

新型增容剂增容 PC/PBT 的研制及应用

李雄武 邓如生 陈如意 吕国平

(株洲时代新材料科技股份有限公司, 株洲 421007)

摘要 研究了丙烯酸酯与羧基双官能化的乙烯类弹性体(RC)对聚碳酸酯(PC)/聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)(质量比为80/20)共混体系相容性和力学性能的影响, 比较了RC与其它增容剂的增容效果。结果表明, RC的加入改善了PC/PBT两相间的相容性; 当RC的用量为5份时, PC/PBT的缺口冲击强度达到 76.3 kJ/m^2 , 为纯PC/PBT的8.3倍; 用RC增容PC/PBT制备的汽车门把手质量良好, 已得到客户认可, 该材料还可用于其它要求冲击强度高和耐腐蚀的汽车内外饰件。

关键词 增容剂 增韧 聚碳酸酯 聚对苯二甲酸丁二酯

聚碳酸酯(PC)因具有良好的力学性能、电绝缘性能、尺寸稳定性及耐热性等优点而被广泛应用于电子电器、光学、医疗器械及汽车工业等诸多领域。但是由于PC存在着熔体粘度高、加工流动性差、易应力开裂及不耐溶剂等缺点, 从而限制了其进一步的实际应用。聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是一种结晶速度较快的热塑性工程塑料, 熔体流动性好, 耐溶剂性优异, 将PC和PBT共混改性, 可以实现优势互补, 从而使PC/PBT成为工业应用价值较高的共混物。PC为非结晶聚合物, 而PBT为结晶聚合物, PC/PBT属典型的非结晶与结晶聚合物共混体系, 其界面粘合不良, 冲击强度低。为了得到高性能的PC/PBT共混物, 很多学者对PC/PBT的增容剂进行了大量研究, 如采用(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)^[1]、核-壳结构的丙烯酸酯类(ACR)^[2]和聚乙烯接枝马来酸酐^[3]等作为共混体系的增容剂(或抗冲改性剂), 其中丙烯酸酯与甲基丙烯酸缩水甘油酯双官能化的乙烯类弹性体^[4-5](如AX8900)在PC/PBT中的使用效果相对较好。笔者采用丙烯酸酯与羧基双官能化的乙烯类弹性体(RC)作为增容剂, 研究了其对PC/PBT性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC: 2805, Bayer公司;

PBT: L2100, 中国石化仪征化纤股份有限公司;

RC: 市售;

AX8900: 法国阿科玛公司。

1.2 设备、仪器

双螺杆挤出机: SHJ-35型, 南京富亚橡塑机械有限公司;

注塑机: T80型, 无锡格兰塑机制造有限公司;

微机控制电子万能试验机: CM 6104型, 深圳新三思材料检测有限公司;

摆锤冲击试验机: ZBC-25B型, 深圳新三思材料检测有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: 821e型, 美国Mettler Toledo公司。

1.3 试样制备

将PC/PBT在120℃下鼓风干燥3~5 h, 然后将质量比为80:20的PC/PBT与其它已干燥的增容剂、助剂等混合, 用双螺杆挤出机熔融共混挤出造粒, 再于80℃下鼓风干燥12 h后注射成标准试样, 其中注塑温度为220~250℃。

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1040-1992测试;

弯曲强度按GB/T 9341-2000测试;

悬臂梁缺口冲击强度按GB/T 1843-1996测试;

DSC分析: 在氮气保护下, 以10℃/min升温速率和10℃/min降温速率于30~280℃条件下测试。

2 结果与讨论

2.1 加入RC前后PC/PBT的结晶性能

表1列出加入RC前后PC/PBT的DSC测试数据。由表1可以看出, 加入RC后, PC/PBT中PC的玻璃化转变温度(T_g)降低, 而PBT的 T_g 提高, 两者

表1 加入RC前后的PC/PBT的DSC数据¹⁾

材料	$T_{g1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{g2}/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$T_{mc}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
纯PC/PBT	135.9	49.8	223.8	181.1	27.0
加入5份RC	132.2	52.9	222.8	171.9	20.5

注: 1) T_{g1} 为PC的 T_g ; T_{g2} 为PBT的 T_g ; T_m 为PBT的熔点; T_{mc} 为降温过程中PBT的结晶温度; ΔH_m 为PBT的结晶熔融焓。

的 T_g 之差减小了, 表明 RC 能改善两者的相容性。

从表 1 还可看出, 加入增容剂 RC 后, PC/PBT 中 PBT 的熔点、结晶温度和熔融焓比未加 RC 时有所降低, 表明 RC 可破坏 PBT 的结晶, 这亦说明了 RC 可使 PBT 与 PC 的相容性增加。

2.2 RC 用量对 PC/PBT 缺口冲击强度的影响

RC 用量对 PC/PBT 缺口冲击强度的影响见图 1。由图 1 可知, 少量的 RC (2.5 份) 就使 PC/PBT 的缺口冲击强度显著提高。随着 RC 用量的增加, PC/PBT 的缺口冲击强度先增大后降低, 当 RC 用量为 5 份时, PC/PBT 的缺口冲击强度最大, 为 76.3 kJ/m^2 , 是未加 RC 时的 8.3 倍。这是由于 RC 分子链上既含有能与 PC 和 PBT 端羧基或端羟基发生化学反应的羧基, 又含有与 PC、PBT 相同的酯基, 从而降低了界面张力, 提高了 PC/PBT 的界面相容性, 而其中的乙烯基则起到了很好的增韧作用, 乙烯基可以吸收冲击时 PC 受到的剪切力, 避免在界面处产生微裂纹, 从而大幅度提高了 PC/PBT 的韧性。

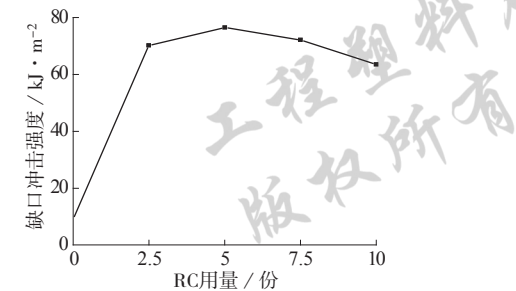


图 1 RC 用量对 PC/PBT 缺口冲击强度的影响

2.3 RC 用量对 PC/PBT 拉伸强度、弯曲强度的影响

图 2 示出 RC 用量对 PC/PBT 拉伸强度和弯曲强度的影响。

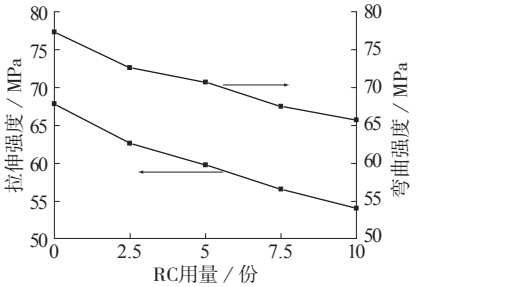


图 2 RC 用量对 PC/PBT 拉伸强度和弯曲强度的影响

由图 2 可以看出, 随着 RC 用量的增加, PC/PBT 的拉伸强度和弯曲强度逐渐降低, 这是由于增容剂 RC 本身的弹性模量要比 PC 和 PBT 的低。当 RC 用量增加到 10 份时, PC/PBT 的拉伸强度比未加 RC 时下降了约 20.3%, 弯曲强度则下降了

15.0%。

2.4 不同增容剂的使用效果比较

AX8900 是目前 PC/PBT 广泛使用的增容剂, 但其价格昂贵。为对比 RC 与 AX8900 的增容效果, 在 RC 与 AX8900 用量均为 5 份时, 考察了 PC/PBT 的力学性能, 结果见表 2。同时将文献[2]得到的 ACR 增容(用量约 12.5 份) PC/PBT (80/20) 的数据也列于表 2 进行对比。

由表 2 可知, RC 增容 PC/PBT 的缺口冲击强度和断裂伸长率稍差于 AX8900, 但拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量较 AX8900 稍高, 而整体性能明显高于 ACR 增容 PC/PBT。

表 2 不同增容剂对 PC/PBT 力学性能的影响

增容剂	缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / MPa
未加增容剂	9.2	67.8	36.4	77.3	2339.7
RC	76.3	59.7	122.2	70.7	2162.0
AX8900	79.2	56.0	149.4	65.6	2083.8
ACR	75.1	44.5			

3 RC 增容 PC/PBT 的应用情况

笔者研制的 RC 增容 PC/PBT 具有良好的缺口冲击强度及优异的综合性能, 可用于制备汽车内外饰件。某汽车零部件厂使用该材料注射成型的汽车门把手表面光亮, 电镀后的表面亦无起皮、开裂等外观缺陷, 在 CCl_4 溶剂中浸泡 1 min 无开裂; 产品承受 100 N 压力不变形, 经常温 and 低温 (-30°C) 跌落试验 (质量 1 kg 的钢球从 1.5 m 处落下 3 次), 表面无裂痕, 得到客户认可。该材料还适合制作汽车车身板、侧面护板、挡泥板、汽车门框、齿轮箱、车保险杠及其它要求冲击强度高、耐腐蚀的产品等。

4 结论

- (1) 加入 RC 后, PC/PBT 中 PC 和 PBT 的 T_g 之差明显减小, 表明 RC 能改善 PC 与 PBT 的相容性。
- (2) RC 能显著提高 PC/PBT 的缺口冲击强度, 当其用量为 5 份时, PC/PBT 的缺口冲击强度可达到 76.3 kJ/m^2 , 是未加 RC 时的 8.3 倍;
- (3) 在同样使用 5 份用量时, RC 增容 PC/PBT 的性能与 AX8900 增容 PC/PBT 的性能较为接近。
- (4) 所研制的 PC/PBT 材料已在汽车门把手产品中得到应用, 效果良好。该材料还适用于制作其它要求冲击强度高、耐腐蚀的汽车内外饰件。

参考文献

[1] 朱亚峰, 李及珠. E/VAC 对 PC/PBT 共混体系性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2005, 33(3): 13-15.

- [2] 徐晓强,陆波. PC/PBT 合金增韧改性的研究[J]. 塑料工业, 2005, 33(4): 15-17.
- [3] 朱亚峰,李及珠. PE 接枝马来酸酐对 PC/PBT 共混体系性能的影响[J]. 塑料科技, 2005(1): 13-15.

- [4] 吕通建,段伟,李文龙,等. KTR-6C 对 PC/PBT 共混体系性能的影响[J]. 塑料工业, 2006, 34(4): 20-22.
- [5] 姚君,薛东升,顾春辉,等. 新型增韧剂增韧 PC/PBT 合金的研究[J]. 塑料工业, 2008, 36(1): 63-65.

DEVELOPMENT AND APPLICATION OF PC/PBT ALLOY WITH NOVEL COMPATIBILIZER

Li Xiongwu, Deng Rusheng, Chen Ruyi, LüGuoping

(Zhuzhou Times New Material Technology Co. Ltd., Zhuzhou 421007, China)

ABSTRACT The effects of double-functional ethene elastomercontaining polyacrylates and carboxyl group(RC) on the compatibility and mechanical properties of PC/PBT(80/20) blends were studied, and comparisons of the toughening efforts among RC and other toughening agents were made. The results showed that the compatibility and the notched impact strength of PC/PBT blends were improved by the addition of RC, when the content of RC was up to 5 phr, the notched impact strength of the blend reached 76.3 kJ/m^2 , which was about 8.3 times of that of PC/PBT blend containing no toughening agent, thus it indicated that the double-functional ethene elastomercontaining polyacrylates and carboxyl group was a good compatibilizer and impact modifier for PC/PBT alloys. The PC/PBT blends was used to make aumotive doorknobs, and could be used to produce other automotive interior and exterior trim parts which had high toughness and corrosion resistance.

KEYWORDS compatibilizer, toughening, polycarbonate, poly(butylenes terphthalate)

兰州石化产出高熔体流动速率 PP 树脂

日前,由中国石油石油化工研究院、兰州石化公司、华南化工销售公司共同开发的高熔体流动速率高刚 PP 专用料 J901G 在兰州石化公司成功实现工业化生产。产品整体性能与进口产品性能相当,可以完全替代进口料。

高熔体流动速率高刚 PP 专用料具有成型周期短、耐热性好、刚性高等优点,主要用于薄壁注塑制品领域,目前国内主要依靠进口。(中化)

全球工程塑料市场回暖

据日本产业调查机构 Fuji-Keizai 最新发布的研究报告《工程塑料市场前景与全球经济》显示,受汽车以及电子电气产品需求复苏的支撑,自 2009 年底以来,全球工程塑料需求开始恢复增长,今年全球工程塑料市场值将比去年增长 10.1%,从 547 亿美元升至 602 亿美元,2011 年后的需求年均增速将超过 5%。

就市场需求量来看,今年全球工程塑料需求量将由去年的 813 万吨增至 879 万吨,增长 8.1%。据预测,2015 年全球工程塑料需求将增长 40.6%,达到 1143 万吨;市场值将增加 44%,达到 790 亿美元。由于全球经济衰退,2009 年全球工程塑料需求较 2008 年缩减了 8.5%,市场值缩减了 10.8%;占总需求 70% 以上的 ABS、PC 和尼龙 2009 年市场需求量减少了 15.5%。

报告称,2010 年欧、美、日等发达地区市场增幅将非常有限,但在汽车以及电子产品工业的主要市场,特别是新兴地区市场,由于环境友好产品如混合动力汽车、电动汽车、太阳能电池以及发光二极管需求继续快速增长,工程塑料的需求增速较快,增幅有望达到 5% 以上。

报告还指出,由于汽车、医疗和建筑产品需求的拉动,预计需求增长最快的工程塑料是 PC。高性能工程塑料具有较

高的耐热性能,被广泛用于混合动力汽车和电动汽车的电气元件,需求将强劲增长。另外,随着电子元件产业开始复苏,液晶聚合物需求量也将恢复增长。2009 年 PMMA 需求量和市场值分别缩减了 16% 和 24.2%,但由于新一代超平面电视背光导光板需求的快速发展,所需的光学级 PMMA 需求保持强劲并导致价格飙涨。(中聚网)

西得乐公司开发出 HDPE 瓶注吹工艺

专业生产饮料包装的西得乐公司(Sidel)已开发出利用注射拉吹成型生产 HDPE 鲜牛奶瓶的技术,首次取代了传统的挤吹成型。

据称,名为“SafeSense”的 HDPE 瓶比挤出瓶约轻 20%,而其功能水平和封盖质量丝毫不亚于 PET。西得乐公司称,这种瓶子不需要使用铝封盖。同样采用 HDPE 注塑盖的 SafeSense 瓶是单一材料包装,能大大简化再生过程。

西得乐公司称,相比挤吹成型,采用注射拉吹成型技术生产 HDPE 瓶在厚度控制上要精准得多。(色母粒网)

中国政府出台废旧 PET 整瓶进口规定

中国政府今日出台了市场期待已久的废旧 PET 整瓶进口规定。鉴于目前中国是世界最大的废旧塑料进口国,新规定受到了全球各国的密切关注。

过去 PET 废瓶必须被粉碎成瓶片后才能进入中国,政府官员称这主要是担心不干净的废料流入进口国,从而给这一国家造成污染。

新规定对 PET 瓶进口商做出了一些限制:要求进口商必须建有再生工厂,拥有再生塑料进口有效执照,且位于专门的再生区域,在过去 3 年里每年的废料进口量至少达到 1 万吨。对于处于现有再生区域以外的企业,在过去 3 年里每年的废料进口量必须至少达到 3 万吨。符合进口规定的企业将由国家环保总局统一发布进口许可。(中聚网)