

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.10.002

E-MA-GMA 对 PC/PBT/Talc 复合材料的增韧

王晶,张天荣,季冬,王明义

[聚威工程塑料(上海)有限公司,上海 201612]

摘要:通过熔融共混挤出两步法,研究了聚碳酸酯(PC)/聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)配比对 PC/PBT/滑石粉(talc)材料性能的影响。结果表明,当 PC/PBT/talc 材料中 PC/PBT 的比例为 6/4~8/2 时,材料的综合性能较好。以乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(E-MA-GMA)为增韧剂,通过熔融共混挤出两步法对质量比为 70:30:10 的 PC/PBT/talc 材料进行增韧,研究了 E-MA-GMA 含量对材料性能的影响。结果表明,增韧剂 E-MA-GMA 的引入会降低 PC/PBT/talc 合金材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量、熔体流动速率和维卡软化点温度,提高合金材料的断裂伸长率和缺口冲击强度。在 E-MA-GMA 添加量为 6~10 份时,PC/PBT/talc 材料的冲击性能发生显著提升;当 E-MA-GMA 添加量为 10 份时,共混材料的冲击强度为 56.17 kJ/m²,较不含增韧剂材料的冲击强度提高了 9 倍。

关键词:聚碳酸酯;聚对苯二甲酸丁二酯;滑石粉;乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物;增韧

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)10-0005-05

Toughening of PC/PBT/Talc Composite with E-MA-GMA

Wang Jing, Zhang Tianrong, Ji Dong, Wang Mingyi

[Polystar Engineering Plastics (Shanghai) Co., Ltd., Shanghai 201612, China]

Abstract: The Effects of the ratio of the polycarbonate (PC)/polybutylene terephthalate (PBT) on the PC/PBT/talc alloy were investigated by a two-step melt-blending extrusion process. The results show that the overall performance of the alloy is good as the ratio of PC/PBT in PC/PBT/talc alloy ranged from 6/4 to 8/2. PC/PBT/talc (70/30/10) alloy was toughened with ethylene-acrylic ester-glycidyl methacrylate copolymer (E-MA-GMA) as the compatilizer by a two-step melt extrusion blending process, and the effect of E-MA-GMA content on the properties of the alloy was studied. The results indicate that the addition of E-MA-GMA will reduce the tensile strength, flexural strength, flexural modulus, melt index and Vicat softening point of PC/PBT/talc alloy, and increase the elongation at break and notched impact strength of the alloy material. The impact strength of PC/PBT/talc alloy is significantly improved as the added E-MA-GMA amount varied from 6 phr to 10 phr. In addition, as 10 phr E-MA-GMA is included in the formula, the impact strength of PC/PBT/talc alloy reach 56.17 kJ/m², which is increased by nine times as compared to that of PC/PBT/talc alloy without toughening agent.

Keywords: polycarbonate; polybutylene terephthalate; talc; ethylene-acrylic ester-glycidyl methacrylate copolymer; toughening

聚碳酸酯(PC)性能优异,具有良好的刚性、耐蠕变性、电绝缘性和尺寸稳定性,但 PC 的熔体黏度大,耐溶剂性和耐磨性较差,缺口冲击强度较低^[1]。聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是一种结晶速率快、结晶度高的热塑性工程塑料,具有优异耐溶剂性和加工性能^[2]。PC/PBT 共混材料性能优异,耐热温度

和缺口冲击强度高,加工性和耐化学药品性好,可广泛应用于汽车、电子电气和运动器材等领域^[3-5]。将滑石粉(talc)作为增强体加入 PC/PBT 材料,可提高材料材料的刚性,进一步拓宽 PC/PBT 材料的应用范围。对于 PC/PBT/talc 体系,简单的熔融共混会导致相分离且相界面粘结力差,使所制备

基金项目: 国家自然科学基金项目(21206152)

通讯作者: 王明义,博士,副教授,主要从事高分子材料成型加工及设备、聚合物超临界流体发泡成型研究 E-mail: wangmingyi1892@126.com

收稿日期: 2018-08-08

引用格式: 王晶,张天荣,季冬,等.E-MA-GMA 对 PC/PBT/Talc 复合材料的增韧[J].工程塑料应用,2018,46(10):5-9.

Wang Jing, Zhang Tianrong, Ji Dong, et al. Toughening of PC/PBT/Talc composite with E-MA-GMA[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(10):5-9.

材料冲击韧性较差,难以作为结构性工程材料来使用。在保证一定强度和刚度条件下,对 PC/PBT/talc 材料进行增容增韧是非常必要的。梁基照^[6]

通过实验发现当增容剂苯乙烯马来酸酐共聚物(SMA)的质量分数为2%时,PC/PBT/CaCO₃复合体系的综合力学性能最佳。李雄武等^[7]研究了丙烯酸酯与羧基双官能化的乙烯类弹性体(RC)对PC/PBT共混体系相容性和力学性能的影响,研究结果表明RC能显著改善PC与PBT的相容性。袁志伟等^[8]采用乙烯-丙烯酸丁酯共聚物(E-nBA)、乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(E-MA-GMA)和乙烯-丙烯酸酯-马来酸酐共聚物(E-AE-MAH)作为增容增韧剂,通过熔融共混挤出法制备了增韧PC/PBT材料,研究结果表明E-MA-GMA对PC/PBT材料的增韧效果最好,其引入显著改善了PC/PBT材料中各相的相容性。

笔者选用E-MA-GMA作为增容增韧剂对PC/PBT/talc(质量比为70/30/10)材料进行增韧,并分析了E-MA-GMA用量对PC/PBT/talc共混体系综合性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC: IR2200,日本出光兴产株式会社;

PBT: 1100-211,台湾长春工程塑料(江苏)有限公司;

E-MA-GMA: AX8900,MA含量为24%,GMA含量为8%,法国阿克玛公司;

talc: HTY-05C,优托科公司;

无水磷酸二氢钠: 分析纯,国药化学试剂有限公司;

受阻酚类抗氧剂1010: IRGANOX,德国巴斯夫公司。

1.2 主要设备及仪器

挤出机: TE-35型,南京科亚塑料机械有限公司;
万能材料试验机: 2366型,德国ZWICK公司;
简支梁冲击试验机: XJJ-50型,承德世鹏检测设备有限公司;

维卡软化测试仪: 6911型,意大利CEAST公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC200PC型,德国耐驰公司;

熔体流动速率(MFR)测试仪: RL-11B1型,上海思尔达科学仪器有限公司。

1.3 试样制备

首先将PC和PBT分别在热风烘箱中于120℃干燥3h,接下来将PBT与talc按照一定比例制成增强母粒,双螺杆挤出机的温度为200~230℃,螺杆转速为400 r/min;再将制备好的PBT增强母粒、PC及抗氧剂等按一定比例预混并加入双螺杆挤出机中再次共混造粒,双螺杆挤出机温度为230~265℃,螺杆转速为400 r/min;然后将制得粒料在120℃下干燥3h,最后将粒料注塑成标准样条。

为进一步研究增韧剂E-MA-GMA对PC/PBT/talc材料性能的影响,将E-MA-GMA与上述制备的PC/PBT/talc材料粒子加入双螺杆挤出机中再次共混造粒,双螺杆挤出机的温度为230~265℃,螺杆转速为400 r/min,然后将粒料在120℃下干燥3h,最后将粒料注塑成标准样条。

1.4 性能测试

拉伸性能按照ISO 527-2-2012进行测试;

弯曲性能按照ISO 178-2010进行测试;

缺口冲击强度按照ISO 179-1-2010进行测试;

MFR按照ISO 1133-2-2011(266℃/5 kg)进行测试;

维卡软化点按照ISO 306-2013进行测试;

DSC测试: 首先以30℃/min的升温速率由30℃升温至300℃,恒温2 min消除热历史,然后以10℃/min的速率降温至30℃,恒温2 min后再以10℃/min的速率升温至300℃。

2 结果与讨论

2.1 PC/PBT 配比对 PC/PBT/talc 材料性能影响

表1为PC/PBT配比对材料力学性能和热性能的影响。

表1 PC/PBT 配比对材料性能影响

PC/ PBT	MFR/ [g·(10 min) ⁻¹]	拉伸强 度/MPa	弯曲强 度/MPa	弯曲弹性 模量/ MPa	缺口冲击 强度/ (kJ·m ⁻²)	维卡软 化点/ ℃
9/1	10	65	109	4320	8.1	124.8
8/2	16	65.7	107	4376	7.3	116
7/3	25.5	67.3	106.8	4430	6.8	116.5
6/4	30	65.1	105	4344	6.4	117.8
5/5	39.4	65.5	104.2	4290	5.1	121.7
4/6	49	64.4	103	4189	4.7	124.4
3/7	58	65.2	102.4	4113	4.1	127
2/8	71	62.6	101.5	4050	3.8	133.3
1/9	84	61.1	101	3980	3.3	141.4

从表1中可以看出,PC/PBT配比对MFR影响很大,随着PBT含量的增加,材料的MFR呈逐

渐提高趋势,这说明材料的熔体流动性能越来越好;PC/PBT 配比对材料拉伸强度影响不明显。当 PC/PBT 质量比为 7/3 时,材料的拉伸强度和弯曲弹性模量出现最大值;当 PBT 含量超过 30 份时,材料的拉伸强度和弯曲弹性模量开始下降,这可能是由于 PBT 非晶相强度和刚度相对较低。共混材料在常温下的缺口冲击强度较低,这是由于滑石粉刚性粒子的引入限制了基体树脂形变的能力,降低了材料的冲击强度。此外,由表 1 可以看出,当材料中 PBT 含量在 10~40 份时材料的冲击强度变化不大,但当 PBT 含量超过 40 份后材料冲击强度下降明显。材料的维卡软化温度呈先下降后上升趋势并且在 PBT 含量超过 40 份后呈上升速度加快趋势,这可能是因为材料中 PC 含量的减少降低了 PC 对 PBT 结晶的抑制作用,PBT 的结晶度提高。

PC/PBT 材料中各相的相容性、相态结构直接影响其性能,相容性越好、混合体系会更多地体现 PC 的特性,因而材料的力学性能就越好。综上所述,PC/PBT/talc 材料中 PC/PBT 比较理想的比例范围为 6/4~8/2,此时材料的综合性能较好。

2.2 E-MA-GMA 对 PC/PBT/talc 材料性能影响

由于 PC 为非结晶聚合物,PBT 为结晶聚合物,因此,PC/PBT 材料属于典型的结晶与非结晶共混体系,其相界面粘结力差,冲击韧性差。通过加入增容剂可以改善 PC 与 PBT 的相容性,提高共混材料的力学性能。采用具有反应型环氧官能团的 E-MA-GMA 作为增容剂,实验中通过保持 PC/PBT/talc 比例为 70:30:10 并改变 E-MA-GMA 在 PC/PBT/talc 体系中的用量(2,4,6,10 份)来研究其对 PC/PBT/talc 体系的增韧作用。

(1) E-MA-GMA 对 PC/PBT/talc 力学性能影响。

PC/PBT/talc 材料在 E-MA-GMA 含量分别为 2,4,6,10 份时的拉伸强度和断裂伸长率变化如图 1 所示。

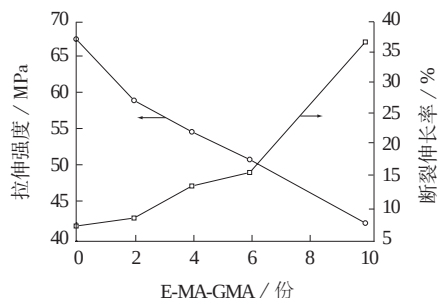


图 1 E-MA-GMA 含量对 PC/PBT/talc 材料拉伸性能的影响

从图 1 可知,随着增韧剂含量的增加,PC/PBT/talc 材料的拉伸强度不断下降,材料的断裂伸长率呈逐渐增加趋势并且当 E-MA-GMA 含量超过 6 份时,材料断裂伸长率提高幅度更为明显。

图 2 为 E-MA-GMA 含量对 PC/PBT/talc 材料弯曲性能的影响。从图 2 可看出,随着 E-MA-GMA 含量的增加,PC/PBT/talc 材料的弯曲强度和弯曲弹性模量均呈近于直线趋势下降,在 E-MA-GMA 添加量为 6 份时,材料的弯曲强度和弯曲弹性模量较不含增韧剂的共混材料分别下降 25% 和 40%,这与增韧剂的柔性分子链结构有关。

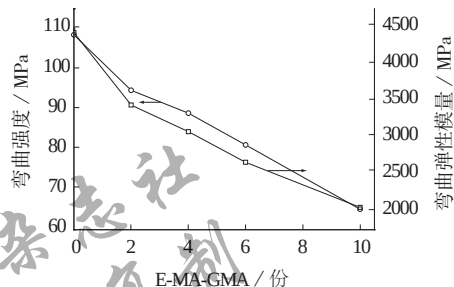


图 2 E-MA-GMA 含量对 PC/PBT/talc 材料弯曲性能的影响

材料的缺口冲击强度随 E-MA-GMA 添加量的变化如图 3 所示。

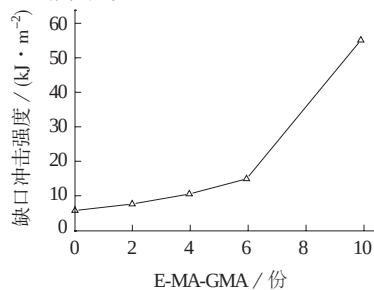


图 3 E-MA-GMA 含量对 PC/PBT/talc 材料缺口冲击强度的影响

从图 3 中可看出,在 E-MA-GMA 添加量为 6~10 份时,PC/PBT/talc 材料的冲击性能得到了显著提升,这说明此时材料实现了脆-韧转变。在 E-MA-GMA 添加量为 10 份时,材料的缺口冲击强度为 56.17 kJ/m²,较不含增韧剂材料的缺口冲击强度提高了 9 倍。材料冲击强度的改善一方面是由于 E-MA-GMA 中聚乙烯链段柔性好,具有增韧作用;另一方面,GMA 环氧基团具有较高的反应活性,与 PBT 有非常好的相容性,熔融共混时可与 PBT 的端基发生反应^[9],起到反应增容作用从而使 PBT 能够在 PC 中均匀分散。上述两种机制的共同作用可显著改善 PC/PBT 的相容性,降低界面张力,从而大幅度提高 PC/PBT/talc 材料的韧性。

(2) E-MA-GMA对PC/PBT/talc的MFR影响。

图4为E-MA-GMA添加量变化对材料MFR的影响。由图可知,随着E-MA-GMA含量的增加,材料的MFR呈下降趋势。这可能是由于E-MA-GMA中的GMA环氧基团与基体聚合物的端基发生反应,产生了一定程度的交联,材料分子间作用力的增加使得分子链间相对移动难度增大而降低了材料的MFR^[10]。

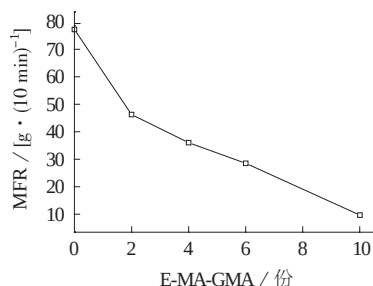


图4 E-MA-GMA含量对PC/PBT/talc材料MFR的影响

(3) E-MA-GMA对PC/PBT/talc维卡软化点影响。

E-MA-GMA添加量对材料维卡软化点温度的影响如图5所示。从图5可看出,随着E-MA-GMA含量的增加,材料的维卡软化点逐渐降低,这可能是因为增韧剂中低熔点的柔性分子链使共混物易于发生链段运动。

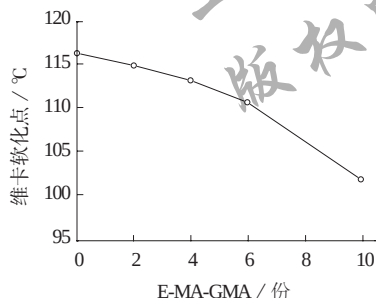


图5 E-MA-GMA添加量对PC/PBT/talc材料维卡软化点的影响

(4) E-MA-GMA对PC/PBT/talc熔融和结晶行为的影响。

图6、图7分别是PC/PBT/talc/E-MA-GMA共混材料的二次熔融DSC曲线和结晶DSC曲线。

图6和图7中PC/PBT/talc(70/30/10)、PC/PBT/talc/E-MA-GMA(70/30/10/2,4,6,10)分别标记为1#,2#,3#,4#,5#。从图6可以看出,随着E-MA-GMA含量的增加,PC/PBT/talc/E-MA-GMA材料的熔融峰逐渐分裂为两个,出现双重熔融峰,这是因为熔体冷却过程中形成的折叠链和伸直链晶体的不完善结晶体在熔融后进行了再结晶。对比PC/PBT/talc材料和PC/PBT/talc

/E-MA-GMA材料的熔融过程可知,E-MA-GMA添加量的增加加快了共混材料熔融峰向低温方向偏移且偏移峰面积不断增加。共混材料的结晶DSC曲线(图7)表明,PC/PBT/talc/E-MA-GMA的结晶温度 T_c 随着E-MA-GMA含量的增加不断降低,过冷度($\Delta T_{mc}=T_m-T_c$)也不断增大。熔点 T_m , T_c , ΔT_{mc} 的变化表明,E-MA-GMA的加入,降低了材料中PBT的结晶温度和熔点,同时也增大了PBT结晶的过冷度 ΔT_{mc} ,这一方面说明非晶PC分子链与PBT的缠结作用阻碍了PBT分子链的活动,另一方面也说明增韧剂E-MA-GMA的加入改善了PC和PBT的相容性。

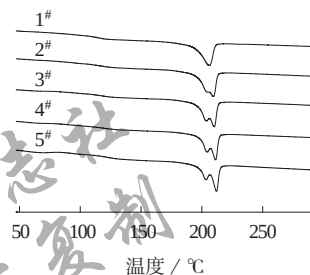


图6 PC/PBT/talc/E-MA-GMA共混材料的二次熔融DSC曲线

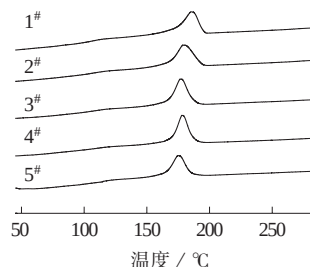


图7 PC/PBT/talc/E-MA-GMA共混材料的结晶DSC曲线

3 结论

(1) PC/PBT/talc材料中PC/PBT较理想的比例范围为6/4~8/2,此时材料综合性能良好。

(2) 随着增韧剂E-MA-GMA含量的增加,PC/PBT/talc材料的拉伸强度、MFR和维卡软化点温度不断下降,断裂伸长率逐渐增加。在E-MA-GMA含量超过6份时,材料的断裂伸长率提高幅度明显增大;在E-MA-GMA添加量为6份时,共混材料的弯曲强度和弯曲弹性模量较不含增韧剂的共混材料分别下降了25%和40%;在E-MA-GMA添加量为10份时,共混材料的冲击强度达到了56.17 kJ/m²,较不含增韧剂的材料冲击强度提高了9倍。

(3) 增韧剂E-MA-GMA的加入可显著改善PC和PBT的相容性。

参考文献

- [1] 徐晶晶,郭红革.聚碳酸酯树脂的改性研究[J].现代塑料加工应用,2015,27(3):26-29.
Xu Jingjing, Guo Hongge. Modification of polycarbonate resin[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2015, 27(3):26-29.
- [2] 付念,杨运燕,李光辉,等.工程塑料PBT增韧改性的研究进展[J].塑料工业,2013,41(4):1-5.
Fu Nian, Yang Yunyan, Li Guanghui, et al. Research progress in toughening modification of engineering plastics PBT[J]. China Plastics Industry, 2013, 41(4):1-5.
- [3] Guo Baochun, Lei Yanda, Chen Feng, et al. Styrene-butadiene rubber/halloysite nanotubes nanocomposites modified by methacrylic acid[J]. Applied Surface Science, 2008, 255(5):2 715-2 722.
- [4] 初立秋,刘建叶,张师军.增韧剂MBS对PC/PBT材料性能的影响[J].塑料工业,2016,44(5):43-47.
Chu Liqiu, Liu Jianye, Zhang Shijun. Effects of toughening agent MBS on the properties of PC/PBT alloy[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(5):43-47.
- [5] Sanchez E M S. Ageing of PC/PBT blend: Mechanical properties and recycling possibility[J]. Polymer Testing, 2007, 26(3):378-387.
- [6] 梁基照.相容剂含量对PC/PBT/CaCO₃力学性能影响[J].现代塑料加工应用,2006,18(6):30-31.
Liang Jizhao. Influence of compatibilizer content on mechanical properties of PBT/PC/CaCO₃ composites[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2006, 18(6):30-31.
- [7] 李雄武,邓如生,陈如意,等.新型增容剂增容PC/PBT的研制及应用[J].工程塑料应用,2010,38(12):49-51.
Li Xiongwu, Deng Rusheng, Chen Ruyi, et al. Development and application of PC/PBT alloy with novel compatibilizer[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(12):49-51.
- [8] 袁志伟,彭汉,黄文娟.PC/PBT材料增韧研究[J].合成材料老化与研究,2011,40(4):26-30,50.
Yuan Zhiwei, Peng Han, Huang Wenxian. Study on toughening of PC/PBT alloy[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2011, 40(4):26-30, 50.
- [9] Wang Ke, Wu Jingshen, Zeng Hanmin. Microstructures and fracture behavior of glass-fiber reinforced PBT/PC/E-GMA elastomer blends-1: microstructures[J]. Composites Science and Technology, 2001, 61(11), 1 529-1 538.
- [10] 吴成旭,周健,李雪飞,等.PBT/PC材料塑料的性能与微观结构[J].化工学报,2010,61(6):1 571-1 576.
Wu Chengxu, Zhou Jian, Li Xuefei, et al. Properties and microstructure of polybutylene terephthalate/polycarbonate alloy plastics[J]. CIESC Journal, 2010, 61(6):1 571-1 576.

欢迎订阅 2019 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大16开本,每月10日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2019年定价20元/期,全年240元。目前杂志社尚有部分2000年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大16开本,单月20日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获多项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2019年定价20元/期,全年120元。目前杂志社尚有部分2000年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973年)至2018年底共46卷350期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992年)至2018年底

共27卷127期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价550元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价250元。

邮局汇款:

收款地址:济南市天桥区田庄东路3号

收款单位:《工程塑料应用》杂志社

邮编:250031

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

传真:(0531)85947355

银行汇款:

户名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

账号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>