

玻璃纤维增强 PBT/PC 共混体系的研究

杨革生

梁培亮 杨桂生

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 200051) (上海杰事杰新材料股份有限公司, 上海 201109)

摘要 用双螺杆挤出机制备了不同组成的玻璃纤维增强聚对苯二甲酸丁二酯(PBT) /聚碳酸酯(PC) 共混体系, 研究了抗冲改性剂及酯交换抑制剂对共混体系力学性能的影响, 并用扫描电子显微镜观察了不同共混体系的形态结构。结果表明, 抗冲改性剂使共混体系冲击强度提高的同时, 降低了共混体系的拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量; 酯交换抑制剂的加入, 降低了共混体系的力学性能, 适当的酯交换反应有利于共混体系力学性能的提高; 在该体系中 PBT 与 PC 相容性较好。

关键词 聚对苯二甲酸丁二酯 聚碳酸酯 玻璃纤维 共混体系 性能

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT) 具有结晶速度快、易高速成型、耐候性和电性能好等优点。玻璃纤维虽可大幅度提高其物理力学性能, 但仍存在着缺口冲击强度低、高温下刚性差等缺点, 从而限制了其实际应用。PBT 与很多树脂有较好的相容性, 因此共混成为 PBT 改性的主要方法之一。以 PBT 为主要组分的 PBT/聚碳酸酯(PC) 共混体系具有独特的应用性能, 如高刚性、高抗冲性、可焊接性及优良的涂装性能, 关于该共混体系相容性以及酯交换的机理已有一些研究报道^[1~4]。PC 为非结晶聚合物, 而 PBT 为结晶聚合物, 因此 PBT/PC 属典型的非结晶与结晶共混体系, 其界面粘合不良、冲击强度低, 为此需加入第三组分改进相容性, 以提高共混体系的力学性能。笔者采用丙烯酸类共聚物(ACR) 作抗冲改性剂, 研究了玻璃纤维增强 PBT/PC 共混体系的相结构及性能。

1 实验部分

1.1 原材料

PBT: L2100, 特性粘度 1.0 dL/g, 江苏仪征化纤股份有限公司;

PC: 3103, 德国 BASF 公司;

ACR: KM355P, 吴羽化学(新加坡) 私人有限公司;

亚磷酸三苯酯: 工业级, 上海彭浦化工厂;

无碱玻璃纤维: 浙江巨石集团公司。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机: TE-35 型, 螺杆直径 35 mm, 长径比 32, 南京科亚公司;

注塑机: CJ80MZV 型, 震德塑料机械厂有限公司;

高速搅拌混合机: SHR-50A 型, 张家港市轻工

机械厂;

电子式万能试验机: GMT4204 型, 深圳新三思试验设备有限公司;

热变形维卡软化点温度测定仪: XRW-300HB 型, 河北承德德盛检测设备有限公司;

简支梁冲击试验机: XJJ-5 型, 河北省承德市试验机厂;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5600LV 型, 日本电子株式会社。

1.3 试样制备

将 PC、PBT 在 110℃ 下鼓风干燥 16 h, 然后按比例称取 PC、PBT、ACR 及其它助剂, 经高速搅拌混合机预混合 3 min, 用双螺杆挤出机熔融共混挤出, 并在共混挤出过程中在双螺杆挤出机的第二加料口加入(30 ±2) % 的无碱玻璃纤维, 料条经自来水冷却后用切粒机切粒。共混工艺为转速 150 r/min, 加热段各区温度为: 一区 220℃, 二区 230℃, 三、四、五、六区为 240℃, 机头 245℃。

共混粒料在 120℃ 下鼓风烘箱中干燥(料层厚度小于 2.5 cm) 后, 注塑成标准试样, 注塑温度 230 ~ 260℃。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试; 弯曲性能按 GB/T 9341-1988 测试; 冲击强度按 GB/T 1043-1993 测试; 热变形温度按 GB/T 1634-1979 测试。

将试样在液氮中冷冻后折断, 用超声波清洗并真空镀金后, 对共混体系脆断面进行 SEM 观察、照相。

2 结果与讨论

2.1 亚磷酸三苯酯对共混体系性能的影响

PBT 和 PC 发生酯交换反应后, 会产生嵌段共聚酯, 它们对 PBT/PC 共混体系能起到增容剂的作用, 使体系的某些性能如力学性能有所提高。但由于酯交换反应是随机的, 会使产品性能不均一, 并且每一次热历史都会使产品性能发生变化, 此外酯交换反应会使 PBT 的分子量下降, 导致产品的耐化学药品性下降, 因此在制备该共混物过程中, 通常需要加入酯交换抑制剂如亚磷酸三苯酯等。酯交换抑制剂与残留在 PBT 中的钛催化剂进行络合, 使其失去催化作用, 从而控制酯交换反应的程度。

图 1 为亚磷酸三苯酯用量对 PBT/PC 共混体系力学性能的影响。由图 1 可见, 随亚磷酸三苯酯用量的增加, 共混体系的拉伸强度及冲击强度均降低, 当亚磷酸三苯酯用量小于 1.0% 时, 拉伸强度及冲击强度下降非常快, 而大于 1.0% 后下降趋缓, 当用量达到 1.5% 左右时, 拉伸强度及冲击强度基本不随亚磷酸三苯酯用量的增加而变化。

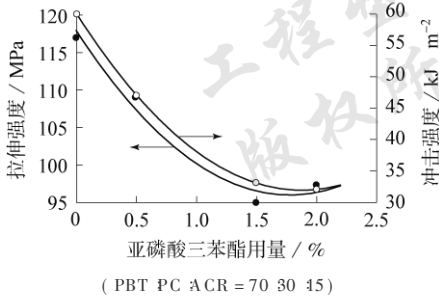


图 1 亚磷酸三苯酯对共混体系力学性能的影响

在 PBT 制造过程中, 加入的钛催化剂使得 PBT/PC 体系中易发生酯交换反应, 颜色发黄, 并产生 CO₂。此外, 由于 PC 分子链端具有一OH 基团, PBT 链端具有一COOH 基团和一OH 基团, 因而它们之间还会发生醇解和酸解等副反应。

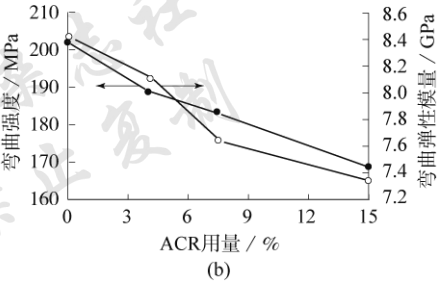
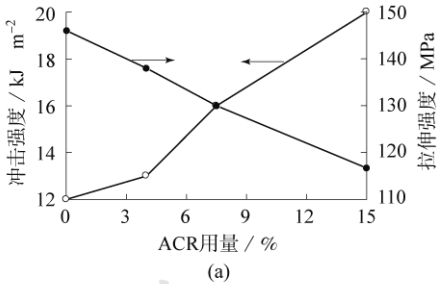
加入 1.0% ~1.5% 的亚磷酸三苯酯基本上可以抑制酯交换反应的发生。

2.2 抗冲改性剂对共混体系力学性能的影响

图 2 为抗冲改性剂对共混体系力学性能的影响, 从图 2 可以看出, 加入 ACR 后, 可以提高共混体系的冲击强度, 但其它性能如拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量等均降低。

ACR 为一种核-壳结构的共聚物, 聚丙烯酸丁酯交联弹性体为核, 其外层接枝上甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸乙酯聚合物^[5]形成核-壳结构。ACR 加

入后, 其壳层与非晶 PC 及结晶 PBT 具有较好的界面作用, 而其核在共混体系中起到了卓越的增韧作用, 改善了非晶聚合物与结晶聚合物之间由于界面粘结不良而造成冲击强度低的缺点。但 ACR 的加入使拉伸强度、弯曲强度有所下降, 这是由于 ACR 本身的弹性模量比 PBT 和 PC 的低所致。



(PBT/PC = 70/30, 亚磷酸三苯酯用量 1.0%)

图 2 ACR 对共混体系力学性能的影响

2.3 原料配比对共混体系力学性能的影响

改变共混体系中 PC 与 PBT 的含量, 测试共混体系的力学性能, 结果见表 1。由表 1 可见, 在 PBT/PC 共混体系中, 热变形温度随 PBT 含量的增加先降低, 然后再升高, 这是由于 PBT 的结晶程度受 PC 的影响, PC 含量越高, 对 PBT 结晶的影响越大。当 PBT 在共混体系中含量不大时, 由于 PC 的影响, PBT 的结晶度小, 根据共混体系性能的加和法则, 共混体系的热变形温度随 PBT 含量的增加而降

表 1 原料配比对共混体系力学性能的影响

PBT:PC	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	简支梁冲击强度 / kJ·m ⁻²	简支梁缺口冲击强度 / kJ·m ⁻²	弯曲强度 / MPa	弯曲弹性模量 / MPa	热变形温度 (1.82 MPa) / °C	玻纤含量 / %
90:10			44	11	149	6350	117.5	29
80:20	97.4	9.1	48	12	134	6451	103.8	28
70:30	101	8.3	46	13	153	7144	90.8	30
60:40	99.3	9.3	54	13	136	6978	82.2	31
50:50	99.2	7.8	39	13	148	7311	121.2	33
40:60	101	7.7	42	13	145	7396	126.1	32
30:70	101	7.9	43	13	146	7638	150.9	34
20:80	102	9.5	51	14	155	7175	164.5	33

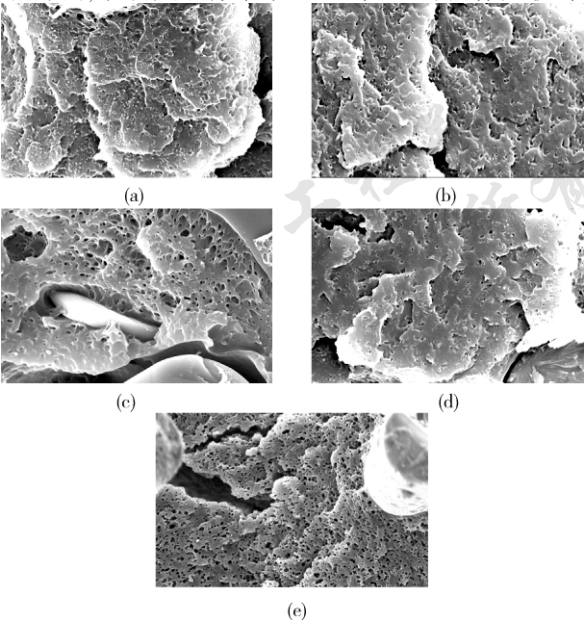
注: ACR 用量为 15 份。

低,并低于纯 PC 的热变形温度,直到 PBT 为主要组分时,PC 对 PBT 的结晶影响减小,热变形温度升高。随着 PBT 组分含量的增加,共混体系的热变形温度接近玻璃纤维增强 PBT 的热变形温度。

PC 含量很少时,PBT 和 PC 部分相容;PC 量占 30%~40% 时,则完全相容,若 PC 含量比较多而又少于 30%,PBT/PC 共混体系成为 PBT、PC、PBT/PC 相容物的共混体系^[6]。由表 1 看出,改变共混体系的组成,除热变形温度外,共混体系的其它性能变化不大,说明共混体系中加入 ACR 后,PBT 与 PC 在更宽的组成范围内有比较好的相容性。

2.4 共混体系形态结构研究

图 3 为亚磷酸三苯酯加入量为 1.0% 时,不同组成共混体系试样在液氮中冷冻折断后的 SEM 照片。从图 3a~图 3d 中看不出 PBT 与 PC 间的明显相界面,表明共混体系中 PBT 与 PC 的相容性较好;



a—PBT/PC:ACR=80/20/15; b—PBT/PC:ACR=70/30/15 (刻蚀前)

c—PBT/PC:ACR=60/40/15; d—PBT/PC:ACR=50/50/15

e—PBT/PC:ACR=70/30/15 (刻蚀后)

图 3 不同组成共混体系的 SEM 照片

同时,可以观察到少量的微孔,这可能是由于前面所述的 PBT 与 PC 共混时发生了副反应酸解而释放出 CO_2 引起的。图 3b、图 3e 为共混体系在三氯乙烷中刻蚀前后的电镜照片,图 3e 中的大量孔洞为刻蚀前的 PC 相,孔洞尺寸为 $0.2 \sim 1 \mu\text{m}$,孔洞形状规则,表明分散相 PC 在共混体系中分散均匀,相畴尺寸小,进一步说明 PBT 与 PC 相容性好。

3 结论

(1) 抗冲改性剂 ACR 的加入,使 PBT/PC 共混体系的冲击强度明显提高,但降低了共混体系的其它力学性能如拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量。同时,ACR 的加入,使 PBT/PC 共混体系的相容性提高。

(2) 加入少量亚磷酸三苯酯后,由于不同程度地抑制了酯交换反应的发生,PBT/PC 共混体系的相容性有所降低,表现为力学性能不同程度地降低。当亚磷酸三苯酯加入量为 1.5% 左右时,力学性能基本不随亚磷酸三苯酯的加入发生变化,表明亚磷酸三苯酯的加入量为 1.5% 时,酯交换反应已基本被抑制住。

参考文献

- Wabrmund D C, Paul D R. Polyester-polycarbonate blends. I. Poly (butylene terephthalate). *Appl Polym Sci*, 1978 (22): 2155
- 王新波,周正华. POE 马来酸酐接枝物增韧 PBT. 合成技术及应用, 2002, 17 (2): 9
- Devaux J, Godard P, Mercier J P. The transesterification of bisphenol - A polycarbonate (PC) and polybutylene terephthalate (PBT): A New Route to Block Copolycondensates. *Polym Eng Sci*, 1982, 22 (4): 229
- Hamilton D G, Gallucci R R. The effects of molecular weight on polycarbonate-polybutylene terephthalate blends. *J Appl Polym Sci*, 1993, 48: 2249
- Stevenson J C. Effects of impact modifiers on the properties of rigid PVC/wood-fiber composites. *J of vinyl & Additive Technology*, 1995, 1 (1): 41
- 吴培熙,张留诚. 聚合物共混改性. 北京: 中国轻工业出版社, 1996.

STUDY ON GLASS FIBER REINFORCED PBT/PC BLENDING SYSTEM

Yang Gesheng

(State Key Laboratory for Chemical Fiber Modification and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 200051, China)

Liang Peiliang, Yang Guisheng

(Shanghai Genius Advanced Material Co., Ltd., Shanghai 201109, China)

ABSTRACT Glass fiber reinforced PBT/PC blending system with different composition were made by twin-screw extruder. Effect of impact modifier ACR and ester exchange inhibitor on the mechanical properties of blending system was studied, and the morphology of blending system was observed with SEM. The result showed that impact strength of the blending system increased, while ten-

sile strength, flexural strength and flexural modulus decreased with the addition of impact modifier ACR; mechanical properties of the blending system decreased with the addition of ester exchange inhibitor, so that proper ester exchange reaction was helpful to increase the mechanical properties of blending system. It was also noted that the compatibility between PBT and PC was good.

KEYWORDS poly(butylene terephthalate), polycarbonate, glass fibre, blending system, property

钢丝网骨架塑料复合管标准将实施

《钢丝网骨架塑料(聚乙烯)复合管》(CJ/T189-2004)行业标准日前通过了建设部的评审,将于今年8月1日正式实施。

据介绍,由于结构的不同,钢丝网骨架塑料(PE)复合管在承压、耐压能力上明显高于PVC、PE、PP-R管,该产品承受同样压力所需求的厚度低于纯塑料制造的塑料管道,管道使用期间的耐环境应力开裂、耐快速裂纹增长、耐蠕变性能都得到提高,长期使用的可靠性也得到保证。该产品的上述特点使之在市政给水、医药、石油化工等行业有着广阔的应用发展前景。钢丝网骨架塑料(PE)复合管是以缠绕在管材中的高强度钢丝为增强骨架,其内外以高密度聚乙烯为基体,经连续挤出复合成型的新型管材。它既保留了钢管优良的承压性能,又具备了塑料管良好的卫生性能以及易于敷设、技术可靠、使用寿命长等特点。因此,钢丝网骨架塑料(PE)复合管的诞生,将使大口径塑料管材承压能力差的难题得到解决。

(金陵)

玻璃钢“战机”装备基辅号航母

日前,成都的两架全部使用玻璃钢复合材料、按1:1比例制成的苏-27型歼击机和卡-50武装直升机模型启程前往天津,登上了“基辅”号航母。

为纪念人类航空百年,有关部门决定制作2架苏制飞机模型,安放在从俄罗斯购买的退役的前苏联赫赫有名的“基辅”号航母上。“基辅”号航母停留在天津,主办方共为这2架飞机出资120万元,要求按苏-27和卡-50原形制作。据了解,这两架模型飞机里面的座舱、操纵杆都和真机一样,就连飞行员的座椅和安全带都可应用自如,仪表盘上也是灯光闪烁;另外,机身还挂有9枚仿真导弹。

(王雄伟)

光盘成为聚碳酸酯主导产品

光盘消耗量随着信息化的高速发展而急剧上升,已成为我国聚碳酸酯最大应用产品,在聚碳酸酯业发展中开始起着主导作用。

其实,聚碳酸酯正是由于光盘的应用才真正为人熟知的。聚碳酸酯是目前最主要的光盘基板用树脂,在整个光盘成本结构中所占比例最大,光盘性能好坏很大程度上取决于光盘基板材料的性能。这一领域的高要求极大地促进了聚碳酸酯业的发展,反过来它又不断推动光盘业的迅猛发展。

现在聚碳酸酯已成为全球增长速度最快的通用工程塑料之一。据统计,目前全球每年生产的220多万t聚碳酸酯中有25%左右用于制造光盘,而国内有高达75%的聚碳酸酯用于制造光盘。我国现有光盘生产线近600条,按每条生产线平均消耗200t/a计算,全国每年制光盘需消耗聚碳酸

酯10万t。

2003年全球聚碳酸酯需求量增长7%,而我国聚碳酸酯需求量增长竟达40%左右,进口量也大幅度增加。可见,我国光盘业已成为拉动世界聚碳酸酯市场的一个重要力量。但目前我国光盘用聚碳酸酯的生产尚处于试验阶段,没有形成规模化的生产能力,需求基本依赖进口,从而吸引了国际资本纷纷加快对我国聚碳酸酯的投资力度。

据中国环氧树脂行业协会专家介绍,目前在华投资聚碳酸酯项目的主要有美国拜耳、日本帝人、美国通用3家跨国公司。其中德国拜耳公司和上海氯碱股份有限公司共同投资5.6亿美元建设的聚碳酸酯工厂于去年底开工,计划一期工程2006年二季度完工、生产规模达10万t,二期工程逐步将生产规模扩大到20万t。这将是全球最大的聚碳酸酯主体项目。

(王雄伟)

宝理塑料人事变动

2004年4月1日,藤井房芳先生继饭山诚先生之后,正式接任宝理塑料大中华区营业总部经理兼中国POM事业推进本部副部长,同时兼任宝理塑料贸易上海有限公司的董事长。早在宝理塑料贸易上海公司成立之前,藤井先生已在上海出任要职,所以对中国市场已经非常熟悉,这次任职已是藤井先生第二次“回归”中国市场。“故地重游”,对中国市场颇具亲切感的藤井先生表示很高兴再次为宝理塑料拓展市场。尤其是2005年宝理塑料南通工厂6万t/a的POM正式投产后,中国的POM销售将会更加重要。藤井先生表示对中国POM市场的发展十分乐观。

(栾)

杜邦与无锡兴达组建合资企业

杜邦工程塑料部与无锡市兴达尼龙有限公司近日宣布:双方已完成有关合资企业的一切审批程序。该合资企业专业生产及销售适用于牙刷、油漆刷、化妆刷及其它工业用途的单丝,并已开始正式运作。该合资企业将生产各种各样制刷单丝,以满足世界各地顾客的不同需要。

新公司是由3个区域营运机构组成的,即:位于中国无锡的杜邦兴达(无锡)单丝有限公司、位于荷兰的杜邦单丝欧洲公司和位于美国威明顿的杜邦单丝美洲公司。每家合法注册机构的股份结构均为杜邦占70%、兴达占30%。新公司的总部将设于上海。合资公司融合了兴达灵活的生产能力及丰富的产品系列和杜邦单丝品牌,将提供一系列具市场竞争力并专为客户需求而订做的产品。同时该公司也得益于杜邦已建立的全球销售及分销网络。

该公司将有约500位员工,在全球60多个国家向单丝产品的客户提供服务。这企业的生产设备将分别设于美国、荷兰和中国的深圳及无锡。

(代)