

PET/GF 注塑专用料的研制

臧国强

(天津石化公司研究院, 天津 300271)

摘要 通过对原料、工艺参数及配方的筛选, 制备了综合性能优异的聚对苯二甲酸乙二醇酯/玻璃纤维 (PET/GF) 注塑专用料 TS30, 对该专用料进行注塑试验, 综合考察了制品的结晶性能。结果表明, TS30 的结晶速率明显提高, 冷结晶温度下降, 结晶温度范围变宽, 适合于在较低模具温度下注射成型。

关键词 聚对苯二甲酸乙二醇酯 增强 玻璃纤维 结晶 工程塑料

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 是热塑性聚酯的主要品种, 在化纤领域中产量居首位。由于其综合性能优良、成本低, 正在向非纤维应用领域拓展, PET 工程塑料将更多地应用于电子、电器、汽车、机械、家用设备等领域^[1]。

用玻璃纤维 (GF) 增强 PET 是改进 PET 性能极为有效的手段, 可使 PET 的力学性能和耐热性能显著提高。由于 PET 的玻璃化转变温度 (T_g) 较高, 结晶速率极慢, 成型制品的收缩率大, 难以制得较理想的产品^[2], 因此, 如何降低 PET 的 T_g 以降低注塑时的模具温度, 以及如何提高 PET 的结晶速率和结晶度^[3], 成为 PET 工程塑料能否推广应用的关键。笔者以天津石化公司生产的 PET 切片为基体, 无碱 GF 为增强剂, 采用双螺杆配混工艺, 研究了 PET 及 GF 增强 PET 的结晶行为, 找到了一种使 GF 增强 PET 的结晶速率明显提高、结晶温度范围扩大的新途径, 所制备的 PET/GF 注塑专用料适合注塑成型加工的实际要求。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PET: 切片, 天津石化公司;
GF: 无碱粗纱, 桐乡巨石玻纤公司;
滑石粉: 河北鹿泉建材厂;
抗氧化剂: 上海化学工业公司;
对苯二甲酸二甲酯 (DMT): 天津石化公司;
乙二醇 (EG): 天津联化公司;
改性剂 A: 自制;
改性剂 B: 共聚酯酯类, 市售;
 $Mg(OAc)_2 \cdot 4H_2O$: 市售;
 $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$: 市售;
 Sb_2O_3 : 市售;
填充剂: 无机矿物粉类, 市售;
增韧剂: X300, 建泰化学工业公司。

1.2 主要仪器设备

双螺杆挤出机: SHJ-35, 上海化工机械四厂;
高速混合机: GH-10, 北京塑料机械厂;
示差扫描量热 (DSC) 仪: DSC-50, 日本岛津制作所;
结晶速率仪: JJY-1A, 营口分析仪器厂;
扫描电子显微镜 (SEM): S-520, 日本日立公司;
注塑机: MF100, Metal Fluid Engineering s. r. l;
电子拉力机: INSTRON-4465, 英国 INSTRON 公司。

1.3 改性剂 A 的合成

改性剂 A 的合成工艺流程见图 1。

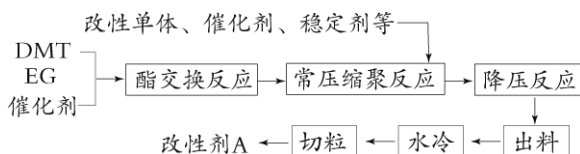


图 1 改性剂 A 的合成工艺流程

按一定化学计量比将 DMT、EG 及催化剂 $Mg(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ 和 $Mn(OAc)_2 \cdot 4H_2O$ 加入反应釜, 控制温度在 170 ~200℃ 进行酯交换反应。待甲醇馏出量达到理论量的 95% 以上时, 终止酯交换反应。此时加入一定量的改性单体、缩聚催化剂 Sb_2O_3 、稳定剂等, 在 215 ~250℃ 进行常压缩聚反应, 馏出一定量的 EG 后在 0.5 h 内将反应压力降至 133 Pa 以下, 控制温度在 250 ~260℃ 进行反应。当搅拌功率达到规定值时停止反应, 在氮气压力下出料, 水冷、切粒, 得到改性剂 A。

1.4 注塑专用料的制备

注塑专用料的基本配方见表 1, 制备工艺流程见图 2。

表 1 制备 PET/GF 注塑专用料的基本配方

原材料	含量 /%
PET	50 ~85
GF	10 ~30
改性剂 A 或 B	2 ~7
填充剂	0 ~5
增韧剂	2 ~6
抗氧化剂	1 ~2

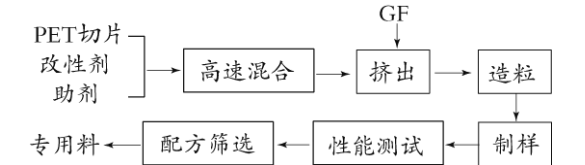


图 2 注塑专用料的制备工艺流程

先在高速混合机内加入表 1 所列配方的 PET 切片、改性剂和各种助剂,混合均匀后取出,配以一定比例的 GF 在双螺杆机上挤出,挤出料经水冷造粒。挤出工艺参数为:塑化熔融温度 240 ~275℃;喂料速度 10 ~12 r/min;螺杆转速 100 ~120 r/min;切粒速度 300 ~500 r/min。将所制得的专用料制成试样进行性能测试,筛选出注塑专用料最佳配方。

1.5 分析与测试

(1) PET 特性粘度测定 采用苯酚/四氯乙烷(质量比 1:1)为溶剂,在溶液浓度 0.005 g/mL、温度(25 ±0.5)℃的条件下,用乌氏粘度计测定。

(2) 结晶速率测定 将适量专用料在熔融台上制成厚 0.1 ~0.2 mm、半径 15 mm 的均匀薄片,在结晶速率仪上测定系列等温结晶曲线。

(3) 示差扫描量热(DSC)测定 取约 15 mg 专用料装入 DSC 样品池,在 N₂ 保护下加热到 300℃,保持 3 min 以消除其热历史,然后于冰水中淬火制得非晶样品。将样品于室温真空干燥 24 h 后置于干燥器中待测。将 10 mg 样品装入 DSC 样品池中,在 N₂ 保护下以 10℃/min 的升温速率升温到 300℃,保持 3 min 后,再以 10℃/min 的速率降温,记录升温降温曲线。

(4) 试样断面形貌的 SEM 观察 对试样冲击破

坏断面及拉伸破坏断面表面喷金处理,然后用 SEM 观察其断面形貌。

(5) 物理力学性能测试 拉伸强度和断裂伸长率按 GB/T 1040 -1992 测试;弯曲弹性模量和弯曲强度按 GB 9341 -1988 测试;悬臂梁冲击强度按 GB 1843 -1980 测试;洛氏硬度按 GB 9342 -1988 测试;热变形温度按 GB/T 1634 -1989 测试。

2 结果与讨论

2.1 基体 PET 的选择

目前,市场供应的 PET 树脂按特性粘度不同,主要分为普通纤维级、瓶用级和工程级 3 类。其特性粘度分别约为 0.65、0.80 和 0.93 dL/g。由于特性粘度不同,即分子量不同,导致 PET 的结晶能力差异较大。图 3 示出特性粘度分别为 0.65、0.80 和 0.93 dL/g(以下简称为 IV65、IV80、IV93)的 PET 在不同温度下的结晶速率。

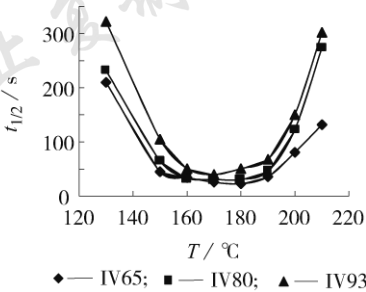


图 3 不同特性粘度的 PET 的半结晶期(t_{1/2})与温度的关系曲线

从图 3 可以看出,同一温度下,随着特性粘度的提高,PET 的结晶速率明显降低。不同特性粘度的 PET 的半结晶期(t_{1/2})均有一个极小值,即在该温度下 PET 结晶速率最快。尽管特性粘度不同,但其最佳的结晶温度均处在 150 ~190℃。

不同特性粘度的 PET 的特征结晶温度及淬火冷却和程序升温(10℃/min)后样品的结晶度列于表 2。由表 2 可见, PET 的特性粘度越低越容易结晶,这一结果与图 3 中的等温结晶速率分析所得的结论一致。一般认为,为了保证工程级 PET 的综合性能,基体应选择特性粘度 0.90 以上的树脂。但特

表 2 不同特性粘度的 PET 的特征结晶温度和结晶度

试样	T _g / °C	T _m / °C	T _{cc} / °C	T _{mc} / °C	ΔH _c / J · g ⁻¹	ΔH _m / J · g ⁻¹	ΔH _{mc} / J · g ⁻¹	X _{DSC} / %	X' _{DSC} / %
IV65	77.3	256.9	140.3	203.6	33.87	47.15	42.95	11.30	36.55
IV80	78.3	254.3	140.8	202.7	26.86	38.56	36.90	9.96	31.40
IV93	79.6	255.0	145.0	201.0	24.47	34.03	27.69	8.14	23.57

注: T_m ——熔点; T_{cc} ——冷结晶温度; T_{mc} ——熔体结晶放热温度; ΔH_c ——冷结晶过程焓变; ΔH_m ——熔融焓变; ΔH_{mc} ——熔体结晶放热过程焓变; X_{DSC} ——淬火冷却后样品的结晶度; X'_{DSC} ——程序升温后样品的结晶度。

性粘度较大的 PET 成本高、结晶性能差,给成型加工带来困难。不少文献认为,选用纤维级 PET 即可满足工程使用性能和降低成本的要求,同时加工性能也得到改善。笔者通过对不同特性粘度的 PET 进行降解试验,发现选择 IV80 的 PET 作为基体树脂是合理和经济的。

2.2 水解、降解反应对 PET 特性粘度的影响及其抑制方法

水解和降解(包括热降解和热氧降解)反应在 PET 加工过程中是普遍存在的,都能促使 PET 大分子链降解,导致分子量下降,特性粘度相应降低。PET 分子中含有一COO—结构,键能较弱,在高温下对水敏感。当水分含量超过极限时,在加工过程中就会发生水解,导致 PET 分子量大幅度下降,直至挤出物变色、脆化而失去使用价值。表 3 列出含水量对 PET 降解的影响。

表 3 含水量对 PET 降解的影响

含水量/%	平均分子量	特性粘度/dL·g ⁻¹
0	21 182	0.69
0.01	18 974	0.64
0.05	13 366	0.50
0.10	8 894	0.38

从表 3 可见,随着水分含量增大,PET 的分子量迅速下降,这将导致力学性能的降低。PET 注塑加工对水分含量的要求比常规或高速纺丝要低,含水量不高于 0.01% 即可^[4]。除了水分之外,加工过程中的热氧降解也是造成制品性能降低的主要原因之一,减少和防止热氧降解可采取隔绝氧气和添加抗氧剂的办法。采用排气式挤出机及添加抗氧剂可有效地降低热氧化降解反应程度。试验结果见表 4。

表 4 抗氧剂和排气对 PET 降解的影响

方法	特性粘度/dL·g ⁻¹
无抗氧剂+无排气	0.52
无抗氧剂+排气	0.57
有抗氧剂+排气	0.69

注:样品为 IV80 的 PET,水分含量 0.01%。

综合考虑水解、降解反应在 PET 加工过程中对其性能的影响,笔者认为在含水量不高于 0.01% 时,采用添加抗氧剂及设备排气状态下的满螺杆挤出方式,能够最大限度地减少 PET 性能的降低。

2.3 GF 对 PET/GF 结晶性能的影响

不少研究表明,GF 作为刚性填充物对 PET 的结晶行为影响极大。Cambell 等认为这是由于纤维基质有异向成核作用的结果;Misara 认为 GF 与 PET

间因热收缩性质的不同而发生的界面应力对其周围基体 PET 的结晶产生应变诱导作用,促进体系结晶。Chang 等研究了 GF 增强 PET 的微相结构,发现沿 GF 轴向有圆筒状片晶分布。这些研究均表明 GF 对体系的结晶性能有促进作用。表 5 为 IV80 PET 及其 30% GF 增强 PET 体系的 DSC 测定结果。

表 5 IV80 PET 及其 30% GF 增强 PET 体系的 DSC 结果

项 目	IV80 PET	30% GF 增强 PET
$T_g/^\circ\text{C}$	78.3	75.4
$T_{cc}/^\circ\text{C}$	140.8	120.8
$T_{mc}/^\circ\text{C}$	202.3	211.9
$\Delta H_c/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	26.86	22.64
$\Delta H_m/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	38.56	40.12
$\Delta H_{mc}/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	36.90	36.15
$T_m/^\circ\text{C}$	254.3	255.4
$X_{\text{DSC}}/\%$	9.96	14.87
$X'_{\text{DSC}}/\%$	31.4	35.77

由表 5 可见,加入 GF 对 PET 的熔点无明显影响,但体系的结晶性能增强。这一结果与文献报道的结果是一致的^[5]。

2.4 GF 含量对 PET/GF 力学性能的影响

GF 含量对 PET/GF 的力学性能有较大的影响,通常 GF 含量控制在 10%~30% 为宜。表 6 列出不同 GF 含量的 PET/GF 注塑专用料的性能。

表 6 不同 GF 含量的 PET/GF 注塑专用料的性能

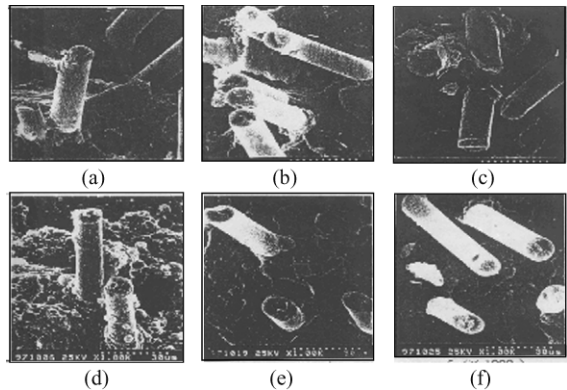
项 目	GF 含量/%		
	0	10	30
拉伸强度/MPa	59.3	79.8	121.9
断裂伸长率/%	18.8	4.2	2.4
弯曲强度/MPa	104.8	122.4	197.9
弯曲弹性模量/GPa	3.0	3.9	8.6
冲击强度/ $\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$	30.8	49.1	84.2
洛氏硬度(R)	124.0	117.0	177.9
热变形温度/ $^\circ\text{C}$	78.0	101.0	178.0

从表 6 可知,随着体系中 GF 的增加,PET/GF 注塑料的综合力学性能得到大幅度的提高,与文献报道的结果完全一致^[6]。

2.5 GF 与 PET 界面的粘结

PET/GF 的力学性能主要取决于 GF 与 PET 之间的界面状态,而偶联剂是解决复合材料界面粘结强度的关键材料。根据界面粘结的化学键理论,经过表面处理的 GF 在增强树脂时,偶联剂的一端和 GF 表面的不饱和硅氧键结合成键,从而可得到较为牢固的界面粘结,提高复合材料的力学性能。笔者选用经 KH-550 处理的 GF 粗纱作为增强剂,采用

SEM 对 GF 增强 PET 试样拉伸和冲击断面进行观察 (见图 4),从 SEM 照片可以清楚地看出 GF 与 PET 间有较为牢固的粘结,致使在 GF 承受负荷的断裂过程中,GF 周围的 PET 被拉伸和空洞化,而且在断裂过程中 PET 所出现的裂纹可被粘结得很好的 GF 所终止。因此 PET/GF 具有很好的物理力学性能。



a、b、c——冲击断面的三个不同部位;
d、e、f——拉伸断面的三个不同部位

图 4 30%GF 增强 PET 断面的 SEM 照片

2.6 PET/GF 注塑专用料与国内外同类专用料的性能对比

表 7 列出笔者研制的含 30% GF 的 PET/GF 注塑专用料 TS30 与纯 PET、杜邦公司的 PET530、晨光

表 7 TS30 与纯 PET 及国内外同类专用料¹⁾的性能对比

项 目	纯 PET	TS30	PET530	SD30	FD30
$T_g / ^\circ\text{C}$	78.3	57.0	56.0	71.2	65.6
$T_{ce} / ^\circ\text{C}$	140.8	99.7	100.7	119.3	107.3
$T_{mc} / ^\circ\text{C}$	202	210.2	218.2	212.9	218.0
$T_m / ^\circ\text{C}$	254.3	253.7	254.5	256.1	253.7
拉伸强度 /MPa	59.3	121.9	119.0	120.0	128.0
断裂伸长率 /%	18.8	2.4	2.8	2.6	2.5
弯曲强度 /MPa	104.8	197.9	193.3	170.4	
弯曲弹性模量 /GPa	3.00	8.60	8.96	11.41	
冲击强度 /J · m ⁻¹	30.8	84.2	85.2	62.3	128.0
洛氏硬度 (R)	124.0	117.9	115.0	117.0	
热变形温度 /℃	78.0	178.0	196.0	74	

注:1) 增强 PET 的 GF 含量均为 30%。

化工研究院的 SD30、复旦大学的 FD30 等几种 PET 专用料的性能 (或文献值) 对比。

从表 7 可以看出,TS30 专用料的综合性能达到同类产品的水平。

2.7 PET/GF 专用料的成型加工性能

有文献提出,可用于干燥试样的冷结晶峰作为 PET 是否快速结晶的评价方法,即冷结晶峰温越低,结晶速度越快,加快结晶速度的目的是降低模具温度、缩短注塑周期,加工 PET 应取的模具温度就是其相应的冷结晶峰温。

从表 7 可知,TS30 的 T_g 下降到 57℃,冷结晶峰温由 140℃降到 99℃,说明 TS30 的结晶速度明显提高,注塑模温可控制在 80 ~100℃。

由于 DSC 测试样品是从注塑制品的不同部位截取的 (即工艺试验法),因此所获得的数据对 PET 注塑加工具有实际应用价值。

3 结论

(1) 研制的 PET/GF 注塑专用料的结晶速率明显提高,冷结晶温度下降,结晶温度范围变宽,这有助于降低模具温度,缩短生产周期,提高制品质量。

(2) 经实测性能对比,TS30 注塑专用料达到国内外同类专用料的综合性能指标。

(3) 用工艺试验法对 PET/GF 注塑专用料的结晶性能进行了考察,获得的数据对 PET 的注塑加工具有实际应用价值。

参 考 文 献

1 尹华,张师军,张薇,等.热塑性聚酯工程塑料的进展.合成树脂及塑料,2002,19(5):65
2 张师民.聚酯的生产及应用.北京:中国石化出版社,1997.
3 刘伯林,杨明.聚对苯二甲酸乙二醇酯结晶成核剂.精细石油化工,1999(6):37
4 杨始坤,陈玉君.聚酯化学物理工艺.广州:中山大学出版社,1995.
5 安军,刘佑习.玻璃纤维增强 PET 工程塑料性能及界面研究.高分子材料科学与工程,1996,12(5):83
6 祝学城.增强 PET 玻璃纤维无捻粗纱及短切纤维的研制.玻璃纤维,1999(1):6

DEVELOPMENT OF THE SPECIAL MATERIAL PET/GF FOR INJECTION

Zang Guoqiang

(Research Institute of Tianjin Petrochemical Corporation,Tianjin 300271, China)

ABSTRACT After selecting the raw materials,process parameter and material formulations, the special material TS30 (PET/GF) for injection is prepared. The injection test is conducted with the special material and the product crystallization properties are e-valuated on the spot. The results show that TS30 has a high crystallization velocity, a low cold crystallization temperature and a wide-nning crystallization temperature range.

KEYWORDS polyethylene terephthalate, reinforcement, glass fiber, crystallization, engineering plastics