

# 封端异氰酸酯对低粘度PBT改性的研究

项尚林 陈瑞珠

(南京工业大学材料科学与工程学院,南京 210009)

**摘要** 以封端异氰酸酯(BMDI)作低粘度聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)的改性剂,考察改性前后PBT的特性粘度、端基含量、力学性能的变化。结果表明,改性后PBT的特性粘度从0.82 dL/g提高到1.3 dL/g以上;端羟基含量从84.2 mmol/kg降至35.1 mmol/kg;端羧基含量从31.3 mmol/kg降至21 mmol/kg;BMDI用量在理论用量之内时,PBT的力学性能得到明显提高,超过理论用量,由于产生凝胶其力学性能降低;随着BMDI用量的增加,玻纤增强低粘度PBT的力学性能也得到提高,基本达到玻纤增强正品PBT的性能指标。

**关键词** 聚对苯二甲酸丁二酯 封端异氰酸酯 改性 扩链剂

近年来,高粘度聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)的应用领域不断扩大,需求量迅速增长,迫切需求大量高分子量的PBT树脂。迄今为止,工业上生产高粘度PBT树脂有两种方法:(1)进一步延长熔融缩聚的时间以提高分子量;(2)由缩聚预聚体进行固相缩聚。这两种方法都有缺陷,前者在反应后期物料粘度大,搅拌及副产物扩散困难,反应速度慢,降解等副反应加剧,羧基含量增加,产品质量下降,且特性粘度很难达到0.9 dL/g以上;后者由于反应温度低,反应速度慢,工艺流程长,大规模工业化生产还需增加一些特殊设备。

鉴于目前工业上生产高粘度PBT树脂存在的许多问题,人们积极寻找其它能够提高PBT粘度的方法。近年来学术界许多研究人员提出了制备高粘度PBT树脂的第三种途径——扩链反应,采用化学扩链法进行熔体增粘,具有工艺流程短、设备投资少、反应速度快且可控、生产效率高、适用性强、操作方便等优点,可在PBT生产的后缩聚、熔体纺丝、螺杆挤出和注射过程中实现<sup>[1~4]</sup>。笔者以自制的封端异氰酸酯(BMDI)对低粘度PBT进行扩链改性研究,考察不同用量BMDI改性前后PBT树脂的特性粘度、端基含量、力学性能,以及玻纤增强PBT的拉伸强度和简支梁缺口冲击强度。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

BMDI:自制;

低粘度PBT切片:特性粘度 $[\eta] = 0.82$  dL/g,

南通合成材料厂;

玻璃纤维:工业品,南京玻璃纤维研究院。

### 1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机:SHL-35型,上海化工机械厂;

注塑机:ZT-400型,浙江震达机械有限公司;

万能材料试验机:DLY-6型,长春材料试验机厂;

冲击试验机:XCJ-500型,河北承德仪表机床厂。

### 1.3 PBT的扩链改性

将低粘度PBT切片在140℃下真空干燥4 h后,与一定比例的BMDI及其它助剂混合均匀,用双螺杆挤出机挤出造粒,干燥处理后,用注塑机注塑成试样,干燥保存,室温放置24 h,待测。

### 1.4 性能测试

#### 1.4.1 特性粘度的测定

准确称量质量为 $m$ 的PBT样品于25 mL容量瓶中,加入约24 mL质量比为50/50的苯酚-四氯乙烷溶液,在 $(30 \pm 0.1)$ ℃水浴中恒温后稀释至刻度。准备一个洁净干燥的砂芯漏斗,准确称出它的质量 $m_1$ ,用这个漏斗过滤稀溶液,然后用干净的10 mL移液管量取10 mL滤液加入乌氏粘度计中,再在上述恒温水浴中恒温10 min,测定其流出时间。该漏斗用溶剂洗干净后烘干,冷却后准确称出它的质量 $m_2$ ,计算凝胶含量,并用一点法公式计算其特性粘度。

$$\text{凝胶含量} = (m_2 - m_1) / m \times 100\%$$

$$[\eta] = [(1 + 1.108 \eta_p)^{1/2} - 1] / 0.554 C$$

式中:  $[\eta]$ ——特性粘度, dL/g;

$C$ ——每100 mL稀溶液中所含试样的质量, g/100 mL;

$\eta_p$ ——增比粘度,  $\eta_p = \eta - 1$ ;

$\eta$ ——相对粘度,  $\eta = t/t_0$ ;

$t, t_0$ ——分别为溶剂和稀溶液的流出时间, s。

### 1.4.2 端羧基含量的测定

准确称量 0.5 g 样品置于锥形瓶中, 再加入 10 mL 邻甲酚, 在 100℃ 左右的油浴中加热使其溶解, 待其冷却至室温后, 再加入 10 mL 氯仿, 用 KOH - C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 标准溶液滴定, 以 0.1% 的溴酚兰乙醇溶液作指示剂, 当滴定至溶液的颜色由黄色变为蓝绿色时即为终点。同时做空白试验。

$$C_V = (V - V_0) N \times 10^6 / M$$

式中:  $C_V$ ——端羧基含量, mmol/kg;

$V$ ——试样耗用 KOH 标准溶液的体积, mL;

$V_0$ ——空白样耗用 KOH 标准溶液的体积, mL;

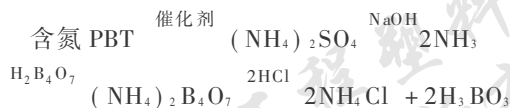
$N$ ——OH 标准溶液的物质的量浓度, mol/L;

$M$ ——试样的质量, g。

### 1.4.3 端羟基含量的测定<sup>[5]</sup>

采用定氮反应原理, 过程如下:

PBT 的端羟基与苯异氰酸酯完全反应



$$H_V = (V' - V'_0) N' \times 10^6 / M'$$

式中:  $H_V$ ——端羟基含量, mmol/kg;

$V'$ ——试样耗用 HCl - H<sub>2</sub>O 标准溶液的体积, mL;

$V'_0$ ——空白样耗用 HCl - H<sub>2</sub>O 标准溶液的体积, mL;

$N'$ ——Cl - H<sub>2</sub>O 标准溶液的物质的量浓度, mol/L;

$M'$ ——样品的质量, g。

### 1.4.4 力学性能的测定

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测定; 拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 BMDI 用量对 PBT 特性粘度的影响

BMDI 用量对 PBT 特性粘度的影响如图 1 所示。

从图 1 可看出, BMDI 在双螺杆挤出机中被脱封后, 异氰酸酯与 PBT 端基发生了扩链反应, 从而使 PBT 的特性粘度提高。尽管 PBT 经过较长时间和较高温度的干燥, 但由于加工条件的限制, PBT 原料中不可避免地含有少量水分, 脱封后的 BMDI 与水进行反应, 因此在 BMDI 含量不高的情况下, PBT

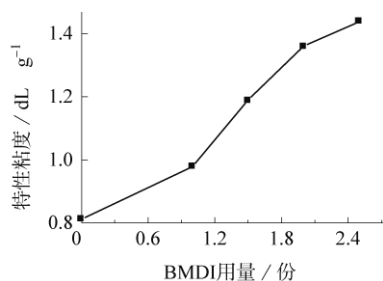


图 1 BMDI 用量对 PBT 特性粘度的影响

的特性粘度提高幅度较小; 随着 BMDI 加入量的增加, 特性粘度提高幅度增大。

### 2.2 BMDI 用量对端基含量的影响

图 2 为 BMDI 用量对 PBT 端基含量的影响。

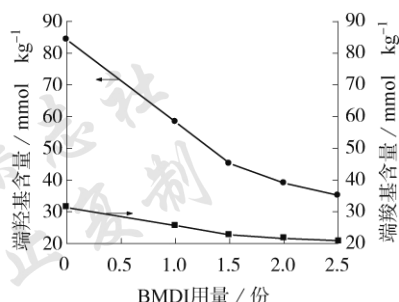


图 2 BMDI 用量对 PBT 端基含量的影响

从图 2 可以看出, 经 BMDI 扩链后, PBT 的端羟基含量下降较多, 这是由于异氰酸酯是羟基加成型扩链剂, 优先与羟基反应的缘故<sup>[1]</sup>。

在加工条件下, 温度较高, 脱封后的 BMDI 还可与 PBT 的端羧基进行反应, 导致 PBT 的端羧基含量降低。

### 2.3 扩链后的交联现象

用 BMDI 作 PBT 扩链剂的不利方面在于它在扩链反应中可能存在交联反应。但由于位阻效应, 其反应速度比扩链反应速度低得多。扩链后 PBT 凝胶含量如表 1 所示。

表 1 PBT 扩链后凝胶含量

| BMDI 用量/份 | 扩链 PBT 样品质量/g | 砂芯漏斗增加质量/g | 凝胶含量/% |
|-----------|---------------|------------|--------|
| 1.0       | 0.1302        | 0.0003     | —      |
| 1.5       | 0.1332        | 0.0001     | —      |
| 2.0       | 0.1276        | 0.0009     | 0.7    |
| 2.5       | 0.1310        | 0.0037     | 2.8    |

从表 1 可以看出, 扩链后 PBT 中的凝胶含量随 BMDI 含量的增加而提高。BMDI 在理论用量(2.26 份)范围之内, PBT 中几乎没有交联; 当 BMDI 用量超过理论用量, 交联变得较为明显。因此 BMDI 的用量低于理论用量, PBT 扩链可以得到较好的效果。

2.4 扩链后的力学性能

2.4.1 BMDI 用量对 PBT 力学性能的影响

BMDI 用量对 PBT 力学性能的影响见图 3 和图 4。从图 3、图 4 可以看出, 在理论用量范围之内, 随着 BMDI 用量的增加, PBT 的分子量增大, 从而使 PBT 的拉伸强度和缺口冲击强度得到提高; 当 BMDI 用量超过理论值时, 产生凝胶, 其力学性能降低。

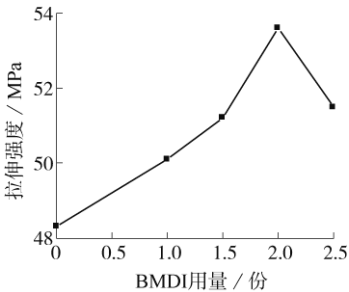


图3 BMDI 用量对 PBT 拉伸强度的影响

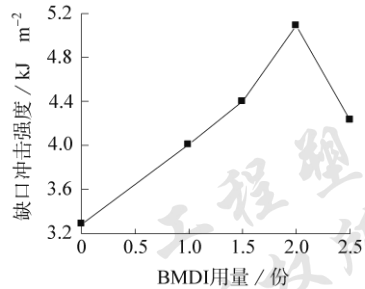


图4 BMDI 用量对 PBT 缺口冲击强度的影响

2.4.2 BMDI 用量对玻纤增强低粘度 PBT 力学性能的影响

BMDI 用量对玻纤增强低粘度 PBT 力学性能的影响及玻纤增强低粘度 PBT 与其它品牌玻纤增强 PBT 的比较列于表 2。

从表 2 可以看出, 与不加玻纤情况不同, 随着 BMDI 用量的增加, 拉伸强度与弯曲强度一直呈提高趋势, 缺口冲击强度在 BMDI 用量达到 1.5 份之后基本不变。这可能是由于经表面处理的玻纤上含有活性基团, BMDI 不仅能与 PBT 的端羟基与端羧基进行反应, 还会与玻纤上的活性基团进行反应, 使玻纤增强体系的结构更紧密, 因而即使 BMDI 的用量超过理论值, 力学性能仍然呈上升趋势。

笔者所用低粘度 PBT 是工业生产中的等外品。通过扩链剂的增粘、玻纤增强, 基本达到玻纤增强正品 PBT 的性能指标。

表 2 BMDI 用量对玻纤增强 PBT 力学性能的影响

|                            | BMDI<br>用量/份 | 玻纤<br>含量/% | 拉伸强度<br>/MPa | 弯曲强度<br>/MPa | 缺口冲击<br>强度 /kJ·m <sup>-2</sup>                   |
|----------------------------|--------------|------------|--------------|--------------|--------------------------------------------------|
| 玻纤<br>增强<br>低粘<br>度<br>PBT | 0            | 33.9       | 102.2        | 149.5        | 9.48                                             |
|                            | 1.0          | 34.0       | 112.3        | 159.4        | 11.10                                            |
|                            | 1.5          | 35.0       | 119.0        | 172.7        | 12.33                                            |
|                            | 2.0          | 36.6       | 126.4        | 188.9        | 12.32                                            |
|                            | 2.5          | 35.7       | 133.4        | 197.6        | 12.37                                            |
|                            |              |            |              |              |                                                  |
| GE 公司 (553)                | 30           |            | 118          | 177          | 缺口 <sup>1)</sup> 0.785<br>无缺口 <sup>1)</sup> 8.02 |
| Bayer 公司<br>(B4235)        | 30           |            | 135          | 220          | 缺口 <sup>1)</sup> 0.745                           |
| 三菱化成<br>(5010G)            | 30           |            | 132          | 196          | 缺口 <sup>1)</sup> 0.883<br>无缺口 <sup>1)</sup> 1.03 |
| 上海涤纶厂<br>(FR-PBT)          | 30~35        | 80~120     | 150~200      |              | 6~15                                             |
| 南通合成材料厂<br>(FR-PBT)        | 30           |            | 120          | 190          | 9.0                                              |

注: 1) 简支梁冲击强度, J/m。

3 结论

(1) 用 BMDI 对 PBT 扩链改性, 可以将 PBT 的特性粘度从 0.82 dL/g 提高到 1.3 dL/g 以上; PBT 端羟基含量下降幅度较大, 从 84.2 mmol/kg 降至 35.1 mmol/kg; 端羧基含量也有所下降, 从 31.3 mmol/kg 降至 21 mmol/kg。

(2) BMDI 的用量低于理论用量时, 几乎没有凝胶。

(3) BMDI 用量在理论用量之内时, PBT 的力学性能得到明显提高, 超过理论用量, 由于产生凝胶而使力学性能降低; 随着 BMDI 用量的增加, 玻纤增强低粘度 PBT 的力学性能也得到提高, 基本达到玻纤增强正品 PBT 的性能指标。

参考文献

1 Inata H, Matsumura S. Chain extenders for polyesters. J Appl Polym Sci, 1987, 33: 3069

2 Guo B H, Chan C M. Chain extension of poly( butylenes terephthalate) by reactive extrusion. J Appl Polym Sci, 1999, 71: 1827

3 项尚林. PBT 的扩链改性及 PBT/LLDPE 共混物增容改性的研究: [学位论文]. 南京: 南京工业大学, 2001.

4 Xiang S L, Ju J L, Chen R Z, et al. Chain extension of poly( butylene terephthalate) with blocked compounds. The Polymer Processing Society: Sixteenth Annual Meeting, 2000: 134

5 旅大市合成纤维研究所. 涤纶树脂生产分析. 北京: 中国石化出版社, 1975.

**ABSTRACT** With blocked isocyanate (BMDI) as the modifier to low viscosity poly(butylene terephthalate) (PBT), the modification effect on its intrinsic viscosity, terminal group content and mechanical property was reviewed. The results showed that the intrinsic viscosity of modified PBT was increased from 0.82 dL/g to over 1.3 dL/g, the terminal hydroxyl content was decreased from 84.2 mmol/kg to 35.1 mmol/kg, the terminal carboxyl content was decreased from 31.3 mmol/kg to 21 mmol/kg. When BMDI content was under theoretical content, the mechanical property of PBT was increased obviously. When over the theoretical content, the mechanical property was decreased because of the formation of gel. With the increasing of BMDI content, the mechanical property of glass fiber reinforced low viscosity PBT was also increased, it could meet the property index of normal glass fiber reinforced PBT.

**KEYWORDS** PBT, BMDI, modification, chain extender

## 关于举办“2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会”并征集论文的通知

各有关单位:

为推动我国工程塑料加工应用技术进步, 根据中国工程塑料工业协会的工作计划, 中国工程塑料工业协会加工应用专委会将于 2004 年 9 月 25 日~30 日在成都举办“2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会”。会议期间将进行技术、学术和市场信息交流, 科研成果发布, 技术转让洽谈, 四川大学高分子材料科学与工程学院应届毕业生供需双方信息交流, 并将组织代表到四川大学高分子材料国家重点实验室等多处参观。会议将出版一本内容丰富、印刷精美的《论文集》, 并向论文作者支付稿酬。特向国内外从事工程塑料研究、生产、加工、应用、设备制造等工作的领导、专家、企业家、工程技术人员征集论文, 征集科研成果, 并诚邀大家踊跃参加会议。现将有关事项通知如下:

### 一、技术(学术)交流内容及征集论文

1. 技术(学术)交流主题: 优化塑料性能与成型加工控制。
2. 技术(学术)交流及讲座内容: (1) 材料性能及评价; (2) 材料改性技术进展; (3) 塑料成型加工控制新技术; (4) 塑料模具设计加工新技术; (5) 工程塑料应用最新成果。
3. 征文范围: 有关工程塑料的合成、改性、增强、增韧、共混、着色、配混、生产、加工、应用、测试、模具、加工设备、文献综述、供需市场及预测等方面的技术(学术)论文。
4. 征集论文截至 2004 年 7 月 31 日为止。论文打印排版格式请参照《工程塑料应用》杂志, 《论文集》中的优秀论文将在协会会刊《工程塑料应用》上发表。应征论文请尽快寄至或发 E-mail 至《工程塑料应用》杂志社。

### 二、征集科研成果

大会将在“研讨会”会场周边展示技术和市场信息、科研成果、技术转让项目等内容, 并组织发布、洽谈和交易。请各单位将最新的科研成果项目名称和简介速发传真或发 E-mail 至《工程塑料应用》杂志社。

### 三、征集《论文集》广告

大会将以优惠价格为各单位在《论文集》上刊登广告。广告价目为: 封二、前插 1、目次前页 1000 元/版, 封三 900

元/版, 封底 1200 元/版, 彩色插页 800 元/版, 黑白插页 300 元/版。请各单位尽快与杂志社联系广告刊出事宜。

### 四、会议日程

1. 9 月 25 日全天 代表报到(晚上召开专委会会议)。
2. 9 月 26 日全天 开幕式, 特邀报告, 技术(学术)和市场信息交流。晚上, 四川大学高分子材料科学与工程学院应届毕业生供需双方信息交流。
3. 9 月 27~30 日 ①部分代表参加科研成果发布、技术转让洽谈会; ②部分代表参观四川大学高分子材料国家重点实验室; ③部分代表参观九寨沟、黄龙等; ④部分代表参观峨眉山、乐山等。

### 五、会议报到

1. 会议地点: 成都珠峰宾馆(地址: 成都市顺城大道 288 号)。
2. 报到时间: 2004 年 9 月 25 日全天。
3. 乘车路线: ①火车站: 乘 1 路、55 路、48 路、56 路到珠峰宾馆下车。②飞机场: 乘民航专车到岷山饭店转乘 61 路、16 路、50 路到珠峰宾馆下车。③特殊情况请联系以下人员: 宾馆总台: 028-86539001(2, 3, 4); 四川大学: 吴智华 028-85461716; 专委会: 孙安垣 0-13506407890。
4. 会务费(含住宿费全部费用): 参观 2 日, 会员单位每位代表 1200 元, 非会员单位每位代表 1400 元。参观 4 日, 会员单位每位代表 1600 元, 非会员单位每位代表 1800 元。

请您及时与我们联系。

联系人: 李桂珍 邮编: 250031

通讯地址: 山东省济南市 108 信箱杂志社

电话: 0531-5816706-802 5930478-6057 5947355

传真: 0531-5816706-808 5947355

E-mail: master@engplastics.net

网址: www.engplastics.net

中国工程塑料工业协会加工应用专委会  
四川大学高分子材料科学与工程学院

2004 年 3 月 28 日