

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.06.022

玻璃纤维增强 PBT/PET 共混物性能研究

王建国,梁秀丽,孙东,李峙澂

(北方材料科学与工程研究院有限公司余姚所,浙江余姚 315400)

摘要:采用双螺杆熔融挤出的方法制备玻璃纤维增强聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)/聚对苯二甲酸乙二酯(PET)共混物。研究了 PBT 与 PET 不同比例对 PBT/PET 共混物性能的影响。在此基础上,研究了成核剂及不同种类的增韧剂对共混物性能的影响。结果表明,成核剂对提高共混物的相容性及热变形温度有重要作用,乙烯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物型增韧剂(AX8900)质量分数为 0.5% 时,不影响共混物的耐热性及拉伸和弯曲强度,而且可以大大提高 PBT/PET 共混物的冲击强度。

关键词:聚对苯二甲酸丁二酯;聚对苯二甲酸乙二酯;共混物;成核剂;增韧剂

中图分类号: TQ328.9 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)06-0095-04

Study on Properties of Glass Fiber Reinforced PBT/PET Blends

Wang Jianguo, Liang Xiuli, Sun Dong, Li Zhicheng

(Yuyao Institute of China North Material Science and Engineering Technology Group Corporation, Yuyao 315400, China)

Abstract : A glass fiber reinforced PBT/PET compound was prepared by melting blend method using a double screw extruder. The effects of the ratio of PBT and PET on properties of the blends were investigated. Further more, the effects of the nucleating and toughening agent on PBT/PET compound were also investigated. The results show that the nucleating agent could obviously enhance the compatibility and heat distortion temperature of PBT/PET blends. With a 0.5% addition, the AX8900 toughening agent could obviously heighten the charpy impact strength of the alloy material with no obvious depression on the tensile and bending strength and heat distortion temperature of the blends prepared thus.

Keywords : PBT ; PET ; alloy compound ; nucleating agent ; toughening agent

玻璃纤维增强聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)/聚对苯二甲酸乙二酯(PET)共混物具有耐高温、耐湿、耐化学腐蚀、电绝缘性能好和良好的弹性等特点,且通常注塑工艺优良,注塑制品具有优良的表面光洁度,是一种综合性能优秀的增强共混物^[1-5]。

但简单共混的 PET/PBT 共混物通常韧性不好,质地脆^[6-8],这主要是由于共混物的相容性及结晶性的变化造成的^[9-11]。为了提高增强 PBT/PET 共混物的强度,需要一些其它的改性方法,如相容增韧改性及成核剂改性等^[12-14]。

笔者制备了玻璃纤维增强 PBT/PET 共混物,并综合研究了 PBT/PET 配比、成核剂及相容增韧剂等因素对增强 PBT/PET 共混物性能的影响,在此基础上确定了 PBT/PET 共混物的最佳配方,制备了性能高且工艺性良好的玻璃纤维增强 PBT/PET 共混物。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PET : CB608S,上海远纺工业有限公司;

PBT : 4500,江苏三房巷实业股份有限公司;

玻璃纤维: ECS301CL,重庆国际复合材料有限公司;

成核剂体系: 自制;

乙烯-甲基丙烯酸甲酯-丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物: AX8900,法国阿克码公司;

马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POE-g-MAH): 自制;

乙烯-甲基丙烯酸酯(EMA): 1125AC,美国杜邦公司。

1.2 主要设备及仪器

高速混合机: SHR-10A 型,江苏贝尔机械有限公司;

双螺杆挤出机: SJSH-30 型,南京橡塑机械厂;

注塑机: HTL90-F5B 型,宁波海太塑料机械有限公司;

电子万能试验机: CMT4304 型,深圳新三思材

联系人: 王建国,博士,主要从事工程塑料的改性研究

收稿日期: 2015-03-23

料检测有限公司;

摆锤冲击试验机: ZBC-1400-1 型, 深圳新三思材料检测有限公司;

热变形温度测量仪: XWB-300 型, 承德大华试验机机械厂。

1.3 试样制备

按质量配比: (PBT+PET): 玻璃纤维: 增韧剂: 成核剂 = 64: 30: 5: 1, 所有物料经高速混合机混合均匀后, 由双螺杆挤出机挤出造粒, 同时玻纤由侧喂料口加入, 并通过调整主喂料频率与螺杆转速控制玻纤含量为 30%。增强共混物粒子干燥后, 注塑成标准试样。各区温度设置范围为 240 ~ 270℃, 螺杆转速为 320 r/min。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-2006 测试, 测试速度为 50 mm/min;

冲击性能按 GB/T 1043-2008 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 测试, 测试速度为 2 mm/min;

热变形温度按 GB/T 1634-2004 测试, 测试载荷为 1.8 MPa。

2 结果与讨论

2.1 PBT/PET 比例对共混物性能的影响

固定玻璃纤维质量分数为 30%, 考察 PBT 及 PET 不同比例对 PBT/PET 共混物弯曲强度、拉伸强度、缺口冲击强度以及热变形温度的影响。结果见图 1 ~ 图 2。

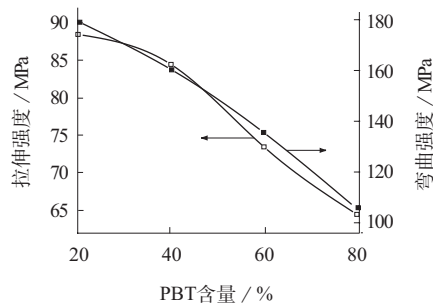


图1 PBT含量对PBT/PET共混物拉伸和弯曲强度的影响

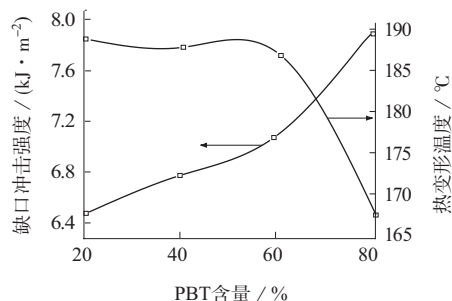


图2 PBT含量对PBT/PET共混物缺口冲击强度和热变形温度的影响

由图1、图2可见,在基体树脂中PET含量较高时,材料的拉伸强度及弯曲强度比较高,随着PBT含量的提高,共混物的拉伸强度和弯曲强度逐渐降低,这是因为PET分子链中的亚乙基数目比PBT分子链中的亚乙基数目少两个,所以PET分子链较PBT分子链更为刚硬,PET材料的强度比PBT材料高。由图2可见,随着PBT含量的增加,材料的冲击强度逐渐提高,这同样是因为PBT分子链较PET分子链更为柔软,构象适应外力的变化能力更强,因而PBT材料的韧性更好的缘故。由图2可见,随着PBT含量的提高,共混物的热变形温度也逐渐提高,这是因为PET是难结晶的聚合物,在不外加成核剂的情况下,PBT的结晶速率大大高于PET,随着PBT含量的增加,材料的结晶速率逐渐加快,材料冷却后的结晶度逐渐提高,所以热变形温度逐渐提高。综合考虑力学性能及耐热等因素,确定PBT/PET为60:40为最佳配比。

总体来看,单纯PBT与PET共混的共混物,在不加任何改性剂时强度、韧性及热变形温度都不高,主要是因为共混物的结晶度不高引起的,为进一步提高材料力学及热性能,需要提高共混物结晶度,采用外加成核剂方法可一定程度上提高材料结晶度。

2.2 成核剂对共混物性能的影响

固定PBT/PET比例为60/40,考察不同含量的成核剂对材料性能的影响。图3、图4分别为成核剂含量对增强PBT/PET共混物拉伸强度、弯曲强度、悬臂梁缺口冲击强度以及热变形温度的影响。

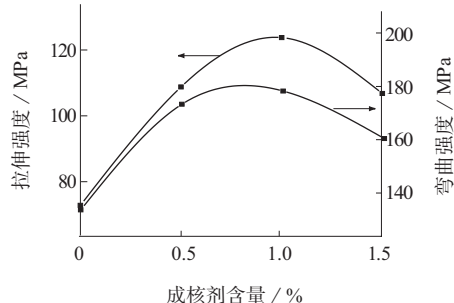


图3 成核剂含量对PBT/PET共混物拉伸和弯曲强度的影响

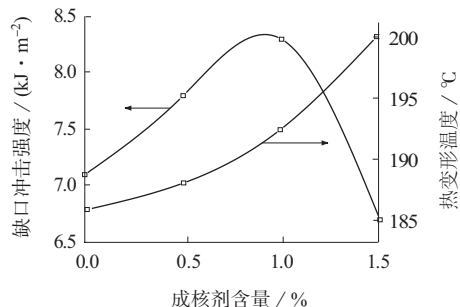


图4 成核剂含量对PBT/PET共混物缺口冲击强度和热变形温度的影响

由图 3~图 4 可以发现,随着成核剂含量的提高,增强 PBT/PET 共混物的拉伸强度、弯曲强度及缺口冲击强度都逐渐提高,这说明笔者采用的成核剂体系可以有效提高共混物的结晶速率,由此带来材料整体结晶度的提高。而随着成核剂含量的进一步提高,材料的强度和韧性又开始不同程度的降低,这可能是因为过多的成核剂造成 PBT 与 PET 分子断链过多,由此造成强度及韧性的降低。另外,由图 4 还可以发现,随成核剂用量的提高,共混物的热变形温度也逐渐提高。

2.3 不同种类增韧剂对共混物性能的影响

固定 PBT/PET 比例为 60/40,玻璃纤维含量为 30%,成核剂含量为 1%,另外外加 5% 的增韧剂,考察不同种类的增韧剂对 PBT/PET 材料性能的影响,结果见表 2。

表 2 不同种类的增韧剂对增强 PBT/PET 共混物性能的影响

项目	无增韧剂	POE-g-MAH	EMA	AX8900
拉伸强度 /MPa	125	110	119	128
弯曲强度 /MPa	180	158	177	189
悬臂梁缺口冲击强度 / $(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2})$	8.3	11.9	14.0	15.1
热变形温度 / $^{\circ}\text{C}$	193	187	190	195
注塑外观	良好	不良	良好	优

由表 2 可知,POE-g-MAH,EMA 及 AX8900 三种增韧剂中,POE-g-MAH 的增韧效果最差,虽然可稍稍提高材料的韧性,但对拉伸和弯曲强度及耐热性能降低比较大。AX8900 的增韧效果较好,除了可以大大提高材料的韧性,对强度及耐热性能降低不大,甚至有少许提高,这是因为 AX8900 作为一种含缩水甘油基的丙烯酸类三元共聚物,与 PBT/PET 基体具有化学键的作用,与体系相容性更高,所以增韧效果更好。

3 结论

(1) 采用自制成核剂可以有效提高 PBT/PET 共混物的强度、韧性及热变形温度。成核剂最佳用量为 1%,过多的成核剂可造成性能的降低。

(2) 通过单因素实验确定玻璃纤维增强 PBT/PET 共混物最佳配方,基体中 PBT/PET 为 60:40;成核剂用量为 1%;增韧剂 AX8900 含量为 5%。

参考文献

[1] 袁文,李健,隋铁巍,等. PBT/PET 共混物研究进展[J]. 塑料工业,2008,36(6):4-5.
Yuan Wen, Li Jian, Sui Yiwei, et al. Progress in research on PBT/PET alloy[J]. China Plastics Industry, 2008, 36(6):4-5.

[2] 童玉华,刘佑习,葛敬银,等. 玻璃纤维增强 PBT/PET 共混复合体系的力学性能[J]. 高分子材料科学与工程,1996,12(6):105-109.
Tong Yuhua, Liu Youxi, Ge Jingyin et al. Mechanical properties of PBT/PET blends reinforced by glass fibre[J]. Polymer Material Science and Engineering, 1996, 12(6):105-109.
[3] 付学俊,卢立波,朱文,等. 阻燃增强 PBT/PET 合金的性能研究[J]. 塑料工业,2012,40(9):41-43.
Fu Xuejun, Lu Libo, Zhu Wen, et al. Properties study of reinforced and flame retardant PBT/PET alloys[J]. China Plastic Industry, 2012, 40(9):41-43.
[4] 马新敏,于伟东. PBT/PET 复合纤维组分的红外光谱分析技术[J]. 纺织导报,2012(7):51-52.
Ma Xinmin, Yu Weidong. Analyzing the components of PBT/PET composite fiber with infrared spectrum technology[J]. China Textile Leader, 2012(7):51-52.
[5] 李文刚,戴钧明,黄象安. PET/PBT 共聚酯的流变性能研究[J]. 合成纤维,2011,30(4):13-16.
Li Wengang, Dai Junming, Huang Xiang'an. Study on the rheological behavior of PET/PBT copolyester[J]. Synthetic Fiber in China, 2011, 30(4):13-16.
[6] 张彦,张喻,陈彦模. PBT/PET 共混体系相容性的研究[J]. 合成纤维工业,2006,29(1):32-34.
Zhang Yan, Zhang Yu, Chen Yanmo. Study on compatibility of PBT/PET blend systems[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2006, 29(1):32-34.
[7] 童玉华,刘净,刘佑习,等. PBT/PET 共混体系的晶区的相容性及形态结构[J]. 高分子材料科学与工程,1998,14(3):51-55.
Tong Yuhua, Liu Zheng, Liu Youxi, et al. Miscibility and morphology in the crystalline phase of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate) blends[J]. Polymer Material Science and Engineering, 1998, 14(3):51-55.
[8] 韩永芹. PET/PBT 共混导电复合材料的研究[J]. 上海塑料,2006,12(4):24-26.
Han Yongqin. Research on the conducting composites of PET/PBT blends[J]. Shanghai Plastics, 2006, 12(4):24-26.
[9] 吴盾,周金龙,吴意,等. PET/PBT 共混物非等温结晶行为的研究[J]. 塑料工业,2010,38(5):55-58.
Wu Dun, Zhou Jinlong, Wu Yi, et al. Study on non-isothermal crystallization behavior of PET/PBT blends[J]. China Plastics Industry, 2010, 38(5):55-58.
[10] 马敬红,刘森林,梁伯润. PET/PBT 反应性共混物的结晶行为[J]. 高分子材料科学与工程,2003,19(6):172-174.
Ma Jinghong, Liu Senlin, Liang Berun. Study on crystallization behavior of PET/PBT reactive blends[J]. Polymer Material Science and Engineering, 2003, 19(6):172-174.
[11] 钟伟宏,孙航. PET/PBT 共混体系的相容性及结晶行为研究[J]. 合成技术及应用,1998,13(2):45-47.

- Zhong Weihong, Sun Hang. Studies on compatibility and crystallization behavior of PET/PBT blend polymer[J]. Synthetic Technology & Application, 1998, 13(2): 45-47.
- [12] 金建, 杨喆. 成核母粒在 PBT/PET 共混物中的应用 [J]. 中国塑料, 2008, 22(10): 72-75.
- Jin Jian, Yang Zhe. Applications of nucleating masterbatch in PBT/PET alloy[J]. China Plastics, 2008, 22(10): 72-75.
- [13] 曹宇飞, 孙树林, 沙莎, 等. 高韧性 PET/PBT 合金的制备与性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(11): 137-140.
- Cao Yufei, Sun Shulin, Sha Sha, et al. Preparation and properties of poly(ethylene terephthalate) and poly(butylene terephthalate) alloys with high toughness[J]. Polymer Material Science and Engineering, 2009, 25(11): 137-140.
- [14] 雷彩红, 荀玉慧, 陈大华. 有机硅磷酸酯对 PBT/PET 酯交换反应的影响 [J]. 中国塑料, 2012, 23(1): 24-27.
- Lei Caihong, Gou Yuhui, Chen Dahua. Effect of Silicone Phosphate on Transesterification Reaction in PBT/PET Blend[J]. China Plastics, 2012, 23(1): 24-27.

高性能塑料助医疗一臂之力

塑料橡胶是现代社会最重要的基础材料之一,早已广泛应用到医疗器械及医药包装等领域。自 20 世纪 30 年代人们首次使用合成高分子材料赛璐珞膜作为透析膜制成的人工肾成功应用于临床以来,高分子材料已逐步代替传统无机材料如金属(或合金)、玻璃、陶瓷、磷灰石等用于制备医疗器械,尤其在广谱类医疗耗材(输液器、输血器、注射器等)、呼吸麻醉(气管插管、呼吸面罩等)、神经外科(颅骨修补片、引流装置等)、透析、心血管(心脏支架、封堵器等)等方面,都已有成熟和广泛的应用。

随着行业的蓬勃发展,各种应用于医疗器械的高性能塑料不断应运而生。目前市场上使用较多的高性能塑料有 PP、PVC、PE、硅橡胶等传统产品,如 SABIC 研发的透明 PP 材料具有玻璃般优异的透明度,有助于在常规或预灌装塑料注射器和计量系统中提高计量准确性,并更好地检测污染物,其材料被用于生产医用计量杯。瓦克(Wacker)的医用有机硅薄膜可用作柔韧型伤口敷料、透气型薄膜,或作为电介质弹性体用于传感器和人造肌肉等。近年,一些工程塑料也凭借更优的性能进入医疗行业,如医疗级尼龙 12。相对于传统的医疗聚合物产品,尼龙 12 具有更加优异的生物相容性、稳定性、物理机械性能及加工性能,目前成熟应用各类医疗导管及球囊。再如,拜耳材料科技推出的由医疗级聚碳酸酯共混物拜耳 M850XF 制成的胰岛素笔,大小和外形与圆珠笔相差无异,携带方便,为糖尿病患者带来福音。

设备生产商们也纷纷推出满足医疗洁净度需求的技术,如瑞士机器制造商 Netstal 通过一个 8+8 腔生产系统展示了其高性能解决方案,在一台 ELION 3200-1000 注塑机上制造出直径为 90 毫米的灭菌盘,生产周期小于 3.7 秒,采用聚苯乙烯材料。

生物医用材料近年也得到越来越多的关注,主要用于诊断、治疗、修复或替换人体组织、器官或增进其功能。中国工信部《新材料产业“十二五”发展规划》指出,2015 年,预计需要人工关节 50 万套/年、血管支架 120 万个/年,眼内人工晶体 100 万个/年,医用高分子材料等的需求将随之大幅增加。医疗器械市场的变化也为塑料橡胶带来新的机遇,如近年可穿戴医疗保健设备的盛行,都离不开各种高性能塑料

的参与。

(雅氏橡塑网)

英威达开发新型 Novadyn™透明聚酰胺,大力改善传统尼龙的性能

英威达在中国广州 CHINAPLAS 2015 国际橡塑展上展示 Novadyn™聚酰胺。Novadyn™聚酰胺是透明聚合物,也可作为改性添加剂改善传统尼龙的性能表现。该种半芳香聚酰胺的用途非常广泛,性能独特,成本效益高并且含回收成分。Novadyn™DT/DI 聚酰胺为需要制造同时满足透明和防化学腐蚀性能部件的客户带来价值。

英威达新业务开发总监 Allen Reihman 说:“在透明塑料中,当聚碳酸酯不能提供足够的耐化学腐蚀性,或者更昂贵的透明聚合物性能远超客户需求的时候,我们设计的 Novadyn™DT/DI 聚酰胺是一个很好的选择。”

“英威达在尼龙创新领域有逾 75 年的丰富经验,运用其聚合物技术与创新能力,在整个尼龙价值链上不断创新。”英威达亚太地区尼龙中间业务副总裁李凯(Kyle Redinger)说。英威达在上海投资兴建的年产 21.5 万吨的己二胺工厂和年产 15 万吨的聚合物工厂将分别于 2015 年底和 2016 年初建成投产。

作为传统尼龙的改性添加剂,Novadyn™DT/DI 聚酰胺显著地改善了传统尼龙 6,6 和尼龙 6 的力学性能,包括提高弯曲强度和硬度达 43%。

Reihman 说:“外界环境条件并不一直是干燥的。在潮湿的环境中,Novadyn™聚酰胺可以提高传统尼龙的性能,使得部件更薄并促进轻量化。”

(英威达)

米拉克龙加大在华投资,热流道产能将翻倍

总部位于美国辛辛那提州的米拉克龙公司(Milacron)在 Chinaplas 2015 开幕式新闻发布会上宣布将追加超过 1000 万美元投资,使其位于中国昆山的热流道及控制器制造业务产能翻倍。

米拉克龙首席执行官 Tom Goeke 在会后接受采访时说:“这项投资主要是针对当地制造商,我们力求通过这次投资进一步推动中国市场,并扩大我们的加工能力。”米拉克龙公司的官员在新闻发布会上还表示,四年来米拉克龙已在其昆山热流道工厂累计投资超过 1700 万美金,并且最新的一次投资和扩张将在 18 个月内完成。

(中塑在线)