向上发生明显的取向,而是在各个方向上呈现无规分布。

(4)观察复合材料注塑色板,发现不添加GB以及GB质量分数小于15%的复合材料注塑色板发生明显翘曲,而GB质量分数为15%和20%时,复合材料注塑色板的翘曲现象相对不添加GB的色板得到明显改善,这说明GB质量分数增加到15%及以上时可以有效改善PBT/GF复合材料的翘曲。

参考文献

- [1] 魏家瑞. 热塑性聚酯及其应用[M]. 北京:化工工业出版社,2012.
WEI Jiarui. Thermoplastic polyester and its applications[M]. Beijing:Chemical Industry Press,2012.
- [2] 卜和安,刘世军,吴文洋,等. PBT工程塑料改性的研究现状及应用进展[J]. 塑料科技,2023,51(2):109-113.
BU Hean, LIU Shijun, WU Wenyang, et al. Research status and application progress of modification of PBT engineering plastics [J]. Plastics Science and Technology, 2023, 51(2):109-113.
- [3] 王英,陈明清. PBT生产与改性技术研究进展及市场情况[J]. 合成树脂及塑料,2022,39(3):69-72,79.
WANG Ying, CHEN Mingqing. Production processes, modification and markets of PBT[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2022, 39(3):69-72, 79.
- [4] 徐星驰,王时远,陈锐,等. 协效阻燃剂和增韧剂对卤素阻燃玻纤增强PBT材料性能的影响[J]. 工程塑料应用,2023,51(2):153-157.
XU Xingchi, WANG Shiyuan, CHEN Rui, et al. Effects of different synergistic flame retardants and toughening agents on properties of halogen retardant glass fiber reinforced PBT composites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(2):153-157.
- [5] 戚加磊,姚超,左士祥,等. 高强耐磨聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程,2024,40(12):52-60.
QI Jialei, YAO Chao, ZUO Shixiang, et al. Preparation of poly (butylene terephthalate)-based composites with high strength and anti-friction[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2024, 40(12):52-60.
- [6] ZHANG W Z, ZHENG C, ZHANG Y H, et al. Preparation and characterization of flame-retarded poly (butylene terephthalate)/poly (ethylene terephthalate) blends: Effect of content and type of flame retardant[J]. Polymers, 2019, 11(11). DOI: 10.3390/polym11111784.
- [7] SPOERK M, SAVANDAIAH C, ARBEITER F, et al. Optimization of mechanical properties of glass-spheres-filled polypropylene composites for extrusion-based additive manufacturing[J]. Polymer Composites, 2019, 40(2):638-651.
- [8] 吴婷,吴宏,文杰斌. 选择性激光烧结GB/GF/PA1212的力学与摩擦学性能[J]. 粉末冶金材料科学与工程,2022,27(6):569-578.
WU Ting, WU Hong, WEN Jiebin. Mechanical and tribological properties of GB/GF/PA1212 fabricated by selective laser sintering [J]. Materials Science and Engineering of Powder Metallurgy, 2022, 27(6):569-578.
- [9] 吕智. 改善玻纤增强阻燃PBT复合材料翘曲的研究[J]. 塑料助剂,2015(1):34-36,56.
LYU Zhi. Study on improvement on warp of flame retardant PBT composite[J]. Plastics Additives, 2015(1):34-36, 56.
- [10] 李依鹏,董庭轩,李快,等. 轻量化PP/MCHGB/POE复合材料的制备与性能研究[J]. 塑料科技,2024,52(4):1-7.
LI Yipeng, DONG Tingxuan, LI Kuai, et al. Preparation and performance research of lightweight PP/MCHGB/POE composites [J]. Plastics Science and Technology, 2024, 52(4):1-7.
- [11] 王宁,汪光辉,柳雷,等. 空心玻璃微珠表面改性及其应用研究进展[J]. 当代化工,2023,52(6):1436-1441.
WANG Ning, WANG Guanghui, LIU Lei, et al. Research progress in surface modification and application of hollow glass microspheres[J]. Contemporary Chemical Industry, 2023, 52(6):1436-1441.
- [12] 王瑛,段景宽,杨小瑞,等. 环氧树脂/空心玻璃微珠复合浮力材料制备及性能[J]. 工程塑料应用,2020,48(9):44-48,55.
WANG Ying, DUAN Jingkuan, YANG Xiaorui, et al. Preparation and properties of epoxy resin/hollow glass microsphere composite buoyancy materials[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(9):44-48, 55.
- [13] 黄锋,董鑫,聂丹,等. 高强度低翘曲PA6板材专用料研制[J]. 工程塑料应用,2019,47(11):25-29.
HUANG Feng, DONG Xin, NIE Dan, et al. Preparation of high strength and low warpage PA6 plate materials[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(11):25-29.
- [14] 王鲁静,王艳辉,段金凤,等. 玻纤增强阻燃PBT的性能[J]. 工程塑料应用,2021,49(12):142-146.
WANG Lujing, WANG Yanhui, DUAN Jinfeng, et al. Performance of glass fiber reinforced flame retardant PBT[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(12):142-146.
- [15] 刘素侠. 实心玻璃微珠改善PA6/GF材料表观研究[J]. 江苏科技信息,2021,38(8):43-45.
LIU Suxia. Research on the improvement of PA6/GF material by solid glass micro bead[J]. Jiangsu Science & Technology Information, 2021, 38(8):43-45.
- [16] 毛润琦,程奎. 玻璃微珠填充PBT/GF复合材料的加工和力学性能[J]. 塑料工业,2006,34(5):50-52.
MAO Runqi, CHENG Kui. Processability and mechanical properties of PBT/GF composite filled with glass microbead[J]. China Plastics Industry, 2006, 34(5):50-52.