

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.01.011

耐化学高抗冲 PC/PBT 合金的制备

钱志国¹,尹继磊¹,李正梅¹,钱毅¹,孙洁²,郭雪山²,毕立³,边策³,王海强¹

(1.北京市化学工业研究院,北京 100080; 2.北京市高分子材料质量监督检验站,北京 100080;

3.北京科方创业科技企业孵化器有限公司,北京 100080)

摘要:通过熔融挤出共混制备了一系列不同质量比的聚碳酸酯(PC)/聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)合金,研究了PC/PBT共混比对合金力学性能、负载热变形温度、耐溶剂性能的影响。结果表明当PC/PBT共混比为60/40时,制品的综合性能较好。在此基础上,研究了增韧剂品种及用量变化对合金力学性能、耐热性的影响。

关键词:聚碳酸酯;聚对苯二甲酸丁二酯;增韧改性

中图分类号: TQ32 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)01-0049-04

Preparation of Chemical Resistant and High Impact PC/PBT Alloys

Qian Zhiguo¹, Yin Jilei¹, Li Zhengmei¹, Qian Yi¹, Sun Jie², Guo Xueshan², Bi Li³, Bian Ce³, Wang Haiqiang¹

(1. Beijing Chemical Industry Research Institute, Beijing 100080, China; 2. Beijing Station of Polymer Materials Quality Supervision and

Inspection, Beijing 100080, China; 3. Beijing Co-Founding High-Tech Incubator Co. Ltd., Beijing 100080, China)

Abstract: A series of PC/PBT alloys with different proportions were prepared by melt extrusion blending process. The effects of the ratio of the components on the mechanical properties, load thermal deformation temperature and solvent resistance of the alloys were investigated. Results showed that the PC/PBT alloy with a ratio of 60/40 exhibited better combined properties. Based on it, the effects of the choice and dosage of toughening agents on the mechanical properties and heat resistance of the PC/PBT alloys were also studied.

Keywords: PC; PBT; toughening modification

聚碳酸酯(PC)为无定形聚合物,其突出特点是抗冲击性和抗蠕变性高,尺寸稳定性好,同时具有良好的耐寒性;然而PC同样存在诸多缺点^[1],如流动性差而难以加工成薄壁制件,易发生应力开裂,耐溶剂和耐磨性均较差等,要想制得符合实际应用的塑料品,对其进行性能改进是非常有必要的。聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)为结晶性热塑性树脂,耐蠕变性能优异,耐油性好,对醇类、醚类、高分子量的酯类、脂肪烃等稳定,有很强的耐应力开裂性。将PC与PBT共混,既可弥补PC耐化学药品性、成型加工性和耐磨性的不足,同时又能克服PBT耐热性差、缺口冲击强度不高的缺点^[2-6]。实验证明,PC/PBT合金可用于汽车保险杠、车身板及其它各种器械的板件等^[7-8]。笔者探讨了PC/PBT共混比及增韧剂对合金性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

PC: 2805, Bayer公司;

PBT: 1100-211, 台湾长春企业集团;

甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯三元共聚物(MBS): EM500, LG公司;

含甲基丙烯酸缩水甘油酯官能团的烯烃类弹性体: ST-2000, 星贝达(北京)化工材料有限公司;

乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯无规三元共聚物: AX8900, 阿克玛公司;

乙烯丙烯酸丁酯共聚物(PTW): 美国杜邦公司。

1.2 仪器及设备

鼓风干燥箱: 101A-4型, 北京中兴伟业仪器有限公司;

双螺杆挤出机: TSE-40D/600-30-40型, 南京瑞亚挤出机械制造有限公司;

注塑机: EM80-SVP/2型, 震德塑料机械有限公司;

热变形维卡测定仪: ZKW1302-B型, 美特斯工

联系人: 钱志国, 博士, 主要研究方向为高分子材料合成、工程塑料改性以及精细化学品合成

收稿日期: 2015-10-12

业系统(中国)有限公司;

电子万能试验机:CMT6104型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

摆锤冲击试验机:ZBC7151-B型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

熔体流动速率(MFR)测试仪:XNR400A型,承德市金建检测仪器有限公司;

扫描电子显微镜:KYKY2800型,北京中科科仪股份有限公司。

1.3 试样制备

将PC, PBT在120℃下鼓风干燥4 h,与干燥的增韧剂及稳定剂按一定配比称量、混合后,加入双螺杆挤出机进行挤出共混,共混温度为250℃,螺杆转速为200 r/min,挤出样条水冷后切粒。粒料在120℃干燥4 h,然后注射成型,制成标准试验样条,注塑温度为250℃,注塑压力为20 MPa。所有样条在进行各项测试分析前,先在室温环境下放置24 h以上,以使试样状态完全达到平衡。

1.4 性能测试

拉伸性能按ISO 527-1:2012采用电子万能试验机进行测试,拉伸速率为50 mm/min;

弯曲强度按ISO 178:2010采用电子万能试验机进行测试,加载速率2 mm/min;

缺口冲击强度按ISO 179/1eA:2001采用摆锤冲击试验机进行测试,哑铃型样条,分别在室温(23℃)和低温(-30℃)测试;

MFR按GB/T 3682-2000测定,250℃,5 kg;

热变形温度按ISO 75/A:2013采用热变形维卡测定仪测试,负荷1.8 MPa。

每组样品测试5次,结果取平均值。

2 结果与讨论

2.1 PC/PBT共混比对合金力学性能的影响

选取PC/PBT共混比分别为20/80,30/70,40/60,50/50,60/40,70/30,80/20,考察其对合金力学性能的影响,结果见图1、图2。

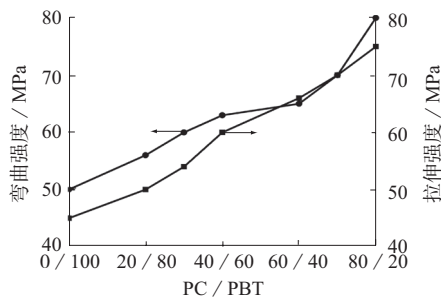


图1 PC/PBT共混比对合金拉伸、弯曲强度的影响

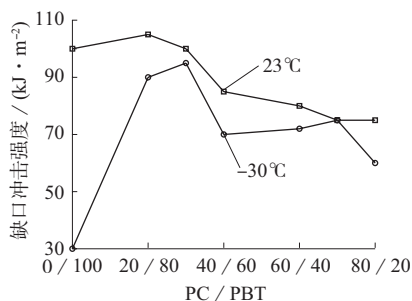


图2 PC/PBT共混比对合金室温、低温缺口冲击强度的影响

从图1可以看出,随着PC在共混体系中的含量增加,合金的拉伸强度、弯曲强度也随之增大,这主要由于PC的韧性好并且其拉伸弹性模量要高于PBT所致。

从图2可以看出,随着PC含量的提高,室温缺口冲击强度呈下降趋势,低温缺口冲击强度呈明显的升高趋势。PC/PBT共混比在20/80左右时,缺口冲击强度有一个最高值,该现象的产生可能与相分离行为有关,当PC含量较低时,相分离行为占据主要地位,PC在共混合金中作为应力集中点,起到了增强作用^[9]。

2.2 PC/PBT共混比对合金耐热温度的影响

图3示出PC/PBT共混比对合金负载热变形温度的影响。从图3可以看出,随着PC含量的升高,合金的热变形温度升高。这可能是由于PC本身的热变形温度高于PBT,因此当PC含量增加时,合金的热变形温度随之升高。

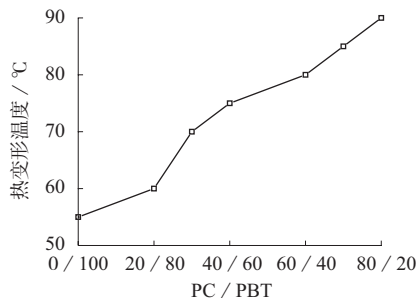


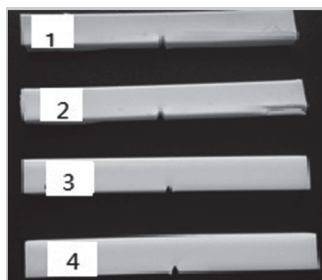
图3 PC/PBT共混比对合金负载热变形温度的影响

2.3 PC/PBT共混比对合金耐化学药品性的影响

将带缺口的冲击样条在室温放置24 h,再浸入到二甲苯溶剂中,24 h后取出,用自来水冲洗干净,晾干后进行拍照,结果见图4。从照片中试样的裂纹程度可以看出,随着合金中PC比例的增加,耐溶剂性能下降。要想获得耐溶剂性能好的PC/PBT合金,PC/PBT的共混比应该在60/40左右。

2.4 增韧剂对PC/PBT合金性能的影响

(1) 增韧剂品种的影响。



PC/PBT: 1—80/20; 2—70/30; 3—60/40; 4—50/50

图4 耐化学药品性试验结果

固定 PC/PBT 共混比为 60/40, 总量为 100 份, 分别加入不同的增韧剂, 用量为 10 份, 在双螺杆挤出机上挤出造粒, 然后测试力学性能及 MFR, 结果见表 1。

表1 增韧剂品种对力学性能及 MFR 的影响

增韧剂品种	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)		MFR / [g·(10 min) ⁻¹]
			室温	低温	
无	66.3	97.2	10	10.3	20
MBS	53	75.9	63	37.5	19
AX8900	49	72.5	68	37.8	9
ST-2000	52	71.5	71	49.9	8
PTW	50	69.2	67	33.5	8

从表 1 可以看出, 加入增韧剂后, 合金的拉伸强度及弯曲强度降低, 但室温、低温缺口冲击强度明显提高; 室温冲击强度提高了 5~6 倍, 低温缺口冲击强度提高了 2~3 倍。AX8900, ST-2000, PTW 三种增韧剂有相似的增韧效果, 加入后合金的 MFR 降低, 这可能是由于这三种增韧剂都含有甲基丙烯酸缩水甘油酯 (GMA), 其中含有一定量易反应的环氧基团, 而 PBT 分子中的端羧基或端羟基在环氧基团存在条件下不稳定, 所形成的丙烯酸酯可以降低界面张力, 提高合金的界面相容性, 改善韧性; 然而, 加入增韧剂后, PBT/PC 合金熔体的分子间作用力随之增加, 分子链间相对移动难度增加, 导致其 MFR 下降^[10-13]。在要求流动性能好、冲击强度高的制品里, AX8900, ST-2000, PTW 三种增韧剂不能单独使用, 配合其它增韧剂协同作用, 以期获得良好的流动性和韧性。而 MBS 增韧剂对 PC/PBT 合金既有较好的增韧效果, 又能保持较高的熔体流动性。

(2) MBS 用量的影响。

固定 PC/PBT 的比例为 60/40, 总量为 100 份, 采用 MBS 增韧剂, 考察其用量对合金力学性能及耐热性的影响, 结果见表 2。

由表 2 可以看出, 当 MBS 用量增加时, 拉伸和弯曲强度大幅度下降, 这是因为 MBS 本身的拉伸弹性模量较低, 其用量增加势必会降低主体强度。

表2 MBS 用量对合金力学性能及耐热性的影响

MBS 用量 / 份	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	低温缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	热变形温度 / °C
5	60	80	30	100
10	52	73	37.5	95
15	48	64	40	93
20	42	52	46	90

低温缺口冲击强度明显提高, 因为 MBS 的壳层甲基丙烯酸甲酯与主体材料的溶解度参数相近, 因而具有界面粘接作用。随着 MBS 用量增大, 热变形温度降低, 这是由于 MBS 的耐热性较差, 从而使共混体系的热变形温度下降^[14-15]。

3 结论

(1) 随着 PC/PBT 合金中 PC 含量的增加, 拉伸强度、弯曲强度、热变形温度都有所提高, 缺口冲击强度先提高后降低, 耐溶剂性能下降。要获得综合性能较好的合金, PC/PBT 共混比应该控制在 60/40 左右。

(2) 在 PC/PBT 合金体系中加入含有甲基丙烯酸缩水甘油酯的增韧剂品种, 提高了体系的韧性和冲击强度, 但 MFR 降低。

(3) 随着增韧剂 MBS 用量的增加, PC/PBT 合金的缺口冲击强度明显提高, 而拉伸强度、弯曲强度、热变形温度降低。

参考文献

- [1] 金祖铨, 吴念. 聚碳酸酯树脂及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2009:255.
Jin Zuquan, Wu Nian. Polycarbonate resin and application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2009:255.
- [2] 赵春喜. PBT 及其加工应用 [J]. 现代塑料加工应用, 1992(5):54-57.
Zhao Chunxi. PBT and processing applications[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 1992(5):54-57.
- [3] Jia Z X, Luo Y F, Guo B C, et al. Reinforcing and flame-retardant effects of halloysite nanotubes on LLDPE[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2009, 48(6):607-613.
- [4] Guo B C, Lei Y D, Chen F, et al. Styrene-butadiene rubber / halloysite nanotubes nanocomposites modified by methacrylic acid[J]. Applied Surface Science, 2008, 255:2 715-2 722.
- [5] Du M L, Guo B C, Lei Y D, et al. Carboxyleted butadiene-styrene rubber / halloysite nanotubes nanocomposites: Interfacial interaction and performance[J]. Polymer, 2008, 49:4 871-4 876.
- [6] 过梅丽, 赵得禄. 高分子物理 [M]. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2005:244-254.
Guo Meili, Zhao Delu. Macromolecular physics[M]. Beijing: Beihang University Press, 2005:244-254.

- [7] Bai H Y, Zhang Y, Zhang X F, et al. Toughening modification of PBT / PC blends with PTW and POE[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101(1):54-62.
- [8] Sanchez E M S. Ageing of PC / PBT blend: Mechanical properties and recycling possibility[J]. Polymer Testing, 2007, 26 (3):378-387.
- [9] 袁志伟. PC/PBT 共混复合材料增韧增强研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2012.
- Yuan Zhiwei. The research of toughening and enhancing about blend of PC and PBT[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2012.
- [10] 吴成旭, 周健, 李雪飞, 等. PBT/PC 合金塑料的性能与微观结构 [J]. 化工学报, 2010, 61(6):1 571-1 576.
- Wu Chengsi, Zhou Jian, Li Xuefei, et al. Properties and microstructure of PBT / PC alloy plastic[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2010, 61(6):1 571-1 576.
- [11] 刘春林, 陈玲红, 周如东, 等. PC/PBT 共混物的结晶行为研究 [J]. 化工新型材料, 2008, 36(7):63-64, 73.
- Liu Chunlin, Chen Linghong, Zhou Rudong, et al. Crystallization behavior of PC / PBT blend[J]. New Chemical Materials, 2008, 36(7):63-64, 73.
- [12] Wang K, Wu J S, Zeng H M. 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.
- [13] 朱亚峰. 玻璃纤维增强 PB/PBT 共混体系力学性能的研究 [J]. 工程塑料应用, 2009, 37(9):22-25.
- Zhu Yafeng. The research of mechanical properties on glass-fiber reinforcing PB / PBT blend[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(9):22-25.
- [14] 李馥梅. 聚碳酸酯合金 [J]. 工程塑料应用, 2000, 28(1):42-45.
- Li Fumei. Polycarbonate alloy[J]. Engineering Plastics Application, 2000, 28(1):42-45.
- [15] 邓如生. 共混改性工程塑料 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003:40-42.
- Deng Rusheng. Blending modified engineering plastics[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003:40-42.

欢迎订阅 2016 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。2016 年定价 15 元 / 期, 全年 180 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。2016 年定价 15 元 / 期, 全年 90 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 2015 年底共 43 卷 314 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 2014 年底

共 24 卷 109 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 530 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 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>