

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.05.025

PBT/碱硼基空心玻璃微珠复合材料的制备及性能

冯建林

(南京益夫新材料科技有限公司,南京 210000)

摘要:采用共混与注塑工艺制备出聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)/碱硼基空心玻璃微珠复合材料。通过高倍偏光显微镜、扫描电子显微镜对材料的结构进行了表征,并重点研究了碱硼基空心玻璃微珠对PBT复合材料的密度和力学性能的影响。结果表明:微珠由于是玻璃质的具有中空结构的正球体材料,具有质轻、粒径互补,合理填补空隙的作用。当微珠添加量达到15%时,PBT复合材料密度明显降低,下降约9%。复合材料拉伸强度和拉伸弹性模量有所增强,分别提高了9.5%和21.49%。复合材料弯曲强度和弯曲弹性模量具有同样的趋势,分别提高了7.0%和21.87%。综合各项强度,在冲击强度合理降低的情况下,微珠HN60最佳添加量为8%。

关键词:共混;聚对苯二甲酸丁二酯;碱硼基空心玻璃微珠;复合材料;密度;力学性能

中图分类号:TQ323.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2018)05-0117-04

Preparation and Properties of PBT/Soda-lime Borosilicate Glass Beads Composites

Feng Jianlin

(Nanjing Yifu New Materials Technology Co., LTD, Nanjing 210000, China)

Abstract: The composite material of polybutylene terephthalate (PBT)/soda-lime borosilicate glass beads were synthesized by blending and injection molding method. The structures of the composites were characterized by polarizing microscope and scanning electron microscopy. The influence of glass beads on the density and mechanical properties of PBT composites were studied especially. The results show that the glass beads are vitreous and hollow-shaped spherical materials having the function of light weight and particle size complementation. When the amount of glass beads is increased to 15%, the density of PBT composite is decreased obviously. The density is decreased by 9%. The tensile strength and tensile modulus of PBT composite are increased by 9.5% and 21.49% respectively. Bending strength and bending modulus of PBT composite are increased by 7.0% and 21.87% respectively. Under the impact strength decreased within an appropriate range, glass beads filling quantity is 8% with composite's having good comprehensive mechanical properties.

Keywords: blending; polybutylene terephthalate; soda-lime borosilicate glass bead; composite; density; mechanical property

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)塑料具有易加工成型、热稳定性好、绝缘性优良、力学性能强等特点。根据其优点主要应用于各类电子电器的耐热阻燃、汽车内外零部件^[1]。碱硼基空心玻璃微珠(SBGB)的化学组分是碱石灰硼硅酸盐玻璃质材料,是一种近年来新型的无机微米级玻璃质的中空球体材料。宏观为流动性良好的白色粉体,微观为具有玻璃质的球形颗粒,其内部为稀薄的氮气,具有轻质、化学稳定性好、流动性能好、热稳定性好等优点。目前,此材料已在工程塑料、橡胶行业中应用^[2]。空心玻璃微珠的填充使其复材轻质,节约能源。由于微珠

为无机刚性粒子可改善加工流动性,提高生产效率。经过表面处理后,SBGB表面活性明显增强,改善与PBT复合材料的混融性,而且SBGB具有玻璃质光滑表面,具有良好流动性,因此不会在PBT复合材料界面和内部产生集聚现象,可制备出轻质及力学性能优良的PBT/SBGB复合材料^[3]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBT: 508,江苏瑞特塑料工程有限公司;
受阻酚抗氧化剂1010:市售;
辅助抗氧化剂:168,市售;

通讯作者:冯建林,工程师,主要从事非金属材料以及有机无机复合材料的研究 E-mail: fengjianlin163@163.com

收稿日期:2018-03-03

引用格式:冯建林.PBT/碱硼基空心玻璃微珠复合材料的制备及性能[J].工程塑料应用,2018,46(5):117-120.

Feng Jianlin. Preparation and properties of PBT/soda-lime borosilicate glass beads composites[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(5):117-120.

相容剂:AX8900,市售;

表面处理剂:NXH-634,市售;

SBGB:HN60,密度 0.60 g/cm^3 ,粒度 $D_{50} \leq 30 \mu\text{m}$, $D_{90} \leq 70 \mu\text{m}$,市售。

1.2 主要仪器与设备

双螺杆挤出机:ZC-35型, $L/D=34$,南京智诚橡塑机械有限公司;

注塑成型机:MJ 20型,舟山市定海区沥港飞龙机械制造有限公司;

冲击试验机:JBDw-300Y型,济南恒思盛大仪器有限公司;

微机控制电子万能试验机:300KN型,济南恒思盛大仪器有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):SSX-550型,日本岛津公司。

1.3 试样制备

(1) SBGB 表面活化预处理。

采用浓度为1.5%表面处理剂NXH-634对空心玻璃微珠HN60进行表面包覆,然后在干燥箱 100°C , 2 h内充分均匀活化,最后冷却至室温备用。

(2) PBT/SBGB 复合材料的制备。

将一定比例的PBT基体与助剂放入主喂料口,侧喂料口放入SBGB,用双螺杆挤出机制备出掺杂SBGB不同添加比的PBT复合材料,双螺杆主体加热部分温度为 235°C ,螺杆转速 90 r/min ,材料挤出成型后经水降温冷却、干燥,造粒制成母料。再将母料用注塑成型机制成标准样条,加热部分温度为 235°C ,模温为室温,注射压力 60 MPa ,制备出所需试样 $80 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ 。

1.4 性能测试

拉伸强度按GB/T 1040-2006测试,拉伸速度 50 mm/min ;弯曲强度按GB/T 9341-2008测试,弯曲速度 2 mm/s ;冲击强度按GB/T 1843-2008测试,缺口为2mm深的V型。

2 结果与讨论

2.1 微观结构分析

图1为HN60微珠的偏光显微镜和SEM照片。

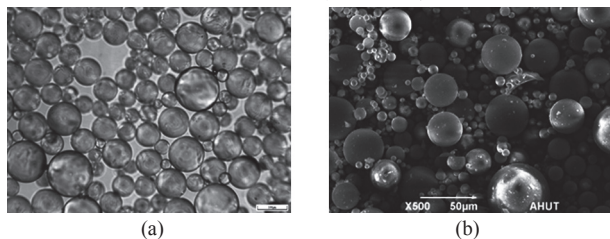


图1 HN60型微珠的微观结构图片

SBGB宏观上是白色的粉末,它属于碱石灰硼硅酸盐材料,其密度为 0.60 g/cm^3 ,如图:微珠放大100倍后,镜下观察是透明空心的正球形玻璃颗粒。其粒径大小不等,最小粒径为 $2 \mu\text{m}$ 。壁厚约为其直径的1%。因为中空的结构,具有质轻的特点,而合理粒径配级形成粒径互补、填补空隙的作用^[5]。

图2为PBT/SBGB复合材料的SEM图片。SBGB为无机非金属粉体材料,与PBT材料极性差异较大,两者在混融时会产生较高的表面能,导致混融效果不理想。活化后的空心玻璃微珠,两者极性大大降低,可以看出微珠没有在PBT复合材料界面和内部产生集聚现象,微珠均匀分布在PBT基材中与之紧密结合,没有观察到因两者极性原因产生的空穴,形成连续完整的复合材料^[6]。

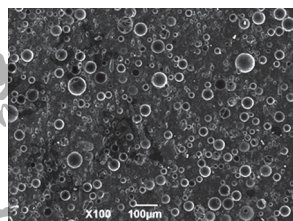


图2 PBT/HN60复合材料的SEM图片

2.2 SBGB 对 PBT 复合材料密度的影响

图3为PBT复合材料的密度随HN60型微珠添加量的变化曲线。图3中,PBT复合材料的密度随着HN60含量增加呈现下降趋势。HN60添加量在0~15%之间调整,当含量超过15%时,会导致PBT复合材料力学性能较差,无研究意义。当添加量为15%时,PBT复合材料的密度由 1.27 g/cm^3 降至 1.16 g/cm^3 ,下降了约9%。其中,当5%时,实际密度近似理论值,从8%开始实际密度低于理论值^[7]。随微珠添加量增加,复合材料密度的降低是由轻质的中空玻璃微珠材料和体系的空穴综合作用所导致。

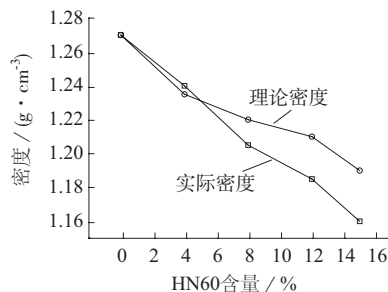


图3 PBT复合材料的密度随HN60型微珠添加量的变化曲线

2.3 SBGB 对 PBT 复合材料拉伸强度的影响

图4为PBT复合材料的拉伸性能随HN60型微珠添加量的变化曲线。由图4可以看出,随着

HN60 用量的增加, PBT 复合材料的拉伸强度呈现先增加后减少的趋势, 但都高于纯 PBT, 并在添加到 5% 时出现了最大值, 与空白样对比拉伸强度提高了 9.5%, 当 HN60 添加比例为 8% 时, 拉伸强度略有下降。但超过 8% 时拉伸强度明显下降。这是由于, 一定添加量范围内, 微珠均匀分散在 PBT 体系中, 较好地分散了应力, 能有效提高复合材料的拉伸性能。但 HN60 加入量过大时, 微珠团聚的几率明显增加, 容易产生应力集中现象, 使 PBT 复合材料拉伸强度下降^[8]。

复合材料的拉伸弹性模量随 H60 用量的增加不断增加, 添加 15% H60 的 PBT 的拉伸弹性模量比纯 PBT 提升了 21.49%, 较大地改善了 PBT 的刚性, 提高了材料的抗变形能力^[9]。

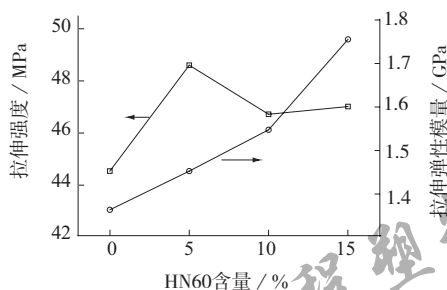


图4 PBT复合材料的拉伸性能随HN60型微珠添加量的变化曲线

2.4 SBGB对PBT复合材料弯曲强度的影响

图5为PBT复合材料的弯曲性能随HN60型微珠添加量的变化曲线图。由图5可知: 随着微珠的添加量的增加, PBT复合材料的弯曲强度也随之增加。添加量10%时达到最大值, 在15%处又略有下降; 弯曲弹性模量的变化趋势与其强度类似, 最大点的弯曲弹性模量比纯PBT提高了21.87%, 这说明添加了空心玻璃微珠后, 复合材料的抗弯曲变形能力有极大的提升^[10]。

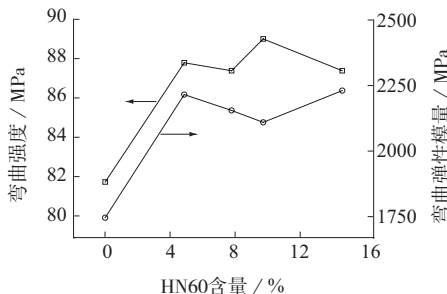


图5 PBT复合材料的弯曲强度随HN60型微珠添加量的变化曲线

2.5 SBGB对PBT复合材料冲击强度的影响

图6为PBT复合材料的冲击强度随HN60型微珠添加量的变化曲线。由图6可知, 材料的冲击强度随HN60增加而有所下降, 其中缺口冲击强度

在10%处有所回升。无缺口冲击强度随着HN60用量的增加一直在减少, 而减少的趋势逐渐变缓。这说明添加了空心玻璃微珠后, 对材料的冲击性能产生了极大的影响, 可能存在许多应力集中点, 导致材料的脆性增加^[11]。

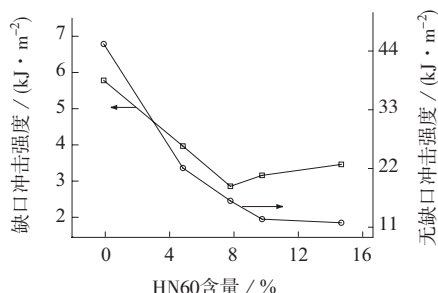


图6 PBT复合材料的冲击强度随HN60型微珠添加量的变化曲线

2.6 SBGB对PBT复合材料断裂伸长率的影响

图7为PBT复合材料的断裂伸长率随HN60型微珠添加量的变化曲线图。从图7可以看出, 材料的断裂伸长率随HN60用量的增加呈现总体下降的趋势, 但在8%处有一个转折点, 可能是由于8%时, SBGB和PBT填充比例较好, 达到密集堆积。一般认为, 无机刚性粒子表面经过活化填充聚合物后, 由于基体与粒子的界面也会存在一定的空穴, 导致结合并不十分理想, 随着玻璃微珠用量的提高, 颗粒与PBT界面结合力呈降低趋势, 微珠在界面处产生的粒子堆积和体系的空穴导致了材料宏观的缺陷, 随着外力的增加发生过早断裂^[12]。

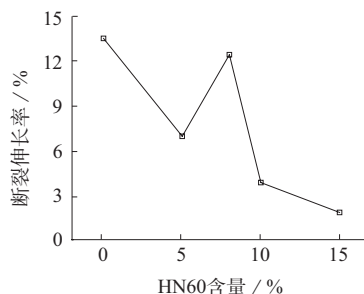


图7 PBT复合材料的断裂伸长率随HN60型微珠添加量的变化曲线

3 结论

(1) 采用熔融挤出侧喂料SBGB进行共混工艺, 以PBT、空心玻璃微珠HN60为原料, NXH-634为表面处理剂, 成功制备出SBGB/PBT复合材料。

(2) HN60有效降低了PBT复合材料的密度, 添加量15%时, PBT的密度由1.27 g/cm³降至1.16 g/cm³, 下降约9%。

(3) 对SBGB/PBT复合材料的力学性能进行了研究。拉伸强度、弯曲弹性模量有所增强, 其中拉伸强度与空白样对比提高了9.5%, 冲击强度有所下

降。添加 8% 时的断裂伸长率略有降低。

(4) 在抗冲击强度适当降低的情况下,综合其他的力学性能,HN60 最佳添加量为 8%。

参考文献

- [1] 魏刚,余燕,黄锐.PBT的增韧改性研究进展[J].工程塑料应用,2005,33(5):70-72.
Wei Gang, Yu Yan, Huang Rui. Research progress on toughening modification of PBT[J]. Engineering Plastics Application, 2005, 33(5):70-72.
- [2] 王喜梅,杨超,李宝志.2012年我国工程塑料应用进展[J].工程塑料应用,2013,41(6):93-102.
Wang Ximei, Yang Chao, Li Baozhi. Progress of engineering plastics in China in 2012[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(6):93-102.
- [3] 毛润琦,程奎.玻璃微珠填充PBT/GF复合材料的加工和力学性能[J].塑料工业,2006,34(5):50-52.
Mao Runqi, Cheng Kui. Processing and mechanical properties of PBT / GF composites filled with glass beads[J]. Plastics Industry, 2006, 34(5):50-52.
- [4] 刘煜,李益民.粉末微注射成型的研究进展[J].材料导报,2007(11):101-104.
Liu Yu, Li Yimin. Research progress of powder microinjection molding [J]. Material Guide, 2007(11):101-104.
- [5] 卢子兴,邹波,李忠明,等.空心微珠填充聚氨酯泡沫塑料的力学性能[J].复合材料学报,2008(6):175-180.
Lu Zixing, Zou Bo, Li Zhongming, et al. Mechanical properties of filled polyurethane foam with glass beads [J]. Journal of Composite Materials, 2008(6):175-180.
- [6] 陈秋飞,戴慧平,郭鹏宗,等.表面处理工艺对碳纤维复合材料的ILSS及界面形貌的影响[J].玻璃钢/复合材料,2016(3):60-64+22.
Chen Qiufei, Dai Huiping, Guo Pengzong, et al. Effects of surface treatment on ILSS and interface morphology of carbon fiber composites [J]. FRP / Composite Materials, 2016(3):60-64+22.
- [7] 任曙霞.PTT/PE共混及原位微纤材料的制备及性能研究[D].上海:东华大学,2010.
Ren Shuxia. Study on the preparation and performance of PTT / PE blends and in-situ microfiber materials[D]. Shanghai: DongHua University, 2010.
- [8] 余为,王亚东,张任良,等.碳纤维增强空心玻璃微珠/环氧树脂复合材料的力学性能[J].材料研究学报,2017,31(4):300-308.
Yu Wei, Wang Yadong, Zhang Renliang, et al. Mechanical properties of carbon fiber reinforced hollow glass beads / epoxy resin composites[J]. Journal of Material Research, 2017, 31(4):300-308.
- [9] 陈永鑫,姚正军,周金堂,等.中空玻璃微珠增强酚醛泡沫的压缩性能及热稳定性[J].复合材料学报,2014,31(4):873-879.
Chen Yongxin, Yao Zhengjun, Zhou Jintang, et al. Compression properties and thermal stability of hollow glass microspheres reinforced phenolic foam [J]. Journal of Composite Materials, 2014, 31(4):873-879.
- [10] 李苗苗,陈平,李建超.粉煤灰微珠含量与粒径级比对环氧树脂基复合材料弯曲性能的影响[J].复合材料学报,2017,34(2):345-351.
Li Miaomiao, Chen Ping, Li Jianchao. Effects of fly ash content and particle size ratio on bending properties of epoxy resin matrix composites [J]. Journal of Composite Materials, 2017 (2):345-351.
- [11] 张明强.空心玻璃微珠/聚四氟乙烯复合材料的制备及性能研究[D].武汉:武汉理工大学,2008.
Zhang Mingqiang. Study on preparation and properties of hollow glass microspheres / ptfе composites [D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2008.
- [12] 杨忠,吴晓青,杨红娜.氰酸酯改性环氧树脂复合材料的研究[J].玻璃钢/复合材料,2016(2):79-82+61.
Yang zhong, Wu Xiaoqing, Yang Hongna. Study on modified epoxy resin composite materials with cyanate resin [J]. FRP / Composite Materials, 2016(2):79-82+61.

索理思年产75000 t多功能化学品项目试车成功

从索理思(珠海)化工有限公司获悉,由中国化学工程第四建设有限公司承建的该公司年产75000 t多功能化学品项目投料试车成功,生产出合格产品。

该项目位于广东省珠海市高栏港经济技术开发区高栏石化区,建设年产75000 t造纸化学品以及水处理化学品,即年产阴离子助留剂系列6500 t,阳离子乳液助留剂系列5500 t,湿强剂、干强剂、贴/粘缸剂系列产品17500 t,水包水聚丙烯酰胺/聚丙烯酸/其他单体聚合乳液产品14200 t,松香施胶剂系列产品12000 t,AKD乳液系列产品2100 t,

造纸过程化学品和水及废水处理化学品系列17200 t。索理思公司是全球领先的特种化学品制造商。该项目是索理思全球重要的投资工厂,项目的新产品和新的制造生产线均为索理思公司第一次引进到中国国内生产。

四化建公司承建了该项目的建筑安装工程,主要施工内容为桩基工程、土建施工和全部设备、管道、仪表、电气的安装及防腐、保温等工作。自2017年3月1日开工以来,科学策划、精心组织、严格按设计标准施工,还成功抵挡住了珠海50年一遇超强台风“天鸽”袭击,历经13个月的紧张奋战,于2018年3月31日按期顺利实现项目整体机械竣工。通过投料试车,该项目达到一次试车成功。(中化新网)