

玻纤增强 PTT 及其性能研究

钱芝龙 林生兵 陈国刚

(合成纤维国家工程研究中心, 上海 200540)

摘要 初步研究了聚对苯二甲酸丙二酯 (PTT) 固相聚合及其玻璃纤维 (GF) 增强工艺, 探讨了 PTT 的热稳定性及 GF 含量和树脂特性粘度对 GF 增强 PTT 性能的影响, 并对 PTT 与聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 增强前后的性能进行了比较。结果表明, 添加 GF 可大幅度提高 GF 增强 PTT 的力学性能和热性能; 树脂特性粘度对未增强 PTT 缺口冲击强度和热变形温度的影响较为明显, 但对 GF 增强 PTT 的性能影响较小; 高粘度 PTT 的热稳定性较差; GF 增强 PTT、PBT 的综合性能相差不大。

关键词 聚对苯二甲酸丙二酯 玻璃纤维 增强 固相聚合 性能

聚对苯二甲酸丙二酯 (PTT) 是近几年才获得工业化生产的一种新型热塑性聚酯, 其综合性能优异, 是一种理想的多用途的聚合物。PTT 工程塑料的开发应用在国际上刚起步不久, 但其发展潜力却被十分看好。据美国 Shell 化学公司的研究报道, PTT 作为工程塑料兼有聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的高性能和聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 的易加工性, 且其价格较 PBT 低得多, 在工程塑料领域完全可取代 PBT, 特别是玻璃纤维 (GF) 增强 PTT 具有较佳的综合性能, 完全可以与 PET 和尼龙 (PA) 66 等其它品种的工程塑料相媲美, 并可部分取代它们的应用^[1], 其市场前景极为广阔。笔者初步研究了 PTT 固相聚合及其 GF 增强工艺, 探讨了 PTT 的热稳定性及 GF 含量和树脂特性粘度对 GF 增强 PTT 性能的影响, 并对 PTT、PBT 增强前后的性能进行了比较。

1 实验部分

1.1 主要原料

PTT 切片: CP509200, CP509211, 美国 Shell 化学公司;
PBT 切片: L2100G, 仪征化纤股份有限公司;
GF: PR988, 巨石集团。

1.2 主要设备

双锥回转真空干燥机: SZG-5 型, 常州市科创干燥设备工程公司;
双螺杆混炼挤出机: SHJ-35 型, 上海化工机械四厂;
混合机: V-10 型, 上海华新包装机械厂;
注塑机: HTB110XB 型, 海天机械有限公司。

1.3 PTT 增粘工艺

PTT 的增粘就是对其采用固相聚合制得高粘度

PTT。其固相聚合工艺条件见表 1。

表 1 PTT 固相聚合工艺条件

聚合温度 /℃	停留时间 /h	真空度 (余压) /Pa
170 ~195	20 ~30	≤50

1.4 GF 增强 PTT 工艺及试样制备

图 1 为 GF 增强 PTT 的制备工艺流程。其挤出工艺条件见表 2。将 PTT 切片用注塑机注塑成试样。

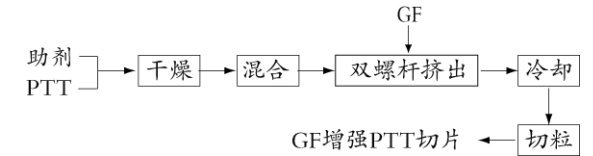


图 1 GF 增强 PTT 切片制备工艺流程

表 2 GF 增强 PTT 的挤出工艺条件

项目	I 区	II 区	III 区	IV 区	机头
温度 /℃	225 ~240	245 ~260	240 ~255	240 ~255	235 ~250
螺杆转速 / r · min ⁻¹	160 ~180				

1.5 性能测试

悬臂梁缺口冲击强度按 ASTM D 256-2000 测定 (1/8 英寸试样);
悬臂梁冲击强度按 ASTM D 4812-1999 测定 (1/8 英寸试样);
拉伸强度按 ASTM D 638-1999 测定;
弯曲强度、弯曲弹性模量按 ASTM D 790-2000 测定;
热变形温度按 ASTM D 648-2000 测定 (1.82 MPa);
特性粘度按 GB/T 14190-1993 测定, 苯酚与四

氯乙烷的比例为:PBT 为 1 4; PTT 为 3 2。

2 结果与讨论

2.1 GF 含量对增强 PTT 性能的影响

众所周知,采用 GF 增强可大幅度提高增强塑料的力学性能和耐热性。表 3 列出 GF 增强 PTT (CP509200) 与 PTT 的性能对比。

表 3 GF 增强 PTT 与 PTT 的性能对比

项 目	PTT	GF 增强 PTT	
		GF32%	GF39.1%
悬臂梁缺口冲击强度/J·m ⁻¹	32.3	96.8	105
悬臂梁冲击强度/J·m ⁻¹	不断	958	823
拉伸强度/MPa	49.8	122	128
弯曲强度/MPa	71.4	179	198
弯曲弹性模量/MPa	2336	7997	10140
热变形温度/℃	68	206	207

从表 3 可看出,PTT 经 GF 增强后,其悬臂梁缺口冲击强度、拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和

热变形温度等均有显著提高。同时由表 3 还可看出,在一定范围内随着 GF 含量的增加,这些性能也随之提高。

2.2 PTT 的增粘对 GF 增强 PTT 性能的影响

PTT 特性粘度的高低反映了其分子量的大小,热塑性聚酯的大部分物理性质和力学性能特别是冲击强度都随分子量的增加而提高。据文献报道,提高 PBT 的特性粘度,可显著提高其冲击强度^[2]。PTT 与 PBT 一样也是线形芳族热塑性聚酯,提高其特性粘度能否对材料的冲击性能有类似的影响,需要专门进行研究。鉴于目前无法从市场上购到高粘度 PTT 切片的实际情况,笔者以普通纤维级 PTT (CP509211、CP509200) 切片为原料对其进行增粘,制备了高粘度 PTT 切片,并将其性能与美国 Shell 化学公司的普通 PTT 进行了性能对比,详见表 4。

表 4 PTT 的增粘对 GF 增强 PTT 性能的影响

项 目	普通 PTT (CP509211)	自制高粘度 PTT	GF 增强普通 PTT (CP509200)		GF 增强自制高粘度 PTT	
			GF32%	GF39.1%	GF33.4%	GF41.1%
特性粘度/dL·g ⁻¹	0.94	1.3	0.92	0.92	1.3	1.5
悬臂梁缺口冲击强度/J·m ⁻¹	35.5	45.2	96.8	105	96.8	121
悬臂梁冲击强度/J·m ⁻¹	不断	不断	958	823	871	836
拉伸强度/MPa	52.8	48.6	122	128	122	129
弯曲强度/MPa	66	63.8	179	198	170	189
弯曲弹性模量/MPa	2558	2136	7997	10140	7836	10262
热变形温度/℃	59	70	206	207	206	207

由表 4 可见,自制的高粘度 PTT (CP509211) 的缺口冲击强度和热变形温度比普通 PTT 均有显著提高。而用 30% 左右的 GF 增强后,高粘度 PTT (CP509200) 的缺口冲击强度与普通 PTT 一样均为 96.8 J/m;用 40% 左右的 GF 增强后高粘度 PTT 的缺口冲击强度比普通 PTT 有所提高,但增幅不如未增强时那么明显;两者的热变形温度在用 30% 左右 GF 增强时均为 206℃,在用 40% 左右 GF 增强时均为 207℃。

2.3 PTT 的热稳定性

GF 增强 PTT 从原料树脂到加工成制品必须经历挤出造粒、注射成型两次高温加工过程,因而 PTT 的热稳定性对制品的最终性能具有较大影响。PTT 经挤出造粒加工后的降解情况如表 5 所示。

表 5 PTT 的热稳定性¹⁾

项 目	普通 PTT (CP509211)	自制高粘度 PTT
特性粘度/dL·g ⁻¹	0.944	1.325
挤出后粘度/dL·g ⁻¹	0.874	1.003
粘度降幅/%	7.42	24.3

由表 5 可见,普通 PTT 挤出造粒后的粘度损失为 7.42%,而高粘度 PTT 挤出加工后的粘度损失高达 24.3%,比未增粘的普通 PTT 高得多,降解十分严重,因此,在 PTT 尤其是高粘度 PTT 加工过程中必须注意控制降解。

2.4 PTT 与 PBT 性能比较

PTT 工程塑料的主要竞争对手是 PBT 工程塑料,为此特将 30% 左右的 GF 增强 PTT、PBT 和未增强 PTT、PBT 的性能对比情况列于表 6。

表 6 PTT、PBT 及其 GF 增强材料的性能比较

项 目	PTT (CP509200)		PBT (L2100G)	
	未增强	GF32%	未增强	GF32.8%
悬臂梁缺口冲击强度/J·m ⁻¹	32.3	96.8	43.5	90.3
悬臂梁冲击强度/J·m ⁻¹	不断	958	不断	668
拉伸强度/MPa	49.8	122	54.2	132
弯曲强度/MPa	71.4	179	80.9	204
弯曲弹性模量/MPa	2336	7997	2480	9055
热变形温度/℃	68	206	62	202

从表 6 可以看出,尽管未增强 PTT 的缺口冲击强度没有 PBT 的高,但增强 PTT 的缺口冲击强度却比 PBT 的高,且 PTT 增强前后的热变形温度均比相

注:1) 切片挤出前均经过干燥,并添加了适量的抗氧化剂。

应的 PBT 略高,这与有关文献所报道的情况相吻合。从表 6 还可看出,PTT 增强前后的拉伸强度略低于 PBT,而弯曲性能相差得较大,这与有关文献报道的情况相反,但其原因现在尚无法确定,因为目前国内尚未掌握 PTT 的成型加工技术,可能是由于制样的缘故而使 PTT 的性能受到严重影响,从而导致所得结果无法很好地反映其真实性能。从笔者所做的整个试验结果来看,GF 增强 PTT、PBT 的性能差异并不大,两者的力学性能和耐热性基本相当。

3 结论

(1) 采用玻璃纤维增强可大幅度提高 PTT 的力学性能和耐热性。

(2) 树脂粘度对未增强 PTT 缺口冲击强度和

热变形温度的影响较为明显,但对增强 PTT 的上述性能的影响则较小。

(3) PTT 尤其是高粘度 PTT 的热稳定性较差,经高温加工后降解十分严重,因此,在加工过程中必须注意控制降解。

(4) 玻璃纤维增强 PTT、PBT 的综合性能相差不大,但是 PTT 与 PBT 相比具有价格上的优势,其发展前景极为广阔。

参考文献

- 1 Kailash Dangayach, Hoe Chuah, William Gergen, et al. Poly(trimethylene terephthalate) ——new engineering thermoplastic applications. Annu Tech Conf——Soc Plast Eng, 1997, 55(2) : 2 097
- 2 王德全. PBT 成型加工中的若干关键问题. 塑料工业, 1989(2) : 15

PREPARATION OF GLASS FIBER REINFORCED PTT AND ITS PROPERTY STUDY

Qian Zhilong, Lin Shengbing, Chen Guogang

(The National Engineering Research Centre for Synthetic Fibres, Shanghai 200540, China)

ABSTRACT The processes for solid state polymerization and glass fiber reinforcement of poly(trimethylene terephthalate) (PTT) were researched. The heat stability of PTT, and the influence of glass fiber content and resin intrinsic viscosity on the properties of PTT were discussed. The properties of reinforced and unreinforced PTT were compared respectively with those of PBT. The results showed that the mechanical and heat properties of PTT could be improved greatly by glass fiber reinforcement. The effects of resin intrinsic viscosity on notched impact strength and heat distortion temperature of unreinforced PTT were marked, while the effects on the properties of reinforced PTT were lesser. The heat stability of PTT with high viscosity was bad. The general property of glass fiber reinforced PTT was similar to that of reinforced PBT.

KEYWORDS poly(trimethylene terephthalate), glass fiber, reinforcement, solid state polymerization, property

高品质专用料提升管材性能

日前,扬子石化股份公司塑料厂成功研制出具有自主知识产权的新型高品质聚丙烯专用料 PPB、PPR。

聚丙烯专用料 PPB 属管材级嵌段共聚物,适用于制造冷水管系统;聚丙烯专用料 PPR 属管材级无规共聚物,适用于制造热水管系统。这两种高品质、高附加值专用料因其生产难度大,以往主要依赖进口。扬子石化公司塑料厂的工程技术人员在无任何实践经验的艰难条件下,结合本单位的装置特点,经反复研究和科学试验,成功解决了一系列技术难题,研制出上述两种高品质聚丙烯专用料。(水川)

亚洲聚氨酯产量将快速增长

据 IAL 咨询公司最新报告,2003 年亚洲的聚氨酯产量为 34.3 万 t,今后几年该地区的聚氨酯产量有望以年均 3.7% 的速度增长,到 2008 年亚洲的聚氨酯产量将达到 41 万 t。由于中国和韩国新建聚氨酯装置的陆续投产,亚洲的聚氨酯产量有望增长更快。

亚洲聚氨酯需求增长主要是受该地区生活水平提高和汽车拥有量增长的影响。泰国是亚洲最大的聚氨酯生产国,是日本汽车公司所需聚氨酯的重要生产基地。泰国占据了亚太聚氨酯产量的 24%,新加坡占 21%。(肖华)

纳米技术提升拉链产品档次

福建浔兴拉链公司利用北京化工大学研制的聚酯纳米塑料成功开发出“纳米拉链”。目前该产品已完成工业化试生产,开始投放市场。

这种“纳米拉链”是在原材料中添加了聚酯纳米塑料制成的,其各项技术指标都得到改善,同时可防止链牙霉变,在不影响正常使用性能的基础上增强了拉链的柔韧性,从而提高了拉链产品的质量和档次。(美辉)

聚氨酯-环氧树脂浆材研制成功

综合了环氧树脂浆材、聚氨酯浆材优点的聚氨酯-环氧树脂浆材日前由商丘师范学院和山东轻工业学院研制成功。

该产品具有较高的压缩强度、粘接强度、拉伸强度和一定的断裂伸长率,适合混凝土、基岩的裂隙灌浆。据悉,该浆材的合成过程是采用本体同步聚合,将聚氨酯接枝到环氧树脂分子上,得到聚氨酯-环氧树脂,因为聚氨酯-环氧树脂分子中既含有柔顺的聚醚分子链又含有活性的环氧基,故该树脂既保留了环氧结构,又引入了柔性的聚醚侧链,使浆材的断裂伸长率有较大的改善。由于聚氨酯-环氧树脂中不含有活泼的-NCO 基团,可采用糠醛-丙酮作为活性稀释剂,能有效地降低浆材的粘度。(雄伟)