

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.08.020

增韧剂对 PC/PBT 合金性能的影响

周震杰¹, 李文龙², 李欣达², 张彤², 丁正亚²

(1. 上汽大众汽车有限公司, 上海 201805; 2. 上海金发科技发展有限公司, 上海 201714)

摘要: 研究了三种不同类型增韧剂 乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物 (PTW)、甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物 (MBS) 和 乙烯-辛烯共聚物 (POE) 对聚碳酸酯/聚对苯二甲酸丁二酯 (PC/PBT) 合金力学性能、熔体流动速率 (MFR)、热性能和结晶与熔融行为的影响。结果表明: 对于 PC/PBT (质量比为 65/35) 合金, 当增韧剂添加量为 5 份时, PC/PBT 合金综合性能最优。三种类型的增韧剂都能显著改善 PC/PBT 合金的冲击性能, 当增韧剂添加量在 2~5 份时, PC/PBT 合金发生脆韧转变。MBS 增韧 PC/PBT 合金的拉伸强度和弯曲强度保持率最高, 分别为 94.0% 和 92.6%, 但热变形温度降低到 105.7℃; PTW 增韧 PC/PBT 合金的拉伸强度和弯曲强度保持率最低, 分别为 84.3% 和 80.7%, 其优势是对热变形温度基本无影响, 但对 PC/PBT 合金 MFR 的降低最严重; PTW 和 POE 增韧 PC/PBT 合金的耐湿热老化性能远优于 MBS 增韧 PC/PBT 合金。三种类型的增韧剂对 PC/PBT 合金中的 PBT 相结晶性均有不同程度的阻碍作用, MBS 增韧 PC/PBT 合金的结晶度最高, 为 35.73%, POE 增韧 PC/PBT 合金的结晶度为 30.21%, PTW 增韧 PC/PBT 合金的结晶度最低, 为 24.95%。

关键词: 聚碳酸酯; 聚对苯二甲酸丁二酯; 合金; 增韧剂; 力学性能; 热性能; 结晶与熔融行为; 熔体流动速率

中图分类号: TQ 322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)08-0110-07

Toughening Agents on Properties of PC/PBT Alloy

Zhou Zhenjie¹, Li Wenlong², Li Xinda², Zhang Tong², Ding Zhengya²

(1. Saic Volkswagen automotive Co., Ltd., Shanghai 201805, China; 2. Shanghai Kingfa Sci. & Tech. Co., Ltd., Shanghai 201714, China)

Abstract: The effects of three different types of toughening agents ethylene-butyl acrylate-glycidyl methacrylate copolymer (PTW), methyl methacrylate-butadiene-styrene copolymer (MBS) and ethylene-octylene copolymer (POE) on the mechanical properties, melt flow rate (MFR), thermal properties and crystallization and melting behaviors of polycarbonate (PC)/polybutylene terephthalate (PBT) alloy were studied. The results show that, for the PC/PBT (mass ratio of 65/35) alloy, the combination properties are the best when the amount of toughening agent is 5 phr. The three kinds of toughening agents can remarkably improve the impact performance of PC/PBT alloy, the brittle and ductile transition is occurred when the dosage of toughening agent is 2~5 phr. The retention rates of the tensile strength and flexural strength of the MBS toughened PC/PBT alloy are the highest, 94% and 92.6% respectively, but the thermal deformation temperature is decreased to 105.7℃. The PTW toughened PC/PBT alloy has the lowest tensile strength and flexural strength retention rates, 84.3% and 80.7% respectively, the advantage of which is no effect on the thermal deformation temperature, but the reduction of the MFR is most serious to PC/PBT alloy. The heat and humidity aging properties of PTW and POE toughened PC/PBT alloys are much better than the MBS toughened PC/PBT alloy, and the three types of toughening agents have different degrees of obstruction to the crystallization of the PBT phase in PC/PBT alloy. The crystallinity of MBS toughened PC/PBT alloy is the highest, it is 35.73%, for POE toughened PC/PBT alloy, the crystallinity is 30.21%, and the crystallinity is 24.95% for PTW toughened PC/PBT alloy which is the lowest.

Keywords: polycarbonate; polybutylene terephthalate; alloy; toughening agent; mechanical property; thermal property; crystallization and melting behavior; melt flow rate

通讯作者: 丁正亚, 硕士, 主要从事工程塑料改性及应用研究 E-mail: dingzhengya@kingfa.com.cn

收稿日期: 2018-05-18

引用格式: 周震杰, 李文龙, 李欣达, 等. 增韧剂对 PC/PBT 合金性能的影响 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(8): 110-116.

Zhou Zhenjie, Li Wenlong, Li Xinda, et al. Toughening agents on properties of PC/PBT alloy[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(8): 110-116.

随着汽车行业的飞速发展,汽车轻量化和节能减排越来越受到学术界和工业界的关注。这给汽车用塑料的轻量化技术创新研发带来了很大的发展机遇,同时也是一种重要的挑战,促使车用零部件以塑代钢、现用塑料材料的低密度化等问题成为重点研究的课题。在众多的车用塑料种类中,聚碳酸酯(PC)/聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)合金,尤其是增韧 PC/PBT 合金是以塑代钢,制造汽车外饰件的理想材料,适合制作保险杠、车门把手、行李支架、车身板、车门模块、侧面护板、挡泥板和防撞钢梁等汽车零部件,其应用前景广阔^[1-6]。

众所周知,PC 树脂具有高刚性、高韧性、耐蠕变且尺寸稳定,但其熔融温度高,加工流动性差,对缺口敏感,注塑制品残余应力大。而 PBT 树脂为半结晶性材料,加工流动性好,耐化学药品性优良,但其成型收缩率大,尺寸不稳定,玻璃化转变温度低,耐热性差。因此,将 PC 和 PBT 共混制备的 PC/PBT 合金具有尺寸稳定、易加工成型、高刚性、耐蠕变、耐热等优良特点,但单纯地将 PC 和 PBT 共混制得的 PC/PBT 合金材料韧性差,难以满足汽车等零部件的使用要求。因此,对 PC/PBT 合金进行增韧改性是至关重要的。一直以来,PC/PBT 合金的增韧研究都是专家学者们的热门课题。袁志伟等^[7]以单或双官能化乙烯类弹性体乙烯-丙烯酸丁酯共聚物(EBA)、乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E-MA-GMA)、乙烯-丙烯酸乙酯-马来酸酐共聚物(E-EA-MAH)为增韧剂,对 PC/PBT(质量比为 50/50)进行增韧,结果发现,添加质量分数为 6% 的 E-MA-GMA 增韧效果最好。孙树林等^[8]采用丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(ABS)增韧 PBT/PC 共混物,结果表明,ABS 的加入会使 PC 在 PBT 中的相区尺寸变小,利于 PC 和 PBT 之间的相容。添加 ABS 质量分数为 10% 时共混物的缺口冲击强度可达到 1300 J/m,实现超韧,但 ABS 的引入会导致共混物的屈服强度降低。魏刚等^[9]研究了 PBT/PC/E-MA-GMA 三元共混体系的力学性能与亚微相态。当 PBT/PC=50/50(质量比)、E-MA-GMA 质量分数为 10% 时,缺口冲击强度可达 93 kJ/m²,同时拉伸强度达到 54 MPa。扫描电子显微镜观察发现,E-MA-GMA 作为柔性界面层,起到反应增容的作用。Bai Huiyu 等^[10]研究了乙烯-辛烯共聚物(POE)和乙烯-丙烯酸丁酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯共聚物(PTW)对 PBT/PC 合金性

能的影响,发现 PTW 或 POE 可明显改善合金的冲击韧性,但拉伸强度和弯曲强度会下降,并且 POE 和 PTW 会起到协同作用。由此可见,PC/PBT 合金的主要增韧剂包括 ABS, PTW, POE 等,增韧效率都较高,但会降低合金的强度和弹性模量。另外,目前系统性研究不同增韧剂对 PC/PBT 合金性能的影响依旧不足,如热降解稳定性、湿热老化性等。而这些性能是汽车零部件的重要参考指标。

笔者选择了三种不同类型的主流增韧剂 PTW, 甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯共聚物(MBS)以及 POE 增韧 PC/PBT 合金,系统研究了不同类型的增韧剂对 PC/PBT 合金力学性能、热降解性能、湿热老化性和热行为的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC: PC-1100, 乐天化学有限公司;
PBT: 1100-211M, 台湾长春化工有限公司;
PTW: Elvaloy PTW, 杜邦中国集团有限公司;
MBS: M-521, 日本钟渊化学工业公司;
POE: 8440, 杜邦中国集团有限公司。

1.2 主要仪器与设备

万能材料试验机: Z010 型, 德国 ZWICK 公司;
冲击试验机: XJU-22 型, 承德市试验机有限公司;
热变形试验仪: HDT/Vicat 40-197-100 型, 德国 Coesfeld 公司;
差示扫描量热(DSC)仪: Pyris6 型, 美国 Perkin Elmer 有限公司;
熔体流动速率(MFR)测试仪: XNR-400C 型, 德卡精密量仪(深圳)有限公司;
热重(TG)分析仪: TG 209 F1 Libra 型, 耐驰(上海)机械仪器有限公司;
湿热老化试验箱: R-PTH-306 型, 东莞市瑞凯环境检测仪器有限公司;
同向双螺杆挤出机: TE-35 型, 南京科亚塑料机械有限公司;
注塑机: JN88-E 型, 震雄机械(宁波)有限公司。

1.3 实验配比

基本配比按 PC/PBT=65/35(质量比)保持不变,改变增韧剂的添加量,总份数为 100 份。增韧剂分别为 PTW, MBS 和 POE, 其添加量分别为 2, 3, 5, 7, 10, 15, 20 份(注: PTW 的最高添加量为 10 份,

继续增加 PTW 的添加量容易导致熔体不稳定流动、黏度大,不具有实际应用意义),以不添加增韧剂的 PC/PBT (质量比为 65/35) 合金作为对比配方。

1.4 样品制备

PC 和 PBT 树脂使用前先经过 120℃ 干燥 12 h,增韧剂 PTW, MBS 和 POE 经过 100℃ 干燥 4 h 后使用。然后将 PC 树脂、PBT 树脂及增韧剂按要求质量配比,经高速混合机搅拌混合均匀,由主喂料口送入双螺杆挤出机进行熔融共混,挤出机各区设定温度依次为 200,210,230,240,250,250,250,250,245℃,螺杆转速为 450 r/min,经过挤出、冷却和切粒后,得到合金样品。将挤出并切粒得到的样品在 120℃ 下干燥 12 h 后,通过注塑机在 250℃ 条件下注塑制成标准样条和样板。所有样条和样板在进行测试分析前,先在室温环境下放置 24 h。

1.5 性能测试

缺口冲击强度按照 ISO 179-2010 进行测试,简支梁模式,冲击能量为 4 J。

拉伸强度按照 ISO 527-2012 进行测试,测试速度为 50 mm/min。

弯曲强度按照 ISO 178-2010 进行测试,测试速度为 3 mm/min。

MFR 按照 ISO 1133-2011 进行测试,测试温度为 260℃,负荷为 5 kg。

热变形温度按照 ISO 75-2013 进行测试,测试载荷为 0.45 MPa,平放。

耐湿热老化测试:在温度为 90℃,相对湿度为 85% 条件下存放 300 h,考察样品表面的黄变程度。

TG 测试:在氮气氛围下,以 20℃/min 的速度由室温升温至 850℃,考察样品的热降解行为。

DSC 测试:在氮气气氛下,先将样品由 30℃ 升温至 260℃,恒温 2 min 消除热历史,再降温至室温,考察结晶行为,最后再升温至 260℃ 考察熔融行为。升降温速率均为 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 不同增韧剂及其添加量对 PC/PBT 合金力学性能的影响

不同增韧剂及其添加量对 PC/PBT 合金缺口冲击强度的影响如图 1 所示。

由图 1 可以看出,随着增韧剂添加量的逐渐增加,PC/PBT 合金的缺口冲击强度大幅提升;当增韧剂添加量在 2~5 份时,PC/PBT 合金发生脆

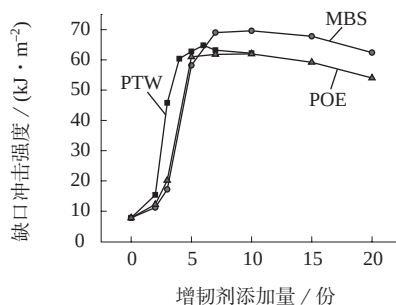


图 1 不同增韧剂及其添加量下 PC/PBT 合金的缺口冲击强度

韧转变,继续增加增韧剂的添加量,PC/PBT 合金缺口冲击强度达到最大值,而后下降。其中,PTW 的添加量为 6 份时,PC/PBT 合金的缺口冲击强度达到最大值,为 64.8 kJ/m²;MBS 的添加量为 10 份时,PC/PBT 合金的缺口冲击达到最大值,为 69.6 kJ/m²;POE 的添加量为 10 份时,PC/PBT 合金的缺口冲击强度达到最大值,为 62.0 kJ/m²;而不含增韧剂的 PC/PBT (质量比为 65/35) 合金的缺口冲击强度仅为 7.8 kJ/m²。添加三种增韧剂都可以显著提高 PC/PBT 合金的缺口冲击强度。在实际应用中,添加较多的增韧剂会降低材料的强度。而三种增韧剂 PTW, MBS 和 POE 的添加量为 5 份时,PC/PBT 合金的缺口冲击强度分别可达到 62.8,58.2,61.0 kJ/m²,完全满足应用要求。关于增韧剂增韧 PC/PBT 合金的机理有很多学者进行了深入的研究^[11-13],认为主要是因为增韧剂的引入一方面提升了 PC 和 PBT 之间界面粘结,从而改善了 PC/PBT 合金的相容性,增韧剂使得分散相 PBT 的相畴尺寸更小;另一方面增韧剂的引入能够诱发基体产生大量的银纹和剪切带,在试样受到冲击力作用时能够发生更大的形变,进而吸收大量的能量。

众所周知,增韧剂的添加会引起材料体系拉伸强度的降低,但不同增韧剂对拉伸强度的降低程度存在差别。不同增韧剂及其添加量对 PC/PBT 合金拉伸强度的影响如图 2 所示。

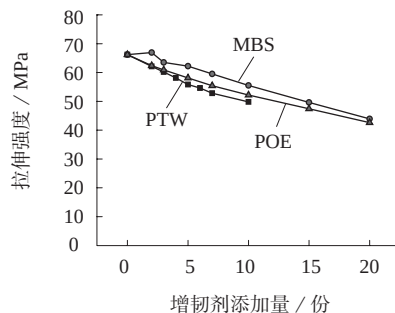


图 2 不同增韧剂及其添加量下 PC/PBT 合金的拉伸强度

由图 2 可看出,非增韧 PC/PBT 合金的拉伸强度为 66.2 MPa。MBS 添加量为 20 份时,PC/PBT 合金的拉伸强度降低到 43.9 MPa,POE 添加量为 20 份时,PC/PBT 合金的拉伸强度降低到 42.6 MPa,而 PTW 添加量为 10 份时,PC/PBT 合金的拉伸强度降低为 49.8 MPa。添加过多的增韧剂不但不能使冲击强度得到提高,反而使拉伸强度降低较多。因此,笔者认为,在 PC/PBT (质量比为 65/35) 合金体系中,添加 5 份增韧剂较为合适,此时 MBS, POE 和 PTW 增韧 PC/PBT 合金的拉伸强度分别为 62.2, 58.1, 55.8 MPa, 对拉伸强度的保持率分别为 94.0%, 87.8% 和 84.3%, 拉伸强度依然保持较高的水平。MBS 增韧 PC/PBT 合金对拉伸强度的保持率最高,而 PTW 增韧 PC/PBT 合金的保持率相对最差。

不同增韧剂及其添加量对 PC/PBT 合金弯曲强度的影响如图 3 所示。

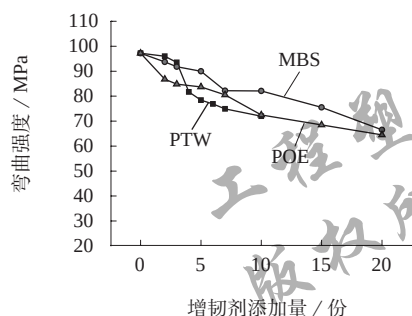


图 3 不同增韧剂及其添加量下 PC/PBT 合金的弯曲强度

由图 3 可以看出,在 PC/PBT 合金中引入增韧剂后,其弯曲强度会出现下降。增韧剂的用量越大,PC/PBT 合金的弯曲强度的下降幅度越大。非增韧 PC/PBT (质量比为 65/35) 合金的弯曲强度为 97.2 MPa,添加 5 份 PTW 时,PC/PBT 合金的弯曲强度下降到为 78.4 MPa,弯曲强度保持率为 80.7%;添加 5 份 POE 时,PC/PBT 合金的弯曲强度下降到 83.7 MPa,弯曲强度保持率为 86.1%;添加 5 份 MBS 时,PC/PBT 合金的弯曲强度下降到 90.0 MPa,弯曲强度保持率为 92.6%。与 PC/PBT 合金的拉伸强度结果类似,添加 MBS 对 PC/PBT 合金弯曲强度的保持率最高,其次为 POE,而 PTW 对 PC/PBT 合金弯曲强度的保持率最低。

2.2 不同增韧剂及其添加量对 PC/PBT 合金 MFR 的影响

不同增韧剂及其添加量对 PC/PBT 合金 MFR 的影响如图 4 所示。

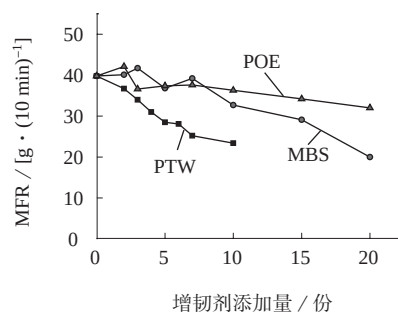


图 4 不同增韧剂及其添加量下 PC/PBT 合金的 MFR

由图 4 可以看出,随着增韧剂添加量的增加,PC/PBT 合金的 MFR 逐渐降低。当 MBS 和 POE 添加量在 7 份以内时,PC/PBT 合金的 MFR 稍有降低,继续提高添加量,PC/PBT 合金的 MFR 开始有较明显降低。非增韧 PC/PBT (质量比为 65/35) 合金的 MFR 为 39.8 g/(10 min),MBS 和 POE 添加量为 20 份时,PC/PBT 合金的 MFR 分别降低到 20 g/(10 min) 和 32 g/(10 min),而 PTW 添加量为 10 份时,PC/PBT 合金的 MFR 降至 23.4 g/(10 min)。可见,PTW 对 PC/PBT 合金的 MFR 影响最大,随着其用量的增加,PC/PBT 合金的 MFR 大幅下降。这主要是因为 PTW 分子链上含有环氧官能团,在熔融共混过程中 PC 及 PBT 的分子链端羟基和端羧基会和 PTW 分子链上的环氧官能团发生大分子反应^[14-16],从而生成分子量更大的支化/微交联结构的聚合物,这些更大分子量的聚合物在熔体状态时运动更加困难,即增加了熔体的黏度,从而导致合金的 MFR 降低。

2.3 不同增韧剂对 PC/PBT 合金热性能的影响

(1) 热变形温度。

不同种增韧剂及其添加量对 PC/PBT 合金热变形温度的影响如图 5 所示。

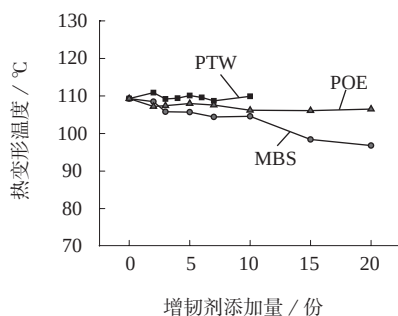


图 5 不同增韧剂及其添加量下 PC/PBT 合金的热变形温度

由图 5 可以看出,与非增韧 PC/PBT (质量比为 65/35) 合金的热变形温度 109.3 °C 相比,MBS 增韧 PC/PBT 合金的热变形温度随着 MBS 添加量

的增加有较明显地降低,当添加量为5份时,PC/PBT合金的热变形温度下降到105.7℃;POE增韧PC/PBT合金的热变形温度略有降低,当POE添加量为5份时,PC/PBT合金的热变形温度为108℃,依然保持了较高的耐热水平;而PTW添加量在10份以内时,PTW增韧PC/PBT合金的热变形温度几乎不变。这是因为PTW的增韧体系中有更大分子量的接枝/微交联聚合物生成,从而使材料的耐热性能保持较好,这与PC/PBT合金的MFR的分析结果一致。因此,当对PC/PBT合金的耐热性能有较高要求时,宜选择增韧剂PTW或POE进行增韧。

(2) 耐湿热老化性能。

PC/PBT合金应用于汽车外饰件时,不可避免地会遇到湿热的环境。因此,考察PC/PBT合金的耐湿热老化性能具有重要的意义。

控制PC/PBT合金的质量比为65/35,增韧剂的添加量均为5份,在温度为90℃,相对湿度为85%条件下存放300h,考察样品表面的黄变程度。实验结果表明,经湿热老化实验后,MBS增韧PC/PBT合金的颜色变黄非常明显,POE增韧PC/PBT合金的颜色轻微黄变,而PTW增韧PC/PBT合金的颜色几乎未发生改变。表明MBS增韧PC/PBT合金的耐湿热老化性能较差。首先,MBS类增韧剂的玻璃化转变温度低,耐高温性较差,这和热变形温度的分析结果表现一致。其次,MBS类增韧剂往往都是通过乳液聚合合成的,难免会有乳化剂、金属盐类等残留,这些残留的助剂会降低PC和PBT等聚酯材料的性能^[17]。此外,MBS类增韧剂中含有丁二烯橡胶相,这种橡胶中含有不饱和双键,容易在湿热、氧气、强剪切作用下发生降解。而PTW和POE本身耐降解,同时增韧的PC/PBT合金保持了较高的耐热水平,因此具有较好的耐湿热老化性能。

(3) 热稳定性。

控制PC/PBT的质量比为65/35,增韧剂的添加量为5份时,不同增韧剂增韧PC/PBT合金的TG曲线如图6所示。

由图6可以看出,TG曲线分为两个降解阶段,第一个阶段(355~456℃)主要对应的是PBT相的降解,第二个阶段(456~585℃)对应的主要是PC相的降解。三种增韧剂对PC/PBT合金的降解影响有较大区别。综合来看,当PC/PBT合金的失重率达到50%时,非增韧PC/PBT合金对应的温

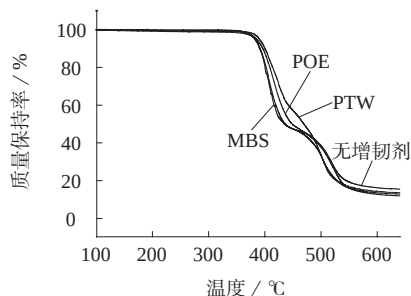


图6 不同增韧剂增韧PC/PBT合金的TG曲线

度为436.3℃,MBS增韧PC/PBT合金对应的温度为434.8℃,POE增韧PC/PBT合金对应的温度为448.5℃,PTW增韧PC/PBT合金对应的温度为469.6℃。PTW和POE增韧的PC/PBT合金的耐热降解性能优于MBS增韧PC/PBT合金,该结果与耐湿热老化测试结果一致。另外,从图6还可以看出,MBS对PBT相的降解几乎无影响,但会促进PC相的降解;PTW则会提升PBT相的热稳定性,但会促进PC相的降解;POE主要使PBT相更难降解且对PC相的降解几乎无影响。

2.4 不同增韧剂对PC/PBT合金结晶和熔融行为的影响

对于PC/PBT合金,PBT为半结晶材料,而PC为非晶材料。因此,有必要研究不同增韧剂对合金体系中PBT相的结晶和熔融行为的影响。控制PC/PBT的质量比为65/35,增韧剂的添加量为5份,通过DSC测试表征不同增韧剂增韧PC/PBT合金的热行为,图7、图8分别为不同增韧剂增韧PC/PBT合金的DSC降温 and 二次升温曲线,数据处理结果列于表1。

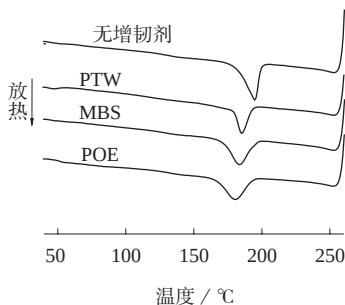


图7 不同增韧剂增韧PC/PBT合金的DSC降温曲线

由图7可以看出,非增韧及不同增韧剂增韧的PC/PBT合金在降温过程中其PBT相都会发生结晶。和非增韧体系相比,增韧PC/PBT合金的结晶温度都向低温偏移,其中POE增韧PC/PBT合金的结晶温度最低。结合表1中的数据可知,较非增韧PC/PBT合金,POE,MBS和PTW增韧PC/

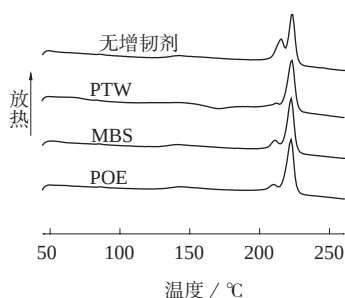


图8 不同增韧剂增韧 PC/PBT 合金的二次升温曲线

表1 不同增韧剂增韧 PC/PBT 合金的 DSC 测试结果

增韧剂	$\Delta H_c /$ (J·g ⁻¹)	$\Delta H_m /$ (J·g ⁻¹)	$T_c /$ °C	$T_{m1} /$ °C	$T_{m2} /$ °C	$X_c /$ %
未添加	20.69	19.56	194.80	215.40	223.20	41.63
PTW	12.40	12.52	185.10		222.90	24.95
MBS	17.76	16.96	183.90	210.50	222.60	35.73
POE	17.48	16.76	180.50	210.00	222.40	30.21

注: ΔH_c 表示结晶焓, ΔH_m 表示熔融焓, T_c 表示结晶温度, T_{m1} 和 T_{m2} 表示熔融温度, X_c 表示结晶度。PBT 100% 结晶时的结晶焓按 142 J/g 计算^[18]。

PBT 合金中 PBT 相的结晶温度分别低了 14.3, 10.9°C 和 9.7°C。这种在降温过程中 PBT 相的结晶温度降低的现象说明增韧剂的引入会增加合金的黏度, 阻碍了 PBT 分子链的运动使其结晶变困难。此外, 非增韧 PC/PBT 合金中 PBT 相的结晶度为 41.63%, PTW 增韧 PC/PBT 合金的结晶度最低, 仅为 24.95%, MBS 增韧 PC/PBT 合金的结晶度最高, 为 35.73%, POE 增韧 PC/PBT 合金的结晶度为 30.21%。PTW 增韧 PC/PBT 合金的结晶度最低, 说明 PTW 对 PC/PBT 合金中 PBT 的结晶阻碍最严重, 这主要是因为 PTW 是反应性增韧剂, PTW 的加入使得合金中生成了更大分子量的接枝/微交联聚合物, 使部分 PBT 分子链段不能排入晶格形成结晶, 这一结果和 MFR 分析结果相吻合。可见不同增韧剂对 PC/PBT 合金中 PBT 相的结晶影响差异较大。由图 8 可以看出, 各增韧剂对 PC/PBT 合金中 PBT 相的熔点影响不大, 熔点基本都在 223°C 左右。

3 结论

(1) 增韧剂 PTW, MBS 和 POE 都可显著改善 PC/PBT 合金的冲击韧性, 增韧剂添加量在 2~5 份时, PC/PBT 合金发生脆韧转变, 且增韧剂添加量为 5 份时, PC/PBT 合金的综合性能最优。其中, MBS 增韧 PC/PBT 合金的拉伸强度和弯曲强度保持率最高, 分别为 94.0% 和 92.6%, 但热变形温度下降到 105.7°C; PTW 增韧 PC/PBT 合金拉伸强度和

弯曲强度的保持率最低, 分别为 84.3% 和 80.7%, 其优势是对热变形温度基本无影响, 但 PC/PBT 合金的 MFR 降低最严重; POE 对 PC/PBT 合金性能的影响介于二者之间。

(2) 非增韧 PC/PBT 合金失重 50% 时的温度为 436.3°C, 添加 5 份 PTW, POE 及 MBS 时, PC/PBT 合金失重 50% 时的温度分别为 469.6°C、448.5°C 和 434.8°C。MBS 对 PBT 相的降解几乎无影响, 但会促进 PC 相的降解; PTW 则会提升 PBT 相的热稳定性, 但会促进 PC 相的降解; POE 主要使 PBT 相更难降解且对 PC 相的降解几乎无影响。PTW 和 POE 增韧 PC/PBT 合金的耐湿热老化性远优于 MBS 增韧 PC/PBT 合金。

(3) 增韧剂的引入会阻碍 PC/PBT 合金中 PBT 相的结晶。和非增韧 PC/PBT 相比, MBS, PTW 和 POE 增韧 PC/PBT 中 PBT 相的结晶温度分别低了 14.3, 10.9°C 和 9.7°C。MBS 增韧 PC/PBT 合金的结晶度最高, 为 35.73%, POE 增韧 PC/PBT 合金的结晶度为 30.21%, PTW 增韧 PC/PBT 合金的结晶度最低, 为 24.95%。

参考文献

- [1] 刘小林. 丙烯酸漆对 PC/PBT 共混物性能和微观结构的影响[J]. 塑料工业, 2016, 44(6):77-81, 88.
Liu Xiaolin. Effect of acrylic paint on properties and microstructure of PC/PBT blend[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(6):77-81, 88.
- [2] 曾晓强, 曹长林, 陈昌禧, 等. 强韧化 PBT/PC 共混物的制备与性能[J]. 中国塑料, 2015, 29(4):82-87.
Zeng Xiaoqiang, Cao Changlin, Chen Changxi, et al. Preparation and properties of strengthened and toughened PBT/PC blends[J]. China Plastics, 2015, 29(4):82-87.
- [3] 刘旭, 田小艳, 汤粤豫, 等. 我国 PC/PBT 合金材料的市场需求及制备技术现状[J]. 广东化工, 2015, 42(21):94, 117.
Liu Xu, Tian Xiaoyan, Tang Yueyu, et al. Market demand and the preparation technology of PC/PBT alloy materials in china[J]. Guangdong Chem, 2015, 42(21):94, 117.
- [4] 李文强. 汽车用 PC/PBT 合金材料性能的研究[D]. 上海: 东华大学, 2014 年.
Li Wenqiang. Study on properties of PC/PBT alloy used for automotive[D]. Shanghai: Donghua University, 2014.
- [5] Okamoto M, Shinoda Y. Toughening mechanism in a ternary polymer alloy: PBT/PC/rubber system[J]. Polymer, 2009, 50(23):4868-4873.
- [6] 金祖铨, 吴念. 聚碳酸酯树脂及应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009.

- Jin Zuquan, Wu Nian. Polycarbonate resin and application[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2009.
- [7] 袁志伟,彭汉,黄文娴.PC/PBT合金增韧研究[J].合成材料老化与应用.2011,40(4):26-30.
- Yuan Zhiwei, Peng Han, Huang Wenxian. Study on toughening of PC/PBT alloy[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2011, 40(4):26-30.
- [8] 孙树林,童艳玲,邹德音,等.核壳结构改性剂对PBT/PC共混物的增韧作用[J].高分子材料科学与工程.2011,27(12):52-55.
- Sun Shulin, Tong Yanling, Zou Deyin, et al. Toughening of PBT/PC blends with core-shell modifier[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2011, 27(12):52-55.
- [9] 魏刚,彭娅,龙盛如,等.PBT/PC/E-MA-GMA三元共混体系的力学性能与亚微相态[J].合成树脂及塑料,2006,23(5):61-64, 69.
- Wei Gang, Peng Ya, Long Shengru, et al. Mechanical properties and sub-microscopic phase state of ternary system of PBT/PC/E-MA-GMA[J]. China Synthetic Resin and Plastics.2006, 23(5):61-64, 69.
- [10] Bai Huiyu, Zhang Yong, Zhang Yinxi, et al. Toughening modification of PBT/PC blends with PTW and POE[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101:54-62.
- [11] Kalkar A K, Siesler H W, Pfeifer F, et al. Molecular orientation and relaxation in PBT/PC blends[J]. Polymer, 2003, 44:7 251-7 264.
- [12] 吕通建,段伟,李文龙,等.KTR-6C对PC/PBT共混体系性能的影响[J].塑料工业,2006,34(4):20-22.
- Lyu Tongjian, Duan Wei, Li Wenlong, et al. Effect of KTR-6C on property of PC/PBT alloy[J]. China Plastics Industry, 2006, 34(4):20-22.
- [13] 吴承旭,周健,李雪飞,等.PBT/PC合金塑料的性能与微观结构[J].化工学报,2010,61(6):1 571-1 576.
- Wu Chengxu, Zhou Jian, Li Xuefei, et al. Properties and microstructure of polybutylene terephthalate/polycarbonate alloy plastics[J]. CIESC Journal.2010, 61(6):1 571-1 576.
- [14] 朱亚峰.乙烯-丙烯酸酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物对PC/PBT共混体系性能的影响[J].塑料工业,2009, 37(S1):51-53.
- Zhu Yafeng. Effect of AX8900 on the properties of PC/PBT blends[J]. China Plastics Industry, 2009, 37(S1):51-53.
- [15] Emiliano L, Jozesf K K. Impact modification of PA6 and PBT by epoxy-functionalized rubbers[J]. Macromolecular Symposia, 2003, 202:59-66.
- [16] Tsai C H, Chang F C. Polymer blends of PBT and PP compatibilized by ethylene-co-glycidyl methacrylate copolymers[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 61:321-323.
- [17] Balakrishnan S, Neelakantan N R, Saheb D N, et al. Rheological and morphological behaviour of blends of polycarbonate with unmodified and maleic anhydride grafted ABS[J]. Polymer, 1998, 39:5 765-5 771.
- [18] 陈玉君,侯巩.聚对苯二甲酸丙二酯的热降解性能研究[J].聚酯工业,2005,18(2):27-30.
- Chen Yujun, Hou Gong. Study on heat degradation of poly(tetramethylene terephthalate)[J]. Polyester Industry, 2005, 18(2):27-30.

(上接第102页)

- logical advances and prospect of injection molding visualization technology[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(12): 9-12, 33.
- [15] 杨磊,姜开宇,王龙飞.物理可视化技术在聚合物成型分析中的应用[J].精密成形工程,2016(1):1-6, 36.
- Yang Lei, Jiang Kaiyu, Wang Longfei. Application of physical visualization technology in polymer molding analysis[J]. Journal of Netshape Forming Engineering 2016(1): 1-6, 36.
- [16] 吉智.超声辅助注射成型充模流动特性的可视化研究[D].大连:大连理工大学,2014.
- Ji Zhi. Visualization research on polymer filling flow characteristics of ultrasonic-assisted injection molding[D]. Dalian:Dalian University of Technology, 2014.
- [17] 姜开宇,左军超,杨磊,等.聚合物熔体环绕型芯充型流动行为的物理可视化分析[J].高分子材料科学与工程,2016,32(1):120-124.
- Jiang Kaiyu, Zuo Junchao, Yang Lei, et al. Visualization analysis on polymer filling behavior of injection molding of ring-shaped workpieces[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2016, 32(1): 120-124.

本刊声明

近期有不法网站和个人假借本刊名义向广大读者征稿,同时收取高额注册费、审稿费、版面费。本刊特此声明:《工程塑料应用》为中国兵器工业集团第五三研究所(山东非金属材料研究所)主办,杂志社所在地为山东省济南市,本刊唯一合法投稿邮箱为 www.epa1973.com,本刊未委托任何机构和个人从事征稿和组稿业务。请广大作者牢记本刊投稿邮箱,辨别来电属地,不要给个人账号汇款,防止受骗。本刊保留对相关网站和个人追究法律责任的权利。

(工程塑料应用杂志社)