

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.10.004

聚醚酯增塑剂对 PCT 复合材料综合性能的影响

蒋智强,叶少勇,杨汇鑫,阎昆,麦杰鸿,姜苏俊

(1. 金发科技股份有限公司,塑料改性与加工国家工程实验室,广州 510663; 2. 珠海万通特种工程塑料有限公司,广东珠海 519050)

摘要:以特性黏度分别为 0.62,0.72 dL/g 的聚对苯二甲酸-1,4 环己烷二甲醇酯 (PCT) 为基体树脂,通过加入聚醚酯增塑剂、短切玻璃纤维和钛白粉等制备了两种 LED 反射支架用 PCT 复合材料,研究了聚醚酯增塑剂添加量对两种复合材料综合性能的影响。结果表明,聚醚酯的加入可以明显降低复合材料的冷结晶温度,聚醚酯的添加量越多,冷结晶温度的降低幅度越大。当聚醚酯质量分数由 0% 达到 2% 时,冷结晶温度可由约 118℃ 降低至约 103℃,结晶性能得到明显改善。另外聚醚酯的添加对复合材料的流动性提高也有帮助,对力学性能则没有明显影响。但是聚醚酯的添加对复合材料的耐高温变色性能有负面作用,尤其是聚醚酯含量较高时。高黏度 PCT 复合材料具有较高的力学性能,但耐高温变色性能和加工流动性差于低黏度 PCT 复合材料。

关键词:聚醚酯;聚对苯二甲酸-1,4 环己烷二甲醇酯;冷结晶;增塑剂;耐高温变色

中图分类号:TQ323.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2020)10-0019-05

Effect of Polyetherester Plasticizer on General Properties of PCT Composites

Jiang Zhiqiang, Ye Shaoyong, Yang Huixin, Yan Kun, Mai Jiehong, Jiang Sujun

(1. National Engineering Laboratory for Plastic Modification and Processing, Kingfa Science and Technology Co. Ltd., Guangzhou 510663, China;

2. Zhuhai Vanteque Specialty Engineering Plastics Co. Ltd., Zhuhai 519050, China)

Abstract : Based on poly(terephthalate-1,4-cyclohexanedimethanol) (PCT) resin with intrinsic viscosity of 0.62 dL/g and 0.72 dL/g, through adding polyetherester plasticizer, chopped glass fiber and Titanium dioxide, two PCT composites used for LED reflector were prepared. Effects of the contents of polyetherester on the general properties of the composites were studied. The results show that polyetherester can apparently declined the cold crystallization temperature of the composite. A more amount of polyetherester can lead to a lower cold crystallization temperature. The cold crystallization temperature decreases from about 118℃ to about 103℃ when the content of polyetherester increases from 0wt% to 2wt%, the crystallization property is dramatically improved. When polyetherester was introduced, the flowability is improved, while the mechanical properties were merely affected, however the high temperature anti-discoloration ability is diminished especially when a more amount of polyetherester is used. The high viscosity PCT composites have high mechanical properties, but its high temperature anti-discoloration ability and processing flowability are worse than those of low viscosity PCT composites.

Keywords : polyetherester ; PCT ; cold crystallization ; plasticizer ; high temperature anti-discoloration

发光二极管 (LED) 因具有低耗电、长寿命、高亮度、小型化等特征而广泛应用于照明、背光、户内外显示等领域。出于外观设计性和便携性对于器件小型化的要求,在制程上多使用表面安装技术 (SMT),该技术要求 LED 各零件能够耐受回流焊峰值温度 260℃ 的高温条件。而作为 LED 核心部件的反射板,除了这些制程上的短期耐热性要求外,

还要求在 LED 正常使用过程中其能够在长期的光、热、氧、湿气等复杂条件下依然能够具有良好的光反射率和白度维持率。

目前反射板用聚合物材料主要分为聚苯二甲酰胺 (PPA)、聚对苯二甲酸-1,4 环己烷二甲醇酯 (PCT)、环氧模塑料 (EMC)、硅胶模塑料 (SMC)。其中 PPA 虽然具有良好的成型性能,但是因为分子

通信作者: 蒋智强,工学硕士,工程师,主要研究方向为耐高温尼龙和耐高温聚酯的填充、增强、增韧以及功能改性 E-mail : jiangzhiqiang@kingfa.com

收稿日期: 2020-08-06

引用格式: 蒋智强,叶少勇,杨汇鑫,等. 聚醚酯增塑剂对 PCT 复合材料综合性能的影响 [J]. 工程塑料应用,2020,48(10): 19-23.

Jiang Zhiqiang, Ye Shaoyong, Yang Huixin, et al. Effect of polyetherester plasticizer on general properties of PCT composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(10): 19-23.

中酰胺基对于光、热、氧的不耐受性,长期耐老化变色性能很差,使得 PPA 只能用于低功率场合。而 EMC 和 SMC 因其热固性分子中环氧或硅烷的独特优势,具有优异的耐长期老化变色性能,但是必须采用成型效率低下的传递模塑法。PCT 因分子中酯基对于光、热、氧的耐受性要显著优于酰胺基,具有优异的耐老化变色性能,同时 PCT 可以采用高效的注塑工艺,因此 PCT 兼具了 PPA 和 EMC, SMC 的优势,具有十分广阔的应用前景。

PCT 分子中没有柔性的长碳链,刚性的苯环所占比例较大,导致分子链整体呈现出很强的刚性。在熔融结晶过程中,刚性的分子链运动困难,分子链折叠进入晶格的能力较差,导致 PCT 自身的结晶能力较差。注塑时,熔体射入型腔遇到温度较低的模具,在冷却脱模过程中, PCT 熔体在模具型腔中的冷却速率很快,而 PCT 分子链在冷却结晶过程中折叠进入晶格的能力较差,结晶速率很慢,这使得材料在快速冷却定型过程中内部结晶不完善。在将材料从冷的玻璃态逐渐升温达到玻璃化转变温度时,分子链又恢复了运动能力而出现再次结晶的现象就是 PCT 的冷结晶现象。冷结晶使得 PCT 复合材料在注塑时容易出现开模断水口现象,在封装制程及后续点灯使用过程中容易出现后结晶导致的二次收缩现象,进而出现灯珠气密性及长期使用稳定性下降的问题。因此改善 PCT 基 LED 反射支架材料的冷结晶问题变得十分重要而有意义。具体来说就是通过降低冷结晶温度,使 PCT 复合材料可以在更宽的温度范围内结晶,从而来提高复合材料的结晶性能。在注塑过程中,若材料的冷结晶温度较低,在冷却固化过程中,材料的可结晶温度范围(结晶温度与冷结晶温度之差)变宽,在相同的冷却固化时间内,材料可以获得更完善的结晶程度,从而获得更好的力学性能。另外,若冷结晶温度较高,为了获得相当的冷却固化效率,则必须提高模具温度来实现,这会增加能耗和成本。因此,较低的冷结晶温度意味着较高的冷却固化效率,材料可以在较低的模具温度条件下成型。

PCT 作为一种新兴的耐高温聚酯材料,近些年学术界对其的研究还较少,主要集中在 PCT 纯树脂或共聚酯的制备和表征^[1-5]、结晶动力学^[6-7]、热分解行为^[8]、相结构^[9]、动态流变性能^[10]等方面,而关于 PCT 复合材料冷结晶问题的研究还较少有文献报道。

增塑剂可以用来提高聚合物分子链的运动能力,改善冷结晶现象。然而常用的增塑剂分子量较低,耐高温性能较差,对复合材料物理性能的影响较大。而 PCT 材料的普遍加工温度为 300~320℃,常规的增塑剂在高温下有明显的挥发析出问题,为此,笔者选用了一种特种分子结构的聚醚酯增塑剂,它具有挥发析出性低、耐高温、增塑效果好、对复合材料体系的负面作用少等优势。

笔者研究了聚醚酯增塑剂添加量对两种不同 PCT 树脂黏度的 PCT 基 LED 反射支架材料的物理力学性能、流动性能、耐高温变色性能、结晶性能等综合性能的影响,探讨聚醚酯增塑剂在改善 PCT 复合材料冷结晶方面的效果,为行业内的技术人员提供参考和借鉴。

1 实验部分

1.1 主要原料

PCT: PCT 0302,特性黏度为 0.62 dL/g,熔点 288℃,韩国 SK 化工株式会社;

PCT: PCT 0502,特性黏度为 0.72 dL/g,熔点 288℃,韩国 SK 化工株式会社;

二氧化钛: TIPAQUE PF691,日本石原产业株式会社;

玻璃纤维: OCV995,美国欧文斯科宁复合材料公司;

聚醚酯: Tegmer 810,美国罗门哈斯公司;

无机成核剂: HTP4,意大利依米法比公司;

润滑剂: LLDPE GRSN-9820,美国陶氏化学公司。

1.2 主要仪器及设备

同向双螺杆挤出机: TSE-40D 型,南京瑞亚福斯特高聚物装备有限公司;

注塑机: HTF86/TJ 型,宁波海天塑机集团有限公司;

冲击试验机: JJ20 型,长春智能仪器设备有限公司;

电子万能试验机: 5960 型,英国英特特朗公司;
精密老化箱: LAT-216 型,巨孚仪器工业股份有限公司;

色差仪: Color Eye 7000A 型,爱色丽(上海)色彩科技有限公司;

毛细管流变仪: LCR7000 型,单尼斯科(上海)仪器仪表有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC 6000 型,美国珀

金埃尔默公司。

1.3 试样制备

首先将 PCT 树脂在 120 ℃ 条件下鼓风干燥 5 h。按照表 1 的配方将干燥后的 PCT 树脂、增塑剂及其它助剂混合均匀后从同向双螺杆挤出机的主喂料口加入,短切玻璃纤维和钛白粉从侧喂料口加入,在 250~300 ℃ 下经过熔融挤出、水冷切粒得到粒状 PCT 复合材料。然后将得到的粒状复合材料在 120 ℃ 条件下除湿干燥 5 h,在 240~305 ℃ 下通注塑制得用于力学性能测试的 ISO 标准样条和用于光反射率测试的样板,样板尺寸为 60 mm × 60 mm × 0.8 mm。

表 1 PCT 复合材料实验配方 (质量分数) %

原 料	试样编号							
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
PCT 0302	58.2	57.7	57.2	56.2				
PCT 0502					58.2	57.7	57.2	56.2
二氧化钛	25	25	25	25	25	25	25	25
玻璃纤维	15	15	15	15	15	15	15	15
聚醚酯	0	0.5	1	2	0	0.5	1	2
成核剂	1	1	1	1	1	1	1	1
润滑剂	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8

1.4 性能测试

(1) 力学性能测试。

拉伸强度按照 ISO 527-1/-2-2012 测试,拉伸速率为 10 mm/min;弯曲性能按照 ISO 178-2010 测试,弯曲速率为 2 mm/min;冲击强度按照 ISO 180/1A-2013 测试,冲击能量为 2.75 J。

(2) 反射率测试。

使用色差仪测试样板经过如下不同老化条件后在波长 460 nm 处的光反射率数值。光反射率值越高,代表耐高温变色性能越好。

初始状态:直接测试样板。

回流焊:按照 GB/T 19247.2—2003 的规定进行,温度设置为 180℃-200℃-220℃-240℃-260℃-240℃-220℃-200℃,传输速度 1500 mm/min,单次用时 5 min,将样板经过回流焊 3 次,用时总共 15 min。

短期高温老化:将样板平放于 240℃ 的老化箱中,保持 1 h,试样之间不得堆叠。

(3) 毛细管流变性能测试。

按照 ISO 11443-2014 方法,使用毛细管流变仪,采用以下条件测试 PCT 复合材料的流变性能:所使用的样品质量约 50 g,流出口角度 120°,流道长度 3.048 cm,流道直径 0.0762 cm,测试温度

290℃,熔融时间 300 s。

(4) DSC 测试。

从室温升温至 320℃,升温速率为 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 聚醚酯添加量对不同 PCT 树脂黏度的复合材料力学性能的影响

表 2 列出不同聚醚酯添加量下两种 PCT 树脂黏度的复合材料力学性能。由表 2 数据可得,聚醚酯质量分数在 2% 以内,其对复合材料力学性能的影响总体上较小。整体来说,高黏树脂体系的力学性能明显优于低黏树脂体系。树脂黏度越大,分子量越高,分子间作用力越强,因此力学性能越好。

表 2 不同聚醚酯添加量下两种 PCT 树脂黏度的复合材料力学性能

项 目	试样编号							
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
拉伸强度 /MPa	56	56	58	61	63	60	64	63
弯曲强度 /MPa	101	96	91	99	104	105	106	102
弯曲弹性模量 /MPa	5390	5540	5730	5640	5430	5200	5780	5550
缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	2.5	2.4	2.3	2.4	3.2	2.8	3.0	2.8

2.2 聚醚酯添加量对不同 PCT 树脂黏度的复合材料耐高温变色性能的影响

图 1 为不同聚醚酯添加量下两种 PCT 树脂黏度的复合材料初始光反射率和 3 次回流焊后光反射率。由图 1 可得,在研究的聚醚酯添加量范围内,聚醚酯的加入对复合材料的初始颜色没有明显影响,当聚醚酯质量分数为 0.5% 时,体系回流焊后的反射率没有明显的降低,而当聚醚酯质量分数超过 1% 时,体系回流焊后的反射率有比较明显的降低。这可能跟增塑剂添加量过高有关,过量的增塑剂在高温下容易发生氧化变色。同时比较低黏和高黏 PCT 树脂体系,发现两者在初始颜色上没有明显的区别,但是回流焊后低黏树脂体系的光反射率较高,表明其在回流焊中的耐高温变色性能方面具有一定优势。

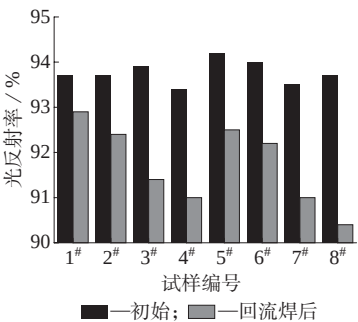


图 1 不同聚醚酯添加量下两种 PCT 树脂黏度的复合材料初始和回流焊后光反射率

图2为不同聚醚酯添加量下两种PCT树脂黏度的复合材料240℃高温老化1 h后的光反射率。由图2可得,无论是低黏树脂体系还是高黏树脂体系,添加聚醚酯都对复合材料短期高温老化后的颜色产生显著的负面作用。且随着聚醚酯添加量的增加,复合材料的反射率陡然下降。240℃,1 h的高温老化条件比较苛刻,一般情况下常规聚合物会发生明显的高温变色现象,而聚醚酯类增塑剂的分子量明显低于聚合物,故在这种极端高温条件下,其耐高温变色性能相对更差。另外240℃,1 h的高温老化条件明显要比回流焊的条件苛刻,因此反射率的下降幅度也明显大于回流焊条件的下降幅度。同样的,低黏树脂体系的耐高温变色性能明显要好于高黏树脂体系。这可能是因为较低的PCT树脂黏度带来了较好的填料润湿和分散,钛白粉的分散越好,体系的耐高温变色性能越好。另一方面,较低的树脂黏度因其更活跃分子链运动能力而带来了更好的结晶能力,结晶程度更大,非晶区比例更小。通常认为非晶区分子链堆砌不致密,更容易受到外界光热氧的影响,因此更容易发生老化变色。

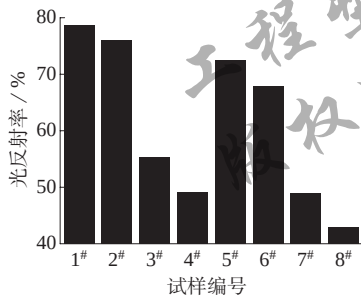


图2 不同聚醚酯添加量下两种PCT树脂黏度的复合材料240℃高温老化1 h后的光反射率

2.3 聚醚酯添加量对不同PCT树脂黏度的复合材料流动性能的影响

聚醚酯作为一种增塑剂,可提高PCT的流动性,图3列出聚醚酯质量分数分别为0.5%,1%,2%

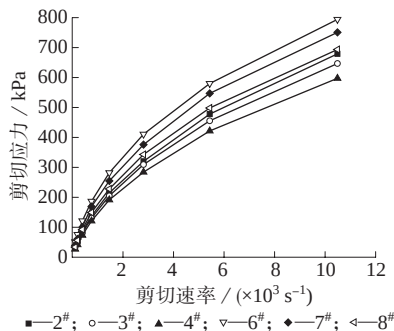


图3 不同聚醚酯添加量下两种PCT树脂黏度的复合材料毛细管流变曲线

时两种PCT树脂黏度的复合材料毛细管流变曲线。由图3可得,随着聚醚酯添加量的增加,相同剪切速率下相同树脂黏度的复合材料的剪切应力逐渐降低,表明复合材料的流动性逐渐提高。这是因为聚醚酯作为一种增塑剂,起到了很好的分子链之间的内润滑作用。在相同聚醚酯的添加量下,高黏树脂体系的流动性明显差于低黏树脂体系。

2.4 聚醚酯添加量对不同PCT树脂黏度的复合材料冷结晶温度的影响

图4为不同聚醚酯添加量下两种PCT树脂黏度的复合材料DSC升温曲线,表3列出相应的冷结晶温度。由图4和表3可得,聚醚酯质量分数为0.5%时,冷结晶温度由未加聚醚酯时的118℃左右下降到116℃附近,聚醚酯质量分数为1%时,冷结晶温度下降到110℃附近,聚醚酯质量分数为2%时,冷结晶温度进一步下降到103℃附近。可见在降低材料冷结晶温度和提高结晶能力方面,聚醚酯的作用显著。另外不同黏度树脂体系的冷结晶温度没有明显区别。聚醚酯作为一种增塑剂提高了分子链的运动能力,提高了材料的结晶能力。

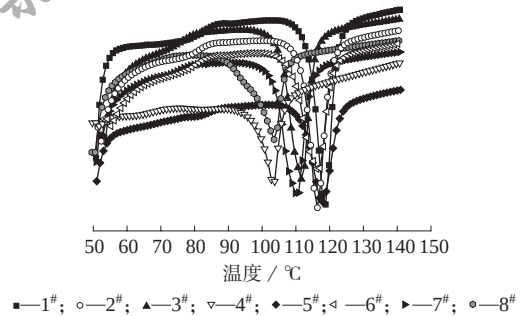


图4 不同聚醚酯添加量下两种PCT树脂黏度的复合材料DSC升温曲线

表3 不同聚醚酯添加量下两种PCT树脂黏度的复合材料的冷结晶温度

试样编号	冷结晶温度 / °C
1#	118.5
2#	116.3
3#	111.8
4#	103.4
5#	118.1
6#	116.7
7#	110.4
8#	103.7

3 结论

(1) 聚醚酯的加入可明显提高PCT复合材料的流动性,降低冷结晶温度。

(2) 聚醚酯的添加对材料的力学性能以及初始颜色没有明显影响,但是对回流焊以及短期高温老

化后的颜色有明显的负面影响,尤其当聚醚酯的质量分数达到 1% 以上时。

(3) 低黏 PCT 树脂体系与高黏 PCT 树脂体系相比,前者的耐高温变色性能和流动性明显优于后者,力学性能方面,后者明显优于前者,两种体系在冷结晶方面没有明显区别。

参考文献

- [1] 张丽,徐衡,郎美东.高分子量 PCT 聚酯的合成及性能表征[J].功能高分子学报,2017(4):437-443.
Zhang Li, Xu Heng, Lang Meidong. Synthesis and characterization of high molecular weight PCT polyester[J]. Journal of Functional Polymers, 2017(4):437-443.
- [2] 喻爱芳,蒋瑜,李文刚,等.新型耐高温聚酯 PCT[J].合成技术及应用,2004(3):31-35.
Yu Aifang, Jiang Yu, Li Wengang, et al. New type of high temperature resistant polyester PCT[J]. Synthetic Technology and Application, 2004(3):31-35.
- [3] 鹿学风,鹿方.新型聚酯 PCT 的研制[C]//2007 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集(下册).北京:中国化学会,2007:377.
Lu Xuefeng, Lu Fang. Preparation of new type of polyester PCT[C]//Abstract of National Report Conference on Polymer Academic Papers in 2007(Volume 2). Beijing:Chinese Chemical Society, 2007:377.
- [4] 郭秀春.新型耐高温热塑性聚酯 PCT 之开发和应用[J].塑料通讯,1994(1):51.
Guo Xiuchun. Development and application of new type of high temperature resistant polyester PCT[J]. Plastic Communication, 1994(1):51.
- [5] 王嫒,李光,江建明. PET-PCT 共聚酯的制备及其热性能研究[J].合成纤维工业,2008(1):4-8.
Wang Yuan, Li Guang, Jiang Jianming. Preparation and thermal property research on co-polyester of PET-PCT[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2008(1):4-8.
- [6] 喻爱芳,蒋瑜,李文刚,等.新型耐高温聚酯 PCT 的等温结晶性能研究[C]//第五届中国功能材料及其应用学术会议论文集 II.重庆:中国仪器仪表学会会议材料分会,2004:1243-1246.
Yu Aifang, Jiang Yu, Li Wengang, et al. Study on isothermal crystallization properties of new type of high temperature resistant polyester PCT[C]//Paper Set II of Academy Meeting on the 5th China Functional Materials and Application. Chongqing:Instrument Materials Branch of China Instrument and Control Society, 2004:1243-1246.
- [7] 苗中硕,门永锋. PCT 聚酯的等温结晶动力学:Flash DSC 的应用[C]//2017 全国高分子学术论文报告会摘要集——主题 C:高分子物理与软物质.北京:中国化学会,2017:34.
Miao Zhongshuo, Men Yongfeng. Isothermal crystallization kinetics in PCT polyester:Application of Flash DSC[C]//Abstract of National Report Conference on Polymer Academic Papers in 2017—Theme C:Polymer Physics and Soft Materials. Beijing:Chinese Chemical Society, 2017:34.
- [8] 喻爱芳,李文刚,黄象安. PY-GC/MS 法研究新型耐高温聚酯 PCT 的热分解[J].东华大学学报:自然科学版,2006,32(4):125-127.
Yu Aifang, Li Wengang, Huang Xiang'an. Research on decomposition of new type of high temperature resistant PCT with PY-GC/MS method[J]. Journal of Donghua University:Natural Science Edition, 2006, 32(4):125-127.
- [9] 王嫒,杨胜林,闫伟霞,等. PET-PCT 共聚酯的微相分离结构[J].东华大学学报:自然科学版,2009,35(1):7-12.
Wang Yuan, Yang Shenlin, Yan Weixia, et al. Micro-phase separation structure of the PET-PCT polyester[J]. Journal of Donghua University:Natural Science Edition, 2009, 35(1):7-12.
- [10] 王嫒,李光. PET-PCT 共聚酯的动态流变性能研究[C]//2007 年全国高分子学术论文报告会论文摘要集(上册).北京:中国化学会,2007:271.
Wang Yuan, Li Guang. Research on dynamic rheological property of PET-PCT polyester[C]//Abstract of National Report Conference on Polymer Academic Papers in 2007(Volume 1). Beijing:Chinese Chemical Society, 2007:271.
- [18] Liu Qingdai, Zhou Xiaoming. Preparation of poly(butylene succinate) / poly(ϵ -caprolactone) blends compatibilized with poly(butylene succinate-co- ϵ -caprolactone) copolymer[J]. Journal of Macromolecular Science, Part A Pure and Applied Chemistry, 2015, 52(8):625-629.
- [19] Ren Minqiao, Song Jianbin, Song Chunlei, et al. Crystallization kinetics and morphology of poly(butylene succinate-co-adipate)[J]. Journal Polymer Science B Polymer Physics, 2005, 43(22):3231-3241.
- [20] 边策,杨永芳,温建国,等.聚己内酯/石墨烯的结晶形态及结晶动力学[J].高分子材料科学与工程,2013,29(8):46-49.
Bian Ce, Yang Yongfang, Wen Jianguo, et al. Crystal morphology and crystallization kinetics of poly(ϵ -caprolactone) / graphene composites[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29(8):46-49.

(上接第 6 页)