

pCBT/ABS 共混合金的制备与表征^{*}

黄颖 林志勇 钱浩 杨光耀 林军超

(国立华侨大学材料科学与工程学院,厦门 361021)

摘要 采用原位聚合法制备了原位聚合聚对苯二甲酸丁二酯(pCBT)/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)共混合金,并对共混合金进行了差示扫描量热、动态热机械、扫描电子显微镜、广角X射线衍射和力学性能研究。结果表明,加入ABS可有效降低pCBT的结晶度,共混合金在保持较好刚性的同时,韧性有所提高。当ABS用量为1份时,共混合金的断裂伸长率提高了61%,缺口冲击强度提高了39%。ABS与pCBT呈部分相容性,共混合金只存在 α 晶型,拉伸断面表现出明显的韧性断裂的形貌特征。

关键词 聚对苯二甲酸丁二酯 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料 环形对苯二甲酸丁二酯 原位聚合

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)的原位聚合是指由环形对苯二甲酸丁二酯(CBT)树脂在适当的温度和催化剂条件下,进行开环聚合形成线性大分子量的PBT^[1]。原位聚合PBT(pCBT)由于其独特的加工优势,逐渐引起了学者的关注^[2-4]。但未经改性的pCBT主要存在韧性差的缺点,而目前对pCBT增韧改性的研究非常有限,且增韧改性的效果普遍不佳,主要增韧方法与热塑性工程塑料共混改性、纳米无机粒子填充改性、非等温聚合法改性等^[5-8]。

丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)是综合力学性能优良的塑料。ABS与普通PBT的共混体系的研究表明^[9],ABS的加入能大幅度提高PBT的室温冲击强度,降低其脆转变温度,同时保持共混物良好的拉伸性能、热性能和耐化学品性能。目前,尚未见到国内外有关pCBT/ABS的研究报道,笔者提供了一种新型的pCBT/ABS共混合金的制备方法,而且发现添加少量的ABS,可有效提高pCBT的韧性,并保持其自身的强度。

1 实验部分

1.1 主要原材料

CBT: CBT100,北京星贝达化工材料有限公司;

二羟基丁基氯化锡:TegoKat 250,高施米特技术股份有限公司;

ABS: D-180,镇江国亨化学有限公司。

1.2 设备及仪器

扫描电子显微镜(SEM): HITACHI S-4800型,日本日立公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC 200F3型,德国Netzsch公司;

X射线衍射(XRD)仪: D8-ADVANCE型,德国Bruker公司;

动态热机械分析(DMA)仪: DMA 242型,德国Netzsch公司;

电子万能材料试验机: MT6000系列普通型,深圳市新三思计量技术有限公司;

摆锤冲击试验机: ZBC-4型,深圳市新三思材料检测有限公司。

1.3 试样制备

将干燥好的CBT粒料装入烧瓶中,在抽真空状态下加热至200℃,待粒料熔融后加入一定量的ABS,继续保持真空并搅拌至ABS完全溶解,加入二羟基丁基氯化锡,搅拌均匀,快速倒入模温195℃的模具中,保温50 min,冷却,取出样品。

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1040-1992测试,拉伸速率为5 mm/min;弯曲性能按GB/T 1042-1992测试;简支梁缺口冲击强度按GB/T 1043-1993测试。

SEM观察:将样品的拉伸断面进行真空镀金,利用SEM进行观察。

DSC分析:在N₂气氛下将试样以10℃/min的升温速率由室温升至260℃。

DMA测试:频率为10 Hz,升温速率为2℃/min,扫描范围为-20~160℃,试样尺寸为50 mm×10 mm×4.0 mm。

WAXD测试:CuK α 辐射,波长0.154 nm,管电压40 kV,电流40 mA,以2°/min从5°到35°扫描。

2 结果与讨论

2.1 共混合金的力学性能

图1示出ABS用量对pCBT/ABS共混合金力

^{*} 国家自然科学基金项目(50673030)、福建省自然科学基金项目(E0710014)、福建省发改委发明创造基金项目

学性能的影响。从图1a可以看出,当ABS用量为1份时,共混合金的缺口冲击强度最高,为 19.9 kJ/m^2 ,比纯pCBT的 14.3 kJ/m^2 提高了39%;当ABS用量大于1份时,随着ABS用量的增加,共混合金的冲击强度不断下降。这是以下两种作用的综合结果:(1)ABS阻碍了pCBT的结晶,降低了其结晶度,提高了共混合金的韧性,这与后面DSC的分析结果一致;(2)ABS的加入量过少,在pCBT基体中没有起到弹性体增韧聚合物基体的作用。根据银纹与剪切带理论^[10]可知,弹性体颗粒在聚合物中能否起到引发、终止银纹和剪切带的作用是橡胶增韧的关键。又根据Wu's增韧理论^[11],只有当分散在基体中的弹性体粒子的间距小于一定的临界值时才有增韧作用。而在本体系中,由于ABS的用量非常少,导致ABS粒子之间的距离达不到临界值,粒子之间的应力场影响很小,基体的应力场是这些孤立的应力场的简单加和,ABS粒子在基体中并未起到弹性体增韧的作用。相反,随ABS用量的增加,共混合金中ABS虽然增多,银纹和剪切引发中心增加,但粒子间的距离依旧低于临界值,从而起到了加速基体破坏的作用。所以,随着ABS用量的增加,共混合金的脆性亦增加,当ABS用量为6份时,共混合金的缺口冲击强度低于纯pCBT。

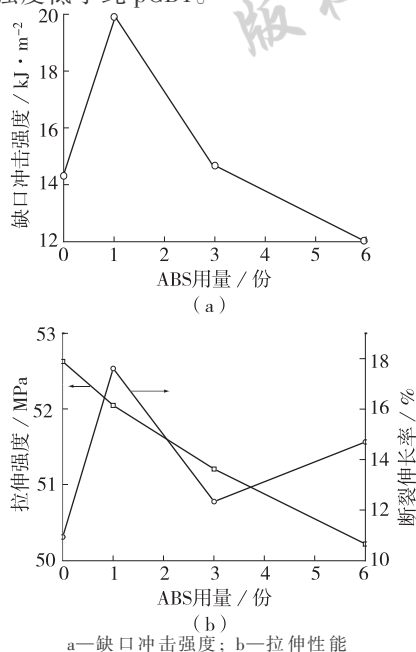


图1 ABS用量对共混合金力学性能的影响

由图1b可见,随着ABS用量的增加,共混合金的拉伸强度略有下降。通过前面的分析可知,这与ABS的结晶度下降和ABS添加量过少有关。与共

混合金的缺口冲击韧性变化不同,断裂伸长率虽然也呈先提高后降低的趋势,但是与纯pCBT相比,共混合金的断裂伸长率均有提高,当ABS用量为1份时达到最大值,为17.6%,比纯pCBT的10.9%提高了61%。

图2为pCBT/ABS共混合金拉伸断面的SEM照片。由图2可以看出,纯pCBT的拉伸断面呈平坦的岩石层状,为典型的脆性断裂形貌,而共混合金的拉伸断裂形貌与纯pCBT相比,断面的粗糙程度增加,其中ABS用量为1份的共混合金拉伸断裂后,断面产生了丝状形貌,是韧性断裂的表现。

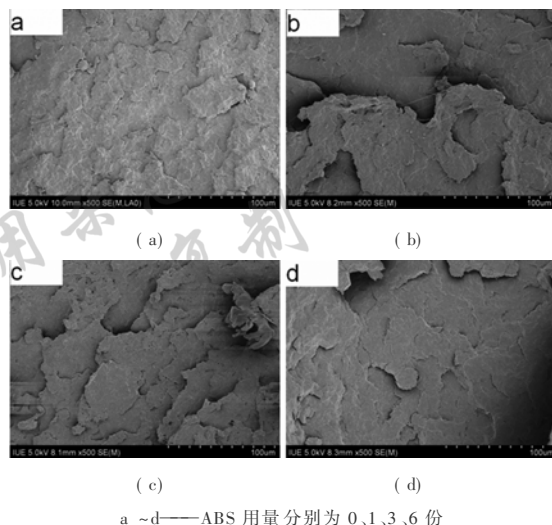


图2 pCBT/ABS共混合金拉伸断面的SEM照片

2.2 共混合金的熔融行为

CBT在低于 200°C 的温度聚合,经历的是同步聚合与结晶的过程,这个过程导致pCBT具有比普通商用PBT更高的结晶度^[12]。对于PBT这种玻璃化转变温度高于室温的聚合物,室温下其结晶度对材料脆性的影响较大,当结晶度增加,分子链排列紧密,孔隙率下降,材料受到冲击后,分子链没有活动的余地,冲击强度降低^[13]。因此,降低结晶度是提高pCBT韧性的一种途径。图3、表1示出pCBT/ABS共混合金的DSC熔融曲线及熔融参数。由图3、表1可知,ABS的加入在一定程度上阻碍了pCBT的结晶,降低了共混物的结晶度,说明ABS的加入有利于提高的pCBT韧性。

2.3 共混合金的动态力学性能

图4、表2示出pCBT/ABS共混合金的损耗模量温度谱图及玻璃化转变温度(T_g)。由图4、表2可知,纯pCBT的 T_g 为 64.3°C ,随着ABS用量的增加,pCBT的 T_g 呈现先减后增的趋势。ABS用量为3

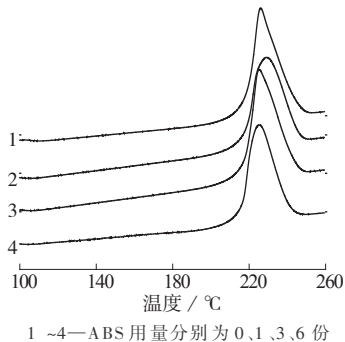


图3 pCBT/ABS共混合金的DSC熔融曲线

表1 pCBT/ABS共混合金的熔融参数

ABS用量/份	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H/[\text{J}\cdot\text{g}^{-1}]$	结晶度/%
0	226.0	60.0	42.3
1	228.1	55.4	39.4
3	225.2	57.6	41.8
6	224.8	52.1	38.9

份、6份的共混合金均在90~110℃区间出现了一个肩峰,为ABS中SAN相的 T_g ,随着ABS用量的增加,肩峰的峰温逐渐向高温方向移动。这可能是因为ABS与pCBT为部分相容体系,随着ABS用量的增加,ABS更倾向于自我团聚,二者的相分离程度也逐渐增加。

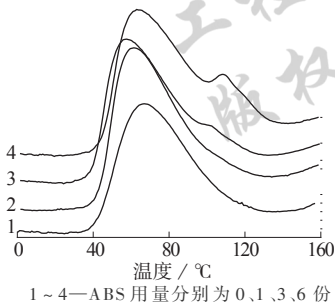


图4 pCBT/ABS共混合金的损耗模量温度谱

表2 pCBT/ABS共混合金的 T_g

ABS用量/份	$T_g/^\circ\text{C}$	
	pCBT	ABS
0	64.3	
1	59.0	
3	54.9	99.2
6	62.8	106.4

2.4 共混合金的晶型结构

图5为纯pCBT、pCBT/ABS共混合金的WAXD谱图。图5中所示纯pCBT的WAXD图中1~8号衍射峰对应的晶面依次为:011、0 $\bar{1}$ 1、010、1 $\bar{1}$ 1、011、100、1 $\bar{1}$ 1、11 $\bar{1}$ (104)^[14]。从图5可以看出,各谱图中,(104)晶面对应的衍射角2 θ 均在31.403°左右,这说明无论纯pCBT还是共混合金中,pCBT的晶型均为 α 型,ABS的加入并未改变pCBT的晶型。

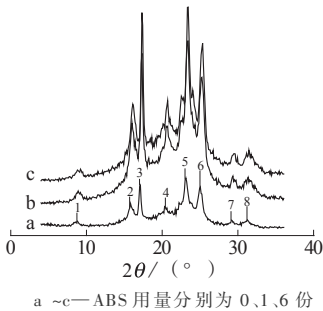


图5 pCBT/ABS共混合金的WAXD谱图

3 结论

加入ABS后,在保持pCBT有较好刚性的同时,其断裂伸长率和缺口韧性得到了一定的提高。当加入1份ABS时,共混合金的综合力学性能最好,断裂伸长率提高了61%,缺口冲击强度提高了39%。加入ABS后,降低了pCBT的结晶度,但晶型未发生改变。ABS与pCBT呈部分相容性,且随着ABS含量的增加,ABS的自我团聚倾向加剧。

参考文献

[1] Amiya R T, Aadil E, Winter H H, et al. Effects of catalyst and polymerization temperature on the in-situ polymerization of cyclic poly(butylene terephthalate) oligomers for composite applications [J]. Macromolecules, 2005, 38: 709-715.

[2] Wu Fanguan, Yang Guisheng. Synthesis and properties of poly-(butylene terephthalate)/multiwalled carbon nanotube nanocomposites prepared by in situ polymerization and in situ compatibilization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118: 2929-2938.

[3] Edith M der, Gao Shanglin, Rosemarie P, et al. Investigation on adhesion, interphases, and failure behaviour of cyclic butylene terephthalate(CBT)/glass fiber composites[J]. Composites Science and Technology, 2007, 67: 3140-3150.

[4] Amiya R T, Richard J F, Macknight W J, et al. Novel fire resistant matrixes for composites from cyclic poly(butylene terephthalate) oligomers[J]. Polymer Engineering and Science, 2007, 47: 1536-1543.

[5] Baets J, Dutoit M, Devaux J, et al. Toughening of glass fiber reinforced composites with a cyclic butylene terephthalate matrix by addition of polycaprolactone[J]. Composites: Part A, 2008, 39: 13-18.

[6] Bates J, Godara A, Devaux J, et al. Toughening of isothermally polymerized cyclic butylene terephthalate for use in composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95: 346-352.

[7] Bates J, Godara A, Devaux J, et al. Toughening of polymerized cyclic butylene terephthalate with carbon nanotubes for use in composites[J]. Composites: Part A, 2008, 39, 1756-1761.

[8] Bates J, Devaux J, Verpoest I, et al. Toughening of basalt fiber-reinforced composites with a cyclic butylene terephthalate matrix by a nonisothermal production method[J]. Advances in Polymer Tech-

nology, 2010, 29(2): 70 - 79.

[9] Hage E, Hale W, Keskkula H, et al. Impact modification of poly-(butylene terephthalate) by ABS materials[J]. Polymer, 1997, 38 (13): 3237 - 3250.

[10] 吴培熙, 张留城. 聚合物共混改性[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 1996: 101 - 106.

[11] 邓如生. 共混改性工程塑料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 30 - 34.

[12] Hilde Parton, Joris Baets, Pascale L, et al. Properties of poly(butylene terephthalate) polymerized from cyclic oligomers and its composites[J]. Polymer, 2005, 46: 9871 - 9880.

[13] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2005: 79 - 81.

[14] 陈学琴. PBT 及其纳米复合体系的结晶和熔融行为研究及嵌段共聚物自组装行为的 TMAFM 研究[D]. 上海: 复旦大学, 2006.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF pCBT/ABS IN-SITU BLENDS

Huang Ying, Lin Zhiyong, Qian Hao, Yang Guangyao, Lin Junchao

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Xiamen 361021, China)

ABSTRACT Blends of pCBT/ABS was synthesized via in-situ polymerization. It was characterized by differential scanning calorimetry(DSC), dynamic mechanical analysis(DMA), scanning electron microscopy (SEM), wide-angle X-ray diffraction(WAXD) and its mechanical properties were studied. The results showed that the addition of ABS led to a decrease in the degree of crystallization of pCBT and improved the ductility while the rigidity decreased a little. When the ABS content was 1 phr, the elongation at break and the notched Izod impact strength of the blends increased by 64% and 39%, respectively. DMA results showed that ABS and pCBT showed part compatibility. WAXD results showed that only α -form crystal existed in the pCBT/ABS blends. The classic tough fracture was observed on tensile fracture of pCBT/ABS blends by SEM.

KEYWORDS poly(butylene terephthalate), acrylonitrile/butadiene/styrene copolymer, cyclic butylenes terephthalate, in-situ polymerization

全球聚碳酸酯和 ABS 需求攀升

全球对聚碳酸酯和 ABS 树脂的需求将继续保持增长, 而聚苯乙烯在经过十年的需求低迷后有望重现增长。

据美国化学品市场协会的市场分析师 AdrianBeale 预计, 到 2015 年, 全球对聚碳酸酯的需求量将从 2010 年的略低于 80 亿磅增至将近 100 亿磅, 即使市场面临的丁二烯短缺情况在短期内将进一步加重。在这段时间里, 电气/电子以及薄膜和板材将取代光学媒体成为聚碳酸酯最大的最终市场。这一转变主要是因为人们减少对 CD 和 DVD 使用, 数字媒体日益普及的结果。

在巴西举行的 2014 奥运会和 2016 世界杯上, 聚碳酸酯也有望在比赛场馆的屋顶中得到引人注目的应用。Beale 说, 2010 年~2015 年间, 全球聚碳酸酯开工率也有望从约 80% 提升至将近 90% 。

在 ABS 方面, Beale 预计全球需求量将从 2010 年的不到 180 亿磅增至 2015 年的将近 210 亿磅。其中, 交通运输将成为 ABS 增长最快的最终市场, 而中国家电市场也在以前所未有的惊人势头迅猛发展。

2010 年~2015 年间, 全球 ABS 开工率有望从 85% 左右提升至将近 90%。ABS 同样也将受到丁二烯短缺和用来生产苯乙烯单体的苯原料的短缺的影响。

对于聚苯乙烯, CMAI 市场分析师 Peter Feng 指出, 聚苯乙烯在与苯乙烯原料的关系上发生了重大变化。聚苯乙烯在 2000 年时占世界苯乙烯需求量的比重为 49%, 而在 2010 年仅为 39%。到 2015 年, 其市场份额预计将降至 37%。尽管全球聚苯乙烯需求在 2000 年~2010 年间以平均每年 1%

的速度递减, 但 Feng 认为, 这一趋势不会继续下去, 因为现在聚苯乙烯的价格基本上和聚丙烯、PET 持平, 近年来聚丙烯和 PET 抢占了不少原本属于聚苯乙烯的市场。(互联网)

吹塑机加工塑料瓶温度控制

用吹塑机加工塑料瓶是塑料加工中常见的加工项目, 温度的把握对加工塑料瓶至关重要。在操作中吹塑机进行加工时, 必须要注意温度的控制来保证制造出合适的塑料瓶。

不流动温度: 在一定的压力下不发生流动的最高温度。是将一定量的塑料加入毛细管流变仪口模上端的料筒中, 加热至某一温度, 恒温 10 min 后, 施加 50 MPa 恒压, 若该料不从口模中流出, 卸压后将料温升高难度 10℃, 保温 10 min 后再施加同样大小的恒压, 如此继续直至熔体从口模中流出为止, 将此温度减去 10℃ 即是该料的不流动温度。

流动温度: 指无定型聚合物由高弹态转变为粘流态的温度。是无定型塑料加工温度的下限。

分解温度: 指处于粘流态的聚合物当温度进一步升高时, 便会使分子链的降解加剧, 升至使聚合物分子链明显降解时的温度为分解温度。

熔化温度: 对于结晶型聚合物, 指大分子链结构的三维远程有序态转变为无序粘流态的温度, 也称熔点。是结晶型聚合物成型加工温度的下限。

玻璃化温度: 指无定型聚合物(包括结晶型聚合物中的非结晶部分) 由玻璃态向高弹态或者由后者向前者的转变温度。是无定型聚合物大分子链段自由运动的最低温度, 也是制品工作温度的上限。

(中华包装)