

PBT/OMMT 纳米复合材料的制备及力学性能研究^{*}

刘曙光 刘国玉

韩明杰

(山东理工大学材料科学与工程学院,淄博 255049) (北京京精医疗设备有限公司,北京 100076)

摘要 选用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷为偶联剂,丙烯酸酯及缩水甘油酯双官能化乙烯类弹性体为增韧剂,采用熔融插层法制备了聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)/有机膨润土(OMMT)纳米复合材料,并研究了其力学性能。结果表明,加入少量 OMMT 可以提高 PBT 的力学性能,加入偶联剂可以提高 OMMT 与 PBT 的相容性,加入增韧剂不但可以提高 PBT 的力学性能,而且可以增加 OMMT 的添加量,从而降低成本。

关键词 聚对苯二甲酸丁二酯 有机膨润土 纳米复合材料 力学性能

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是一种重要的热塑性工程塑料,具有耐高温、耐湿、电绝缘性能好、耐油、耐化学腐蚀、成型快等优良的综合性能,因此广泛应用于电子电器、汽车工业和家用电器等领域。但 PBT 在物理力学性能方面尚存在一些不足,如对缺口十分敏感,缺口冲击强度低等,从而限制了 PBT 的广泛应用。因此, PBT 的增韧改性研究一直是 PBT 高性能化的一个重要内容^[1]。

膨润土的主要成分是蒙脱石,是一种层状硅酸盐矿物,具有可膨润性和层间的阳离子可交换性,在二维方向上起到增强作用,层状硅酸盐的纳米尺寸效应、界面作用等能有效地提高聚合物的综合性能^[2]。近年发展起来的一种制备有机/无机纳米复合材料的新方法——熔融插层法,已在多种聚合物体系中取得成功,如聚酰胺(PA)^[3]、聚丙烯(PP)^[4]、聚苯乙烯(PS)^[5]、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)^[6]等,但关于 PBT/有机膨润土(OMMT)纳米复合材料的研究报道还很少^[7]。笔者采用熔融插层法制备 PBT/OMMT 纳米复合材料,选用 γ -氨丙基三乙氧基硅烷为偶联剂,丙烯酸酯及缩水甘油酯双官能化乙烯类弹性体为增韧剂,以提高 PBT 的力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

PBT: 1100-211M, 结晶温度(T_c) 184.3℃, 熔点(T_m) 为 225.6℃, 长春人造树脂厂股份有限公司;

丙烯酸酯及缩水甘油酯双官能化乙烯类弹性体: SWR-6B, 熔体流动速率(MFR)(230℃, 5 kg) 10 g/10 min, 沈阳四维高聚物塑胶有限公司;

γ -氨丙基三乙氧基硅烷: KH-550, 南京力派化工有限公司;

OMMT: 浙江丰虹粘土股份有限公司。

1.2 主要设备、仪器

双螺杆挤出机: 螺杆直径 35.2 cm, 长径比 40, 南京科普橡塑机械有限公司;

注塑机: SZ-45-400DC 型, 宁波市金星塑料机械厂;

电子万能试验机: WDW1020 型, 中科院长春科新公司试验仪器研究所;

悬臂梁冲击试验机: X CJ 型, 吉林大学科教仪器厂;

X 射线衍射(XRD)仪: D8 Advance 型, 德国 Brucker 公司;

扫描电子显微镜(SEM): Sirion200 型, 荷兰 FEI 公司。

1.3 试样制备

将 PBT、增韧剂 SWR-6B 在鼓风烘箱中于 120℃ 烘 4 h, OMMT 于 100℃ 烘 3 h。用纯 PBT 分别与经偶联剂处理前后的不同含量的 OMMT 混合, 并在 PBT、OMMT(经偶联剂处理)预混合过程中加入 SWR-6B, 然后在双螺杆挤出机上反复实验确定最佳工艺参数, 熔融挤出、造粒, 用注塑机注塑成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试。

2 结果与讨论

2.1 OMMT 含量对材料力学性能的影响

向 PBT 中分别加入质量分数 0、1%、3%、5%、7%、9% 的 OMMT(未经偶联剂处理)制得

^{*} 山东省教育厅科技基金项目(9001-106026)

收稿日期: 2009-01-21

PBT/OMMT 纳米复合材料, 图 1、图 2 示出其力学性能随 OMMT 含量变化的曲线。从图 1、图 2 可见, OMMT 对材料有明显的增强作用, 拉伸屈服应力、拉伸断裂应力都有很大的提高, 且分别在 OMMT 质量分数为 1% 和 5% 时达到最大, 其后随着 OMMT 含量的增加而有所降低。弯曲弹性模量大幅度提高, 在 OMMT 质量分数为 3% 时达到最大。且当 OMMT 质量分数小于 3% 时, 缺口冲击强度损失不大。

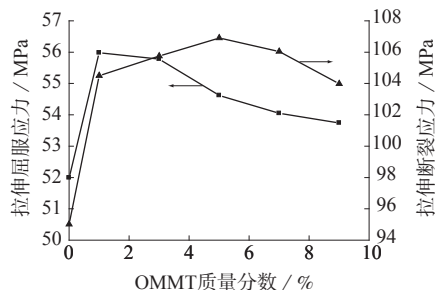


图1 OMMT 含量对拉伸性能的影响

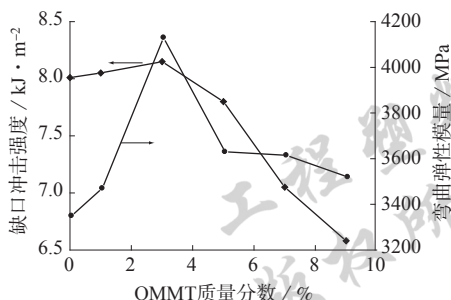


图2 OMMT 含量对缺口冲击强度及弯曲弹性模量的影响

这是由于当复合材料受力时, 具有纳米结构的 OMMT 作为应力集中点, 其片层能引发小裂纹, 而其粒子与大分子链产生物理缠结点, 又能终止大裂纹、提高材料的韧性; 但当 OMMT 含量较大时, 具有较大表面能的 OMMT 容易发生团聚, 分散不均匀, 使材料的脆性增加, 导致综合力学性能下降。

2.2 偶联剂对材料力学性能的影响

由于纳米结构的 OMMT 具有量子尺寸和小尺寸效应, 易团聚, 如果直接添加, 会造成分散不均而难以实现纳米插层复合, 而且粒径大者还会成为复合材料中的应力集中点, 成为材料结构中的断裂隐患, 这些弊端不但限制了 OMMT 在聚合物中的添加量, 而且还严重影响制品性能。偶联剂 KH-550 分子中的氨基和乙氧基可在无机物质和有机物质的界面之间架起“分子桥”, 把两种性质悬殊的材料连接在一起, 可起到提高复合材料的干湿态弯曲强度、压缩强度、剪切强度等力学性能和增加粘接强度的作用, 故笔者利用质量分数 1% 的 KH-550 对 OMMT

进行改性处理。

图 3、图 4 是偶联剂对 PBT/OMMT 纳米复合材料力学性能的影响。由图 3、图 4 可见, OMMT 经偶联剂处理后, 再熔融插层得到的 PBT/OMMT 纳米复合材料的拉伸屈服应力同比有很大的提高。缺口冲击强度在 OMMT 质量分数为 5% 时达到最大值, 且缺口冲击强度降幅较未加偶联剂时变小, 即添加偶联剂可以提高 PBT 的力学性能。

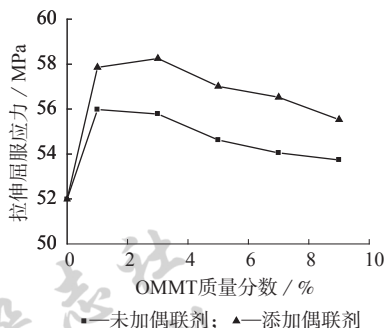


图3 偶联剂对拉伸屈服应力的影响

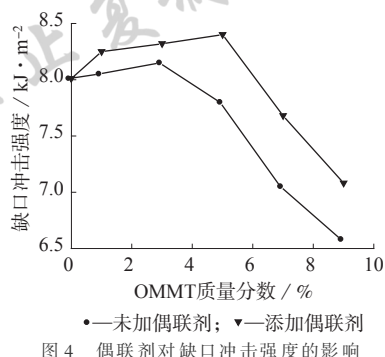


图4 偶联剂对缺口冲击强度的影响

2.3 增韧剂对材料力学性能的影响

在 PBT 中加入丙烯酸酯及缩水甘油酯双官能化乙烯类弹性体增韧剂, 以进一步提高 PBT 的力学性能, 图 5、图 6 是质量分数 5% 的增韧剂对 PBT/OMMT(经偶联剂处理) 纳米复合材料力学性能的影响。

对比图 5、图 3 可知, 加入增韧剂后纯 PBT 的拉伸屈服应力比未加增韧剂时提高了 6.2%, 拉伸屈服应力依然是先提高后降低, 在 OMMT 质量分数为 5% 时达到最大值。加入增韧剂后, 拉伸断裂应力在 OMMT 质量分数为 7% 时达到最大值, 较纯 PBT(见图 1) 提高了 31.79%。这是由于增韧剂使 PBT 基体柔性增加, 分子链易于伸展, 分子链段之间也易于相互滑移, 所以拉伸断裂应力变化较大。从图 6 可以看出, 整体上 PBT 的缺口冲击强度较未加增韧剂时有很大的提高, 当 OMMT 质量分数为 5% 时达到最大值, 较纯 PBT(见图 2) 提高 18.60%。这是由于

PBT 容易与带烯烃基团的增韧剂反应增加了两相间的相互作用,加大了界面的厚度,从而有利于外力在相界面间的传递,吸收大量冲击能,使 PBT 的冲击性能得到提高。所以增韧剂不但可以提高 PBT 的综合力学性能,而且可以增加 OMMT 的添加量,从而降低成本。

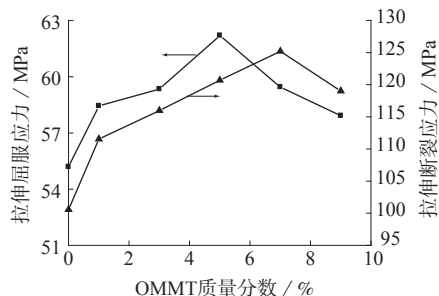


图5 增韧剂对拉伸性能的影响

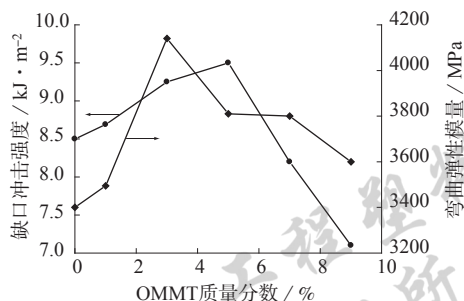
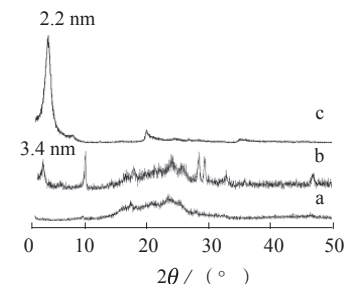


图6 增韧剂对缺口冲击强度及弯曲弹性模量的影响

2.4 XRD 分析

图7是PBT、OMMT(经偶联剂处理)及OMMT质量分数为3%、增韧剂质量分数为5%的PBT/OMMT纳米复合材料的XRD谱图。



a—纯PBT; b—PBT/OMMT; c—OMMT

图7 几种材料的XRD谱图

从图7中b、c曲线可以看出,纳米复合材料在 $2\theta=2.60^\circ$ ($d_{001}=3.4\text{ nm}$)处有衍射峰,比OMMT的 $2\theta=3.99^\circ$ ($d_{001}=2.2\text{ nm}$)处的衍射峰向小角度方向移动,强度相对较弱,表明PBT与OMMT的相容性较好,PBT分子链插层进入OMMT片层之间。另外 2θ 在 $18\sim 27^\circ$ 有衍射峰,这是由于在加工流场的剪切作用下,OMMT粒子彼此碰撞,易使它们团聚,表

明体系中OMMT可能存在着剥离的多片层和部分撑开的插层晶粒等多层次结构。

2.5 SEM 测试

图8示出PBT及PBT/OMMT复合材料的SEM照片。

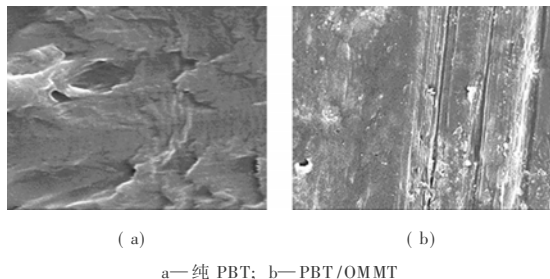


图8 PBT及PBT/OMMT复合材料的SEM照片

由图8a可以看出,纯PBT结构排列紧密。图8b是加入质量分数3% OMMT、5%增韧剂后的PBT/OMMT纳米复合材料的SEM照片。由图8b可见,PBT进入到OMMT层间,插层效果良好,PBT和OMMT紧密粘接在一起。由此可见,采用熔融插层法制备的PBT/OMMT复合材料为部分剥离的插层型材料,与XRD测试结果一致。

3 结论

(1) OMMT可以提高PBT的力学性能,但加入量不能太大,当OMMT质量分数为3%时,PBT/OMMT纳米复合材料的综合力学性能较优。

(2) 在PBT与OMMT熔融插层过程中加入偶联剂,可以使PBT/OMMT的力学性能得到明显提高。添加增韧剂后,缺口冲击强度在OMMT质量分数为5%时达到最大值,拉伸断裂应力在OMMT质量分数为7%时达到最大值。增韧剂既提高了PBT的力学性能,又增加了OMMT的加入量。

(3) PBT分子链插层进入OMMT层间,使层间距增大,且形成部分剥离的插层型纳米复合材料。

参考文献

- [1] 胡雪梅,王玉东,刘民英,等. PBT/PA610共混合金的制备及其力学性能的研究[J]. 工程塑料应用, 2007, 35(10): 13-16.
- [2] 漆宗能,张国耀,易国祯,等. 聚对苯二甲酸乙二酯/蒙脱土纳米复合材料的制备和性能[J]. 高分子学报, 1999, 6(3): 309-314.
- [3] Yongson S E O. Polyamide 6 silica nanocomposites prepared by in situ polymerization[J]. J Appl Polym Sci, 1998, 69(2): 355-359.
- [4] Ma Jisheng, Qi Zongneng, Li Ge. Isothermal crystallization of PP/clay nanocomposites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2001(5): 589-561.
- [5] Park C I, Park O O, Lim J G, et al. The fabrication of syndiotactic

polystyrens/organophilic clay nanocomposites and their properties
[J]. Polymer, 2001, 42: 7465 – 7475.

[6] Grant D B. Poly(ethylene terephthalate) ionomer based clay nano-
composites produced via melt extrusion [J]. Polymer, 2005, 46: 6 706 – 6 714.

[7] 吴德峰,周持兴,谢凡,等. 聚对苯二甲酸丁二醇酯/蒙脱土纳
米复合材料的结晶结构与流变行为[J]. 高分子材料科学与工
程,2005,21(5): 133 – 136.

STUDY ON PREPARATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF PBT/ OMMT
NANOCOMPOSITES

Liu Shuguang, Liu Guoyu
(Department of Materials Science and Technology, Shandong University of Technology, Zibo 250049, China)
Han Mingjie
(Beijing Jingjing Medical Equipment Co. Ltd., Beijing 100076, China)

ABSTRACT By using γ aminopropyl triethoxysilane as the coupling agent, acrylic and glycidyl bifunctional type of ethylene e-
lastomer as toughener, polybutylene terephthalate (PBT) /organic montmorillonite (OMMT) nanocomposites were prepared with melt-
ing intercalation method, and its mechanical properties were studied. The results showed that adding a small amount of OMMT could
improve the mechanical properties of PBT, adding coupling agent could improve the compatibility of OMMT and PBT, adding toughener
could improve the mechanical properties of PBT, increase the adding content of OMMT and reduce costs.

KEYWORDS PBT, OMMT, nanocomposites, mechanical properties

2009 年 4 月 1 日起工程塑料出口退税率全面恢复

近日,财政部、国家税务总局发布了《关于提高轻纺 电子信息等商品出口退税率的通知》,明确从 2009 年 4 月 1 日起提高
纺织品、服装、轻工、电子信息、钢铁、有色金属、石化等商品的出口退税率。具体执行时间以“出口货物报关单(出口退税专
用)”海关注明的出口日期为准。此次调整共涉及 3802 个税号,其中涉及塑料的有 41 个,这表明工程塑料出口退税率全面恢
复。

塑料部分具体税号、品种及退税率见表 1。

表 1 塑料部分税号、品种及退税率一览表

税 号	品 种	退 税 率 / %	税 号	品 种	退 税 率 / %
3901100001	初级形状密度 < 0.94 kg/m ³ 的聚乙烯 (进口 CIF 价高于 3500 美元 / t)	13	3901100090	初级形状密度 < 0.94 kg/m ³ 的聚乙烯 (进口到岸价格不超过 3500 美元 / t)	13
3901200001	初级形状密度 ≥ 0.94 kg/m ³ 的聚乙烯 (进口 CIF 价高于 3500 美元 / t)	13	3901200090	初级形状密度 ≥ 0.94 kg/m ³ 的聚乙烯 (进口 CIF 价不超过 3500 美元 / t)	13
3901902000	线型低密度聚乙烯(初级形状的)	13	3901909000	其它初级形状的乙烯聚合物	11
3902100010	电工级初级形状聚丙烯树脂 (灰分含量不大于 30 mg/kg)	13	3903301000	改性的(丙烯腈 / 丁二烯 / 苯乙烯)共聚物 (初级形状的 ABS 树脂)	13
3904109001	聚氯乙烯纯粉(纯指未掺其它物质)	13	3904101000	聚氯乙烯糊树脂(纯指未掺其它物质)	13
3904109090	其它初级形状的纯聚氯乙烯 (纯指未掺其它物质)	13	3908101990	聚酰胺 - 6 切片等 (包括聚酰胺 - 6,9; - 6,10; - 6,12)	13
3904210000	初级形状未塑化的聚氯乙烯	13	3904220000	初级形状已塑化的聚氯乙烯	13
3904610000	初级形状的聚四氟乙烯	13	3904690000	初级形状의 其它氟聚合物	13
3906100000	初级形状的聚甲基丙烯酸甲酯	13	3906909090	其它初级形状的丙烯酸聚合物	13
3907101000	初级形状的聚甲醛	11	3907209000	初级形状的其它聚醚	13
3907400000	初级形状的聚碳酸酯	13	3907601100	高粘度聚对苯二甲酸乙二酯切片	13
3907601900	其它聚对苯二甲酸乙二酯切片	11	3907609000	其它初级形状聚对苯二甲酸乙二酯	13
3907991001	未经增强或改性的初级形状 PBT 树脂	13	3907991090	其它聚对苯二甲酸丁二酯	13
3908101100	聚酰胺 - 6,6 切片	13	3908101910	聚酰胺 - 11、聚酰胺 - 12 切片	13
3909500000	初级形状的聚氨基甲酸酯	13	3910000000	初级形状的聚硅氧烷	13
3911900004	聚苯硫醚	13	3911900090	其它初级形状的多硫化物、聚砜等	13
3913900090	初级形状의 其它未列名天然聚合物 (包括改性天然聚合物(如硬化蛋白))	13	3916100000 - 3920101000	乙烯聚合物制单丝、条、杆及型材等	11
3920109090	其它非泡沫乙烯聚合物板、片、膜、箔及扁条 (未用其它材料强化、层压、支撑或 用类似方法合制,非农用)	11	3920300000	非泡沫苯乙烯聚合物板、片、膜、箔及扁条 (未用其它材料强化、层压、支撑或 用类似方法合制)	11
3920201000	丙烯聚合物制电池隔膜	11	3920510000	聚甲基丙烯酸甲酯板、片、膜、箔及扁条 (非泡沫料的,未用其它材料强化、层压、支撑)	11
3902100090	其它初级形状的聚丙烯	13			
3920610000 - 3922100000	聚碳酸酯制板、片、膜、箔及扁条等	11	3922200090 - 3926909090	其它塑料马桶座圈及盖等	11