

PC /PBT 合金体系热老化行为研究

宁方林 蒋智强 黄险波 刘思扬
(金发科技股份有限公司, 广州 510520)

摘要 利用动态扫描量热仪和傅立叶变换红外光谱仪研究了聚碳酸酯(PC)/聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)合金体系的长期热老化性能。结果表明,3 种酯交换抑制剂和两类抗氧剂对 PC/PBT 合金长期热老化性能有显著影响。PC/PBT 合金长期热老化性能下降的原因是增韧剂的双键发生了化学变化,而酯交换作用和体系内 PBT 结晶结构的变化对合金黄变性能具有显著影响。

关键词 聚碳酸酯 聚对苯二甲酸丁二酯 合金 老化 酯交换

聚碳酸酯(PC)/聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)合金具有优越的力学性能、耐候性能和耐环境应力开裂能力,在汽车、电动工具和通讯器材等领域得到了广泛应用。鉴于 PC 和 PBT 间存在酯交换效应,PC/PBT 合金在热载荷的作用下会加速酯交换进程^[1-2],不同行业均对其长期热老化性能有明确要求。因此 PC/PBT 合金研制的关键是抑制在其加工周期内发生明显的酯交换,并抑制可能与酯交换有关的长期热老化而导致的冲击强度显著下降的现象,从而长期保留合金的优异性能,增加可靠性。目前,已有的研究工作主要集中在聚酯熔点附近或加工温度的酯交换^[1],且研究多为 PC 和 PBT 的二元组分等较简单的合金体系。而实际合金体系要添加用于改善合金耐低温冲击性能的改性剂和多种加工助剂,在实际使用温度上限时的长期热老化性能对合金的可靠性研究也同样重要。笔者就此研究了 PC/PBT 合金在加入改性剂和多种加工助剂后的长期热老化性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PC: PC201-10,美国陶氏化学公司;
PBT: PBT 1200,台湾省长春企业集团;
抗氧剂: AO1、AO2,瑞士汽巴精化公司;
酯交换抑制剂: EI1[#]、EI2[#]、EI3[#],自制;
(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS): ABS-747,台湾省齐美实业股份有限公司。

1.2 仪器及设备

高速混合机: SHR-100A 型,江苏张家港市科达机械有限公司;
双螺杆挤出机: TSE-35A 型,南京瑞亚高聚物装备有限公司;
冲击测试仪: T92 型,美国 Tinius Olsenis 公司;

动态扫描量热(DSC)仪: Pyris 6 型,美国 Perkin Elmer 公司;
傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: SHIMADZU-8300 型,日本岛津公司;
注塑机: CJ83M3V 型,震德塑料机械有限公司;
老化箱: IAT-216 型,台湾省巨孚仪器工业股份有限公司;
分光光度测色仪: 7000A 型,美国 Gretag Macbeth 公司。

1.3 试样制备

按表 1 配方先在高速混合机中混合,再通过喂料螺杆从下料口匀速进入双螺杆挤出机。熔体最终经挤出机模头挤出,并经牵引、拉条、冷却、风干及切粒等操作制成粒料。将粒料在 110℃下烘干 3 h,再注塑成标准试样。

表 1 6 种 PC/PBT 试样配方 %

试样	PC	PBT	ABS-747	EI1 [#]	EI2 [#]	EI3 [#]	AO1	AO2
1 [#]	45	45	9.6	0.2			0.2	
2 [#]	45	45	9.6		0.2		0.2	
3 [#]	45	45	9.6			0.2	0.2	
4 [#]	45	45	9.6	0.2				0.2
5 [#]	45	45	9.6		0.2			0.2
6 [#]	45	45	9.6			0.2		0.2

1.4 性能测试

- (1) 老化试验: 将试样放入 110℃的老化箱中进行 1000 h 老化试验;
- (2) 缺口冲击强度按 ISO180-1993 测试;
- (3) DSC 测试升降温速率为 10℃/min, N₂ 流量为 20 mL/min。
- (4) FTIR 测试用薄膜试样通过热压法制备,在热压前试样经充分干燥以免在高温下因含水分而对试验结果形成负面影响。分辨率为 4 cm⁻¹,扫描速

率20次/s。

2 结果与讨论

2.1 黄变测试

用测色仪测试合金色相的*b*值,*b*值可以近似表征合金的黄变状况,*b*值越大,黄变越严重。表2是6种试样长期热老化前、后的*b*值变化。

表2 6种试样长期热老化前、后的*b*值变化

项目	1 [#] 试样	2 [#] 试样	3 [#] 试样	4 [#] 试样	5 [#] 试样	6 [#] 试样
<i>b</i> _i ¹⁾	4.5	4.3	4.3	4.2	4.1	4.3
<i>b</i> _e ²⁾	9.2	15.0	18.3	7.0	13.5	16.2

注:1) 老化实验开始测得的值; 2) 老化实验结束后测得的值。

由表2可以看出,4[#]试样的黄变最轻微,1[#]试样次之。其它试样黄变现象极为严重。在酯交换抑制剂相同的情况下,含有AO2抗氧剂的合金*b*值变化较小,耐黄变效果较好。而在抗氧剂相同的情况下,不同合金之间的黄变差异显著,可见酯交换抑制剂对材料黄变具有显著影响,而抗氧剂对黄变影响较小。

2.2 缺口冲击强度

在热老化试验过程中,表征了热老化时间对6种试样缺口冲击强度的影响,其结果如图1所示。

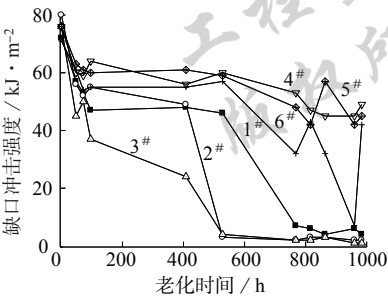


图1 110℃下6种试样长期热老化后的缺口冲击强度

由图1可见,对于含有AO2的合金材料,除6[#]试样的缺口冲击强度在接近1000h的老化时间时出现明显下降外,其它两个配方即4[#]、5[#]试样在老化达到1000h后,其缺口冲击强度仍保持在原来的65%左右。含有AO1的3[#]试样的缺口冲击强度在老化结束后的保持率仅为1%~3%,材料已明显脆化失效。由此可见,抗氧剂对合金材料长期热老化后的冲击性能具有显著影响。

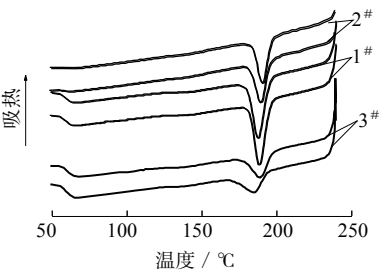
当抗氧剂相同时,不论是含AO1还是AO2的合金体系,酯交换抑制剂不同,其结果也有较明显的差异:1[#]试样和4[#]试样最好,而3[#]试样和6[#]试样最差,3[#]试样在老化400h时其缺口冲击强度已明显降低,6[#]试样在老化800h后缺口冲击强度显著降低,合金已无可靠性。

综上可见,酯交换抑制剂影响着PC/PBT合金的长期热老化性能及表面黄变,抗氧剂对合金长期热老化后的冲击性能影响至关重要。特定的抗氧剂和酯交换抑制剂对PC/PBT合金的长期抗热老化和耐黄变性能具有明显的协同效应。

2.3 助剂对酯交换反应的影响

A. N. Wilkinson等^[3]报道了一种描述合金体系发生酯交换反应及其程度的方法,研究表明,PC组分和酯交换反应的存在抑制了PBT的结晶并导致在多次程序升降温扫描过程中PBT的结晶温度和结晶度逐渐降低。利用这一结论,笔者采用DSC分析了抗氧剂和酯交换抑制剂对酯交换反应的影响。

图2示出3种酯交换抑制剂对PC/PBT合金结晶行为的影响。从二次结晶峰的偏移来看,酯交换抑制剂EI1[#]与EI2[#]相当,而EI3[#]出现较大的结晶峰偏移,表明在给定的热历史作用下,EI3[#]对酯交换的抑制作用最差。而从图1可以看出,尽管6[#]试样所添加的酯交换抑制剂EI3[#]抑制酯交换的效果最差,但其长期老化后的缺口冲击强度仍明显优于添加了其它酯交换抑制剂的1[#]试样和2[#]试样。这说明长期热老化性能的改进与酯交换抑制作用的改进出现了背离的现象。结合抗氧剂对合金长期热老化后缺口冲击强度具有显著影响的结果可以推测,热老化反应是导致合金缺口冲击强度明显下降的原因。



上面的曲线是第一次扫描,下面的曲线是第二次扫描

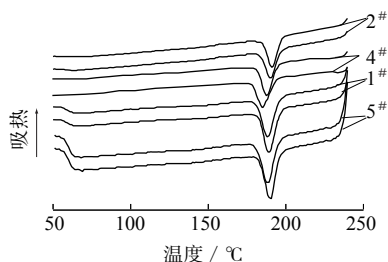
图2 3种酯交换抑制剂对PC/PBT合金结晶行为的影响

图3示出不同抗氧剂对PC/PBT合金酯交换作用的影响。由图3可见,不论酯交换抑制剂是EI1[#]还是EI2[#],根据结晶温度减少程度来看,添加AO1抗氧剂的材料都比添加AO2抗氧剂的材料具有较好的酯交换抑制协同作用。由此可见,AO1抗氧剂在起到抗氧化的同时也起到酯交换抑制的作用。

2.4 使用温度上限的长期热老化行为

(1) FTIR分析

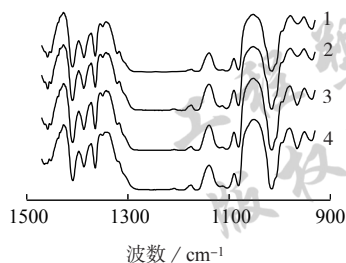
图4示出1[#]试样长期热老化后的FTIR谱图。PC/PBT合金是两相材料,因此,酯交换必然发生在



上面的曲线是第一次扫描,下面的曲线是第二次扫描

图3 不同抗氧化剂对PC/PBT合金酯交换作用的影响

相界面处。由于设置的热老化温度远低于PC的玻璃化转变温度及PBT的熔融温度,而低温酯交换的反应速率很低;且酯交换反应产生的新共聚酯或新型羰基的吸收带也位于原有的较强的羰基带处,因而图4的FTIR谱图上并没有显示因有酯交换反应而产生的新吸收峰。文献[2]指出当因酯交换产生的共聚酯的摩尔分数在3.5%时,由酯交换反应而产生的新的吸收峰才有可能由FTIR探测到。因此图4表明,在热老化达504 h时发生酯交换的程度依然是较低的。



1—老化504 h; 2—老化408 h; 3—老化240 h; 4—老化48 h

图4 1#试样长期热老化后的FTIR谱图

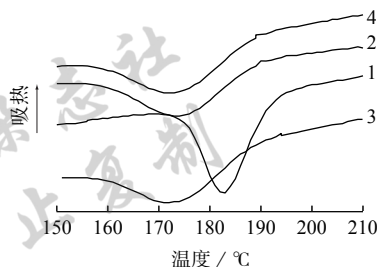
从图4还可看出,960 cm^{-1} 处由C=C的—CH面外弯曲振动而产生的吸收峰强度随着老化时间延长而明显减弱,表明长期热老化导致合金体系内作为增韧剂的ABS橡胶相发生明显的热老化反应,热老化反应引起的双键含量显著降低必然会导致合金的脆化。而前面的试验表明,正是在老化时间达到500 h左右时,1#试样~3#试样的缺口冲击强度发生明显下降。此时,酯交换反应的程度仍然保持在较低的水平。这一结果同前面的抗氧化剂对合金长期热老化性能具有显著影响的结果是一致的。

笔者还利用FTIR对4#试样的老化过程进行了

跟踪。结果表明,尽管合金体系双键含量有所减少,但在老化试验1000 h后,其双键含量保持率仍很高。

(2) DSC分析

图5是1#试样长期热老化后的DSC曲线。由图5可见,1#试样老化48 h后,其结晶温度较未经老化处理的试样(见图3)的二次扫描的结晶温度有所下降。根据Wilkinson等的工作,较大结晶温度的偏移应归于酯交换程度的增加。因而,老化试样的DSC分析说明在合金的使用温度上限,PC/PBT合金仍可以发生酯交换反应。1#试样在老化240、408、504 h时的结晶温度基本保持一致,表明合金体系内酯交换反应受到了抑制。



1—老化48 h; 2—老化240 h; 3—老化408 h; 4—老化504 h

图5 1#试样长期热老化后的DSC曲线

3 结论

(1) FTIR和DSC研究表明,在远低于PC/PBT合金各组分玻璃化转变温度和结晶温度的老化温度下,体系发生了酯交换反应和橡胶组分的热老化反应。

(2) PC/PBT合金中橡胶组分的热老化反应是合金长期热老化性能下降的主要原因,而抗氧化剂是改善合金长期热老化性能的关键因素。

参考文献

- [1] 何天白,胡汉杰.海外高分子科学的新进展[M].北京:化学工业出版社,1997.
- [2] Hopfe I, Pompe G, Eichhorn K J. Orderd structures and progressive transesterification in PC/PBT melt blends studied by FTIR spectroscopy combined with DSC and NMR[J]. Polymer, 1997, 38 (10): 2321-2327.
- [3] Wilkinson A N, Tattum S B. Melting, reaction and recrystallization in a reactive PC-PBT blend[J]. Polymer, 1997, 38 (8): 1923-1928.

STUDY ON LONG-TERM AGING OF PC/PBT ALLOY

Ning Fanglin, Jiang Zhiqiang, Huang Xianbo, Liu Siyang

(Kingfa Science and Technology Co. Ltd., Guangzhou 510520, China)

ABSTRACT Long-term aging properties of PC/PBT alloy were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) and differential scanning calorimetry (DSC). The results showed that the antioxidant and transesterification inhibitors had signifi-

cant positive influence on long-term aging properties of this material. The cause of decreasing of long-term aging properties was due to the chemical change of double-bond of toughening agent. The transesterification and crystal structure of PBT and marked influence on yellow changing of alloy.

KEYWORDS PC, PBT, alloy, aging, transesterification

拜耳开发金属嵌入高性能树脂

拜耳正在开发适用金属嵌入工艺的高性能树脂。更小、更薄、更轻——这些是设计师们为消费电子市场创造了最新产品的主要目标。拜耳材料科技公司(BMS)推出的新型 Makroblend® UT5205 聚碳酸酯(PC)/聚酯(PET)材料,使设计师们拥有足够的自由度,以满足客户们在日常生活中紧凑、优雅设备的需求。这种金属嵌入部件通过 BMS 的新型 Makroblend® UT5205 PC/PET 树脂材料进入模压。拜耳材料科技的新型 Makroblend® UT5205 树脂被设计,用于解决在金属嵌入模制工艺中的工程壁垒。拜耳材料科技电气/电子 PC 设计业务经理指出,产品可通过金属嵌入模制工艺制造,这是一种将塑料注塑于金属骨架周边的简易方法。这种金属提供了部件所需要的刚性,而塑料可提供耐久性,以及高光泽抛光或其它所需求的美学外观如轮廓等,而这些特征如果仅用金属来达到,那么将会非常困难并且很昂贵。拜耳材料科技推出的 Makroblend® UT5205 树脂,被专门设计用于解决在金属嵌入模制工艺中的工程壁垒。金属和塑料具有不同的线胀系数,并且塑料膨胀和收缩的程度均高于金属。因此金属嵌入模制工艺本身对部件施加应力,从而塑料可在冷却过程中收缩于金属周边。Makroblend® UT5205 树脂被设计用于降低这些在模制工艺中,以及日常加热冷却循环(如置于热或冷的汽车内部的设备)的应力,从而确保最终部件可以承受日常的磨损。(中化)

上海石化成功研发生态聚酯

一种采用新型催化剂生产的无金属环保型生态聚酯产品,在上海石化股份公司研发成功,并已投入工业化生产。采用这种聚酯新产品生产的纺织品能够获得欧盟 ECO 生态纺织品标签,使企业在金融危机赢得纺织品出口先机,有助于企业提升国际市场的竞争力。这种被命名为“NEP”的新型聚酯产品,与传统的聚酯产品外型一样,但光泽度更高,透明度更好。

据了解,NEP 聚酯新产品由上海石化和中国石化上海石油化工研究院合作研发,采用了中国石化自主研发的新型钛系催化剂。此前,只有美国和日本的两家公司能够生产同类产品。

聚酯是生产涤纶纤维产品的主要原料,纺织品是其传统应用领域,如今更广泛应用于包装材料、工程塑料等新领域。在传统的聚酯生产过程中,一般都使用锑系催化剂。但由于锑属于重金属,欧盟和美国先后将锑列为优先关注的污染物。目前,欧盟已经推出限制纺织品锑含量与电气电子类机器使用锑、锡、铅等重金属的要求。如果纺织产品不含锑,则可以在欧盟获得生态纺织品标签“ECO 卷标”。

面对更高的环保要求和金融危机对国内企业出口的影响,上海石化积极把握聚酯市场发展形势,针对欧盟和美国推出限制纺织品锑含量的要求,通过加强与科研单位合作,利用中国石化自主创新技术,筛选合适的钛系催化剂,在连续化聚酯装置上成功开发出了不含重金属、健康环保型聚酯产品。据首批试用这种 NEP 聚酯新产品的江苏太仓金辉化纤实业公司反映,该产品可纺性好,染色均匀,具备出口欧美国家的生态环保要求。

即使是目前市场上采用锑系催化剂技术生产的聚酯产品,其锑的含量也是极其微量的,是符合国家相关标准的,因此是安全、环保的。但 NEP 聚酯产品可以满足人们更加生态、更加环保的要求,是传统聚酯的升级换代产品。(石信)

尼龙原料关税降低,改善企业市场环境

除了尼龙 66 反倾销调查初裁结果振奋人心外,还有一个因素牵动着这些企业的神经,那就是尼龙关税的降低。尼龙原料关税降低使原来存在的上下游产品“进口关税倒挂”现象有所改观。抗氧剂 CPL2007、2008 年的最惠国税率维持在 9%,而其下游产品尼龙 6 切片 2008 年的最惠国税率,曾在 7.6% 的基础上下降至 6.5%,尼龙纤维最惠国税率 2007 年、2008 年均 5%。尼龙 6 切片进口关税税率降低,加大了国内尼龙原料及产品的“关税倒挂”程度。己内酰胺执行税率高于周边国家和地区,给尼龙厂家带来了成本压力,而且进口尼龙切片及纤维比进口尼龙原料的关税要低,刺激了进口,冲击国内尼龙切片和纤维市场,使利用己内酰胺生产尼龙 6 切片和长丝的厂家处境艰难。

实施暂定税率,CPL、尼龙 6 切片、尼龙纤维的执行税率依次为 5%、6.5%、5%,改变了尼龙行业存在的“进口关税倒挂”的现象,有利于尼龙行业原料及产品进出口结构的调整,减轻进口尼龙切片和纤维对国内市场的压力,改善企业的市场环境。(工塑)

2009 年上半年日本 PS 产量骤降

日本苯乙烯工业协会(JSIA)7月21日公布的数据显示,2009年1~6月份,日本聚苯乙烯(PS)产量同比下降 26%,至 312 769 t。这是自 1990 年以来最低的半年产量,主要原因是一些终端用户削减了产量,导致市场需求疲软。据 JSIA 称,2009 年 1~3 月份,PS 终端用户大幅削减了产量。

6 月份日本共计生产了 63 126 t PS,同比增加 2%,这是 2009 年首次出现月度同比增长。该协会表示,2009 年前 6 个月,日本 PS 出口量同比下降 37% 至 13 339 t,主要是由于今年 1~3 月份 PS 出口量出现了大幅下挫,2009 年 6 月份日本 PS 出口量为 3 087 t,同比降幅缩小至 12%,这是出口逐步复苏的信号。(中化)