

热处理对玻璃纤维增强 PET 力学性能的影响

程勇锋 庄 辉 戴千策

(华东理工大学聚合物加工研究室, 上海 200237)

摘要 用双螺杆挤出机制备玻璃纤维增强聚对苯二甲酸乙二酯 (GFRPET) 粒料, 用注塑机注塑试样, 试样在 140℃ 热处理 4 h。用 DSC 仪测得热处理后试样的结晶度增加, 并测得热处理后的强度、弹性模量有很大程度提高。由热处理后试样冲击断面的 SEM 照片可见水分挥发留下的空洞, 这些空洞容易形成应力集中点, 因而导致冲击韧性降低。热处理后试样的弹性模量与增强定律十分吻合。

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯 玻璃纤维 热处理 力学性能

聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 是结晶性聚合物, 具有良好的力学性能、电绝缘性、耐化学药品性能、耐蠕变性能、耐疲劳性能及耐磨性能等, 广泛用于电器绝缘材料和胶片等。但 PET 作为工程塑料应用时, 其缺点是冲击性能差、结晶速率慢、生产效率低^[1]。玻璃纤维 (GF) 与 PET 复合能够进一步提高 PET 的力学性能, 得到的 GFRPET 用途进一步扩大, 如电子设备接插件、仪器零部件及汽车内饰件等^[2]。更重要的是, GFRPET 原料来源广泛, 并且比 GF 增强聚酰胺、聚碳酸酯价格便宜。因此, 国内外正在积极开发综合性能优良的 PET 工程塑料并使之商业化, 以满足不断增长的市场需要。

笔者在制备 GFRPET 的过程中, 没有添加特殊的成核剂, 试样在较低的模温 (50℃) 注射成型, 在 140℃ 对试样进行热处理, 促进其结晶, 使其尺寸稳定^[3]。热处理后各项性能改变显著。

1 实验部分

1.1 主要原料

PET: 特性粘度 0.855 ~ 0.870 dL/g, 密度 1.40 g/cm³, 珠海裕华聚酯厂;

GF: 合股无捻粗纱 930, 巨石集团有限公司;

抗氧剂: 1010 和 168, 瑞士 Ciba-Geigy 公司。

1.2 主要设备和仪器

双螺杆挤出机: MAPER-25 型, 卢森堡 Husky 公司;

注塑机: TTI-80 型, 东华机械厂;

干燥箱: WG100A 型, 上海亿达华试验仪器有限公司;

万能试验机: CMT4204 型, 深圳市新三思试验设备有限公司;

冲击试验机: XJU-22J 型, 承德试验机厂;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Pyris1 型, 美国 PE 公

司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6360LV 型, 日本电子公司。

1.3 试验方法

(1) GFRPET 粒料的制备

将 PET 粒料在 140℃ 干燥 6 ~ 8 h, 加入抗氧剂 1010、168 各 0.25%, 混合后从双螺杆挤出机主料斗计量加入, 连续 GF 无捻粗纱从下游加料口引入。挤出机温度 240 ~ 275℃, 螺杆转速 160 r/min。挤出物经水冷、牵引拉伸后用切粒机造粒。通过引入不同股数的 GF 来改变 GFRPET 中 GF 的含量。

取少量粒料干燥后在马弗炉中于 600℃ 焙烧 6 h, 测定三种粒料的 GF 质量分数分别为 15.2%、27.4%、35.7%。通过公式 (1) 转化成体积分数分别为 8.7%、16.6%、22.9%。

$$v = \frac{1}{\frac{w}{\rho_f} + \frac{1-w}{\rho_m}} \quad (1)$$

式中: v 、 w ——分别为 GF 的体积分数和质量分数;

ρ_f 、 ρ_m ——分别为 GF 和 PET 的密度, $\rho_f=2.62$ g/cm³、 $\rho_m=1.40$ g/cm³。

(2) 试样制备

将不同 GF 含量的 GFRPET 粒料干燥后, 用注塑机注塑成标准试样。注射温度 240 ~ 270℃, 模内冷却时间 90 s, 模温 50℃。

(3) 试样热处理

将试样平铺在两块铁板之间, 放入干燥箱在 140℃ 热处理 4 h。然后随干燥箱缓慢冷却至常温, 置于干燥器中备用。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测定;

弯曲性能按 GB/T 9341 - 1988 测定;
悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843 - 1980 测定;
DSC 测试先以 10.00℃/min 从 50℃ 升温至 300℃, 停留 10 min, 再以 10.00℃/min 降温至 50℃;
SEM 观测是将试样冲击断面经喷金处理, 在 SEM 上观测并拍照。

2 结果与讨论

2.1 热处理对结晶度的影响

将 GF 体积分数分别为 0、0.22.9%、22.9% 的 GFRPET 试样对应编号为 1、2、3、4, 其中试样 2、4 已按 1.3(3) 的步骤热处理, 试样 1、3 未经热处理, 4 种试样熔融时的 DSC 曲线见图 1。从 DSC 试验得到熔融起始温度 T_f , 熔融焓 ΔH_f , 通过公式(2) 计算得到结晶度 X_c , 数据见表 1。

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{1 - w} \cdot \frac{1}{\Delta H_f^0} \times 100\% \tag{2}$$

式中: w ——GF 的含量, %;
 ΔH_f^0 ——ET 完全结晶时的熔融焓, 为 105.507J/g^[1]。

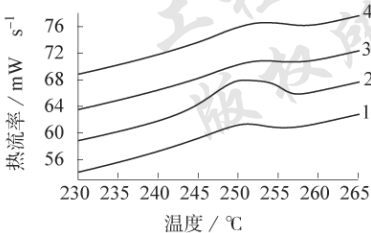


图1 试样熔融时的 DSC 曲线

表 1 热处理前后结晶度的变化

试样编号	GF 体积分数 / %	$T_f / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_f / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$X_c / \%$
1	0	237.96	33.484	31.7
2	0	242.33	45.816	42.7
3	22.9	241.38	25.250	37.3
4	22.9	241.05	29.652	43.7

从图1、表1 可以看到, 热处理前 GFRPET 比纯 PET 的结晶度高, 这是因为 GF 的存在兼起成核剂的作用; 热处理后结晶度明显增加, 热处理后 PET 和 GFRPET 的结晶度分别为 42.7%、43.7%, 二者基本相同。

2.2 热处理对拉伸、弯曲强度的影响

图2 和图3 分别显示热处理对 GFRPET 拉伸强度和弯曲强度的影响。从图2、图3 可以看出, 随着 GF 含量的增加, GFRPET 的拉伸、弯曲强度都呈近似线性提高^[4]。热处理后, 拉伸、弯曲强度均比热处理前有所提高, 特别是相对纯 PET 提高幅度分别

为 50% 和 48%, 但随 GF 含量的增加, 提高的幅度减少, 拉伸强度由 22.5% (GF 体积分数 8.7% 的提高幅度) 降到 7.5% (GF 体积分数 22.9% 的提高幅度), 相应的弯曲强度由 17.4% 降到 3.0%。这种变化趋势是由于热处理前 GF 含量增加引起 PET 结晶度增大, 而热处理后结晶度提高的幅度相对较小所致。

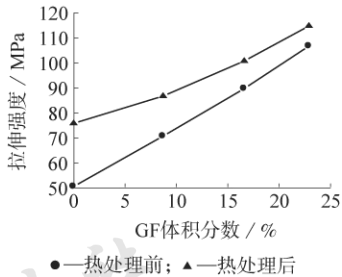


图2 热处理对 GFRPET 拉伸强度的影响

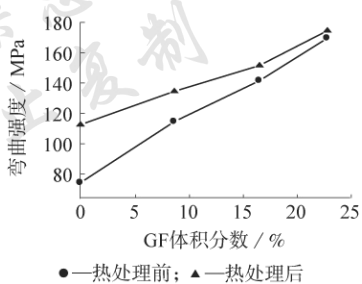


图3 热处理对 GFRPET 弯曲强度的影响

2.3 热处理对弹性模量的影响

图4、图5 分别显示热处理对 GFRPET 拉伸弹性模量和弯曲弹性模量的影响。从图4、图5 可以看出, 热处理前后弹性模量随 GF 含量的线性增加的效果较强度更为明显, 其拉伸、弯曲弹性模量热处理后较热处理前在相同 GF 含量时均提高 1 GPa。拟合的线性关系如图4、图5 中的数学关系式, 验证公式为^[5]:

$$E_c = \eta_o \eta_l v_f E_f + (1 - v_f) E_m \tag{3}$$

式中: E_c 、 E_f 、 E_m ——分别为复合材料、纤维、基体的弹性模量;
 v_f ——纤维的体积分数;
 η_o 、 η_l ——分别为纤维的取向影响因子和长度影响因子。

式(3) 适用于短纤维增强复合材料弹性模量预测。取 $E_f = 72 \text{ GPa}$, E_m 可从图4、图5 上读出, 以图5 为例, 计算得到 η_o 、 η_l 均为 0.5 左右。文献报道短纤维增强 PBT 的 η_o 、 η_l 均为 0.69^[6]。偏差过大可能主要是由于物理性能及注塑机结构和模具设计的影响。

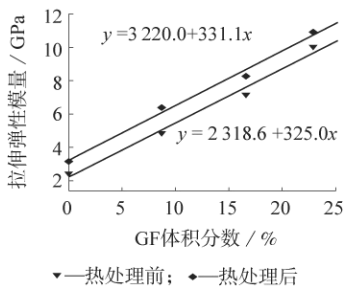


图 4 热处理对 GFRPET 拉伸弹性模量的影响

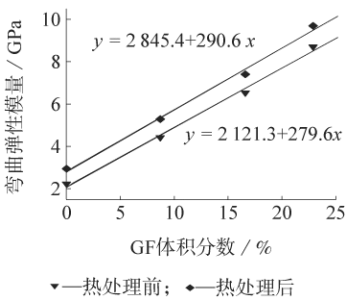


图 5 热处理对 GFRPET 弯曲弹性模量的影响

2.4 热处理对冲击强度的影响

通常情况下,随着结晶度的提高,材料的韧性变差^[7]。图 6 显示热处理对缺口冲击强度的影响。热处理之后,GFRPET 的缺口冲击强度比热处理前都有不同程度的降低,下降幅度随 GF 含量的增加而变大,当 GF 体积分数为 8.7%、16.6%、22.9% 时,下降幅度依次为 8%、19%、27%。

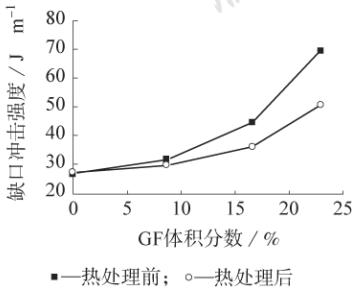


图 6 热处理对 GFRPET 缺口冲击强度的影响

为了弄清热处理后 GFRPET 韧性降低的原因,又进行了 SEM、DC 分析。图 7、图 8 分别是热处理前、后试样的冲击断面放大 1 000 倍的 SEM 照片。从图 7、图 8 可以看到,PET 基体(含 GF 体积分数 22.9%)呈不规则的层片状,GF 拔出留下了柱状槽,并且热处理后有许多细小的圆坑。图 9 是试样升温时的 DSC 曲线,表 2 是由图 9 计算得到的各试样吸热焓 ΔH 。由图 9 可以看到,DSC 曲线 160℃ 左右有微小的吸热峰,1、3 号未热处理试样在此温度附近残余水分蒸发吸收热量,2 号热处理纯 PET 试样在此温度附近无吸热,4 号热处理 GFRPET 试样的吸热量很小,为 0.156 J/g。因为热处理过程中水分已

经蒸发,并留下空洞,空洞的存在,在冲击过程中容易导致应力集中,从而使裂纹扩张迅速,冲击强度降低。因此可以认为,韧性降低是由于热处理后结晶度提高和失去水分留下空洞两方面原因造成的。

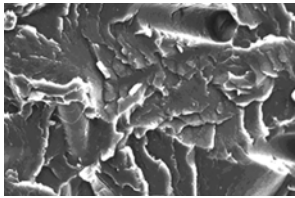


图 7 热处理前试样冲击断面的 SEM 照片

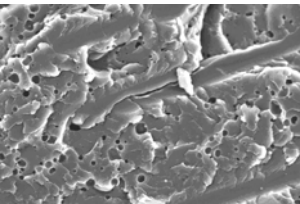


图 8 热处理后试样冲击断面的 SEM 照片

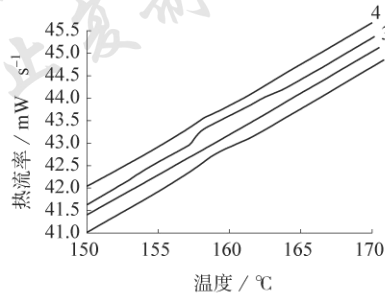


图 9 试样升温时的 DSC 曲线

表 2 热处理前后试样的吸热焓

试样编号	GF 体积分数/%	T/℃	$\Delta H / J \cdot g^{-1}$
1	0	157.29	0.366
2	0	/	0
3	22.9	156.83	0.786
4	22.9	156.55	0.156

注: T—水分挥发起始温度; ΔH —试样吸热焓。

3 结论

- (1) 玻璃纤维和热处理能促进 PET 基体结晶, 热处理使得纯 PET 和 GFRPET 的结晶度基本相同。
- (2) 热处理对拉伸、弯曲强度的提高幅度随 GF 含量的增加而减少, 对弹性模量的提高幅度为 1 GPa 左右, 对韧性的下降幅度却随 GF 含量的增加而增加。
- (3) 热处理使得试样里的残余水分挥发, 留下大量空洞, 这是导致冲击韧性降低的重要原因。

参考文献

1 赵耀明. 非纤维用聚酯工艺与应用. 北京: 化学工业出版社, 2002.
2 章学平. 热塑性增强塑料. 北京: 轻工业出版社, 1984.
3 赵均. 高性能 PET 的研究: [学位论文]. 北京化工大学, 2003

- 4 张孔信,王全康. 尼龙 6 结构制品的热处理与应用研究. 工程塑料应用, 1995, 23(1): 20
- 5 Thomason J L, Vlug M A. Influence of fiber length and concentration on properties of glass fiber-reinforced polypropylene: 1 Tensile and flexural modulus. Composites, Part A, 1996, 27A: 477

- 6 Thomason J L. Micromechanical parameter from macromechanical measurements on glass-reinforced polybutylene terephthalate. Composites, Part A, 2002, 33A: 331
- 7 Xu Tao, Yu Jie, Jin Zhihao. Effect of crystalline morphology on the impact behavior of polypropylene. Material and Design, 2001, 22: 27

INFLUENCE OF HEAT-TREATMENT ON MECHANICAL PROPERTY OF GLASS FIBER REINFORCED POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

Cheng Yongfeng, Zhuang Hui, Dai Gance

(Laboratory of Polymer Processing, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT The granules of glass fiber reinforced poly(ethylene terephthalate) (GFRPET) are produced in double-screw extruder. The samples are shaped in injection molding machine and treated under 140 °C for 4 hours. The crystallinity of the sample after heat-treatment is found to rise by DSC analysis, and the corresponding strength and modulus increase by a great extent. Many round voids which result in stress concentration easily are found on SEM micrographs of fracture surface after heat-treatment, so the notched izod impact strength of the sample decreases. The modulus of CFRPET after heat-treatment agrees perfectly with reinforcement law.

KEYWORDS poly(ethylene terephthalate), glass fiber, heat-treatment, mechanical property

新型透明聚乙烯专用料投放市场

大庆石化公司“透明聚乙烯专用料 DFDA-9042”工业试产成功,不久前首次产出的 95 t 专用料全部合格,标志着大庆石化公司又增加了一个新牌号塑料产品。透明聚乙烯专用料 DFDA-9042”是该公司研究院针对国内市场对透明专用料需求不断增长的市场情况开发的新产品。他们以现有装置和产品为突破口,在生产高附加值产品上做文章,仅用 1 年时间就推出了该产品。透明聚乙烯专用料 DFDA-9042”可广泛应用于农用棚膜、地膜和透明包装膜等,具有光学性能好、强度高特点。仅我国华东、华南等地,每年对专用料的需求就在 10 万 t 以上。与生产传统的 DFDA-7042 产品相比,该专用料每吨可增加效益 100 元。(康清华)

Ticona 推出环烯烃共聚物新牌号

Ticona 公司不久前推出注塑级和薄膜级环烯烃共聚物新牌号。注塑级新牌号 Topas TKX-0001 和 5010L-01 可应用于镜片(头)和其它光学用途部件,其流动性和透明性均优于老牌号。其中,TKX-0001 的热变形温度(在 0.45 MPa 下)为 127 °C,玻璃化转变温度为 140 °C,脱模性良好,适于制作打印机“F-Q”镜头、微型照相机镜头和导光板;5010L-01 的耐热性稍差,但成型温度比 TKX-0001 低,熔体流动速率高,能加工大型复杂形状的制品,应用范围主要为大屏幕液晶电视、笔记本电脑和其它显示器导光板及光扩散板。薄膜级新牌号 Topas 8007F-400 的特点为加工温度范围宽,现有标准吹膜装备不经改造便能直接加工,而且薄膜透明度高,本身即为阻隔性材料,与聚丙烯特别是 LL-DPE 薄膜的粘接性好,可以着色和镀金属。其应用领域主要为蒸煮袋、快餐包装、顶盖罩和扭结包装等。(唐伟家)

2005 年我国需工程塑料 124 万 t

据预测,2005 年我国工程塑料市场的总需求量将达 124 万 t,其中,聚酰胺 21 万 t,聚碳酸酯 72 万 t,聚甲醛 18 万 t,

聚对苯二甲酸丁二酯和聚对苯二甲酸乙二酯合计 10 万 t,改性聚苯醚 3 万 t。到 2010 年,我国工程塑料的需求还将继续增长,总计将达到 167 万 t,其中,聚酰胺 40 万 t,聚碳酸酯 78 万 t,聚甲醛 25 万 t,聚对苯二甲酸丁二酯和聚对苯二甲酸乙二酯合计 18 万 t,改性聚苯醚 6 万 t。1998~2004 年,我国五大工程塑料的年均需求增长率为 28.6%,但自给率只有 15%,大量高端产品需要进口。目前,国际主要工程塑料生产厂商均十分看好我国的市场,纷纷在我国新建生产装置或扩大产能。如美国 GE 公司在广东独资建设改性造粒装置生产聚碳酸酯及其合金,杜邦公司也在深圳成立了工程塑料技术中心。(章文)

西欧 PVC 需求增速将放慢

据 CMAI 预计,2005 年西欧市场 PVC 的需求增速将放慢,需求增长率将从 2004 年的 3.3% 降至 0.5%~0.7%,而东欧市场的需求增长率估计为 4%~5%。近年来,欧洲新增 PVC 的产能不多。据 CMAI 预计,2009 年西欧占全球 PVC 产能的份额将为 15%,而 1999 年为 21%。至 2005 年 6 月,欧洲 PVC 的总年产能达 921.7 万 t。其前 6 大生产商及其年产规模依次是: EVC 公司 141.5 万 t, Solvin 公司 104 万 t, Arkema 公司 70.4 万 t, Vinnolit 公司 63 万 t, 海德罗聚合物公司 62 万 t, LVM 公司 45 万 t。(钱伯章)

拜耳计划收购美国 PSI

拜耳材料科学公司计划收购美国喷雾泡沫聚氨酯企业——Polythane Systems Inc. (PSI),此次收购还包括 PSI 的全资子公司——Everest Coatings 公司。拜耳通过此次收购将直接进入屋顶保温业务和其它一些相关市场。PSI 位于美国得克萨斯州的 Spring, 是一家生产屋顶保温聚氨酯喷雾泡沫的供应商。Everest Coatings 公司主要生产丙烯酸涂料、聚氨酯、密封剂和底漆。拜耳材料科学公司计划将 PSI 并入 Bay Systems 北美公司。(广龙)