

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.04.029

PBT 工程塑料生产应用情况及发展趋势

王林超¹,王兆亮²,黄炜³

(1. 浙江工业职业技术学院,浙江绍兴 312000; 2. 山东省农村科技促进中心,济南 250101; 3. 绍兴市科技信息研究院,浙江绍兴 312000)

摘要:聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)工程塑料凭借其显著的应用优势,在电子电器、机械设备以及汽车工业等诸多领域得到了日渐广泛的应用。为促进 PBT 工程塑料进一步实现良好的研发应用,有必要加强对 PBT 工程塑料生产应用情况及发展趋势的研究。简述了 PBT 工程塑料的概念,浅析了 PBT 工程塑料生产应用情况,探究了 PBT 工程塑料发展趋势,以期为 PBT 工程塑料研究应用提供借鉴。

关键词:聚对苯二甲酸丁二酯工程塑料;生产应用;发展趋势

中图分类号: TQ320.66 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)04-0144-04

Production and Application and Development Trend of PBT Engineering Plastics

Wang Linchao¹, Wang Zhaoliang², Huang Wei³

(Zhejiang Industry Polytechnic College, Shaoxing 312000, China; 2. The Science & Technology Promotion Center for Rural Area of Shandong Province, Jinan 250101, China; 3. Shaoxing Science and Technology Information Research Institute, Shaoxing 312000, China)

Abstract: Polybutylene terephthalate(PBT) engineering plastics had been widely used in many fields such as electronics, electrical appliances, mechanical equipment and automobile industry with its remarkable application advantages. In order to promote the further development and application of PBT engineering plastics, it was necessary to strengthen the research on the production, application and development trend of PBT engineering plastics. In order to provide reference for the research and application of PBT engineering plastics, the concept of PBT engineering plastics was briefly introduced, the production and application of PBT engineering plastics were analysed, and the development trend of PBT engineering plastics was explored.

Keywords: polybutylene terephthalate engineering plastics; production and application; development trend

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)工程塑料,在 20 世纪 70 年代首先在美国实现工业化生产,很快在全世界范围内得到了迅猛的生产应用。PBT 工程塑料具有优良的综合性能,在诸多领域得到了广泛应用。改善 PBT 工程塑料新品种拓宽了 PBT 工程塑料的生产应用领域,并推动 PBT 工程塑料呈现出新的发展趋势。

1 PBT 工程塑料概述

PBT 工程塑料,即聚对苯二甲酸丁二酯工程塑料,综合性能优良,价格相对低廉,且具有良好的成型加工性,在电子、电器、机械设备、汽车以及精密仪器等领域得到了广泛应用^[1]。相对于各类金属材料以及热固性工程塑料,PBT 工程塑料具有成熟的生产工艺,且容易投产,投资费用相对较低^[2]。因此,PBT 工程塑料呈现出发达的生产应用情况。PBT 工程塑料主要具有如下性能特点:(1)力学性能优良,具有

较高的力学强度和耐疲劳性,且具有良好的尺寸稳定性,蠕变较小。在高温条件下,性能变化较少^[3]。(2)PBT 工程塑料的生产能耗相对较低,有助于缓解能源紧缺。(3)耐热,耐老化,增强后的 UL 温度指数保持在 120℃到 140℃范围内,且均具有良好的户外长期老化性。(4)具有良好的耐有机溶剂性,通常不会产生应力开裂现象^[4]。(5)易于阻燃,能满足 UL94 V-0 级要求。与阻燃剂具有良好的亲和性,易于开发添加型以及反应型阻燃品级,在电子及电气工业中得到了广泛应用。(6)易于二次加工以及成型加工,借助普通设备即可挤塑成型或注塑;具有较快的结晶速度和良好的流动性,模具温度相对较低^[5]。

2 PBT 工程塑料生产应用情况

2.1 PBT 工程塑料生产工艺

PBT 树脂工业化生产主要包括两步:一,对苯二甲酸二

通讯作者:王林超,本科,助理讲师,研究方向是机械设计数控技术 E-mail: 476654018@qq.com

收稿日期:2019-01-21

引用格式:王林超,王兆亮,黄炜. PBT 工程塑料生产应用情况及发展趋势[J]. 工程塑料应用,2019,47(4): 144-147.

Wang Linchao, Wang Zhaoliang, Huang Wei. Production and application and development trend of PBT engineering plastics[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(4): 144-147.

甲酯(DMT)和1,4-丁二醇(1,4-BD)实施酯交换,或者直接对高纯度的对苯二甲酸和1,4-BD进行酯化,制成对苯二甲酸双羟丁酯;二,对苯二甲酸双羟丁酯减压缩聚,对过剩丁二醇进行分离,形成高分子量聚合物^[6]。PBT工程塑料常用的生产工艺有两种:(1)酯交换法。该生产工艺原料为对苯二甲酸二甲酯以及1,4-BD,先通过酯交换反应,产生对苯二甲酸二丁酯,并将甲醇脱除,再实施缩聚反应,生产PBT^[7]。该生产工艺又分为两类,一类是间歇式工艺,一类是连续式工艺。前者生产设备相对简单,且调控难度小,对小规模的PBT生产具有较强的适用性。但不同批次生产的产品在质量上存在差异性,产品质量缺乏稳定性;后者采用管式反应器或者螺杆式反应器,具有较为稳定的质量和较高的效率,对大规模的PBT生产具有较强的适用性^[8]。(2)直接酯化法。该生产工艺原材料为对苯二甲酸以及1,4-BD。该工艺流程较短,能耗及设备投资均相对较低,但需对1,4-BD脱水问题进行妥善解决。该生产工艺反应条件相对苛刻,反应介质具有较强酸性,少量1,4-BD经过脱水环化产生四氢呋喃,会影响PBT产品质量^[9]。

我国仪征化纤股份有限公司工程塑料厂选用PTA连续聚合工艺路线,引进德国吉玛公司的全套工艺技术和相关设备,同时引进瑞士布斯公司的混炼设备及相关配方,年产各种牌号的PBT树脂以及工程塑料达万吨以上。

沙特创新塑料公司研发出“绿色”途径对聚碳酸酯(PC)/PBT的混配物进行生产,能节约能耗,并减少温室气体的实际排放量。

2.2 改性技术

PBT具有诸多种类,包括阻燃型、共混合金品级、玻纤增强阻燃型以及玻纤增强型等。其中,共混合金品级能分别与聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚苯醚(PPE)、尼龙以及PC等进行掺混形成不同的聚合物合金^[10]。当前,国外对PBT改性技术使用较多的是合金技术。例如PBT/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)合金,在电器外壳以及汽车内饰等领域生产中应用较多;PBT/PET合金则多用于生产电气接插件以及汽车方向盘相应的连接件等;PBT/聚丁二乙合金多用于生产汽车保险杠;PBT/苯乙烯-顺丁烯二酸酐塑料(SMA)合金多用于生产汽车内饰、车盖以及底盘等部件;PBT/PPE弹性体多用于生产汽车相应的包装部件、电气仪表相关零部件等;PBT/三元乙丙橡胶(EPDM)合金多用于生产电动活塞、汽车减震套管以及减震轴承等零件^[11]。

除PBT改性合金外,具有优良性能的PBT树脂以及合金制品在诸多领域得到了广泛应用。以光缆光纤级PBT树脂为例,通常对PBT树脂实施后缩聚增粘处理,形成具有较高黏度的树脂,用于制作光纤套管^[12]。

PBT工程塑料另一发展方向是无卤阻燃。当前,采用无机填充PBT来改善PBT的阻燃性,并加工磷系阻燃剂。PBT在高温场得到广泛应用,并在电子及电器行业的应用日益增多。高密度PBT也呈现出良好的发展前景,能有效替代各类建材,诸如玻璃、陶瓷以及金属铝等。高密度PBT密度可达 2.4 g/cm^3 ,最高可含60%的无机矿物填料^[13]。

PBT工程塑料制品的主要弱点在于极易翘曲,因此,采用PBT材料对精密制件进行制备要对翘曲问题进行有效解决。巴斯夫公司利用聚合共混技术研发而成的玻纤增强PBT/丙烯腈-苯乙烯-丙烯酸酯塑料(ASA)即具有极低的翘曲,且价格低廉。翘曲较低的PBT合金在汽车工业、家庭用具以及电器生产等领域得到了广泛应用^[14]。

(1) 增强和填充改性。

将20%到40%的玻璃纤维加入PBT树脂中,既能保持PBT树脂固有的良好加工性和耐化学药品性,又能提高1~1.5倍的拉伸强度和弯曲强度,并提高2倍的拉伸弹性模量,能降低PBT树脂固有的缺口敏感性,并促进其耐热性实现大幅度提高,在 150°C 空气环境下,可对其进行长期使用^[15]。同时,其耐电弧性实际可达到120 s,具有优良的耐蠕变性以及耐疲劳性,且具有良好的尺寸稳定性和较低的成型收缩率。但是,在成型过程中,受玻璃纤维取向的影响,会出现各向异性现象,并导致产品出现翘曲变形。为解决该问题,采用矿物改性以及矿物与玻璃纤维复合改性,或者将其它聚合物加入玻璃纤维增强的PBT树脂中共混改性,来达到低翘曲化的要求^[16]。

美国GE公司研发了名为“Heavy Valox”的无机填料填充高密度PBT,该产品含有65%的无机填料,其相对密度为2.4,其模具成型周期相对于ABS以及PC时间缩短为1/5,其硬度极高,且具有低翘曲性,其断裂伸长率仅为1%。此类PBT能用于制作管材、钢琴键、水龙头以及家用电器等。

(2) 阻燃改性。

将阻燃剂加入PBT中后,PBT阻燃性可达UL94 V-0级。通常,将溴化合物、氯化物、磷化物以及 Sb_2O_3 作为阻燃剂。多数阻燃等级PBT采用十溴联苯醚以及 Sb_2O_3 ,其阻燃性能未实现高阻燃性,在燃烧时会产生烟雾并存在滴落,在高温环境下,阻燃剂易从PBT制品表面析出,不仅对其电气特性造成不良影响,还会对产品外观造成损害,且阻燃品级缺乏良好的耐电弧径迹性和冲击韧性^[17]。因此,相关公司致力于研究采用齐聚物以及高分子量聚合物型阻燃剂对PBT进行阻燃改性。

例如,Du Pont公司研发出具有优良耐电弧径迹性的阻燃PBT,其耐电弧径迹指数高达600 V以上。

(3) PBT共混合金。

PBT 共混合金,是指将 PBT 树脂与其它树脂进行掺混,实现对 PBT 工程塑料的有效改性,有效提高了缺口冲击强度,改善了成型收缩导致的翘曲变形,且能增强了耐热水性^[18]。常见的 PBT 共混合金有以下几种:PBT/ABS,具有较高的低温冲击强度和良好的尺寸稳定性和成型性,且具有较低的成本和良好的综合性能,多用于生产汽车内外装饰件、电子仪表零部件以及家电外壳等;PBT/聚烯烃的冲击强度及刚性较高,且具有良好的耐磨性和耐翘曲性,多用于生产汽车部件;PBT/PET 的强度较高,刚性良好,尺寸稳定、且耐溶剂、耐湿,具有优异的电性能,多用于汽车生产领域及机械设备、齿轮制作等。

三菱化成工业公司研发出商品牌号为 Novadur RST-S20-(3,4,5) 的 PBT/聚烯烃共混合金,具有高冲击强度、高刚性、且具有良好的耐磨性能和耐翘曲性,广泛应用于生产汽车零部件。

3 PBT 工程塑料应用领域

PBT 工程塑料广泛应用于电子电器、汽车工业以及办公机械等领域。在美国、日本以及欧洲各发达国家,PBT 工程塑料主要应用于电子电器以及汽车工业等领域。以亚洲地区而言,除日本外,汽车工业尚不发达,PBT 在汽车领域的应用及总消费量相对较少,在电子电器领域的应用及消费较多。我国 PBT 工程塑料的应用领域主要包括如下方面:

(1) 汽车工业。

PBT 工程塑料主要用于三类零部件生产:一,汽车外部各类零部件,包括转角格栅以及发动机相应的放热孔罩等,其应用特性呈现出良好的稳定性、耐化学药品性、耐磨性以及抗老化和高强度^[19];二,汽车内部各类零部件,包括控制系统阀、内镜撑条以及刮水器支架等,其呈现出的应用特性为低翘曲性、高强度以及抗老化;三,汽车电器零件,包括各种类型的电器连接器以及点火线圈胶管等,其呈现出的应用特性为稳定性、介电性以及阻燃性。

(2) 机械设备。

在该领域,PBT 工程塑料主要用于生产烘烤机零件、电熨斗罩、计算机罩、水银灯罩、凸轮、照相机零件、齿轮、电子表外壳以及各类按钮等,其呈现出的应用特性为阻燃性以及耐热性。

(3) 节能灯。

在该领域,PBT 工程塑料主要用于生产节能灯头,其呈现出的应用特性为耐老化性、耐热性以及阻燃等级可达 UL94 V-0 级。

(4) 散热风扇。

在该领域,PBT 工程塑料主要用于生产电脑 CPU、电源以及电机相应的散热风扇,其呈现出的应用特性为耐高温、

耐疲劳、高强度、抗蠕变、良好的尺寸稳定性以及阻燃性^[20]。

(5) 连接器。

在该领域,PBT 工程塑料主要用于电脑、各类家电、通讯以及数码产品相应的连接器,例如电话线和网线相应的插口、电脑主板相应的插槽等,其呈现出的应用特性为耐热性、耐疲劳性、电绝缘性、高强度以及阻燃性^[21-22]。

(6) 线圈骨架。

PBT 工程塑料主要用于生产线圈骨架,其呈现出的应用特性为介电强度、耐热性、韧性、强度以及阻燃性。

(7) 继电器。

在该领域,PBT 工程塑料主要用于生产继电器底盖、线轴以及外壳等,其呈现出的应用特性为长期耐热老化、耐温、阻燃、成型加工性能以及电性能^[23]。

(8) 光缆光纤。

在该领域,PBT 工程塑料主要用于生产光缆光纤束管,其呈现出的应用特性为良好的尺寸稳定性、力学性能、耐热性、线膨胀系数较低^[24-25],且具有较高的成型加工生产率。

电子电器行业对 PBT 树脂具有巨大的消费量。改性 PBT 工程塑料具有优良的介电性、耐热性、阻燃性等特点,且强度较高,多用于生产高压包、电刷支架以及输出变压器相应的骨架、电器开关以及点火器等。

4 PBT 工程塑料发展趋势

在新时期,我国国民经济建设取得了巨大的成就,同时,电子电器、光缆光纤、汽车工业等诸多领域对 PBT 工程塑料的需求日益增多,为 PBT 工程塑料的发展提供了强有力的助力。PBT 工程塑料发展对于生产工艺、技术人才以及投资资金具有较高要求^[27]。PBT 树脂生产要吸收借鉴先进生产工艺,对现有生产工艺进行持续优化,牢固掌握 PBT 工程塑料的核心生产技术,强化对产品质量的有效控制,要借助玻璃纤维增强、改性、无机填充以及材料合金复合等技术,增强 PBT 工程塑料的优势特性。因此,强化对 PBT 工程塑料的改性复合以及各类深加工,是 PBT 工程塑料的发展趋势。

在市场应用领域,相关企业和下游终端客户对 PBT 工程塑料的质量以及稳定供应提出了较高要求,下游应用领域对 PBT 工程塑料呈现出多样化的应用需求^[28]。对此,PBT 工程塑料生产企业要深入考察市场和各领域对 PBT 工程塑料的具体需求,对 PBT 工程塑料生产工艺进行深入研究,并强化与下游用户的技术开发和相互合作,推动 PBT 工程塑料相应的上下游产业实现良好的一体化发展^[29]。

PBT 工程塑料生产装置日趋呈现出大型化以及连续化特点^[30]。同时,1,4-BD 以及副产物四氢呋喃得到深入研发和广泛应用,PBT 工程塑料生产成本得到大幅度降低,PBT

工程塑料市场竞争力日益增强^[31]。

为促进 PBT 工程塑料制件进一步趋于薄壁化发展,对 PBT 工程塑料提出了更高的韧性、流动性以及低翘曲要求。当前,PBT 改性致力于对翘曲性、遮光性、涂装性、加工性以及表面光泽性等进行改进,并致力于提高 PBT 工程塑料的热变形温度、耐磨耗性、冲击强度、柔软性、耐电弧性、润滑性、耐漏电弧径迹性、尺寸稳定性、介电强度以及体积电阻率等,另外,还致力于提高 PBT 工程塑料的多样化性能,并降低其生产成本。总之,PBT 复合改性研究方兴未艾,是 PBT 工程塑料的发展趋势,层次更高的改性 PBT 工程塑料品种将日益增多。

5 结语

PBT 工程塑料生产工艺主要包括酯交换法和直接酯化法,其改性技术主要包括增强和填充改性以及阻燃改性。PBT 工程塑料在电子电器、汽车工业以及办公机械等领域得到了日渐广泛的应用。强化对 PBT 工程塑料的改性复合以及各类深加工,推动 PBT 工程塑料相应的上下游产业实现良好的一体化发展是 PBT 工程塑料的发展趋势。

参考文献

- [1] 左龙,等.工程塑料应用,2016,44(8):26-30.
Zuo Long, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(8):26-30.
- [2] 董鹏. 环球聚氨酯, 2017(1):74-77.
Dong Peng. Global Polyurethanes, 2017(1):74-77.
- [3] 王建国,等.工程塑料应用,2016,44(2):57-60.
Wang Jianguo, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(2):57-60.
- [4] 江镇海. 乙醛醋酸化工, 2017(3):8-10.
Jiang Zhenhai. Acetaldehyde Acetic Acid Chemical Industry, 2017(3):8-10.
- [5] 唐帅,等.工程塑料应用,2016,44(11):27-31.
Tang Shuai, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(11):27-31.
- [6] 严文,等.工程塑料应用,2017,45(3):5-9.
Yan Wen, et al. Engineering Plastics Application, 2017, 45(3):5-9.
- [7] 霍志伟,等.工程塑料应用,2017,45(11):24-29.
Huo Zhiwei, et al. Engineering Plastics Application, 2017, 45(11):24-29.
- [8] 冯建林.工程塑料应用,2018,46(5):117-120.
Feng Jianlin. Engineering Plastics Application, 2018, 46(5):117-120.
- [9] 邓益祺,等.工程塑料应用,2018,46(5):18-22.
Deng Yiqi, et al. Engineering Plastics Application, 2018, 46(5):18-22.
- [10] 李昌鸿,等.工程塑料应用,2016,44(2):29-34.
Li Changhong, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(2):29-34.
- [11] 赵婉,等.现代塑料加工应用,2016,28(5):48-51.
Zhao Wan, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2016, 28(5):48-51.
- [12] 徐晶晶,等.现代塑料加工应用,2016,28(4):23-26.
Xu Jingjing, et al. Modern Plastics Processing and Applications, 2016, 28(4):23-26.
- [13] 柴瑞,等.工程塑料应用,2017,45(7):34-40.
Chai Rui, et al. Engineering Plastics Application, 2017, 45(7):34-40.
- [14] 唐磊,等.塑料工业,2018,46(2):19-22.
Tang Lei, et al. China Plastics Industry, 2018, 46(2):19-22.
- [15] 钱志国,等.工程塑料应用,2016,44(1):49-52.
Qian Zhiguo, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(1):49-52.
- [16] 王文超,等.塑料工业,2017,45(7):14-17.
Wang Wenchao, et al. China Plastics Industry, 2017, 45(7):14-17.
- [17] 任秀艳,等.中国塑料,2016,30(2):20-23.
Ren Xiuyan, et al. China Plastics, 2016, 30(2):20-23.
- [18] 金涛,等.塑料工业,2016,44(3):47-50.
Jin Tao, et al. China Plastics Industry, 2016, 44(3):47-50.
- [19] 陈晶斌,等.工程塑料应用,2017,45(9):38-41.
Chen Jingbin, et al. Engineering Plastics Application, 2017, 45(9):38-41.
- [20] 肖文强,等.塑料工业,2016,44(11):12-15.
Xiao Wenqiang, et al. China Plastics Industry, 2016, 44(11):12-15.
- [21] 罗祎玮,等.塑料,2016,45(2):4-7.
Luo Yiwei, et al. Plastics, 2016, 45(2):4-7.
- [22] 许博,等.工程塑料应用,2016,44(1):119-124.
Xu Bo, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(1):119-124.
- [23] 邵凤姣,等.塑料,2016,45(1):12-15.
Shao Fengjiao, et al. Plastics, 2016, 45(1):12-15.
- [24] 涂定军,等.塑料工业,2017,45(7):89-93.
Tu Dingjun, et al. China Plastics Industry, 2017, 45(7):89-93.
- [25] 刘小林.塑料工业,2016(6):77-81.
Liu Xiaolin. China Plastics Industry, 2016(6):77-81.
- [26] 陶国良,等.中国塑料,2016,30(5):55-59.
Tao Guoliang, et al. China Plastics, 2016, 30(5):55-59.
- [27] 李鑫,等.中国塑料,2016,30(6):52-56.
Li Xin, et al. China Plastics, 2016, 30(6):52-56.
- [28] 曹亚南,等.塑料工业,2018(1):113-118.
Cao Yanan, et al. China Plastics Industry, 2018(1):113-118.
- [29] 潘玉琴,等.塑料科技,2017,45(2):25-29.
Pan Yuqin, et al. Plastics Science and Technology, 2017, 45(2):25-29.
- [30] 李积德,等.塑料科技,2017,45(8):26-30.
Li Jide, et al. Plastics Science and Technology, 2017, 45(8):26-30.
- [31] 周武雷,等.塑料工业,2016,44(7):79-83.
Zhou Wulei, et al. China Plastics Industry, 2016, 44(7):79-83.