

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.06.021

PBT 树脂湿热老化性能

殷年伟, 卢立波, 陈锐, 禹权, 丁超

(金发科技股份有限公司, 广州 510663)

摘要: 研究了聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 在 85℃, 85% 湿度情况下的湿热老化性能。研究了湿热老化条件下 PBT 的强度、韧性、耐热性、熔体流动速率和端羧基含量等的变化。结果表明, 湿热老化对 PBT 的韧性的影响明显大于对强度的影响, 湿热老化对 PBT 韧性的影响排序: 断裂伸长率 > 无缺口冲击强度 > 缺口冲击强度 > 挠度; PBT 的初始黏度和端羧基含量对材料的湿热老化具有较大的影响; 而抗水解剂的加入能明显地提高 PBT 的耐水解性能, 且随着抗水解剂含量的增加, PBT 的耐水解性能明显提高。端羧基含量和水分是 PBT 树脂湿热老化过程中的关键控制因素, PBT 树脂中初始端羧基含量越低, 其耐湿热老化性能越好。

关键词: 聚对苯二甲酸丁二酯; 湿热老化; 抗水解剂

中图分类号: TQ317.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)06-0098-07

Humidity-Heat Aging of PBT Resin

Yin Nianwei, Lu Libo, Chen Rui, Yu Quan, Ding Chao

(Kingfa Sci & Tech Co. Ltd., Guangzhou 510663, China)

Abstract : The humidity-heat aging of PBT resin at 85℃ and 85% humidity were studied. The strength, toughness, heat resistance, melting flowing index and content of carboxyl terminus of PBT resin were studied on the humidity-heat condition. It is found that the effect of humidity-heat aging on the toughness of PBT resin is obviously greater than the effect on the strength. The effect of humidity-heat aging on the toughness of PBT resin is as follows: elongation at break > impact strength > notch impact strength > deflection. The initial viscosity and the content of the carboxyl terminus of PBT resin have a great influence on the moisture and heat aging of the material. Moreover, the hydrolysis resistance of PBT resin was obviously improved by the addition of anti-hydrolytic agent, and the water resistance of PBT resin was obviously improved with the increase of anti-hydrolytic agent content. The carboxyl terminus and moisture content are the key controlling factors in the process of PBT resin humidity-heat aging. The lower the initial carboxyl terminus content of PBT resin is, the better its humidity-heat aging performance is.

Keywords : polybutylene terephthalate ; humidity-heat aging ; anti-hydrolytic agent

聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 具有优异的力学性能、电性能和良好的尺寸稳定性等特点, 因而广泛应用于电子电器、医疗卫生、家电、汽车、机械等领域^[1-2]。同聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 类似^[3-7], PBT 树脂在其使用过程中由于光、氧、温度和湿度等环境因素的作用, 导致 PBT 的化学组成和结构发生变化, 如降解和交联; 物理性能也相应变差, 如变色、变脆、变硬、失去强度等。

PBT 树脂分子链中有大量的酯基, 链端含有一

定量的羧基, 因此在高温高湿的环境下极易水解, 导致分子链断裂, 直接影响树脂的物理性能^[8-10]。PBT 等聚酯类的水解反应为其酯化缩聚反应的逆反应。水分子由表入里渐渐破坏构成聚合物的 PBT 大分子长链, 并导致其失去原有的优良性能^[11-12]。马玫等^[13-14]对 PBT 的湿热老化进行了研究, 发现随着湿热老化的温度提高以及湿度的增加, PBT 性能劣化严重。而肖迎红等^[15]通过对 PET 树脂的湿热老化研究也发现结晶度、水增塑、水解是影响 PET

通讯作者: 殷年伟, 博士, 研发工程师, 从事研发工作 E-mail: yinnianwei@kingfa.com.cn

收稿日期: 2018-03-21

引用格式: 殷年伟, 卢立波, 陈锐, 等. PBT 树脂湿热老化性能 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(6): 98-104.

Yin Nianwei, Lu Libo, Chen Rui, et al. Humidity-heat aging of PBT resin[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(6): 98-104.

湿热老化的主要因素,这几个因素在 PBT 湿热老化中也应该有相似的作用。

以 PBT 为主要原料制成电容器和继电器制件,一般会进行双 85 (温度 85℃,湿度 85%) 的湿热老化测试,在测试过程中,会发生制件失效的现象,其原因有可能是 PBT 材料本身电性能的降低,也有可能是 PBT 材料和环氧树脂粘合力的降低等。笔者通过研究 PBT 树脂在高温、高湿情况下的力学性能的变化规律,研究对比不同 PBT 树脂的湿热老化性能,以及配方组分对 PBT 树脂湿热老化性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBT 树脂:牌号分别为 GX121, GX122J 和 GL234,特性黏度分别为 1.0,1.0,1.26 dL/g,中国石化集团资产经营管理有限公司仪征分公司工程塑料厂;

抗水解剂碳化二亚胺:Stabaxol P,德国莱茵化学公司;

抗氧化剂、润滑剂、脱模剂:市售。

1.2 仪器及设备

挤出机:NE27E/40-1500 型,四川中装科技有限公司;

注塑机:JN88-E 型,震雄机械有限公司;

万能材料试验机:Z010 型,德国 ZWICK 公司;

摆锤冲击试验机:5113.300 型,德国 ZWICK 公司;

湿热老化箱:WWTHS-72-6-SCT/AC, T-148 型,美国辛辛那提公司;

热氧老化箱:EAT-216 型,巨孚仪器工业股份有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪:CFLOW BMF-003 型,德国 ZWICK 公司。

1.3 试样制备

将 PBT 树脂、抗水解剂及其它加工助剂按比例称量,混合均匀后进入双螺杆挤出机,挤出加工温度控制在 230~250℃,螺杆转速为 450 r/min。将挤出切粒后的 PBT 粒料置于 120℃热风烘箱中干燥 4 h,按测试要求制备相应试样。首先对纯 PBT 树脂的湿热老化进行研究,从中挑选出湿热老化性能最好的 PBT 树脂进行进一步的研究,表 1 是加入不同的抗水解剂含量的改性 PBT 的配方(按质量分数计)。

表 1 不同抗水解剂含量的改性 PBT 的配方

材料	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	%
PBT GX122J	98.5	98.5	97.7	97	
碳化二亚胺		0.3	0.8	1.5	
助剂	1.5	1.5	1.5	1.5	

1.4 性能测试

拉伸性能按 ISO 527-2012 测试,试样为哑铃型,尺寸为 150 mm×20 mm×4 mm,中间直线长度为 50 mm,拉伸速率为 10 mm/min;

弯曲试样采用 ISO 178-2010 测试,试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm,弯曲速率为 2 mm/min;

冲击性能按 ISO 180-2000 测试,无缺口冲击试样和弯曲试样尺寸一致,缺口冲击试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm,缺口为 A 型,采用注塑方式获得缺口;

热变形温度按 ISO 75-2013 测试,试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm;

湿热老化条件为 85℃,85% 湿度;对比的热氧老化条件为 100℃。纯 PBT 树脂湿热老化时间分别为 100,200,500 h 和 1000 h。不同抗水解剂含量的 PBT 树脂湿热老化和热氧老化的时间分别为 500,1000,1500 h 和 2000 h;

端羧基含量按 GB/T 14190-2008,采用粒料或拉伸样条裁剪后测试。

2 结果与讨论

2.1 PBT 树脂种类对材料湿热老化性能的影响

笔者按照强度、韧性和耐热性 3 个方面分别分析湿热老化对材料的性能影响。首先分析湿热老化对纯 PBT 树脂强度和模量的影响,具体数据见表 2。

从表 2 可以看出,湿热老化对纯 PBT 树脂的拉伸性能的影响大于弯曲性能的影响。弯曲强度和弯曲弹性模量基本不受湿热老化条件的影响,而拉伸强度的保持率在 70% 以上。几种树脂相比较, GX122J 表现最好,所有的强度数据总体上均未发生降低。

湿热老化对纯 PBT 树脂韧性的影响数据见表 3。韧性的评估主要从断裂伸长率、缺口冲击强度、无缺口冲击强度和挠度 4 个角度进行评价。从表 3 数据可以看出,湿热老化对缺口冲击强度的影响不大,可能是由于纯 PBT 树脂本身的缺口冲击强度较低,其变化幅度有限。而湿热老化对断裂伸长率的影响最大,各树脂 1000 h 保持率均已经低于 10%。湿热老化对于无缺口冲击强度影响稍微小一些, GX122J 的 1000 h 保持率仍然有 95% 以上, GX121

和 GL234 的保持率明显下降。湿热老化对纯 PBT 树脂的挠度影响最小,经过长时间的湿热老化后,其保持率都较高。综合 4 个方面的韧性数据, GX122J 表现最好,而 GX121 表现最差。湿热老化对韧性指标的影响排序: 断裂伸长率 > 无缺口冲击强度 > 缺口冲击强度 > 挠度。

表 2 湿热老化对纯 PBT 树脂强度性能的影响

项目	测试材料	老化时间 / h				
		0	100	200	500	1000
拉伸强度 / MPa	PBT GX121	55.1	50.5	52.3	56.0	38.7
	PBT GL234	55.8	50.3	52.2	55.1	46.6
	PBT GX122J	52.9	52.1	51.4	54.2	54.0
拉伸弹性模量 / MPa	PBT GX121	2 504	2 097	2 180	2 428	2 358
	PBT GL234	2 483	2 100	2 301	2 350	2 298
	PBT GX122J	2 292	2 330	2 412	2 505	2 390
弯曲强度 / MPa	PBT GX121	81.2	81.5	79.6	88.2	81.7
	PBT GL234	80.6	80.1	78.6	86.7	86.8
	PBT GX122J	75.9	82.1	80.3	93.1	82.4
弯曲弹性模量 / MPa	PBT GX121	2 254	2 325	2 253	2 550	2 467
	PBT GL234	2 253	2 285	2 286	2 529	2 457
	PBT GX122J	2 073	2 495	2 289	3 031	2 296

表 3 湿热老化对纯 PBT 树脂韧性性能的影响

项目	测试材料	老化时间 / h				
		0	100	200	500	1000
断裂伸长率 / %	PBT GX121	117.59	73.76	48.28	13.51	3.53
	PBT GL234	84.70	53.75	39.11	16.00	4.11
	PBT GX122J	112.89	138.19	100.72	52.71	8.60
缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	PBT GX121	2.08	4.28	4.86	4.00	2.84
	PBT GL234	3.60	4.80	5.60	4.60	3.95
	PBT GX122J	3.06	2.18	2.06	1.94	3.16
无缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	PBT GX121	135.0	135.0	135.0	134.0	29.8
	PBT GL234	135.0	135.0	135.0	134.0	29.4
	PBT GX122J	135.0	135.0	135.0	134.0	129.0
挠度 / mm	PBT GX121	10.0	10.0	10.0	10.0	7.4
	PBT GL234	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	PBT GX122J	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0

湿热老化对材料耐热性的影响主要通过测试不同湿热老化时间下材料热变形温度的变化来进行表征,此热变形温度是在 1.82 MPa 的大负荷条件下测试的,表 4 是湿热老化对纯 PBT 树脂耐热性的影响。

表 4 湿热老化对纯 PBT 树脂耐热性的影响

老化时间 / h	热变形温度 / °C (1.82 MPa)		
	PBT GX121	PBT GL234	PBT GX122J
0	56.4	57.8	56.1
100	57.6	58.4	57.2
200	58.2	63.2	57.3
500	69.0	69.0	64.0
1000	86.0	92.0	88.0

从表 4 数据可以看出,湿热老化大幅度提高了材料的热变形温度,应该是长期的湿热老化促进了

纯 PBT 树脂的结晶,提高了结晶度,从而提高了材料的热变形温度。

在 PBT 材料的湿热老化过程中,水分和热的联合作用,会逐步导致 PBT 分子链的断裂,会使 PBT 材料的 MFR 增加。为了研究湿热老化对 MFR 的变化,将不同阶段的湿热老化拉伸样条裁剪成粒料形状后测试 MFR。MFR 测试条件为 250 °C, 2.16 kg。

表 5 是纯 PBT 树脂湿热老化过程中 MFR 变化数据,图 1 是相应的 MFR 随老化时间变化的曲线。从图表中数据可以看出,在湿热老化的过程中,几种 PBT 树脂的 MFR 都有一定程度的增加。普通规格的中黏度 PBT GX121 在湿热老化的情况下 MFR 变化最大,其 1000 h 老化后的 MFR 达到 299.8 g/10 min;而 GL234 虽然初始 MFR 较低,但其后期 MFR 增加很快,特别是 200 h 后,增速加快;GX122J 整体的 MFR 增幅在 500 h 内都较低,但 500 h 后增幅大幅增加,1000 h 老化后 MFR 达到 153.4 g/10 min,增幅达到 5 倍多。

表 5 纯 PBT 树脂湿热老化过程中 MFR 的变化 g/10 min

树脂	PBT GX121	PBT GL234	PBT GX122 J
原树脂 ¹⁾	27.5	9.5	24.3
PBT ₀ ²⁾	34.8	12.5	24.7
PBT ₁₀₀	39.1	14.2	25.8
PBT ₂₀₀	49.5	20.2	30.8
PBT ₅₀₀	98.7	50.4	49.1
PBT ₁₀₀₀	299.8	250.3	153.4

注: 1) 原树脂指未经注塑的 PBT 塑料粒子; 2) PBT₀ 指经过注

塑机注塑后的 PBT 树脂,下标数表示老化时间,单位是 h。

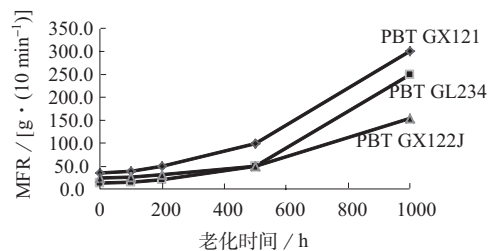


图 1 纯 PBT 树脂的湿热老化后的 MFR 变化曲线

2.2 抗水解剂对改性 PBT 湿热老化和热氧老化性能的影响

表 6 是湿热老化和热氧老化对不同抗水解剂含量的改性 PBT 强度和模量的影响。从表 6 可以看出,抗水解剂的加入有助于 PBT 材料强度性能的保持,并且随着老化时间的延长,其作用越明显。特别是对于拉伸强度,抗水解剂的效果很明显,当不加入抗水解剂时,2000 h 湿热老化后,其拉伸强度保持率只有 29.3% 左右;当抗水解剂质量分数增加

到 0.3% 时,2 000 h 湿热老化后拉伸强度的保持率增加到 83.2%;当含量进一步增加到 0.8% 以上时,2 000 h 湿热老化对拉伸强度基本没有影响。而对于弯曲强度,抗水解剂也具有明显的效果,当加入质量分数 0.3% 的抗水解剂时,其弯曲强度保持率即可以从 43% 增加到 97%;当进一步增加抗水解剂含量后,弯曲强度保持率不再增加。而对于模量的影响,不管是拉伸弹性模量和弯曲弹性模量,抗水解剂并没有表现出特别的改善效果,说明湿热老化过程本身对 PBT 材料的模量影响就不大。

表 6 不同抗水解剂含量的改性 PBT 的湿热老化和

热氧老化下的强度和模量

项目	老化类型	试样编号	老化时间/h				
			0	500	1 000	1 500	2 000
拉伸强度 /MPa	湿热老化	1 [#]	55.7	55.5	54.9	27.7	16.3
		2 [#]	53.8	53.2	56.3	57.3	44.7
		3 [#]	52.3	51.2	54.2	54.5	54.9
		4 [#]	52.5	50.6	52.8	54.1	53.8
	热氧老化	1 [#]	55.7	59.4	59.3	61.8	62.0
		2 [#]	53.8	58.6	57.8	61.1	60.4
拉伸弹性模量 /MPa	湿热老化	1 [#]	2 557	2 268	2 380	2 548	2 529
		2 [#]	2 511	2 307	2 583	2 652	2 572
		3 [#]	2 416	2 071	2 481	2 518	2 481
		4 [#]	2 509	2 250	2 523	2 639	2 582
	热氧老化	1 [#]	2 557	2 810	2 783	2 774	2 640
		2 [#]	2 511	2 734	2 733	2 852	2 669
弯曲强度 /MPa	湿热老化	1 [#]	85.6	77.2	78.7	68.3	36.8
		2 [#]	83.5	77.5	84.7	84.6	81.1
		3 [#]	83.2	78.5	84.2	85.0	79.7
		4 [#]	83.1	76.7	83.8	83.7	78.5
	热氧老化	1 [#]	85.6	90.9	83.3	93.4	91.1
		2 [#]	83.5	89.6	81.6	91.2	89.1
弯曲弹性模量 /MPa	湿热老化	1 [#]	2 415	2 210	2 271	2 475	2 670
		2 [#]	2 362	2 228	2 714	2 555	2 555
		3 [#]	2 324	2 242	2 595	2 530	2 485
		4 [#]	2 325	2 230	2 642	2 730	2 445
	热氧老化	1 [#]	2 415	2 638	2 325	2 765	2 646
		2 [#]	2 362	2 558	2 309	2 665	2 616

湿热老化过程和热氧老化过程相比较,抗水解剂在热氧老化过程中未表现出特别的好处,不过 PBT 树脂在 100℃ 下的热氧老化性能保持不错。在拉伸强度、拉伸弹性模量、弯曲强度和弯曲弹性模量方面,性能基本没有降低。从湿热老化和热氧老化对比可以看出,水分在湿热老化过程中起到了关键的作用,温度的影响相对低一些。

表 7 是湿热老化和热氧老化下不同含量抗水解剂改性 PBT 的韧性变化数据。从表 7 可以看出,湿热老化对韧性的影响远大于对强度的影响,但抗水解剂的加入有助于提高 PBT 材料的韧性保持率,并且随着抗水解剂含量的提高,韧性保持率得到了提

高。具体来说,对于缺口冲击强度,当不加入抗水解剂时,2 000 h 湿热老化后保持率只有 69%,当加入质量分数 0.3% 的抗水解剂后,保持率可以提高到 73.6%,当质量分数提高到 0.8% 之后,缺口冲击强度接近或高于初始的性能。同样的,抗水解剂对于挠度的保持也具有很好的作用,当质量分数在 0.3% 以上时,湿热老化对 PBT 的挠度影响很小。

表 7 不同抗水解剂含量的改性 PBT 在湿热和热氧老化下的韧性

项目	老化类型	试样编号	老化时间/h				
			0	500	1 000	1 500	2 000
断裂伸长率 /%	湿热老化	1 [#]	11.80	12.24	6.46	1.24	0.68
		2 [#]	11.60	12.51	11.00	9.00	2.59
		3 [#]	12.00	12.72	11.33	11.72	11.12
		4 [#]	11.00	12.27	10.52	11.13	10.68
	热氧老化	1 [#]	11.80	11.25	10.97	9.03	9.75
		2 [#]	11.60	11.63	11.63	10.83	10.96
缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	湿热老化	1 [#]	3.77	4.16	2.60	2.14	2.60
		2 [#]	3.97	3.86	4.17	3.50	2.92
		3 [#]	3.60	4.00	3.53	3.34	4.20
		4 [#]	4.60	3.96	5.27	3.52	5.58
	热氧老化	1 [#]	3.77	4.16	4.26	3.74	3.90
		2 [#]	3.97	4.36	4.40	3.68	4.27
无缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	湿热老化	1 [#]	135.0	134.0	66.7	14.6	7.7
		2 [#]	135.0	134.0	128.3	76.3	22.2
		3 [#]	135.0	134.0	135.0	133.3	134.0
		4 [#]	135.0	134.0	135.0	127.6	134.0
	热氧老化	1 [#]	135.0	135.0	130.0	123.7	124.3
		2 [#]	135.0	135.0	135.0	128.5	135.0
挠度 /mm	湿热老化	1 [#]	10.0	10.0	10.0	5.3	2.8
		2 [#]	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
		3 [#]	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
		4 [#]	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
	热氧老化	1 [#]	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
		2 [#]	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0

对于断裂伸长率,湿热老化的影响较大,特别是对于不加抗水解剂的 PBT 树脂,2 000 h 后其保持率只有 5.8% 左右,当加入 0.3% 的抗水解剂后,其保持率可以提高到 22.2%;当质量分数增加到 0.8% 后,其保持率可以达到 92.9%;进一步增加抗水解剂含量,保持率可以达到 96.6% 左右。同样的,抗水解剂对无缺口冲击强度的影响也很大,当不加入抗水解剂时,2 000 h 湿热老化后其保持率只有 5.7%;当加入 0.3% 的抗水解剂后,其保持率增加到 16.4%;当抗水解剂质量分数增加到 0.8% 后,无缺口冲击强度的保持率可以达到 98.7%,然后不再随抗水解剂含量的增加而变化。

热氧老化的数据和湿热老化的数据对比可以看出,热氧老化对 PBT 材料的无缺口冲击强度、缺口冲击强度和挠度的影响不大,而对断裂伸长率的影响稍微大一些,不过也远低于相应的湿热老化的

影响。和强度数据相结合,再次说明水分在湿热老化中是主要的影响因素。

表8是湿热老化和热氧老化条件下,不同抗水解剂含量的改性PBT的热变形温度变化数据。从表8可以看出,经过湿热老化和热氧老化后,改性PBT的热变形温度均得到了提高,不过提高的幅度差异较大。对于湿热老化,随着抗水解剂含量的增加,热变形温度呈现出下降趋势。比如不含抗水解剂的1[#]试样经过2000 h湿热老化后的热变形温度为106℃,增幅达到了100%;当加入0.3%的抗水解剂后,2000 h湿热老化后热变形温度为97.7℃,较未老化时增幅为74.5%;当抗水解剂质量分数增加到0.8%后,2000 h湿热老化后热变形温度只有65℃;进一步增加到1.5%,其热变形温度为64℃。而同样的,热氧老化对改性PBT热变形温度的影响并不大,不管是否加入抗水解剂,其2000 h后的热变形温度分别为75.7℃和71.7℃,较未老化时增幅分别为42.8%和28%。

表8 不同抗水解剂含量的改性PBT在湿热和热氧老化下的

老化时间/h	热变形温度/℃					
	湿热老化				热氧老化	
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	1 [#]	2 [#]
0	53	56	54	52	53	56
500	83.7	78.9	65.3	61.2	64.0	62.0
1000	94.5	81.6	64.3	62.4	66.7	61.6
1500	105.0	86.0	62.0	58.0	70.0	61.0
2000	106.0	97.7	65.0	64.0	75.7	71.7

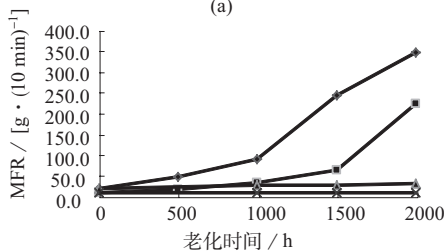
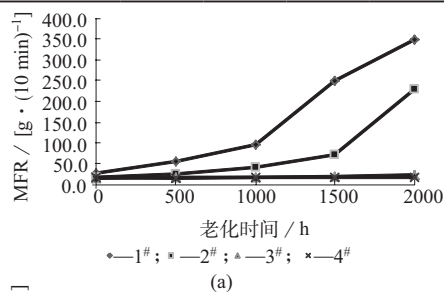
对于半结晶的材料来说,大负荷下的热变形温度,与材料本身的结晶度、晶粒尺寸和玻璃化转变温度有很大的关系,从表8的热变形温度变化数据看出,当不加入抗水解剂时,PBT分子在水分的作用下发生分子链的断裂,断裂的分子链有很高活动能力,能够在长期的老化过程中逐渐形成新的成核点,增加晶粒个数;同时也能在原有晶粒的基础上进一步增长晶粒,使晶粒变粗。结晶度的增加和晶粒数量的增加,导致晶粒之间的无定形分子链段减少和变短,就会增加材料的热变形温度。随着抗水解剂含量的增加,PBT分子链发生断裂的数量减少,新形成的晶粒也会减少,同时结晶度也不会增加太多,这样就不会大幅度地提高改性PBT的热变形温度。而热氧老化的两个样品相比较,其热变形温度也增加得很少,从另外一个角度说明了热氧老化对PBT分子链的断裂能力有限,不会显著引起PBT分子链的断裂。同时也说明了水分子在湿热老化中的主要作用是促进PBT分子链的断裂,从而导致改性PBT

的性能变差。

表9是不同抗水解剂含量的PBT树脂的湿热老化和热氧老化过程中MFR变化数据,相应的MFR变化数据随老化时间的变化曲线见图2。从表9中的数据 and 图2a可以看出,抗水解剂的加入,能显著降低PBT树脂在湿热老化过程中的MFR变化。当加入质量分数0.3%的抗水解剂时,其初始的MFR有所降低,说明在挤出过程中,抗水解剂有阻止PBT降解的作用;随着湿热老化时间的延长,其MFR增长的幅度明显地低于不加入抗水解剂的PBT树脂的MFR的增长幅度;当湿热老化达到1000 h时,1[#]样品的MFR达到了98 g/10 min,而从表5可以看出,纯PBT GX122J树脂的1000 h湿热老化的MFR达到了153.4 g/10 min,虽然挤出加工过程对PBT树脂的降解有一定的影响,不过在1[#]样品的加工过程中加入了一部分的抗氧剂,说明抗氧剂的加入对材料抗湿热老化有部分的帮助作用;而2[#]样品1000 h后的MFR只有43.6 g/10 min,2000 h湿热老化后的MFR为230 g/10 min,均远低于1[#]样品,说明微量的抗水解剂的

表9 不同抗水解剂含量的PBT树脂的湿热和热氧老化

老化时间/h	过程中MFR/g·(10 min) ⁻¹					
	湿热老化				热氧老化	
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	1 [#]	2 [#]
0	28.5	18.8	16.6	17.5	28.5	18.80
500	56.0	27.4	17.7	17.1		
1000	98.0	43.6	18.4	17.5	36.26	18.41
1500	249.6	73.4	20.8	17.7	36.85	19.24
2000	350.6	229.8	25.0	17.6	40.56	19.40



a—不同抗水解剂含量; b—湿热老化和热氧老化对比曲线

图2 不同抗水解剂含量的PBT的湿热和热氧老化后的MFR曲线

加入即能显著地减少 PBT 树脂的降解,提高 PBT 树脂的抗水解性。从图表中还可以看出,随着抗水解剂含量的提高,PBT 树脂的 MFR 进一步大幅度的降低,当加入 0.8% 的抗水解剂时,其 2000 h 的 MFR 只有 25 g/10 min,当进一步提高抗水解剂质量分数到 1.5% 时,其整个湿热老化过程中 MFR 基本上不发生变化,在 17 g/10 min 左右,说明大量的抗水解剂的加入,显著地降低了水分在湿热老化过程中对 PBT 树脂的分解作用。

此外,从表 9 和图 2b 可以看出,PBT 树脂的湿热老化过程和热氧老化过程大不一样,湿热老化过程对 PBT 分子的降解过程明显,而热氧老化过程中,PBT 分子的降解相对弱许多,其 MFR 增幅相对缓慢许多,当热氧老化 2000 h 后,其 MFR 只有 40.56 g/10 min,远低于湿热过程中的 350 g/10 min 的数据;而加入 0.3% 的抗水解剂也有助于缓解热氧老化过程中 PBT 树脂的降解,其 2000 h 的 MFR 仅微量增幅到 19.4 g/10 min,增幅不到 3.2%。热氧老化的温度为 100℃,高于湿热老化的 85℃,这说明在湿热老化过程中温度并不是关键因素;两种老化的区别在于湿度,湿热老化过程中的湿度为 85%,具有充分的水分,水分是湿热老化过程中的关键因素,因此,如何抑制水分子在湿热老化过程中的扩散和水解作用,是提高 PBT 树脂抗湿热老化性能的关键因素。

2.3 PBT 树脂湿热老化过程中端羧基含量分析

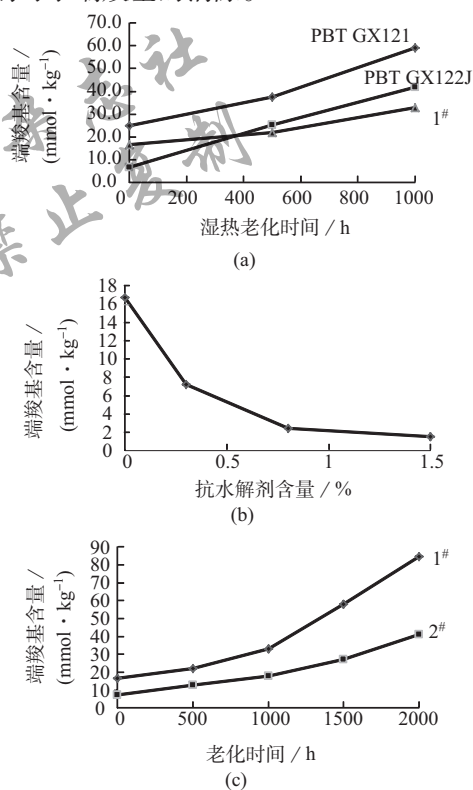
从以上的研究可知,黏度越低的 PBT 树脂,其耐湿热老化性能越差,其力学性能保持率越低,特别是韧性保持率越低。而黏度越低的 PBT 树脂,其端羧基含量越高,而高的端羧基含量起到活性反应中心的作用,会加速在湿热老化过程中的 PBT 分子链的断裂,从而加速 PBT 分子的降解,降低材料的性能。分析纯 PBT 树脂在湿热老化过程中端羧基含量对 PBT 湿热老化性能的影响,端羧基含量测试数据见表 10,相应的曲线变化见图 3。

表 10 PBT 湿热老化过程中端羧基含量的变化 mmol/kg

老化时间/h	PBT GX121 纯树脂	PBT GX122 J 纯树脂	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
0 ¹⁾	25.0	6.5	16.7	7.2	2.4	1.5
500	37.5	25.1	22.0	13.0		
1000	59.2	41.9	33.0	18.0		
1500			58.0	27.0		
2000			84.8	41.0		

注:1)0 h 的数据为粒料测试结果,对于 1[#] 的 0 h,还测试了拉伸试样的端羧基含量,数据为 16.5 mmol/kg。

从表 10 和图 3a 可以看出,GX122J 树脂初始的端羧基含量比较低,而 GX121 树脂初始的端羧基含量比较高,但两者在湿热老化过程中端羧基含量的增幅基本一致,说明在 PBT 湿热老化过程中,端羧基含量是所有 PBT 分子链断裂的控制因素,最终 PBT 分子链被水分子断裂的数量及生成新的端羧基的数量均由最初的端羧基含量所决定。因此,选择初始端羧基含量低的 PBT 树脂,是保证材料具有好的耐水解性能的基本条件。此外,从纯 PBT GX122J 和 1[#] 的数据对比可以看出,经过挤出机过机后,GX122J 的初始端羧基含量增加,但其端羧基含量在湿热老化过程中的增幅明显低于纯 PBT GX122J 的端羧基含量的增幅,这可能是来源于加工助剂对于端羧基的消除。



a—纯 PBT 的端羧基含量的变化;

b—未老化时端羧基含量随抗水解剂含量的变化;

c—不同抗水解剂含量下端羧基含量随老化时间的变化

图 3 湿热老化过程中 PBT 树脂的端羧基含量的变化曲线

从表 10 和图 3b 可以看出,挤出过程对 PBT 树脂的降解作用较强,使纯 PBT GX122J 树脂的端羧基含量从 6.5 mmol/kg 增加到 16.7 mmol/kg,而注塑加工过程对 PBT 树脂的降解作用很弱,其端羧基含量基本没有变化(样料 16.5 mmol/kg)。随着抗水解剂含量的增加,PBT 树脂的端羧基大幅

度降低,加入质量分数 0.3% 的抗水解剂后,其端羧基含量只有 7.2 mmol/kg;当进一步加入抗水解剂时,其端羧基含量可以降低到 2.4 mmol/kg 和 1.5 mmol/kg。而从图 3c 可以看出,湿热老化会增加 PBT 树脂的端羧基含量,特别是对于不加入抗水解剂的 1[#] 样品,其端羧基含量迅速增加,经过 2000 h 湿热老化后,其端羧基含量达到 84.8 mmol/kg;而加入 0.3% 的抗水解剂后,经过 2000 h 湿热老化后,其端羧基含量只有 41 mmol/kg,说明抗水解剂能大幅度降低 PBT 树脂在湿热老化过程中的降解。此外,从图 3c 还可以看出,不加入抗水解剂的体系,在 1000 h 后,其端羧基含量大幅度地增加;加入抗水解剂的体系,其 1000 h 后的端羧基含量增幅明显低许多;而 1000 h 之内,两者的增幅基本一致。这可能是在 1000 h 内,体系中的加工助剂对端羧基含量还具有消减作用,而当 1000 h 后,加工助剂的消减作用结束,不加入抗水解剂的体系,其端羧基含量开始大幅增加;而加入抗水解剂的体系,抗水解剂还具有端羧基消减作用,最终使端羧基含量增幅有限。

3 结论

笔者对 PBT 树脂及改性 PBT 树脂在双 85 条件下的湿热老化性能作了详细的研究,通过对材料强度、韧性、耐热性、MFR 和端羧基含量等方面的研究和分析,得出了以下结论:

(1) PBT 树脂的初始黏度和端羧基含量对材料的湿热老化有比较大的影响,几种树脂相比较,PBT GX122J 的抗湿热老化能力最好;

(2) 抗水解剂对提高 PBT 树脂的耐水解性具有关键性的作用,当加入微量的碳化二胺即可大幅度地提高 PBT 树脂的耐水解性,随着碳化二胺含量的增加,PBT 树脂的耐水解性明显提高;

(3) 湿热老化过程对 PBT 树脂 MFR 的影响很大,当加入抗水解剂后,可以显著地降低湿热老化对 PBT MFR 的影响;

(4) 湿热老化对 PBT 树脂性能的影响排序为韧性 > 强度 > 耐热性;

(5) 湿热老化对 PBT 树脂韧性的影响排序为断裂伸长率 > 无缺口冲击强度 > 缺口冲击强度 > 挠度;

(6) 端羧基含量和水分是 PBT 树脂湿热老化过程中的关键控制因素。初始端羧基含量越低,老化过程中端羧基被削减得越多,其耐湿热老化性能越好。

参考文献

- [1] 石安富,龚云表. 工程塑料—性能—成型—应用[M]. 上海: 上海科学技术出版社,1986.
Shi Anfu, Gong Yunbiao. Engineering plastic—property—moulding—application[M]. Shanghai: Shanghai Science and Technology Press, 1986.
- [2] 金国珍. 工程塑料[M]. 北京: 化学工业出版社,2001.
Jin Guozhen. Engineering plastics[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [3] Aljoumaa K, Abboudi M. Physical ageing of polyethylene terephthalate under natural sunlight: correlation study between crystallinity and mechanical properties[J]. Applied Physics A, 2016, 122(1):1–10.
- [4] 梁超,李文刚,张幼维,等. PET 纤维热老化的研究[J]. 合成技术及应用,2014,29(1):15–18.
Liang Chao, Li Wengang, Zhang Youwei, et al. Study on thermal aging of PET fiber[J]. Synthetic Technology and Application, 2014, 29(1):15–18.
- [5] Pegoratti A, Penati A. Effects of hygrothermal aging on the molar mass and thermal properties of recycled poly(ethylene terephthalate) and its short glass fibre composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 86(2):233–243.
- [6] Hosseini S S, Taheri S, Zadhoush A, et al. Hydrolytic degradation of poly(ethylene terephthalate)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103(4):2304–2309.
- [7] 杜斌,杨睿,谢续明. 聚对苯二甲酸乙二醇酯水热老化过程中的物理和化学变化[J]. 塑料,2011,40(5):24–27.
Du Bin, Yang Rui, Xie Xuming. Physical and chemical changes during hydrothermal aging of poly(ethylene terephthalate)[J]. Plastics, 2011, 40(5):24–27.
- [8] Martin J R, Gardnerr J. 长期湿热老化对塑料的影响[J]. 合成材料老化与应用,1983(1):34–51.
Martin J R, Gardner R J. The effect of long term wet heat aging on plastics[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 1983(1):34–51.
- [9] 胡战洪,蔡泽发,苏玉珍,等. 光缆用 PBT 松套管材料的热水解性能的实验研究(一)[J]. 网络电信,2004(5):33–35.
Hu Zhanhong, Cai Zefa, Su Yuzhen, et al. Experimental study on hot water solution properties of pbt loose tube materials for optical cable(I)[J]. Network Telecom, 2004(5):33–35.
- [10] 郭宝华,丁慧鸽,周明波,等. 聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)抗水解性能的研究[J]. 材料科学与工艺,2001,3(9):312–315.
Guo Baohua, Ding Huige, Zhou Mingbo, et al. Study on hydrolysis-resistant poly(butylene terephthalate)(PBT)[J]. Materials Science and Technology, 2001, 3(9):312–315.
- [11] Foulc M P, Bergeret A, Ferry L, et al. Study of hygrothermal ageing of glass fibre reinforced PET composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 89(3):461–470. (下转第 137 页)

- aging of ramie / polylactic acid composites[D]. Shanghai:Donghua University, 2016.
- [5] 杨琳强,金立维. 聚乳酸接枝硅烷偶联剂的制备及对聚乳酸/木粉复合材料的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2016, 32(7):125-130.
- Yang Linqiang, Jin Liwei. Preparation of poly(lactic acid) grafted with silane coupling agent and its influence on poly(lactic acid) / wood flour composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(7):125-130.
- [6] 符彬,郑霞,潘亚鸽,等. 蔗渣纤维增强聚乳酸复合材料的制备及性能分析[J]. 中国造纸学报, 2015, 30(3):36-40.
- Fu Bin, Zheng Xia, Pan Yage, et al. Preparation and properties of bagasse pulp fiber-reinforced PLA composites[J]. Transactions of China Pulp and Paper, 2015, 30(3):36-40.
- [7] 张建,何春霞,唐辉,等. 三种植物纤维填充聚乳酸复合材料性能对比[J]. 工程塑料应用, 2016, 44(11):12-17.
- Zhang Jian, He Chunxia, Tang Hui, et al. Performance comparison of three kinds of plant fibers modified polylactic acid composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(11):12-17.
- [8] 张莉,孙智慧,梁多平,等. 改性椰纤维增强聚乳酸复合材料力学性能[J]. 包装工程, 2017, 38(7):69-73.
- Zhang Li, Sun Zhihui, Liang Duoping, et al. Mechanical properties of PLA composites reinforced with modified coir fibers[J]. Packaging Engineering, 2017, 38(7):69-73.
- [9] 谢振华. PLA-g-GMA 的制备及其对 PLA/木粉复合材料性能的影响[D]. 北京:中国林业科学研究院, 2015.
- Xie Zhenhua. Preparation of poly(lactic acid) grafted glycidyl methacrylate and its influence on poly(lactic acid) / wood flour composites[D]. Beijing:Chinese Academy of Forestry, 2015.
- [10] 左迎峰,张彦华,顾继友,等. 偶联剂对玻璃纤维增强淀粉/聚乳酸复合材料性能的影响[J]. 材料导报, 2016, 30(20):104-108.
- Zuo Yingfeng, Zhang Yanhua, Gu Jiyou, et al. Effect of coupling agent on the properties of glass fiber reinforced starch / polylactic acid composites[J]. Materials Review, 2016, 30(20):104-108.
- [11] 袁杰,路琴,唐健锋. GF 及偶联剂改性 PVC / 稻壳木塑复合材料[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(2):42-45, 55.
- Yuan Jie, Lu Qin, Tang Jianfeng. PVC / rice husk wood composites modified with glass fiber and coupling agent[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(2):42-45, 55.
- [12] 庞锦英,莫美忠,刘钰馨. 阻燃香蕉纤维增强聚乳酸复合材料的制备与表征[J]. 化工进展, 2015, 34(4):1 050-1 054.
- Pang Jinying, Mo Xianzhong, Liu Yuxin. Preparation and characterization of flame retardant banana fiber reinforced PLA composites[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(4):1 050-1 054.
- [13] 戴维福,高诚辉,何福善,等. 稻壳粉含量对树脂基复合材料摩擦学性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2015, 35(5):543-549.
- Dai Weifu, Gao Chenghui, He Fushan, et al. Tribological performance of resin-based composites filled with rice husk powder[J]. Tribology, 2015, 35(5):543-549.
- [14] 王春红,任子龙,刘胜凯,等. 回收塑料/稻壳粉木塑复合材料的制备及性能研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(2):39-43.
- Wang Chunhong, Ren Zilong, Liu Shengkai, et al. Study on the preparation and properties of recycled plastic / rice husk powder composites[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(2):39-43.
- [15] 左迎峰,李萍,刘文杰,等. 碱处理对竹纤维/聚乳酸可降解复合材料性能影响研究[J]. 功能材料, 2018, 49(2):2 006-2 012.
- Zuo Yingfeng, Li Ping, Liu Wenjie, et al. Effect of alkaline treatment on the properties of bamboo fiber / polylactic acid biodegradable composite[J]. Journal of Functional Materials, 2018, 49(2):2 006-2 012.
- [16] 王博闻,路琴. 聚氯乙烯/秸秆粉木塑复合材料的性能研究[J]. 中国塑料, 2017, 31(9):62-67.
- Wang Bowen, Lu Qin. Study on properties of poly(vinyl chloride) / wheat straw composites[J]. China Plastics, 2017, 31(9):62-67.
- [17] 张海龙. 聚氯乙烯/木粉复合材料的制备及性能的研究[D]. 长春:长春工业大学, 2016.
- Zhang Hailong. Preparation and properties of PVC / wood powder composites[D]. Changchun:Changchun University of Technology, 2016.
- [18] 唐健锋,路琴,袁杰,等. 纳米 CaCO_3 及偶联剂对聚氯乙烯/稻壳木塑复合材料摩擦性能的影响[J]. 化工新型材料, 2018, 46(1):210-213.
- Tang Jianfeng, Lu Qin, Yuan Jie, et al. Study on the influence of nano- CaCO_3 particle content and coupling agent on the property of PVC / rice husk wood-plastic composite[J]. New Chemical Materials, 2018, 46(1):210-213.

(上接第 104 页)

- [12] Kanuga K. Degradation of polyester film exposed to accelerated indoor damp heat aging[C] // Photovoltaic Specialists Conference (PVSC) 2011 37th IEEE.New York:IEEE, 2011: 96-100.
- [13] 马玫,黄庆武,雷祖碧. PBT 的湿热老化性能研究(一)[J]. 合成材料老化与应用, 2012, 41(4):5-8, 48.
- Ma Mei, Huang Qingwu, Lei Zubi. Study on humidity-heat aging of PBT(I).[J]. Synthetic Materials Ageing and Application. 2012, 41(4):5-8, 48.
- [14] 马玫,雷祖碧. PBT 的湿热老化性能研究(二)[J]. 合成材料老化与应用, 2014, 43(3):10-12.
- Ma Mei, Lei Zubi. Study on humidity-heat aging of PBT(II) [J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2014, 43(3):10-12.
- [15] 肖迎红, Anne B, Marie-Pierre F. PET 的湿热老化性能研究[J]. 塑料科技, 2001(4):22-24.
- Xiao Yinghong, Anne B, Marie-Pierre F. Study of the hygrothermal ageing behavior of PET[J]. Plastics Science and Technology, 2001(4):22-24.