

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.09.025

不同增韧剂对玻纤增强液晶聚酯体系性能的影响

孙兆懿^{1,2}, 申娟^{1,2}

(1. 北京航天试验技术研究所, 北京 100074; 2. 北京航天凯恩化工科技有限公司, 北京 100074)

摘要:以液晶聚酯(LCP)为基体树脂,研究玻璃纤维(GF)添加比例对LCP力学性能的影响,确定LCP/GF=70/30的比例为增强效果最优一组。在LCP/GF(70/30)体系中分别加入弹性体增韧剂马来酸酐接枝三元乙丙橡胶(EPDM-g-MAH)、马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-g-MAH)、马来酸酐接枝加氢苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SEBS-g-MAH)、韧性好模量低的增韧树脂茂金属聚乙烯(mPE)及刚性粒子CaCO₃,探索不同增韧剂体系对LCP/GF体系力学性能的影响。研究结果表明,弹性体类增韧剂对LCP/GF体系力学性能的提升效果较为显著,其次为mPE,而适当使用刚性粒子CaCO₃可起到对体系既增强又增韧的作用。当LCP/GF基体为100份,增韧剂EPDM-g-MAH添加量为15份时,其增韧效果最优,冲击性能可提升24%。

关键词:液晶聚酯;玻璃纤维增强;弹性体增韧;刚性粒子

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)09-0113-04

Effect of Different Toughening Agent on Glass Fiber Reinforced LCP System's Performance

Sun Zhaoyi^{1,2}, Shen Juan^{1,2}

(1. Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China;

2. Beijing Aerospace Kaien Chemical Engineering Technology Co., Ltd., Beijing 100074, China)

Abstract: The effect of glass fiber (GF) proportion on mechanical properties of liquid crystal polyester (LCP)/GF was studied by using LCP as matrix resin, LCP/GF=70/30 ratio of a set of optimal reinforcing effect was determined. In the LCP/GF(70/30) systems, elastomeric toughener such as maleic anhydride grafted ethylene propylene diene monomer (EPDM-g-MAH), maleic anhydride grafted ethylene-octene copolymer (POE-g-MAH), maleic anhydride grafted hydrogenated styrene-butadiene-styrene copolymer (SEBS-g-MAH), good toughness, low modulus toughening agent resin metallocene polyethylene (mPE) and rigid particles CaCO₃ were added to. The effects of different toughening systems on mechanical properties of LCP/GF system were explored. The results show that the elastomer toughening effect is more significant for enhancing mechanical properties of LCP/GF system, followed mPE, and appropriate use of rigid particles CaCO₃ may also play a role in the system to both strengthening and toughening. When LCP/GF matrix is 100 phr, toughening agent EPDM-g-MAH added in an amount of 15 phr, its toughening effect is optimal, impact performance of LCP/GF can be improved by 24%.

Keywords: liquid crystal polyester; glass fiber reinforcing; elastomer toughening; rigid particle

液晶聚酯(LCP)是一种新型工程塑料,具有高强度、高刚性、耐高温、电绝缘性等优良性质,被用于电子、电气、光导纤维、汽车及宇航等领域。

但由于LCP在微小外力作用下极易取向,使成品力学性能呈显著的各向异性、制品接缝强度低,应用领域受到极大的限制。因此,针对LCP综合性能比较低的缺陷,需要对其进行改性,使其具有较好的综合性能。通过玻璃纤维(GF)对LCP进行增强处理,但GF增强的LCP体系通常韧性较差。因此,还需通过进一步改性,通常使用直接添加增韧剂的方法来提高体系的力学性能。所谓增韧剂是指具有降低材料脆性和提高材料抗冲击性能的一类助剂,

可分为弹性体增韧剂、韧性好模量低的树脂增韧剂、有机刚性粒子增韧剂和无机刚性粒子增韧剂等^[1-9]。

笔者以LCP为基体树脂,研究GF对LCP力学性能的影响,选取强度性能最优一组;加入弹性体增韧剂如马来酸酐接枝三元乙丙橡胶(EPDM-g-MAH)、马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-g-MAH)、马来酸酐接枝加氢苯乙烯-丁二烯-苯乙烯共聚物(SEBS-g-MAH),韧性好模量低的增韧树脂茂金属聚乙烯(mPE)及无机刚性粒子CaCO₃等不同增韧剂对其进行增韧改性,对比不同类型增韧

联系人: 申娟,工程师,主要从事聚合物及其加工改性研究

收稿日期: 2016-06-27

剂对 LCP/GF 体系的增韧效果。

1 实验部分

1.1 主要原材料

LCP: 日本新石油化学公司;

GF: C 级品, 4800TEX, 无碱型, 铜陵县顺安镇双龙玻纤厂;

EPDM: 4045, 中国石油天然气股份有限公司;

SEBS: 1650, 美国科腾公司;

POE: 注塑级 1450, 美国陶氏化学公司;

MAH: 工业级, 广州新浦泰化工有限公司;

mPE: 018HA, 美国埃克森美孚公司;

过氧化二异丙苯 (DCP): 美国阿克苏诺贝尔公司;

CaCO₃: ST-6018, 江西盛泰化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机: SHR-10A 型, 张家界常通机械厂;

真空干燥烘箱: PH-240A 型, 上海一恒科学仪器有限公司;

注塑机: SA900-260 型, 宁波海天塑机有限公司;

双螺杆挤出机: SHJ-35 型, 德国 MELCHERS 公司;

复合式冲击试验机: HIT-2492 型, 承德市金建检测设备有限公司;

万能材料试验机: UTM-1422 型, 承德市金建检测设备有限公司。

1.3 试样制备

接枝增韧剂的制备: 用丙酮溶解 DCP 并与 MAH 混合, 按照增韧剂 / MAH / DCP = 100 / 2 / 0.05 比例混合, 增韧剂选取 EPDM, POE, SEBS, 在固定工艺条件下熔融挤出, 进行接枝造粒, 接枝产物分别为 EPDM-g-MAH, POE-g-MAH, SEBS-g-MAH。

力学样条制备方法: LCP 在 130℃ 下烘干 2 h, 与 GF 及接枝增韧剂 EPDM-g-MAH, POE-g-MAH, SEBS-g-MAH 以及 mPE 和 CaCO₃ 共混挤出造粒, 粒子通过注塑机注塑成型, 得到力学样条。

1.4 性能测试

冲击性能测试: 按 ISO 179-2010 标准测试;

拉伸性能测试: 按 ISO 527-2012 标准测试, 拉伸速率 50 mm/min;

弯曲性能测试: 按 GB/T 9341-2008 进行测试, 1.8% 应变。

2 结果与讨论

2.1 GF 含量对 LCP 体系性能的影响

GF 作为一种性能优异的无机非金属材料, 具有耐热性强、绝缘性好、抗腐蚀性好, 力学强度高的特点, 作为增强材料添加入高分子基体内, 可大大提高高分子材料的强度。取 GF 分别为 10, 20, 30, 40 份加入 LCP 基体中, 测试样品性能, 对其进行对比研究。将 LCP/GF 配比为 100 / 0, 90 / 10, 80 / 20, 70 / 30, 60 / 40 的试样分别标记为 1[#], 2[#], 3[#], 4[#], 5[#]。图 1~图 3 分别为不同配比下 LCP/GF 的弯曲强度、拉伸强度和缺口冲击强度。

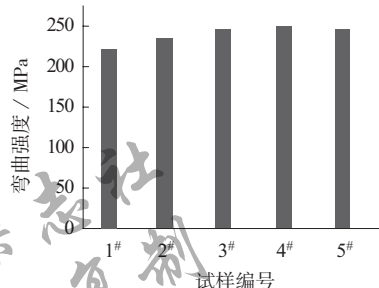


图1 不同GF配比下LCP/GF的弯曲强度

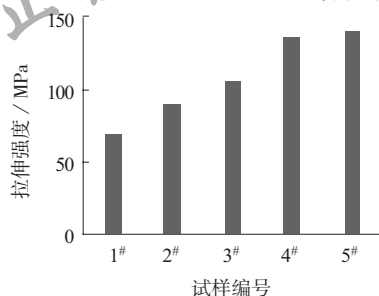


图2 不同GF配比下LCP/GF的拉伸强度

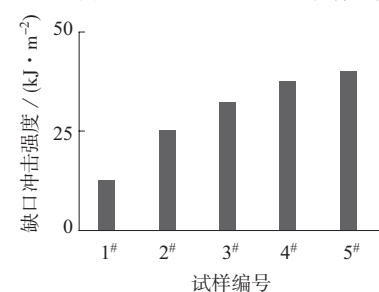


图3 不同GF配比下LCP/GF的缺口冲击强度

由图1~图3可知, LCP/GF 体系的增强效果在 70 / 30 的比例中效果最优。此时, GF 具有较好的分散及排布, LCP, GF 形成稳定的海岛结构, 增强效果最好, 因此, 选取 LCP/GF 为 70 / 30 作为基体, 进行后续改性。

2.2 不同增韧剂种类对 LCP/GF 力学性能的影响

对比三种弹性体增韧剂 (EPDM-g-MAH, POE-g-MAH, SEBS-g-MAH)、树脂增韧剂 mPE 和

刚性粒子增韧剂 CaCO_3 的增韧效果,来研究不同增韧剂种类对 LCP/GF 体系力学性能的影响。将 LCP/GF 基体固定为 100 份,上述增韧剂分别按 5, 10, 15, 20, 25 份加入基体中,对比其力学性能。

(1) 拉伸性能。

不同增韧剂种类下 LCP/GF 体系的拉伸强度如图 4 所示。

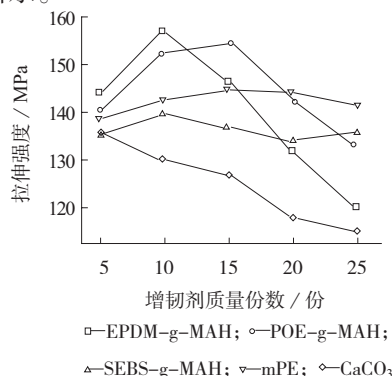


图4 不同增韧剂种类下 LCP/GF 体系的拉伸强度

由图4可以看出,随着 EPDM-g-MAH, POE-g-MAH 及 mPE 增韧剂体系配比的增加, LCP/GF 的拉伸强度均有所提高,但当弹性体增韧剂及 mPE 用量达到一定程度, LCP/GF 的拉伸强度出现了下降趋势;随着 SEBS-g-MAH 含量的增加, LCP/GF 的拉伸性能变化不大;而随 CaCO_3 含量的增加, LCP/GF 的拉伸性能不断下降。

由此可见,带有活性官能团的弹性体接枝增韧体系对 LCP/GF 体系的拉伸性能有明显的提高作用, MAH 的加入,使带有活性基团的弹性体增韧剂 EPDM 或 POE 与 LCP 的界面相容性得到提高,并使相对分子质量增加,从而提高 LCP/GF 体系的韧性。而极性较差的 SEBS 与 LCP 基体相容效果较差,因此对 LCP/GF 体系的拉伸强度影响较小;而无机刚性粒子 CaCO_3 与基体不易形成均匀包覆状态,且易制造出更多薄弱点,使 LCP/GF 体系的拉伸性能下降较为明显。

(2) 弯曲性能。

不同增韧剂种类下 LCP/GF 体系的弯曲强度如图5所示。由图5可见,随着 EPDM-g-MAH, POE-g-MAH, mPE 及 CaCO_3 增韧剂体系配比的增加, LCP/GF 的弯曲性能均有所提高,但当增韧剂体系用量达到一定程度,其弯曲性能出现了下降趋势;SEBS-g-MAH 增韧体系对 LCP/GF 弯曲强度影响较小。这是因为 LCP 为高结晶性聚合物,当增韧剂用量较小时, LCP 与增韧剂部分相容,提高了

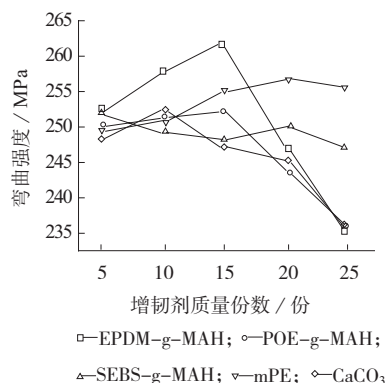


图5 不同增韧剂种类下 LCP/GF 体系的弯曲强度

韧性,但当增韧剂用量持续增加后, LCP 体系的结晶度下降,所以强度出现了较大幅度的下滑,导致部分增韧体系用量超过 15 份后弯曲强度出现明显下降; mPE 与 LCP 结构较为相似,有较好的融合性,因此未出现大幅度下降趋势;而无机刚性粒子 CaCO_3 用量较小时可以在填充体系中形成一定的化学交联点或物理吸附点, LCP 基体与这些不完全交联网络相互贯穿,使整个填充体系处在一种网络结构中,起到了刚性粒子既增强又增韧的作用,但当 CaCO_3 含量较大时,破坏了所有的海岛结构,造成性能下滑。

(3) 冲击性能。

不同增韧剂种类下 LCP/GF 体系的缺口冲击强度如图6所示。

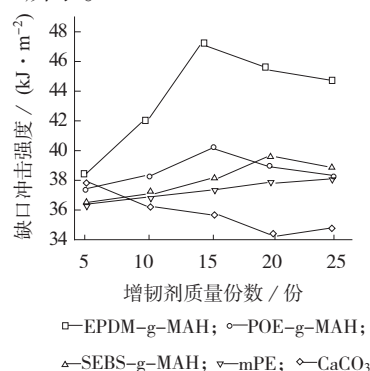


图6 不同增韧剂种类下 LCP/GF 体系的冲击强度

由图6可看出,随着弹性体类增韧剂配比的增加, LCP/GF 的冲击强度均有所提高,但当弹性体类增韧剂用量达到一定程度,其冲击性能出现了下降趋势;随着 mPE 增韧体系配比的增加, LCP/GF 的冲击强度变化不大;而随 CaCO_3 含量的增加, LCP/GF 的冲击强度不断下降。由此可见,弹性体增韧体系对 LCP/GF 体系冲击强度有明显的提高作用。当 LCP/GF 基体为 100 份,增韧剂 EPDM-g-MAH 添加量为 15 份时,冲击强度由原来基体材

料的 38 kJ/m^2 提高到 47.2 kJ/m^2 , 提高了 24%。

3 结论

(1) GF 对 LCP 有增强作用, 增强效果在 LCP/GF=70/30 时最优。

(2) 所讨论增韧剂中, 弹性体类增韧剂对 LCP/GF 体系力学性能的提升效果较为显著, 相比之下, 拥有较强极性的 EPDM, POE 弹性体经接枝 MAH 后, 其增韧效果更为显著。

(3) 当 LCP/GF 基体为 100 份, 增韧剂 EPDM-g-MAH 添加量为 15 份时, 其增韧效果最优, 冲击性能可提升 24%。

(4) 无机刚性粒子 CaCO_3 用量较少时, 可以在填充体系中形成一定的物理吸附点或化学交联点, 与 LCP 基体的不完全交联网络相互贯穿, 使整个体系处在一种网络结构中, 起到了刚性粒子既增强又增韧的作用, 但当 CaCO_3 含量较大时, 破坏了体系的网络结构, 使 LCP/GF 体系的力学性能下降。

参考文献

- [1] 陈国良. 环氧树脂增韧改性新方法[J]. 内蒙古石油化工, 2009(24):66-71.
Chen Guoliang. A new method of toughening epoxy resin[J]. Mongolia Petrochemical Industry, 2009(24):66-71.
- [2] Mensah B, Kim S, Arepalli S, et al. A study of grapheme oxidereinforced rubber nanocomposite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(16):590-600.
- [3] 谢莹, 李笃信, 赵丽, 等. GF 增强 PA6 复合材料的力学与摩擦性能研究[J]. 工程塑料应用, 2010, 38(11):12-15.
Xie Ying, Li Duxin, Zhao Li, et al. Mechanical and tribological properties of glass fiber reinforced polyamide 6 composites[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(11):12-15.
- [4] 王静, 揣成智. 有机刚性粒子增韧改性 PC/PET 共混物[J]. 塑料, 2015, 44(1):7-9.
Wang Jing, Chuai Chengzhi. Toughening modification of PC/PET blend by organic rigid particles[J]. Plastics, 2015, 44(1):7-9.
- [5] 张宁, 郭强. MAH-SES 和纳米 CaCO_3 复合改性 PC/ABS 共混材料[J]. 复合材料学报, 2014, 31(3):591-596.
Zhang Ning, Guo Qiang. PC/ABS blending materials with MAH-SES and nano- CaCO_3 compound modification[J]. Acta Materials Composite Sinica, 2014, 31(3):591-596.
- [6] Hayakawa T, Hirayama S, Ohno J, et al. Computational approach for calcium complex formation of aromatic carboxylic acid monomers[J]. Nano Biomedicine, 2011, 3(1):200-207.
- [7] 索延辉, 张传贤. ABS 树脂生产实践及应用[M]. 北京: 中国石化出版社, 2015.
Suo Yanhui, Zhang Chuanxian. Production practice and application of ABS resin[M]. Beijing: China Petrochemical Press, 2015.
- [8] 程军. 通用塑料手册[M]. 北京: 国防工业出版社, 2007.
Cheng Jun. General plastic manual[M]. Beijing: National Defense Industry Publishing House, 2007.
- [9] Kemal I, Whittle A, Yurford R, et al. Toughening of unmodified polyvinyl chloride through the addition of nano-particulate calcium carbonate[J]. Polymer, 2009, 50(16):4066-4079.

帝斯曼与新和成合资公司成立, 生产高性能 PPS 改性料

荷兰皇家帝斯曼集团与特种化学品生产商浙江新和成特种材料有限公司(新和成)组建的合资公司——帝斯曼新和成工程塑料(浙江)有限公司 8 月 22 日举行开幕典礼。双方于 2015 年 5 月宣布组建合资公司, 新公司位于中国浙江上虞, 靠近新和成的线性聚苯硫醚(PPS)生产工厂, 主要从事高性能 PPS 改性材料的生产。

该合资公司定名为帝斯曼新和成工程塑料(浙江)有限公司, 其中帝斯曼持有 60% 股份, 新和成持有 40% 股份。合资公司产品采用 Xytron™ PPS 商标, 面向全球市场销售, 主要应用于汽车、电子电气、水资源管理及工业领域。合资公司的所有(包括中国地区的)销售事宜由帝斯曼负责。

新和成既有的 PPS 工厂将利用其成熟技术, 为改性材料提供优质的基料。新和成还将现有的改性材料产能注入该合资公司, 而帝斯曼方面则将提供其在应用开发和材料科学方面长期积累的专业知识, 并通过其遍布全球的客户网络支持新产品的推广。

帝斯曼工程塑料总裁 Roeland Polet 表示: “帝斯曼凭借

Stanyl® 聚酰胺 46 和 ForTii® 聚酰胺 4T, 在耐高温高性能工程塑料领域享有领导地位, Xytron™ PPS 改性材料的加入将进一步提升帝斯曼在该领域的产品实力, 完善我们的产品线, 同时也是对帝斯曼 Akulon® 聚酰胺 6、聚酰胺 66 以及 Arnite® 和 Arnitel® 热塑性聚酯工程塑料产品的补充。”

帝斯曼新和成工程塑料(浙江)有限公司初期将提供两种标准化商业级产品系列: 含 40% 玻璃纤维增强材料的 Xytron G4010T 和含 65% 玻璃纤维和矿物填料的 Xytron M6510A。帝斯曼近日在产品组合中又引入了含 30% 玻璃纤维增强级、40% 玻璃纤维增强级的低氯型产品(对电子应用领域尤为重要), 广受客户好评。目前尚在开发中的产品系列包括加强耐磨型和低摩擦型产品、高流动性/低温闪蒸产品以及抗高冲击强度产品。

帝斯曼新和成工程塑料(浙江)有限公司在筹备阶段已在中国和欧洲的三个重要应用领域取得业务进展, 并正在接受包括重要的整车制造企业和一级供应商等众多客户的评估。其中应用于发电机引擎的加热器已经实现商业化, 该加热器需要在 $35 \sim 50^\circ\text{C}$ 的水循环体系中正常连续运转。

(中塑在线)