

PET/GF 复合材料的制备及性能研究

吕通建 鄂 泳 邹怡多 吴 爽 段 伟 张 琳

(辽宁大学化学科学与工程学院, 沈阳 110036)

摘要 制备了结晶速率快、力学性能优异的玻纤增强聚对苯二甲酸乙二酯 (PET/GF)。研究了基体树脂、结晶成核剂、复合结晶促进剂对 PET/GF 结晶性能和力学性能的影响。结果表明, 结晶成核剂和复合结晶促进剂的加入明显降低了 PET/GF 的玻璃化转变温度, 扩大了结晶温度范围, 提高了冲击强度。PET/GF 的各项性能达到或超过了国内外同类产品的水平。

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯 玻璃纤维 复合材料 结晶速率 结晶成核剂 结晶促进剂

聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 是一种性能优良的热塑性塑料, 具有良好的电绝缘性、耐磨性、耐热性和耐化学药品性, 因而广泛应用于纤维、薄膜及饮料瓶领域^[1]。

然而由于 PET 的结晶速率慢、模塑周期长、冲击韧性差等缺点, 限制了其作为工程塑料使用^[2]。PET 产量大、价格低廉、回收料来源丰富, 如果能通过某种改性方法充分发挥其优异的性能, 那么将会带来可观的经济效益和社会效益。目前, 杜邦、帝人^[3]等十几家公司已成功开发了结晶速率快的改性 PET, 可在普通的设备中模塑成型, 并已形成了一系列不同品级和用途的工业化产品。但关键技术仅为少数几家公司所掌握, 故改性 PET 产量较少, 而且价格昂贵。在我国, 虽然 PET 工程化的研究也在进行, 但大多尚处于探索性阶段, 并且研究面窄, 仅局限于几种常用的改性剂, 往往还集中在现象描述、行为分析方面, 而忽视了实际应用^[4]。要想使 PET 成功地作为工程塑料使用, 必须解决以下两点问题: (1) 改善加工性能, 即提高其结晶速率, 降低模具温度, 缩短模塑周期; (2) 改善使用性能, 即提高其力学性能, 降低吸水率。

笔者以聚酯共聚物作为 PET 的结晶成核剂, 以聚乙二醇和 KTR-3C 作为 PET 的复合结晶促进剂, 并添加硅烷偶联剂、抗氧剂, 通过 30% 玻璃纤维 (GF) 增强, 用双螺杆挤出机熔融共混挤出制备了结晶速率快、模塑周期短、模具温度低, 具有优异力学性能、热性能和流动性能的 PET/GF 复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原料

PET: 美国杜邦公司;

无碱玻璃纤维: 巨石集团有限公司;

成核剂 A (有机羧酸钠盐): 德国克莱恩公司;

成核剂 B (聚酯共聚物): 美国杜邦公司;

聚乙二醇: 奥克化学集团;

KTR-3C (官能化乙烯类弹性体): 自制;

抗氧剂: 瑞士汽巴公司;

硅烷偶联剂: 南京曙光化工厂。

1.2 主要仪器

高速混合机: GH-100Y 型, 北京市塑料机械厂;

冷切粒机: C-40 型, 南京瑞华机械电子有限公司;

注塑机: WG-100 型, 无锡格兰机械有限公司;
双螺杆挤出机: TSE-30 型, 南京瑞华机械电子有限公司;

数字式试验机: WSM-2000 型, 长春市智能仪器设备研究所;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC-50 型, 日本岛津制作所;

冲击试验机: JJ-5.5 型, 长春市智能仪器设备研究所;

真空干燥箱: ZK-82B 型, 上海市实验仪器总厂。

1.3 试样制备

制备 PET/GF 的原料配比见表 1。

表 1 PET/GF 的原料配比

原 料	含量 / %
PET	52 ~70
结晶成核剂 A 或 B	0.1 ~3
复合结晶促进剂	0 ~15
玻璃纤维	30
偶联剂	0.03 ~0.1
抗氧剂	0.1 ~0.5

将 PET 置于 120℃真空干燥箱中烘 4 h,然后与结晶成核剂、复合结晶促进剂、硅烷偶联剂、抗氧剂按表 1 配比在高速混合机中混合均匀,用双螺杆挤出机进行熔融挤出,GF 在 GF 喂料口处连续地加入到挤出机中与 PET 熔体进行混合,挤出料条经冷却、牵引、切粒后得到 GF 增强 PET 粒料,然后用注塑机注塑成标准试样。

挤出机采用四段加热,分段控制温度为 260 ~ 275℃,主机转速为 420 r/min,喂料转速为 35 r/min。

1.4 性能测试

(1) DSC 分析 先将样品剪碎,准确称取 7 mg,在 N₂ 气氛、气体流速 20 mL/min 条件下升温到 300℃,熔融 5 min,然后迅速用冰水骤冷得到无定型样品。将无定型样品装于 DSC 样品池中,在 N₂ 保护下以 10℃/min 的升温速率升温到 300℃,保持 5 min 后再以 10℃/min 的速率降温,记录升温、降温曲线。从曲线中得到玻璃化转变温度(T_g)、冷结晶温度(T_c)、热结晶温度(T_{mc})。

(2) 力学性能、热变形温度测试 拉伸性能按 GB/T 16421 - 1996 测试;弯曲性能按 GB/T 16419 - 1996 测试;冲击性能按 GB/T 16420 - 1996 测试;热变形温度按 GB/T 1634 - 1979 测试。

2 结果与讨论

2.1 基体树脂的选择

长期以来,限制 PET 作为工程塑料使用的一个主要原因就是其加工性能不好,即无法在较低的模具温度(70 ~ 80℃)下快速结晶以缩短模塑周期。而在较高的模具温度(110 ~ 130℃)条件下虽然结晶性能可以得到一定的改善,但却延长了模塑周期^[5]。

笔者在模具温度 70 ~ 80℃、模塑周期 40 s 条件下,固定成核剂 B 和复合结晶促进剂的用量,研究了儿种不同特性粘度的 PET 对 PET/GF 力学性能及制品外观的影响,结果见表 2。

表 2 不同特性粘度的 PET 对 PET/GF 力学性能及制品外观的影响

项 目	PET1	PET2	PET3	PET4
特性粘度/dL·g ⁻¹	0.62	0.75	0.90	1.25
拉伸强度/MPa	119.5	134.2	142.5	149.6
冲击强度/kJ·m ⁻²	9.8	14.5	15.8	16.4
制品外观	不翘曲 光滑	不翘曲 光滑	稍微翘曲 粗糙	严重翘曲 很粗糙

从表 2 可以看出, PET 的特性粘度从 0.62 dL/g 增加到 0.75 dL/g, PET/GF 的力学性能大幅度

提高,但特性粘度进一步增加, PET/GF 力学性能提高的趋势变缓。这主要是因为特性粘度增加, PET 的相对分子质量增加,分子链的刚性增加,表现为拉伸强度和冲击强度提高;但随着特性粘度和相对分子质量的继续增加, PET 的分子链运动更加困难,因而不利于晶体生长,结晶速率明显降低,在可接受的模塑周期内结晶不完善、不均匀,影响了制品的性能。这一点从制品的外观也可以看出,当 PET 的特性粘度达到 0.90 dL/g 以上时,制品开始翘曲,并且表面粗糙无光泽,刚脱模的制品明显较软,缺乏刚性,因而在室温下的自然冷却和二次结晶比较多,这必然影响制品的尺寸稳定性和力学性能。

从表 2 还可以看出, PET 的特性粘度与 PET 的力学性能及制品外观关系十分密切。特性粘度大的 PET 成本高而且结晶性能差,给成型加工带来困难;而特性粘度小的 PET 力学性能却不好。通过实验比较,发现选择特性粘度 0.75 dL/g 左右的 PET 作为基体树脂比较合理和经济。

2.2 结晶成核剂对 PET/GF 结晶性能和力学性能的影响

改善 PET 的加工性能一方面是要提高结晶速率,即降低 T_c ,提高 T_{mc} ,扩大 PET 的结晶温度范围;另一方面是要降低模具温度,这需要降低 PET 的 T_g ,缩短模塑周期。而 T_c 和 T_g 主要是由分子链的柔顺性决定的,分子链柔性越好, T_c 和 T_g 越低。 T_{mc} 主要是由成核能力决定的,成核性能越好, T_{mc} 越高。

选择合适的结晶成核剂是制备高性能 PET/GF 的最关键因素。以往人们常用的结晶成核剂主要是一些无机盐类和有机羧酸盐类,成核效果并不明显,而且使材料的力学性能损失比较大。笔者通过对多种结晶成核剂的筛选,最终确定以聚酯共聚物作结晶成核剂,制备了成核性能和力学性能都非常优异的 PET/GF。表 3 列出了在复合结晶促进剂用量不变的条件下,结晶成核剂用量对 PET/GF 结晶性能和力学性能的影响。

表 3 结晶成核剂用量对 PET/GF 结晶性能和力学性能的影响

项 目	无成核剂	成核剂 A	成核剂 B
T_g /℃	55.0	52.2	55.7
T_c /℃	112.6	104.2	109.5
T_{mc} /℃	193.5	208.8	220.7
拉伸强度/MPa	127.5	101.5	134.2
冲击强度/kJ·m ⁻²	12.9	9.8	14.5

从表 3 可以看出,结晶成核剂的加入使 PET/GF 的 T_{mc} 大幅度提高,其中结晶成核剂 B 使 T_{mc} 提

高的最多,提高了 27.2℃。推测其机理,主要是因为结晶成核剂 B 是一种聚酯共聚物,熔融态时其分子取向仍有一定程度的长程有序性,当体系由熔融态冷却时,PET 的结晶既可发生在成核剂 B 呈熔融态时,也可发生在结晶成核剂 B 呈固态时,即结晶成核剂 B 对 PET 的结晶成核作用包括熔融态成核和固态成核两种机制,从而提高了 PET 的结晶温度范围,加快了结晶速率。

结晶成核剂的选择不仅要看看其对结晶速率的影响,还要考虑其对力学性能的影响。结晶成核剂 A 的加入使 PET/GF 的拉伸强度和冲击强度都有所降低,而且拉伸强度降低的幅度比较大;而结晶成核剂 B 使 PET/GF 的各项力学性能都有不同程度的提高。这是因为结晶成核剂 A 是一种有机羧酸钠盐,主要是化学成核,会引起 PET 分子链发生断裂,局部分子降解,相对分子质量降低,从而使 PET/GF 的拉伸强度和冲击强度都有所降低。而结晶成核剂 B 是分子链呈刚性棒状的聚酯共聚物,本身具有很高的强度,在提高 PET/GF 结晶速率和结晶度的同时,也提高了 PET/GF 的力学性能。

2.3 复合结晶促进剂对 PET/GF 结晶性能和力学性能的影响

要改善 PET 的加工性能,除了要扩大其结晶温度范围外,还应降低 PET 的 T_g 和 T_c ,以降低模具温度,缩短模塑周期。由于 PET 大分子中的酯基与苯环形成共扼体系,增大了分子链的刚性,致使 PET 树脂的韧性差^[6]。因此笔者选择了聚乙二醇和 KTR-3C 作为 PET/GF 的复合结晶促进剂,不仅大大降低了 T_g 和 T_c ,而且使 PET/GF 的冲击强度得到大幅度提高。图 1 和图 2 分别示出了在结晶成核剂 B 用量不变的条件下,复合结晶促进剂的用量对 PET/GF 结晶性能和力学性能的影响曲线。

从图 1 和图 2 可以看出,复合结晶促进剂的加入使体系的 T_g 和 T_c 发生了显著的变化。加入 15% 的复合结晶促进剂, T_g 由未加复合结晶促进剂时的

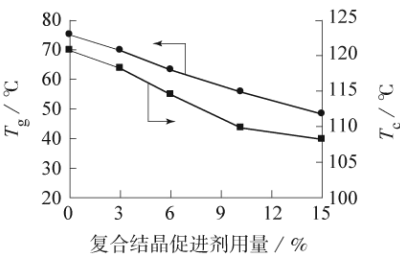


图 1 复合结晶促进剂用量对 PET/GF 结晶性能影响

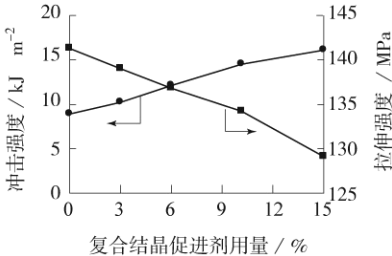


图 2 复合结晶促进剂用量对 PET/GF 力学性能的影响

75℃降至 48.2℃,降幅较大,因此模具温度可大幅度降低; T_c 也降低了 12.5℃,因而 PET 的结晶温度范围向低温区移动,结晶温度范围加宽,结晶速率加快。随着复合结晶促进剂用量的增加,PET/GF 的拉伸强度逐渐降低,当其用量超过 10% 后降低的幅度比较大。而 PET/GF 的冲击强度则随复合结晶促进剂用量的增加呈单调上升趋势。从材料的综合性能及成本上考虑,选择复合结晶促进剂的用量为 10%。

2.4 PET/GF 的应用前景展望

笔者以特性粘度为 0.75 dL/g 的 PET 为基体树脂,并加入结晶成核剂、复合结晶促进剂、GF 等助剂,成功制备了高性能 PET/GF。其力学性能和热性能较 PET 都有大幅度的提高,表 4 列出了笔者研制的 PET/GF(KT30) 同美国杜邦、北化高科、咸阳电子等公司的 PET/GF 及 PBT/GF 性能对比。

表 4 KT30 与国内外同类专用料及 PBT/GF 的性能对比

项 目	PET/GF				PBT/GF
	KT30	美国杜邦	北化高科	咸阳电子	
拉伸强度 / MPa	134.2	138.5	125.0	118.0	126.0
弯曲强度 / MPa	208	210	190	181	205
弯曲弹性模量 / MPa	8 600	8 600	7 000	6 900	8 000
冲击强度 / kJ · m ⁻²	14.5	12.1	10.6	11.0	11.0
热变形温度 / °C (1.82 MPa)	224	224	220	220	205
模塑周期 / s	25 ~30	20 ~25	55 ~60	45 ~50	25 ~30

注:各种材料玻纤含量均为 30%。

从表 4 可以看出,笔者研制的 KT30 与美国杜邦 PET/GF 相比,各项力学性能和模塑周期都差不多,而且冲击强度还要稍高一些;与国内一些厂家的 PET/GF 相比,不仅力学性能高,更重要的是模塑周期短,这样不仅提高了产量,而且节省了能源。

KT30 与国外同类产品相比具有价格优势,与国内同类产品相比又具有性能和模塑周期短的优势,因而具有很强的竞争力,可以广泛应用于电子电气、机械、汽车、轻工和建材工业,而且是 PBT 的理想替代品,并可部分替代 PA6。

3 结论

(1) 选择特性粘度 0.75 dL/g 左右的 PET 作为基体树脂是合理和经济的。

(2) 聚酯共聚物是 PET 的理想结晶成核剂, 能使 PET/GF 的热结晶温度大幅度提高。

(3) 聚乙二醇和 KTR-3C 是 PET 理想的复合结晶促进剂, 使 PET/GF 的玻璃化转变温度和冷结晶温度大幅度降低, 从而使 PET 的结晶温度范围加宽, 降低了模具温度, 缩短了模塑周期, 并提高了 PET/GF 的冲击强度。

(4) 从价格和性能方面综合考虑, 笔者研制的

PET/GF 是 PBT 的理想替代品, 并可部分替代 PA6。

参考文献

- 1 陈乐怡, 张从容. 常用合成树脂的性能和应用手册. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- 2 王文广. 塑料改性实用技术. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.
- 3 赵耀明. 非纤维用热塑性聚酯工艺与应用. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- 4 吴彤, 李燕立. 工程塑料用 PET 加工及使用性能改善. 合成技术及应用, 1998, 13(3): 30
- 5 尹华, 张师军, 等. 热塑性聚酯工程塑料的进展. 合成树脂及塑料, 2002, 19(5): 65
- 6 胡红嫣. PET 共混增韧及其研究进展. 合成树脂及塑料, 1999, (1): 50

RESEARCH ON PREPARATION AND PROPERTY OF PET/GF COMPOSITE

Lü Tongjian, E Yong, Zou Yiduo, Wu Shuang, Duan Wei, Zhang Lin

(Institute of Chemical Science and Engineering, Liaoning University, Shenyang 110036, China)

ABSTRACT A kind of PET/GF composite with good mechanical properties and rapid crystallization rate was prepared. The influence of matrix resin, crystallization nucleating agent and crystallization promoter agent on mechanical properties and crystallinity of PET/GF composite was studied. The results showed that the glass transition temperature of the composite could be markedly decreased by adding crystallization nucleating agent and crystallization promoter agent, the range of crystallization temperature could be enlarged, and the impact strength of the composite could be improved. Every performance index of the PET/GF composite reached or exceeded that of similar products at home and abroad.

KEYWORDS PET, glassfibre, composite, crystallization rate, crystallization nucleating agent, crystallization promoter agent

非光气法聚碳酸酯项目在铜陵开建

国家“十五”科技攻关和“863”重大技术开发项目——3 000 t/a 非光气法聚碳酸酯项目, 日前在铜陵金泰化工实业有限责任公司动工兴建。该项目是这家公司最具成长性的项目, 完全符合国家提倡的绿色工程产业化政策和宏观调控政策要求, 预计年底之前完成生产装置的建设及调试工作。

聚碳酸酯应用领域广阔, 目前国内大多以剧毒的光气为生产原料, 不仅生产工艺落后, 不符合环保要求, 而且产能严重不足, 绝大部分依赖进口。铜陵金泰这套装置以自行生产的碳酸二苯酯为合成原料, 采用先进的酯交换法生产工艺, 总投资 3 400 万元, 建成之后每年可新增销售收入 7 300 万元, 实现税后利润 700 万元。(王雄伟)

两环保型管材在青岛德意利通过鉴定

2005 年 7 月 2 日上午, 由山东省先进民营企业——青岛德意利管业有限公司自行开发研制的环保型大口径中空壁复合增强缠绕管和聚乙烯缠绕式双壁波纹管, 通过了由青岛市经贸委组织并主持的专家鉴定。专家称, 这两种管材均属绿色环保型管材, 符合国家产业政策, 具有良好的经济效益和社会效益, 必将在新型管材市场掀起一个新的高潮。

这两种管材均采用无毒原料生产, 具有耐化学腐蚀性、耐冲击、耐老化、无渗漏、质轻、投资省、施工方便等诸多优点。经国家化学建材测试中心检测, 主要性能指标分别达到 GB/T 19472.2-2004 和 GB/T 19742.1-2004 的标准要求,

主要性能指标与国外同类产品相当, 是替代排污工程中铸铁管、水泥管的首选产品, 可广泛应用于市政排污、城市排水、农用灌溉等领域, 具有广阔的市场发展前景。(周茂林)

未来几年美国塑料添加剂市场有望出现增长

Freedonia 集团的最新研究报告显示, 未来几年美国塑料添加剂市场有望以年均 2.6% 的速度增长, 到 2009 年美国塑料添加剂市场需求总量将达到 236 万 t。该集团指出, 尽管邻苯二甲酸酯类增塑剂对健康产生不利影响, 但未来几年该种类型的增塑剂仍将占据美国增塑剂市场的领导地位。而美国阻燃剂市场在 2009 年前将经历一个较快的增长期, 这主要是受电力和电子产品市场开始复苏的刺激。尽管在欧洲出于环保的考虑已开始限制使用含溴阻燃剂产品, 不过在美国市场含溴阻燃剂产品的需求仍将增长。(庞晓华)

美国含氟聚合物需求增加

今后几年美国含氟聚合物的需求预计每年将增长 5.7%。美国市场研究机构 Freedonia 集团预计含氟聚合物市场到 2009 年将达到近 20 亿美元, 其总产量将达到 9.5 万 t。含氟聚合物中产量最大的 PTFE 面临着来自其它含氟聚合物的竞争, 今后几年增长率将为 2.5%。另一方面, 汽车、航空和工业设备生产领域的应用增多将刺激含氟弹性体的需求增加, 含氟弹性体的需求到 2009 年预计将年增长 6.4%。PVDF 由于作为涂料在建筑领域的应用增加, 其增长率将超过该行业的平均增长率。(童全生)