

PBT/E-MA-GMA/CaCO₃ 复合材料的制备与性能

魏刚 彭娅

黄锐

(西华大学材料科学与工程学院, 成都 610039) (四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065)

摘要 采用乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元接枝共聚物(E-MA-GMA)与CaCO₃并用对聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)进行增韧改性。探讨了制备方法、CaCO₃粒径及E-MA-GMA与微米CaCO₃对比对复合材料形态及力学性能的影响。结果表明,采用直接添加方式时,复合材料具有较好的冲击韧性和拉伸强度;E-MA-GMA与微米CaCO₃以直接添加方式制备的复合材料中几乎没有包覆结构颗粒,而E-MA-GMA与纳米CaCO₃无论采用直接添加或包覆添加方式都易形成包覆结构颗粒;采用直接添加方式时,E-MA-GMA与适量微米CaCO₃并用具有显著的协同增韧作用。

关键词 聚对苯二甲酸丁二酯 制备方法 包覆结构 协同增韧

作为热塑性工程塑料,聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)被广泛应用在汽车、电子电气等行业。但由于其低温冲击韧性较差及室温下缺口敏感性大而限制了其应用^[1]。20世纪80年代以来,人们往往在聚合物中同时加入弹性体和无机粒子,形成三相复合体系,以获得协同增韧、增强的效果,这方面的研究已取得了一定的进展^[2~10]。聚合物/弹性体/无机粒子三相复合体系可形成三种不同的形态:①无机粒子和弹性体独立地分散在基体中,形成分离结构;②无机粒子被弹性体所包覆,即形成包覆结构分散在基体中;③分离结构和包覆结构共存。目前,关于三相复合体系形态与性能之间的关系还存在较大分歧,至今还没有统一的结论。有些研究者认为形成包覆结构更有利于增韧。但也有研究表明,两种形态结构具有相似的冲击韧性或具有分离结构者表现出更高的冲击强度。有关PBT/弹性体/无机粒子复合材料的研究尚未见报道,笔者尝试在PBT/乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元接枝共聚物(E-MA-GMA)共混体系中加入无机粒子CaCO₃,制备三元共混复合材料,并考察了制备方法、CaCO₃粒径及E-MA-GMA与微米CaCO₃对比对复合材料形态及力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

PBT: 牌号 L2100, $[\eta] = 1.0 \text{ mL/g}$, 江苏仪征化纤股份公司;

E-MA-GMA: 牌号 AX8900, 熔体流动速率 6 g/10 min, 法国阿托化学公司;

微米 CaCO₃: 平均粒径 0.46 μm , 上海大恒化工有限公司;

纳米 CaCO₃: 平均粒径 30 nm, 内蒙古蒙西新材料股份有限公司;

硬脂酸: 市售。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机: TSSJ-25/32 型, 成都晨光塑料机械研究所;

注塑机: PS40E5ASE 型, 日精树脂工业株式会社;

缺口制样机: XQZ-1 型, 承德精密试验机有限公司;

数显组合式冲击试验机: XJC-25ZD 型, 承德精密试验机有限公司;

电子拉力机: 4045 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): X-650 型, 日本电子公司。

1.3 试样制备

将高速混合器预热至 80℃ 以上, 然后加入纳米 CaCO₃ 或微米 CaCO₃ 和适量硬脂酸进行表面处理。再将干燥的 PBT、E-MA-GMA 与微米或纳米 CaCO₃ 以直接添加方式或用 E-MA-GMA 包覆 CaCO₃ 后与 PBT 在双螺杆挤出机上熔融挤出造粒, 再用注塑机注塑成标准试样。

1.4 性能测试与结构表征

力学性能: 拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试; 冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试。

断裂形貌观察: 将试样置于液氮中 40 min, 从试样中部沿垂直于流动方向脆断, 然后将脆断面置于

温度为 70 ~75℃ 的二甲苯溶液中浸泡 2.5 h 后取出,以刻蚀掉弹性体相。将刻蚀后的表面和冲击断面真空喷金,用 SEM 观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 制备方法对复合材料力学性能和相形态的影响

(1) PBT/E-MA-GMA/纳米 CaCO₃ 复合材料

图 1 给出 E-MA-GMA 与纳米 CaCO₃ (配比为 4 : 1) 复合增韧剂不同的添加方式对复合材料力学性能的影响。从图 1 可以看出,配比相同仅添加方式不同时所制备的三元共混复合材料却具有不同的力学性能。采用纳米 CaCO₃ 直接填充共混的方法比 E-MA-GMA 包覆纳米 CaCO₃ 后再与 PBT 共混所得的复合材料具有更高的悬臂梁缺口冲击强度和拉伸强度。这与已报道的有人认为弹性体包覆填料后具有更优的冲击强度的结论不一致。可能与复合材料相形态结构不同有直接关系。

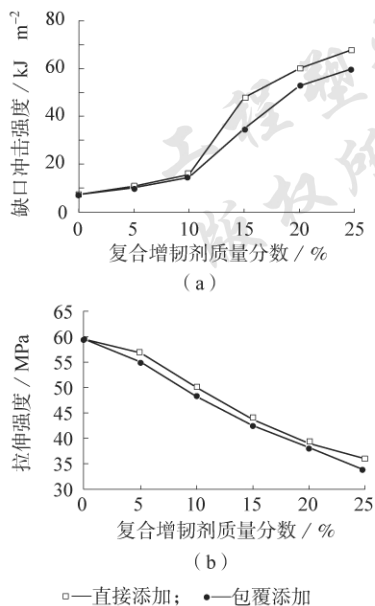


图 1 纳米 CaCO₃ 两种添加方式对复合材料力学性能的影响

图 2 给出了纳米 CaCO₃ 以两种添加方式填充时复合材料相形态的特点。从图 2 可以看出,纳米 CaCO₃ 以两种添加方式填充时,体系中都存在 E-MA-GMA 包覆纳米 CaCO₃ 的颗粒,只是以包覆添加方式时,体系中的包覆结构颗粒数量要多一些。这样一来,必然造成包覆添加时体系中分散相颗粒有所增大,粒子间距离增加,诱发基体产生的剪切屈服变形降低,吸收的冲击能减少。由于有包覆结构存在,纳米 CaCO₃ 的增强作用减弱。因此,纳米 CaCO₃ 以直接添加方式制得的复合材料的力学性能要高于

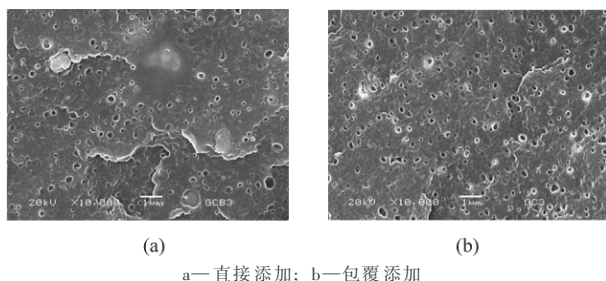


图 2 纳米 CaCO₃ 两种添加方式时复合材料的相形态

包覆添加方式。

(2) PBT/E-MA-GMA/微米 CaCO₃ 复合材料

作为比较,考察了微米 CaCO₃ 以不同的添加方式制得的 PBT/E-MA-GMA/微米 CaCO₃ 三元共混复合材料的力学性能与相形态结构,力学性能如图 3 所示。

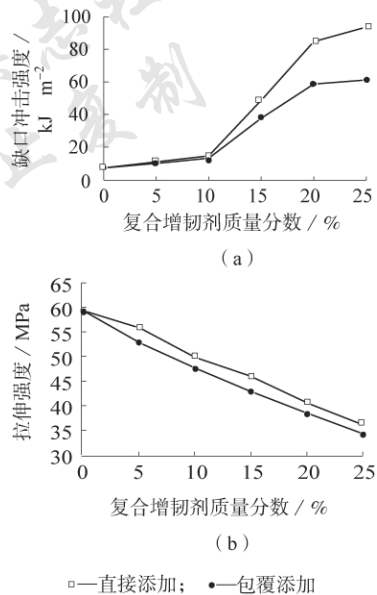
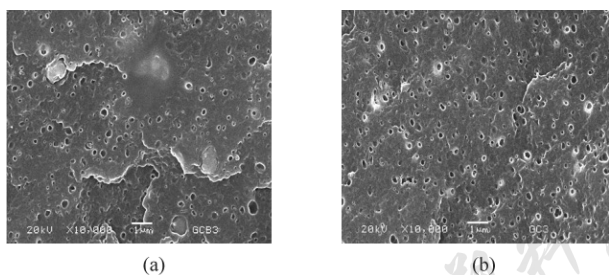


图 3 微米 CaCO₃ 两种添加方式对复合材料力学性能的影响

从图 3 可以看出,两种添加方式所得复合材料都在复合增韧剂 (E-MA-GMA 和微米 CaCO₃ 配比为 4 : 1) 总用量达到 15% 左右时出现脆韧转变,但直接添加方式制备的复合材料在复合增韧剂总用量达到 20% 时,体系的缺口冲击强度达到 85 kJ/m²,而采用包覆添加方式制备的复合材料在同样的复合增韧剂总用量时,体系的缺口冲击强度只有 59 kJ/m²。并且,在相同的增韧剂总用量下,直接添加法制备的三元共混复合材料具有较高的拉伸强度。可见,采用直接添加方式比包覆添加方式制得的复合材料具有更优异、更均衡的力学性能。

微米 CaCO₃ 采用两种添加方式时,复合材料的相形态如图 4 所示。从图 4 可以看出,微米 CaCO₃

以包覆添加方式制得的复合材料存在较明显的包覆结构颗粒,而以直接添加方式制得的复合材料中几乎没有包覆结构颗粒出现,并且分散相颗粒较细小,数量较多,粒子间距较小,因而体系的缺口冲击韧性较高,图 3 的力学性能也证实了这一点。同时,笔者在试验中还发现,在复合增韧剂总用量为 20% 的情况下,E-MA-GMA 与微米 CaCO_3 以 4:1 的配比直接添加到 PBT 中,复合材料的缺口冲击强度达到 85 kJ/m^2 以上,基本上与 20% 的 E-MA-GMA 增韧 PBT 体系具有相近的冲击强度值 (91 kJ/m^2),从而可以减少价格昂贵的 E-MA-GMA 用量而达到相近的增韧效果。

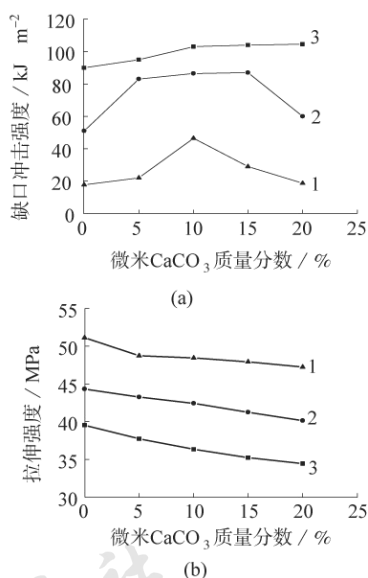


a—包覆添加; b—直接添加

图 4 微米 CaCO_3 两种添加方式时复合材料的相形态

2.2 E-MA-GMA 与微米 CaCO_3 对比对复合材料力学性能的影响

如上所述,两种粒径 CaCO_3 都以直接添加方式填充时,复合材料具有较好的力学性能。其中,微米 CaCO_3 以直接添加方式制备的 PBT/E-MA-GMA/微米 CaCO_3 复合材料具有最优的性能。为弄清 E-MA-GMA 与微米 CaCO_3 直接添加产生最佳效果的原因,图 5 给出了 PBT/E-MA-GMA/微米 CaCO_3 复合材料的力学性能随 E-MA-GMA、微米 CaCO_3 含量变化的关系曲线(其中 E-MA-GMA 和微米 CaCO_3 的含量均为各自占整个体系的质量分数)。从图 5a 可以看出,体系中 E-MA-GMA 含量不同时,微米 CaCO_3 含量变化对复合材料冲击强度具有不同的影响规律。当 E-MA-GMA 的质量分数为 10% 时,体系的缺口冲击强度在微米 CaCO_3 质量分数为 10% 左右出现最大值,为 46.5 kJ/m^2 ,其缺口冲击强度值接近 PBT/E-MA-GMA($85/15$) 共混物的冲击强度值 53.9 kJ/m^2 ,而大大高于 PBT/E-MA-GMA($90/10$) 共混物的缺口冲击强度值 18.8 kJ/m^2 ;而后随着微米 CaCO_3 含量的进一步增加,体系的缺口冲击强度出现降低趋势。当 E-MA-GMA 的质量分数增至 15% 时,随着微米 CaCO_3 含量的增加,体系的缺口冲击强度提高,



1—10% E-MA-GMA; 2—15% E-MA-GMA; 3—20% E-MA-GMA

图 5 E-MA-GMA 与微米 CaCO_3 对比对复合材料力学性能的影响

当微米 CaCO_3 质量分数为 5% 时,其缺口冲击强度从 PBT/E-MA-GMA($80/15$) 共混物的 53.9 kJ/m^2 提高到 83 kJ/m^2 ,高出近 20 kJ/m^2 左右;再进一步增加微米 CaCO_3 的含量,体系的缺口冲击强度提高程度变缓;当微米 CaCO_3 的质量分数达到 15% 左右时,体系的冲击强度出现最大值 (87 kJ/m^2),随后开始降低。当 E-MA-GMA 的质量分数增至 20% 时,随微米 CaCO_3 的加入,体系的缺口冲击强度提高幅度变小;在微米 CaCO_3 质量分数为 10% 时体系的缺口冲击强度提高到 103 kJ/m^2 。很显然, E-MA-GMA 与微米 CaCO_3 并用具有协同增韧作用。从图 4 对复合材料相形态观察得知,微米 CaCO_3 与 E-MA-GMA 并用进一步减小了基体层厚度,可诱发产生更多的剪切屈服变形,冲击强度进一步提高。

从图 5b 可以看出,在 3 种不同 E-MA-GMA 质量分数下,复合材料的拉伸强度都随微米 CaCO_3 质量分数的增加而略有降低。

3 结论

(1) 比较两种粒径 CaCO_3 分别与 E-MA-GMA 并用时发现,采用直接添加方式时,复合材料都具有较高的冲击韧性和拉伸强度。

(2) SEM 显示, E-MA-GMA 与微米 CaCO_3 以直接添加方式制备的复合材料中几乎没有包覆结构颗粒,而 E-MA-GMA 与纳米 CaCO_3 无论采用直接添加或包覆添加方式都易形成包覆结构颗粒,不利于复合材料力学性能的提高。

(3) 直接添加微米 CaCO_3 时, E-MA-GMA 与适

量微米 CaCO₃并用具有显著的协同增韧作用。

参考文献

- 1 罗毅,肖勤莎. PBT 工程塑料及其发展趋势. 中国塑料, 1998, 12 (1): 9
- 2 Hammer C O, Maurer F H. Control of the structure and properties of barium sulphate-filled blends of polypropylene and ethylene propylene copolymers. J Mater Sci, 1999, 34: 5911
- 3 欧玉春,方晓萍,施怀球. 界面改性剂在聚丙烯/高岭土二相复合体系中的作用. 高分子学报, 1996(5): 601
- 4 Hornsby P R, Premphet K. Influence of phase microstructure on the mechanical properties of ternary phase polypropylene composites. J Appl Polym Sci, 1998, 70: 587
- 5 Jancar J, Dibenedetto A T, Dianselmo A. The mechanical properties of ternary composites of polypropylene with inorganic fillers and elasto-

mer inclusions. J Mater Sci, 1994, 29: 4651

- 6 Matonis V A, Small N C. A macroscopic analysis of composites containing layered spherical inclusions. Polym Eng & Sci, 1969, 9: 99
- 7 Long Y U, Shanks R A. PP-elastomer-filler hybrids: I Processing, microstructure and mechanical properties. J Appl Polym Sci, 1996, 61: 1877
- 8 Koanik J, Lednický F. Phase structure of ternary composites consisting of polypropylene/elastomer/filler: Effect of functionalized components. Polym Commun, 1990, 31: 201
- 9 Koanik J, Jancar J. Ternary composites consisting of polypropylene/elastomer/calcium carbonate: Effect of unfunctionalized components on phase structure and mechanical properties. Polymer, 1992, 33: 4961
- 10 于建,张良方,郭朝霞. 具有核-壳结构特征的相包容粒子设计及其对 POM 树脂的增韧研究. 中国塑料, 2002, 16(2): 24

PREPARATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF PBT/E-MA-GMA/CaCO₃ COMPOSITES

Wei Gang, Peng Ya

(School of Mat. Sci. & Eng., Xihua University, Chengdu 610039, China)

Huang Rui

(School of Polym. Sci. & Eng., Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT The toughening modification of ethylene-methyl acrylate-glycidyl methacrylate terpolymer (E-MA-GMA) and CaCO₃ together on poly(butylene terephthalate) (PBT) was carried out. The influences of preparation methods, particle size of CaCO₃ as well as ratio of E-MA-GMA to nano-CaCO₃ on morphologies and properties of composites were investigated. The results revealed that PBT/E-MA-GMA/CaCO₃ composite in which PBT was mixed directly with CaCO₃ and E-MA-GMA together had better impact strength and tensile strength than that of PBT mixed with CaCO₃ capsulated by E-MA-GMA. Composite of PBT mixed directly with micro-CaCO₃ and E-MA-GMA together had few particles of capsulation structure. However, PBT/E-MA-GMA/nano-CaCO₃ composite always had dispersed particles of capsulation structure whether PBT was mixed directly with nano-CaCO₃ and E-MA-GMA together or mixed with nano-CaCO₃ capsulated by E-MA-GMA. Proper E-MA-GMA and micro-CaCO₃ had significantly synergistic toughening effect on PBT when mixing them directly with PBT together.

KEYWORDS poly(butylene terephthalate), preparation method, capsulation structure, synergistic toughening

请订阅《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》

优惠销售 2000 ~2005 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》出版了,共收录论文 100 篇,尤其突出了复合材料及其在汽车上的应用,欢迎订阅。中国工程塑料工业协会加工应用专委会配合 2000 ~2005 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会编辑、出版了 6 本《论文集》。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价(含邮费)销售。

1. 《论文集》,优惠价 200 元/套,单册价格如下:

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》论文 100 篇,正文 338 页,50 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 337 页,45 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 105 篇,正文 373 页,40 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,30 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文

集》,论文 80 篇,正文 270 页,25 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 339 页,20 元/册。

2. 论文集光盘版,优惠价为 150 元/盘。

本光盘除收录上述 6 本《论文集》的全部内容外,还包括约 1300 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者,请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款:

收款单位:山东济南市 108 信箱杂志社

邮编:250031

电话:(0531) 85878223 85878057 85878278

传真:(0531) 85947355 85878224

银行汇款:

户名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行八一分理处

帐号:1602001209014424079