

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.03.021

白色颜料对玻纤增强 PBT 基复合材料性能的影响

许立国¹, 周平¹, 周密¹, 钱欣¹, 潘阿夫²

(1. 浙江工业大学化材学院, 杭州 310014; 2. 浙江鹏润新材料科技有限公司, 浙江绍兴 312073)

摘要:研究了钛白粉和硫化锌 2 种白色颜料对质量分数为 30% 的玻璃纤维 (GF) 增强聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 基复合材料力学性能的影响。结果表明, 添加质量分数为 0.5% 钛白粉后, 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和无缺口冲击强度均明显下降, 而添加相同用量的硫化锌后, 复合材料的力学性能明显提高。采用差示扫描量热法和扫描电子显微镜分析了产生这种力学性能差异的原因。结果发现, 钛白粉会降低复合材料中 PBT 的结晶速度和结晶度; 添加钛白粉的复合材料具有最小的 β 晶型含量, 从而导致复合材料韧性下降; 钛白粉不利于复合材料中以 GF 为核生成的串晶的生长, 从而使 GF 与 PBT 的界面粘结力变弱, 复合材料力学性能下降。而加入硫化锌后的效果与之相反。

关键词: 玻璃纤维增强; 聚对苯二甲酸丁二酯; 钛白粉; 硫化锌

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)03-0094-04

Effects of White Pigments on Properties of Glass Fiber Reinforced PBT Composite

Xu Ligu¹, Zhou Ping¹, Zhou Mi¹, Qian Xin¹, Pan Afu²

(1. Zhejiang University of Technology, College of Chemistry Engineering and Materials, Hangzhou 310014, China; 2. Zhejiang Pengrun New Materials Technology Co. Ltd., Shaoxing 312073, China)

Abstract: Effects of two white pigments including titanium dioxide and zinc sulfide on mechanical properties of glass fiber (GF) with mass fraction of 30% reinforced polybutylene terephthalate (PBT) composite were studied. The results show that after adding titanium dioxide with mass fraction of 0.5%, tensile strength, flexural strength and un-notched impact strength of the composite decrease obviously, while adding zinc sulfide with same content, the mechanical properties of the composite increase obviously. The main reasons for difference of the mechanical properties were analyzed by DSC and SEM. The results indicate that titanium dioxide can slow down the crystallization rate of PBT in the composite and decrease the crystallinity, the composite with adding titanium dioxide has minimum content of β crystal form which decreases toughness of the composite, titanium dioxide is against the growth of shish-kebab generating with GF as nucleus in the composite, thus interfacial adhesive force of GF and PBT is weak and mechanical properties are reduced. The effects after adding zinc sulfide are reverse.

Keywords: glass fiber reinforced; polybutylene terephthalate; titanium dioxide; zinc sulfide

聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 作为五大通用工程塑料之一, 具有化学稳定性好、电绝缘性优异等特点, 通过添加玻璃纤维 (GF) 可使 PBT 的力学性能和热变形温度大幅提高, 使其广泛应用于电子、电气行业。

白色是 GF 增强 PBT 基复合材料制品最常用的颜色, 其中钛白粉以其遮盖率高、白度好成为业内最常用的白色颜料。但是, 加入钛白粉后复合材料的力学性能会有较大幅度的下降, 在尼龙 6 体系中也有类似现象^[1]; 当选用硫化锌作为白色颜料时, 复合材料的力学性能不但没有下降, 反而有所提高。

然而, 在 GF 增强 PBT 基复合材料中添加钛白粉的文献报道还不多, 同时硫化锌代替钛白粉作为 GF 增强 PBT 基复合材料的白色颜料还没有一定的

理论依据。为此, 笔者采用差示扫描量热 (DSC) 法和扫描电子显微镜 (SEM) 分析了这 2 种白色颜料使 GF 增强 PBT 基复合材料力学性能产生差异的原因。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBT: 1100A, 南通星辰合成材料有限公司;

GF: 986A, 巨石集团有限公司;

钛白粉: Tiona 696, Cristal Global 公司;

硫化锌: SACHTOLITH L, Sachtleben Chemie GmbH 公司。

联系人: 钱欣, 教授, 主要研究方向为聚合物改性, 聚合物成型过程及计算机模拟等

收稿日期: 2012-12-11

1.2 主要仪器及设备

鼓风干燥箱: XMTA-6000 型, 上海尚道仪器设备有限公司;

高速混合机: SHR-10A 型, 瑞诚橡塑机械有限公司;

双螺杆挤出机: SHJ-30 型, 南京杰恩特机电有限公司;

注塑机: SA600 / 100 型, 海天塑机集团有限公司;

万能材料试验机: WDT-W-20KN 型, 承德精密试验机有限公司;

悬简组合冲击试验机: XJC-250 型, 承德精密试验机有限公司;

DSC 仪: Q100 型, 美国 TA 公司;

SEM: JSM-5610LV 型, 日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

先将 PBT 在 140℃ 下干燥 4 h, 再与一定配比的助剂经高速混合机混合均匀, 然后由双螺杆挤出机挤出造粒, 挤出机温度为 230~250℃, 机头温度为 245℃, 主机转速为 270 r/min, GF 由长纤口加入; 将挤出粒子在 140℃ 下干燥 4 h 后注塑成标准试样。

1.4 性能测试与表征

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试, 测试速率为 20 mm/min;

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

冲击性能按 ASTM D256-2006 测试, 摆锤能量为 2 J;

DSC 测试: 起始温度为 30℃, 以 20℃/min 的速率升温至 275℃, 然后以 20℃/min 的速率降温至 30℃, 最后再以 20℃/min 的速率升温至 275℃;

利用 SEM 观察试样的拉伸断面并拍照。

2 结果与讨论

2.1 力学性能分析

图 1 为 2 种白色颜料对 GF 增强 PBT 基复合材料 (GF 质量分数为 30%, 下同) 力学性能的影响。由图 1 可以看出, 仅加入质量分数为 0.5% 的钛白粉, 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和无缺口冲击强度就有明显的降低, 随钛白粉用量进一步增加, 复合材料力学性能的下降幅度趋缓; 但当添加相同用量的硫化锌时, 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和无缺口冲击强度反而有明显的提高, 随硫化锌用量进一步增加, 复合材料力学性能的提高幅度趋缓。

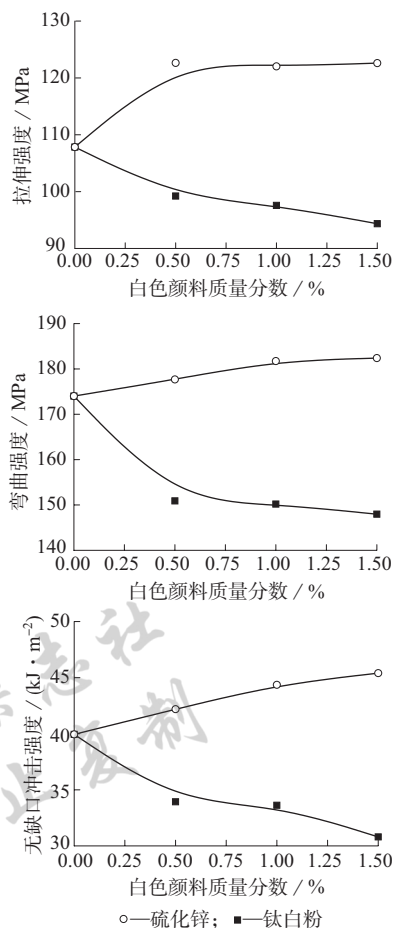


图 1 白色颜料对 GF 增强 PBT 基复合材料力学性能的影响

2.2 DSC 分析

图 2 为未添加白色颜料、分别添加质量分数为 1% 的钛白粉和硫化锌的 GF 增强 PBT 基复合材料 DSC 降温曲线, 其热力学数据列于表 1。

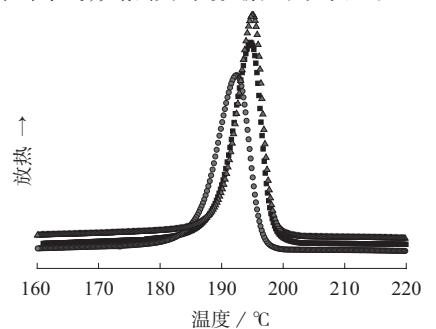


图 2 白色颜料对复合材料结晶过程的影响

表 1 未添加及添加不同白色颜料的复合材料结晶过程热力学参数

材 料	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{onset}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{endset}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta W / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	ΔX_c
无白色颜料	194.7	199.1	186.3	5.1	37.5	26.8
添加钛白粉	192.5	196.9	183.9	6.0	36.3	25.9
添加硫化锌	195.1	199.0	186.8	4.7	38.5	27.5

注: T_p 为结晶峰温度; T_{onset} 为起始结晶温度; T_{endset} 为终止结晶温度; ΔW 为结晶半峰宽度; ΔH_c 为结晶放热焓; ΔX_c 为结晶度, 其值为 $\Delta H_c / \Delta H$, ΔH 为 PBT 在 100% 结晶时的熔融焓, $\Delta H = 140 \text{ J/g}$ [3]。

由图2和表1可以看出,添加质量分数为1%的硫化锌后,复合材料的结晶峰温度增加,结晶半峰宽度变窄,结晶放热焓增加,说明硫化锌加快了PBT的结晶速度,提高了其结晶度;而添加钛白粉的复合材料结晶峰温度小于未加白色颜料的复合材料,结晶半峰宽度变宽,结晶放热焓减小,说明钛白粉减缓了PBT的结晶速度,降低了其结晶度。

图3为以上3种复合材料的二次熔融曲线,其热力学参数列于表2。从图3可以看出,这3种复合材料均存在双重熔融峰,这是由于PBT存在 α 和 β 等2种晶型结构^[2],其中 α 晶型的熔点在224℃左右,而 β 晶型的熔点在212℃左右^[3]。从表2可以发现,添加硫化锌的复合材料的 β 晶型熔融吸热焓值最大,添加钛白粉的复合材料的 β 晶型熔融吸热焓值最小,这表明添加硫化锌的复合材料具有最高的 β 晶型含量,而添加钛白粉的复合材料的 β 晶型含量最少,由于 β 晶型对复合材料的韧性有利,因此添加硫化锌的复合材料的冲击性能要好于添加钛白粉的复合材料。同时添加钛白粉的复合材料具有较大的 α 晶型熔融吸热焓值,表明其具有最高的 α 晶型含量。

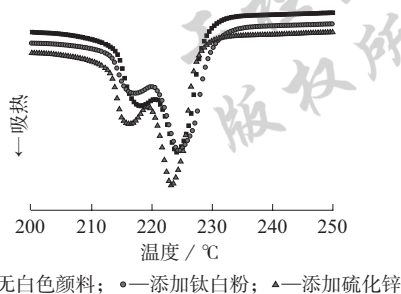


图3 白色颜料对复合材料熔融过程的影响

表2 未添加及添加不同白色颜料的复合材料熔融过程热力学参数

材料	$T_{m\beta}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{m\beta}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{m\alpha}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{m\alpha}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
无白色颜料	216.2	2.0	225.5	8.8
添加钛白粉	215.4	1.8	225.5	11.3
添加硫化锌	215.0	3.3	223.7	10.8

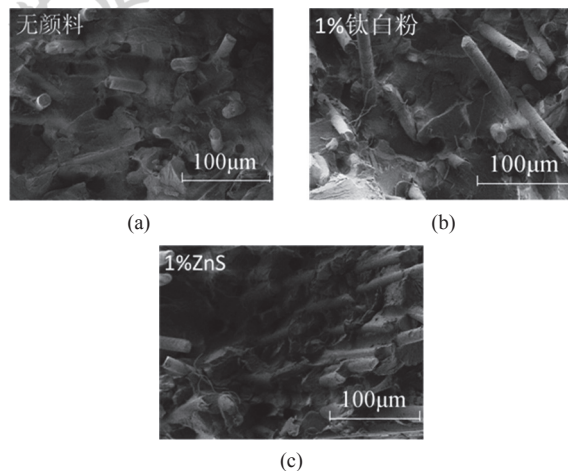
注: $T_{m\beta}$ 为 β 晶型熔融峰温度; $\Delta H_{m\beta}$ 为 β 晶型熔融吸热焓; $T_{m\alpha}$ 为 α 晶型熔融峰温度; $\Delta H_{m\alpha}$ 为 α 晶型熔融吸热焓。

GF增强复合材料的力学性能主要与以GF为核生成的串晶的结晶性能有关^[4-5]。在GF增强PBT基复合材料中,GF和白色颜料粉末对PBT的结晶均起到异相成核作用,但两者形成的结晶形貌不同,线性GF表面诱导PBT成核形成串晶^[6],而白色颜料粉末为成核中心诱导PBT形成球晶,在同一复合材料中2种成核中心同时存在,两者存在竞争关系。从图2和图3及表1和表2中可以得出,加入钛白粉会降低PBT的结晶度,可能会降低串晶的

结晶速度,减小串晶的结晶度,减弱了GF与基体之间的作用力,从而使复合材料的力学性能下降;而加入硫化锌会提高PBT的结晶度,可能有利于串晶的形成,并提高串晶的结晶速度,使GF与基体之间的作用力增强,因此复合材料的力学性能提高。

2.3 SEM分析

图4是未添加白色颜料、分别添加质量分数为1%的钛白粉和硫化锌的GF增强PBT基复合材料拉伸断面的SEM照片。从图4可以看出,未添加白色颜料的复合材料断面比较平整,GF裸露部分较长,且GF表面附着有一定的树脂;添加钛白粉后,复合材料断面裸露的GF数量较多,裸露部分长度也比较长,并且GF表面附着树脂较少;而添加硫化锌后,PBT表面变得明显不平整,且裸露在基体外面的GF很少,大多嵌在基体里。这说明添加钛白粉会减小串晶的结晶度,从而使GF与基体的作用力减小,所以当受到外部拉应力作用时,GF更容易脱离基体,并且断面平整不容易破坏;而添加硫化锌的效果正好相反。



a—未添加白色颜料; b—添加质量分数为1%的钛白粉;
c—添加质量分数为1%的硫化锌

图4 未添加及添加不同白色颜料的复合材料拉伸断面SEM照片

3 结论

(1) GF增强PBT基复合材料对白色颜料的添加特别敏感,质量分数为0.5%的钛白粉就能引起复合材料力学性能较大幅度的下降,而质量分数为0.5%的硫化锌能明显提高复合材料的力学性能。

(2) 硫化锌加快了PBT的结晶速度,提高了其结晶度,钛白粉却减缓了PBT的结晶速度,降低了其结晶度;添加硫化锌的复合材料 β 晶型熔融吸热焓值最大,具有最高的 β 晶型含量,因此其韧性也最好,而添加钛白粉的复合材料具有最大的 α 晶型含

量和最小的 β 晶型含量,其韧性较差;硫化锌有利于复合材料中串晶的形成,从而有利于复合材料力学性能的提高,钛白粉则相反。

(3) 添加钛白粉的复合材料中 GF 与基体作用力较弱,拉伸断面处 GF 裸露较多;添加硫化锌则使 GF 与基体作用力增强,复合材料断面凹凸不平,GF 大多嵌在基体中。

参考文献

- [1] 田际波,郭永新,卢军. 钛白粉对玻纤增强尼龙 6 性能影响的研究 // 中国汽车工程学会汽车非金属材料分会第三届年会 (2008) 论文集 [C]. 温州: 中国汽车工程学会汽车非金属材料分会, 2008: 71-74.
- Tian Jibo, Guo Yongxin, Lu Jun. Effects of titanium dioxide on properties of GF reinforced nylon 6 // The third annual meeting symposium of automotive nonmetallic materials branch of society of automotive engineering of China[C]. Wenzhou:Automotive Nonmetallic Materials Branch of Society of Automotive Engineering of China, 2008:71-74.
- [2] Yokouchi M, Sakakibane Y, Chatani Y, et al. Structures of two

crystalline forms of poly(butylene terephthalate) and reversible transition between them by mechanical deformation[J]. Macromolecules, 1976, 9(2):266-273.

- [3] 杨始堃,游飞越,陈玉君. 聚对苯二甲酸丁二酯结构与性能研究进展 [J]. 聚酯工业, 1995, 1(1):1-16.
- Yang Shikun, You Feiyue, Chen Yujun. Study progress on structure and properties of PBT[J]. Polyester Industry, 1995, 1(1):1-16.
- [4] 傅强. 聚烯烃注射成型—形态控制与性能 [M]. 北京: 科学出版社, 2007:24-26.
- Fu Qiang. Injection molding of polyolefin—psychology controlling and properties[M]. Beijing:Science Press, 2007:24-26.
- [5] 王静,李又兵,申开智. 注射成型动态剪切力场中的串晶和串晶互锁结构 [J]. 工程塑料应用, 2003, 31(12):65-68.
- Wang Jing, Li Youbing, Shen Kaizhi. Shish-kebab and interlocking shish-kebab in the dynamic sheared field of the injection molding[J]. Engineering Plastics Application, 2003, 31(12):65-68.
- [6] Kalay G, Allan P, Bevis M J. Microstructure and physical property control of injection moulded polypropylene[J]. Plast Rubb Proc Appl, 1995, 23(2):71-85.

锦湖日丽将展出塑可净系列产品

据悉,在即将到来的第二十七届中国国际塑料橡胶工业展览(CHINAPLAS 2013)上,锦湖日丽将展示针对新车中挥发性有机化合物(VOC)的散发问题而开发的低VOC树脂品牌,能满足各汽车主机厂的标准要求,从源头上改善汽车车内空气质量。

作为低VOC材料的供应商,锦湖日丽推出的塑可净TM系列中的HAC8250是唯一得到通用认证的低VOC材料。塑可净具有更低的总碳挥发、有效控制汽车内部空间有毒有害物质的逸散量、满足主机厂气味测试标准要求。比普通树脂降低约20%,TVOC不超过20 $\mu\text{gC/g}$,远低于欧洲和日本的标准要求和汽车主机厂的标准。

低VOC塑可净系列产品,广泛应用于VOLVO、福特、通用及大众等汽车内饰件,如仪表板骨架,门板上装骨架、仪表罩、内后视镜壳体、除雾格栅、空调出风口、副仪表板面板及手套箱等部件,为汽车主机厂提供了大量的低VOC材料解决方案。(工程塑料网)

非洲国家重视环保,塑料回收设备迎来发展契机

乌干达一家塑料回收企业通过回收家庭、酒店、餐馆及超市废旧塑料瓶,加工成工业原料并出口到我国。每吨塑料瓶在当地采购价约为180美元,加工后出口到我国,价格可达6000美元,在非洲从事塑料回收加工的利润非常可观。

早在很多年前,非洲人就意识到了环保的重要性。1984年4月,48个非洲国家在赞比亚首都卢萨卡举行的非洲地区环境保护会议上通过了卢萨卡宣言和非洲环境保护行动计划,呼吁各国对荒漠化、水力资源污染以及森林的毁坏等现象予以高度重视,并把每年的4月10日定为非洲环境保护日。

发展到今天,人们已经意识到发展经济不需要以牺牲环境为代价。不少非洲国家也已经行动起来。塑料袋是全球白色污染的重要元凶,为了应对日益严重的由随意抛弃塑料袋而带来的危害,2007年,肯尼亚政府开始对塑料袋采取“高税、严限”政策,号称“千山之国”的卢旺达则实行“法律、严禁”政策。南非、肯尼亚等国也有类似规定。

据南非塑料回收组织总经理介绍,目前南非的初次塑料产品回收率达到18%,位列世界第二,仅次于澳大利亚。西方国家通常称本国塑料回收率在90%左右,但是实际上,这些国家将大部分塑料废物焚烧,真正回收制成新产品的比率仅为11%。

非洲国家对环保的关注,推动了塑料回收设备的需求量。塑料制品工业既是废旧塑料的产生根源,又是废旧塑料的消费市场,如一家中型农膜厂,年需要高压聚乙烯再生颗粒千吨以上,一家中型鞋厂年需要聚氯乙烯再生颗粒几百吨以上,更为小点儿的私营企业,年需要再生颗粒也在百吨以上,塑料回收制造业前景广阔,既消除白色污染,也节约了能源又保护了生态平衡,实现了资源利用的良性循环,变废为宝,因此塑料回收制造业是永不会淘汰的行业。

塑料回收设备主要包括融解设备,开料机,粉碎、磁化设备,输送、清洗、造粒设备等。我国在废旧塑料回收领域仍然处于欠发达地区,但是相关企业积极进行技术研发,不断开发出新式产品。作为新兴产业,我国塑料回收加工的行业规模正在不断发展壮大,品种和产量不断增多。

目前,全国各大中心城市周边,如北京、上海、天津等周边地区也有大量加工地和交易场所。对于我国塑料回收加工企业来说,无论是向非洲出口塑料回收加工机械还是到非洲投资建厂都不失为一条重要的发展途径。(慧聪网)