

新型增容剂对 PC/PBT 合金性能的影响

张金柱 徐迎宾

林晓丹

(广州市花都科苑企业有限公司, 广州 510860) (华南理工大学材料科学与工程研究所, 广州 510640)

摘要 研究了新型增容剂丙烯酸酯与甲基丙烯酸缩水甘油酯双官能化乙烯类弹性体(KY-6B)对PC/PBT合金性能及结构的影响。结果表明,随着KY-6B含量的增加,PC/PBT合金的拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量逐渐降低,而缺口冲击强度、断裂伸长率逐渐提高,非缺口冲击强度变化不大。当KY-6B含量超过10%后,PC/PBT合金的上述性能变化不明显。红外图谱显示,KY-6B的存在使PC与PBT的C=O吸收峰更靠近。差示扫描量热测试结果表明,KY-6B可使PC/PBT合金中PC与PBT两者的 T_g 之差减小,PBT的熔点、熔融焓、结晶温度有所降低。扫描电镜图谱显示,随KY-6B含量增加,PC/PBT合金的冲击断面逐渐变得粗糙,孔洞化和银纹丝状连接增多。上述结果都表明KY-6B是PC/PBT合金的优良增容剂和抗冲击改性剂。

关键词 增容剂 聚碳酸酯 聚对苯二甲酸丁二酯 结构 性能

聚碳酸酯(PC)因分子刚性及空间位阻较大,其熔融温度较高,加工困难,难以制得大型薄壁制品,且制品残余应力大,易发生应力开裂。同时PC对缺口敏感,耐水解稳定性和耐溶剂性不好,这些缺陷使PC在实际应用中受到限制。

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是一种结晶速度快的工程塑料,易于实现高速成型,且具有优异的耐溶剂性,但其制品成型收缩率大,存在缺口冲击强度低、高温下刚性不足等缺点。

PC与PBT共混改性可克服PC耐化学药品性差、成型加工困难等不足,亦可弥补PBT耐热性差、冲击性能不高、成型收缩率大等缺陷。PC/PBT合金在汽车、家用电器、体育用品等方面具有广泛用途。

由于PC为非结晶聚合物,因而PC/PBT属于典型的非结晶与结晶共混体系,导致界面粘结不良,冲击强度较低,为此需加入增容剂以改善两相的相容性,提高共混体系的力学等性能^[1~8]。笔者采用自制的新型增容剂丙烯酸酯与甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)双官能化的乙烯类弹性体(KY-6B)作为抗冲击及增容改性剂,研究了其用量对PC/PBT合金结构及性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PC: 201, 美国陶氏化学公司;

PBT: 1100, 南通合成材料厂;

增容剂: KY-6B, 丙烯酸含量为5%, GMA含量为1.6%, 自制;

磷酸三苯酯(TPP): 日本大八化学产业株式会

社。

1.2 主要设备、仪器

双螺杆挤出机: TSE-40型, 南京瑞华机械电子有限公司;

注塑机: LY120-PC型, 广州利源机械有限公司;

万能电子拉力机: RGT-10型, 深圳瑞格尔仪器有限公司;

简支梁冲击试验机: XJJ-50型, 承德试验机有限责任公司;

扫描电子显微镜(SEM): XL-30型, 荷兰Philips公司;

红外光谱(IR)仪: VECTOR 33型, 法国Brvker公司;

差示扫描量热(DSC)仪: 204C型, 德国Netzsch公司。

1.3 试样制备

将PC/PBT在110℃鼓风干燥箱中干燥16h, 按配比称取PC/PBT/KY-6B/TPP, 经高速混合机混合3min, 用双螺杆挤出机熔融挤出造粒。挤出工艺: 转速40 r/min, 加热段1~6区温度分别为: 230、245、245、250、255、250℃, 机头240℃。将粒料在110℃鼓风干燥箱中干燥8h, 注塑成标准试样, 注塑温度220~250℃。

1.4 性能测试

IR测试: 将粒料样品磨碎并置于KBr中压片处理后测试。

DSC 测试: 将粒料磨碎, 称取 10 mg 放入铝坩锅中, 以 Al_2O_3 为参比物, 通入 N_2 , 在升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 、降温速率 $60^\circ\text{C}/\text{min}$, $30 \sim 280^\circ\text{C}$ 条件下测试。

SEM 观察: 将冲击试样断面在液氮中冷冻, 用超声波清洗并真空镀金后用 SEM 观察并拍照。

力学性能: 拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试, 拉伸速率为 $50 \text{ mm}/\text{min}$; 弯曲性能按 GB 9341-1988 测试; 冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试。

2 结果与讨论

2.1 KY-6B 含量对 PC/PBT 合金力学性能的影响

KY-6B 含量对 PC/PBT 合金力学性能的影响列于表 1。

从表 1 可看出, 随着 KY-6B 含量的增加, PC/PBT 合金的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量都呈降低趋势; 而缺口冲击强度、断裂伸长率逐渐提高。当 KY-6B 质量分数为 13% (15 份) 时, 合金的缺口

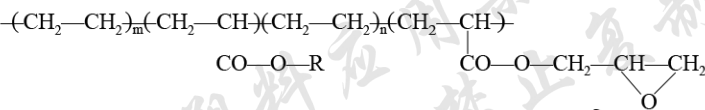
冲击强度是纯 PC 的 3 倍多, 是纯 PBT 的近 10 倍; 而冲击强度变化不明显。从表 1 还可看出, 当 KY-6B 质量分数超过 10% (11 份) 后, PC/PBT 合金的力学性能与 KY-6B 质量分数为 10% 的相近。

表 1 KY-6B 含量对 PC/PBT 合金力学性能的影响

配方编号	KY-6B 含量/份	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	弯曲强度/MPa	弯曲弹性模量/GPa	缺口冲击强度/ $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$	冲击强度/ $\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$
A ₁	2	66.0	118.9	86.9	2.05	9.7	105.8
A ₂	5	64.2	124.4	86.2	2.16	15.0	100.6
A ₃	8	60.0	144.6	80.5	1.88	19.6	96.7
A ₄	11	55.8	204.7	75.1	1.74	48.4	96.8
A ₅	15	54.0	207.4	75.9	1.75	51.6	94.0
A ₆	0	62.2	85.5	83.3	1.80	15.7	96.5
A ₇	0	54.4	57.4	70.0	1.76	5.2	94.8

注: 配方 A₁~A₅ 中 PC/PBT/TPP = 65/35/1; A₆ 为纯 PC, A₇ 为纯 PBT。

KY-6B 的结构式如下:



由 KY-6B 的结构式可见, KY-6B 既含有反应活性高的环氧基团, 又有同 PC 及 PBT 相同的酯基存在。这样使 KY-6B 与非晶 PC 及结晶 PBT 同时具有良好的界面作用, 而且其本身乙烯类弹性体长链在 PC/PBT 合金中起到优良的增韧作用, 可明显改善非晶聚合物与结晶聚合物因界面粘结不好而造成冲击强度低的缺陷。由于 KY-6B 的弹性模量比 PC 及 PBT 都低, 因此 KY-6B 的加入会使 PC/PBT 合金的拉伸强度、弯曲强度有所降低。当 KY-6B 质量分数超过 10% (11 份) 后已使 PC/PBT 合金形成均一相结构, 因此合金的力学性能与 KY-6B 质量分数为 10% 的相近。

2.2 KY-6B 含量对 PC/PBT 合金相容性的影响

(1) IR 图谱分析

图 1 为 PC、PBT 及不同 KY-6B 含量的 PC/PBT 合金 (配方编号同表 1) 的 IR 图谱。

由图 1a 可以看出, PC、PBT 的 C=O 红外吸收峰由于结构不同分别出现在 1774 cm^{-1} 、 1714 cm^{-1} 处。而图 1b 中含 KY-6B 的 PC/PBT 合金的 C=O 红外吸收峰分别出现在 1775 cm^{-1} 、 1720 cm^{-1} 处, 可见 PBT 的 C=O 吸收峰向中间偏移, 在 1720 cm^{-1} 处出现偏移峰的均值, 且随 KY-6B 含量增加, 1720 cm^{-1} 峰逐渐变宽。这是因为 PC 与 PBT 在熔融共混时会发生酯交换反应, 在 PBT 生产过程

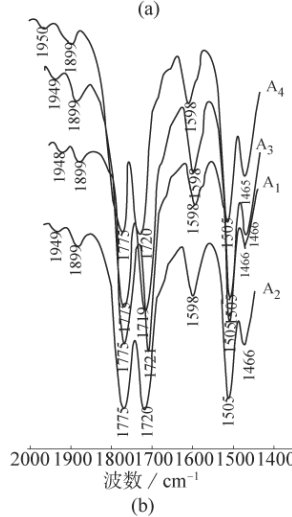
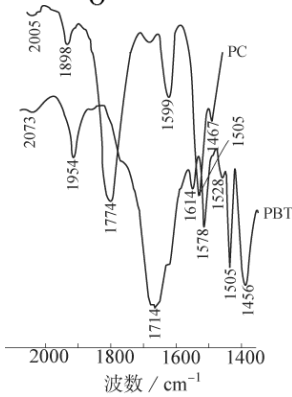


图 1 PC、PBT 及不同 KY-6B 含量的 PC/PBT 合金的 IR 图谱

中残余的 Ti 催化剂对 PC 与 PBT 的酯交换又起到催化作用, 两者主要发生的是直接的酯交换反应而生成嵌段共聚酯。TPP 因能与 Ti 催化剂络合, 故可作为 PC 及 PBT 酯交换的抑制剂^[9]。因为每个配方中均加入了 1 份 TPP, 所以在 1720 cm^{-1} 处的 $\text{C}=\text{O}$ 峰不应是酯交换反应所致, 而应是 PC/PBT 合金结构中, 因存在 KY-6B 而形成相互缠绕的高分子链中 PC 的 $\text{C}=\text{O}$ 峰对 PBT 的 $\text{C}=\text{O}$ 峰影响所致(类共轭效应), 且随着 KY-6B 含量增加, PC 与 PBT 相容性更好, 形成均一相结合, 因而这种类共轭效应更显著, 在 1720 cm^{-1} 处峰变宽。

(2) DSC 数值分析

不同 KY-6B 含量的 PC/PBT 合金的 DSC 测试结果列于表 2。

表 2 PC、PBT 及其 PC/PBT 合金的 DSC 实验数据

配方编号	$T_{g1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{g2}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T_g/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_{mc}/^{\circ}\text{C}$
A ₁	132.4	41.8	90.6	225.5	17.2	169.9
A ₂	130.6	43.3	86.3	225.8	16.8	169.5
A ₃	130.0	45.4	84.6	224.9	16.9	168.5
A ₄	130.3	消失		225.4	15.9	170.2
A ₅	130.4	消失		223.8	15.7	163.2
A ₆	138.6					
A ₇		40.8	97.8	226.4	47.2	158.3

注: T_{g1} —PC 的玻璃化转变温度 (T_g); T_{g2} —PBT 的 T_g ; $\Delta T_g = T_{g1} - T_{g2}$; T_m —PBT 的熔点; ΔH_m —PBT 的结晶熔融焓; T_{mc} —降温过程中 PBT 的结晶温度。

从表 2 可看出, 随着 KY-6B 含量的增加, PC/PBT 合金中 PC 与 PBT 两者的 T_g 之差逐渐变小, 表明 KY-6B 可改善 PC 及 PBT 的相容性, 同时当 KY-6B 质量分数超过 10% (A₄ 配方) 后, PC/PBT 合金中 PBT 相的 T_g 消失, 共混体系只有一个 T_g 。说明此时 PC 与 PBT 已接近完全相容, 形成均相体系。

从表 2 还可看出, 随着 KY-6B 含量的增加, PC/PBT 合金中 PBT 的熔点、熔融焓、结晶温度都逐渐降低, 表明 KY-6B 的加入可破坏 PBT 的结晶, 这亦说明了 KY-6B 可使 PBT 及 PC 的相容性增加, PBT 链活动能力和结晶能力受非晶 PC 链及 KY-6B 大分子链缠绕影响而减弱, 从而造成 PC/PBT 合金中 PBT 的熔点、熔融焓、结晶温度的降低。

KY-6B 使 PC/PBT 合金中 PBT 结晶能力降低可克服由于 PBT 结晶而易引起制品翘曲变形的缺陷, 从而拓宽了 PC/PBT 合金的应用范围。

(3) SEM 分析

图 2 是不同 KY-6B 含量的 PC/PBT 合金试样的冲击断面 SEM 照片。

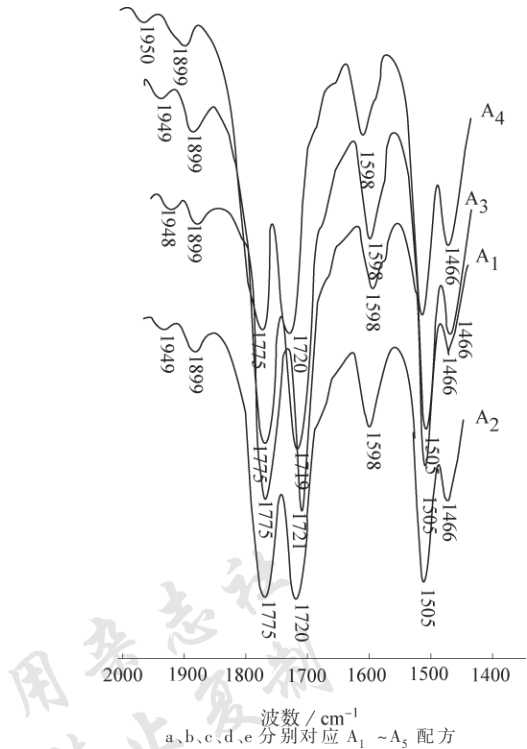


图 2 不同 KY-6B 含量的 PC/PBT 合金试样的冲击断面 SEM 照片

由图 2a 可看出, 当 KY-6B 含量较低时, PC/PBT 合金试样冲击断面留下较多颗粒状物存在, 断面不粗糙, 时有拔出现象, 断裂方式倾向于脆性断裂。

由图 2b、图 2c 可看出, 随着 KY-6B 含量增加, PC/PBT 合金的冲击断面逐渐变得粗糙, 断面有孔洞结构出现, 且有部分银纹状物存在。表明断裂方式逐渐向韧性断裂过渡。

由图 2d、图 2e 可看出, 当 KY-6B 质量分数超过 10% (A₄ 配方) 后, PC/PBT 合金的冲击断面皱皮状结构增多, 呈现许多银纹丝状连接, 为典型的韧性断裂, 同时 PC/PBT 合金呈现单一的相界面。

图 2 显示结果与 PC/PBT 合金的力学性能测试中缺口冲击强度的变化是一致的, 同时亦说明了 KY-6B 是 PC/PBT 合金的优良增容剂。

3 结论

(1) 随着 KY-6B 含量的增加, PC/PBT 合金的拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量随之降低, 而断裂伸长率、缺口冲击强度逐渐提高, 非缺口冲击强度变化不明显。当 KY-6B 质量分数超过 10% 后, PC/PBT 合金的力学性能与 KY-6B 质量分数为 10% 的相近。

(2) IR 图谱显示, 随 KY-6B 含量的增加, PC/PBT 合金中 PBT 的 $\text{C}=\text{O}$ 吸收峰向中间移动, 且峰

逐渐变宽,这是由于 KY-6B 加入使 PC 与 PBT 逐渐形成均一相结构所致。

(3) DSC 测试结果表明, KY-6B 的加入使 PC/PBT 合金中 PBT 的熔点、熔融焓和结晶温度都逐渐降低,表明 KY-6B 可减弱 PBT 链的活动能力和结晶能力。

(4) SEM 照片显示,随着 KY-6B 含量的增加, PC/PBT 合金试样的冲击断面逐渐变得粗糙,孔洞化和银纹丝状连接增多,即逐渐由脆性断裂到韧性断裂转化。同时当 KY-6B 质量分数超过 10% 后, PC/PBT 合金呈现单一相结构。

参考文献

- 1 赵梓年. 相容剂对 PBT/PC 共混体系性能的改进. 现代塑料加工应用, 2001, 13(3): 13
- 2 李宏. 相容剂对 PBT/PC 共混物力学性能的影响. 中国塑料,

2005, 19(1): 10

- 3 杨革生. 玻璃纤维增强 PBT/PC 共混体系的研究. 工程塑料应用, 2004, 32(7): 8
- 4 Hamilton D G, Gallucci R R. The effects of molecular weight on polycarbonate-polybutylene terephthalate blends. J Appl Polym Sci, 1993, 48: 2249
- 5 Wabrnund D C, Paul D R. Polyester-polycarbonate blends: I Poly(butylene terephthalate). J Appl Polym Sci, 1978, 22: 2155
- 6 刘佑习. 离聚体对 PBT/PC 共混体系结构与性能的影响. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(2): 67
- 7 刘佑习. LDPE 对 PBT/PC 共混体系性能的影响. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(1): 119
- 8 Lyu M Y, Pae Y, Nah C. Investigation of the mechanical properties and chemical resistance of C/PBT/impact modifier blends. International Polymer Processing, 2003, 18(4): 382
- 9 熊文. PC/PBT 共混体系研究: I PC、PBT 熔融共混时的酯交换反应. 功能高分子学报, 1997, 10(2): 236

EFFECT OF NOVEL COMPATIBILIZER ON THE PROPERTIES OF PC/PBT ALLOY

Zhang Jinzhu, Xu Yingbin

(Guangzhou Huadu Keyuan Enterprises Co. Ltd., Guangzhou 510860, China)

Lin Xiaodan

(College of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT The effects of novel ethylene elastomer compatibilizer containing polyacrylate and glycidyl ester (KY-6B) on the structure and properties of PC/PBT alloys were studied. The results showed that with the increase of KY-6B contents, the tensile strength, flexural strength and modulus of elasticity in flexure decreased gradually, the notched impact strength and fracture elongation increased, and the impact strength (with no notch) did not change much. When the content of KY-6B exceeded 10%, above properties of PC/PBT alloy did not change obviously. The IR spectrum showed that the existence of KY-6B made the C=O absorption peak of PC and PBT shift towards each other. The DSC test results showed that the difference of T_g between PC and PBT decreased, the melting point, melting enthalpy and crystallization temperature of PBT decreased slightly. SEM picture showed that with the increase of KY-6B content, the impact fractured surface of PC/PBT alloy became roughed, and with porous structure and much fibrous connections. All the results above showed that KY-6B was a good compatibilizer and impact modifier for PC/PBT alloys.

KEYWORDS compatibilizer, polycarbonate, poly(butylene terphthalate), structure, property

塑料制品业上半年运行良好

国家统计局不久前公布的数据显示,今年上半年我国塑料制品加工业运行形势良好,11045 家规模以上企业塑料制品的总产量达 998.73 万 t,实现销售收入 2169.89 亿元,同比分别增长 10.05% 和 26.69%。

在塑料制品中,产量增长最快的是塑料丝及编织制品,产量达 108.37 万 t,同比增幅为 21.26%;其次是塑料管及附件,产量为 85.9 万 t,同比增幅达 16.83%。其它制品分别为:塑料薄膜 208.43 万 t,同比增长 14.06%(其中农用薄膜 40.65 万 t,同比增长 12.16%);塑料板、片及类似型材 99.16 万 t,同比增长 4.93%;塑料人造革 30.75 万 t,同比增长 15.91 万 t;塑料合成革 25.11 万 t,同比增长 11.73%;泡沫塑料 51.86 万 t,同比增长 14.30%;塑料包装箱及容器 49.38 万 t,同比增长 8.87%;日用塑料制品 151.70 万 t,同比增长

4.3%;其它塑料制品 188.07 万 t,同比增长 3.20%。

(李闻芝)

世界五大通用工程塑料总需求量将接近 600 万 t

据日本《富士经济》提供的数据,2005 年世界五大通用工程塑料的总需求量将接近 600 万 t。

2004 年世界尼龙、聚碳酸酯、聚甲醛、PBT 和聚苯醚的需求量分别为 192、219、65、59 和 36.7 万 t,分别比 2003 年增长 4.4%、6.1%、3.0%、5.0% 和 3.1%,其中聚碳酸酯的增长位居首位。五大通用工程塑料的总需求量大 571.9 万 t,同比增长 5.0%。

预计 2005 年尼龙、聚碳酸酯、聚甲醛、PBT 和聚苯醚五大通用工程塑料的总需求量为 597.2 万 t,将比上一年增长 4.4%,其中用量最大和增幅最高的品种仍为聚碳酸酯。

(唐伟家)