

# PBT/E-MA-GMA/碳酸钙复合材料的结构与性能研究

魏刚<sup>1</sup>, 余燕<sup>2</sup>, 黄锐<sup>3</sup>

(1. 西华大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610039; 2. 西华大学能源与环境学院, 四川 成都 610039; 3. 四川大学高分子科学与工程学院, 四川 成都 610065)

**摘要:** 采用2种粒径CaCO<sub>3</sub>分别与乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物(E-MA-GMA)弹性体并用, 制备了PBT/E-MA-GMA/CaCO<sub>3</sub>复合材料。扫描电镜分析发现纳米CaCO<sub>3</sub>自身易形成团聚粒子, 且有许多E-MA-GMA包覆在纳米CaCO<sub>3</sub>团聚粒子表面, 分散不好。而微米CaCO<sub>3</sub>与E-MA-GMA倾向于单独分散, 分散相尺寸较小。力学性能测试表明, E-MA-GMA与适量微米CaCO<sub>3</sub>并用具有协同增韧作用。当E-MA-GMA质量分数为10%时, 复合材料的缺口冲击强度在微米CaCO<sub>3</sub>质量分数达到10%左右, 出现最大值为46.5 kJ/m<sup>2</sup>, 其冲击韧性值接近PBT/E-MA-GMA(质量比85:15)共混物的冲击韧性值53.9 kJ/m<sup>2</sup>, 而大大高于PBT/E-MA-GMA(质量比90:10)共混物的缺口冲击韧性值18.8 kJ/m<sup>2</sup>。

**关键词:** 聚对苯二甲酸丁二醇酯; 协同增韧; 复合材料

中图分类号: TB33; TQ327

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2005)08-0046-04

## Structure and mechanical properties of poly(butylenes terephthalate)/ethylene-methacrylic acid-glycidyl methacrylate terpolymer (E-MA-GMA)/CaCO<sub>3</sub> composites

WEI Gang<sup>1</sup>, YU Yan<sup>2</sup>, HUANG Rui<sup>3</sup>

(1. College of Materials Science and Engineering, Xihua University, Chengdu 610039, China;

2. College of Energy Sources and Environment, Xihua University, Chengdu 610039, China;

3. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

**Abstract:** Poly(butylenes terephthalate) (PBT)/ethylene-methacrylic acid-glycidyl methacrylate terpolymer (E-MA-GMA)/CaCO<sub>3</sub> composites were prepared by addition of two kinds of CaCO<sub>3</sub> fillers with different particle sizes and E-MA-GMA into PBT respectively. SEM micrographs revealed that nano-CaCO<sub>3</sub> tended to aggregate and capsulated by E-MA-GMA to form large particles dispersing worse in matrix, whereas micron-CaCO<sub>3</sub> and E-MA-GMA had a tendency to form a dispersion phase alone with smaller domain size. The mechanical properties testing indicated that E-MA-GMA and micron-CaCO<sub>3</sub> had synergistic toughening effect on PBT. When the mass ratio of micron-CaCO<sub>3</sub> was 10%, the notched impact strength of the composite containing 10% mass ratio of E-MA-GMA had a maximum of 46.5 kJ/m<sup>2</sup> close to PBT/E-MA-GMA(85:15 of mass ratio) blend's notched impact strength of 53.9 kJ/m<sup>2</sup>, which was much higher than PBT/E-MA-GMA(90:10 of mass ratio) blend's notched impact strength of 18.8 kJ/m<sup>2</sup>.

**Key words:** poly(butylenes terephthalate); synergistic toughening; composite

聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)热塑性工程塑料广泛应用在汽车、电子电器等行业, 但由于其低温冲击韧性较差及室温下缺口敏感性大, 而限制了其应用<sup>[1]</sup>。目前人们在聚合物中同时加入弹性体和无机粒子, 形成三相复合体系, 以期获得协同增韧的高性能低成本复合材料, 这方面的研究已取得了一定的进展<sup>[2-12]</sup>, 但有关PBT/弹性体/无机刚性粒子复合材料的研究工作尚未见报道。笔者尝试在乙烯-丙烯酸甲酯-甲基丙烯酸缩水甘油酯三元共聚物

(PBT/E-MA-GMA)共混体系中加入无机粒子CaCO<sub>3</sub>制备得到三元复合材料, 考察了CaCO<sub>3</sub>粒径大小、E-MA-GMA/CaCO<sub>3</sub>配比对复合材料结构与性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料及仪器设备

PBT树脂, 牌号 L2100,  $[\eta] = 1.0$  mL/g, 江苏仪征化纤股份公司; 弹性体(E-MA-GMA), 牌号

收稿日期: 2005-04-29

作者简介: 魏刚(1971-), 男, 博士, 副教授, 主要从事高分子材料与加工成型方面的研究, weigang@mail.xhu.edu.cn; 黄锐(1934-), 男, 大学, 教授, 博士生导师, 主要从事高性能与功能高分子材料方面的研究。

AX8900, 熔融指数 6 g/10 min, 法国阿托化学公司; 微米碳酸钙 (micron-CaCO<sub>3</sub>), 平均粒径 0.46 μm, 上海大恒化工有限公司; 纳米碳酸钙 (nano-CaCO<sub>3</sub>), 平均粒径 30 nm, 内蒙古蒙西高新材料股份有限公司; 硬脂酸, 市售。

双螺杆挤出机, TSSJ-25/32 型, 成都晨光塑料机械研究所; 注塑机, PS40E5ASE 型, 日精树脂工业株式会社; 缺口制样机, XQZ-1 型, 承德精密检测仪器制造厂; 数显组合式冲击试验机, 承德精密试验机厂; 电子拉力机, 4045 型, 深圳新三思试验机厂; 扫描电子显微镜, X-650 型, 日本电子公司。

## 1.2 试样制备

将高速混合器预热至 80℃ 以上, 加入 CaCO<sub>3</sub> 和适量硬脂酸进行表面处理。然后将干燥 PBT、E-MA-GMA 与 CaCO<sub>3</sub> 在双螺杆挤出机上熔融挤出造粒, 再注塑成标准试样用于分析测试。

## 1.3 分析测试

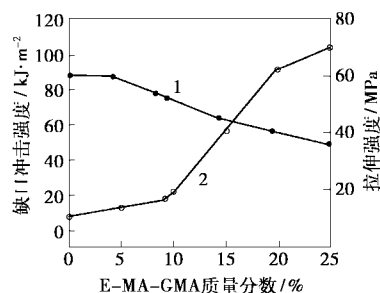
拉伸性能测试按 GB 1040—92 标准; 冲击强度按 GB 1043—93 标准。断裂形貌观察采用将注塑成型的样条置于液氮中 40 min, 从样条中部沿垂直于流动方向脆断, 然后将脆断面置于温度为 70~75℃ 的二甲苯溶液中, 2.5 h 后取出, 以刻蚀掉弹性体相。将刻蚀后的表面和冲击断面真空喷金, 在扫描电子显微镜上观察并拍照。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PBT/E-MA-GMA 共混体系的力学性能

E-MA-GMA 质量分数对 PBT/E-MA-GMA 共混体系力学性能的影响如图 1 所示。随着 E-MA-GMA 用量的增加, 共混物的缺口冲击强度有显著的提高, 当 E-MA-GMA 质量分数达到 8.5% 以后, 共混体系出现明显的脆/韧转变。当 E-MA-GMA 质量分数为 15% 时, 其冲击强度达到 103 kJ/m<sup>2</sup>。当 E-MA-GMA 质量分数进一步增加到 20% 时, 其缺口冲击强度继续增加到 91 kJ/m<sup>2</sup>。之后, 随着 E-MA-GMA 用量的增加, 冲击强度提高幅度变得比较平缓。而拉伸强度随 E-MA-GMA 量的增加而呈下降

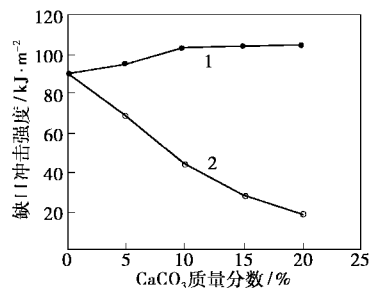
趋势。



1—拉伸强度; 2—缺口冲击强度

图 1 PBT/E-MA-GMA 共混体系的力学性能

图 2 给出了 2 种粒径 CaCO<sub>3</sub> 分别与 E-MA-GMA 并用制备得到的复合材料 (E-MA-GMA 质量分数均为 20%) 的缺口冲击强度随 CaCO<sub>3</sub> 含量变化的关系曲线。从图 2 可看出, 随着纳米 CaCO<sub>3</sub> 含量的增加, 复合材料的缺口冲击强度呈线性下降趋势, 逐渐由韧性断裂转为脆性断裂特征。相反, 随着微米 CaCO<sub>3</sub> 含量的增加, 复合材料的缺口冲击强度呈现出上升的趋势。当微米 CaCO<sub>3</sub> 质量分数达到 10% 时, 复合材料的缺口冲击韧性达到 103 kJ/m<sup>2</sup>, 比 PBT/E-MA-GMA (质量比 80:20) 共混物的缺口冲击强度 (91 kJ/m<sup>2</sup>) 提高 14.4%。之后体系的冲击强度上升的趋势变缓, 但仍然呈超高韧性特征。



1—微米 CaCO<sub>3</sub>; 2—纳米 CaCO<sub>3</sub>

图 2 CaCO<sub>3</sub> 含量对复合材料冲击强度的影响

图 3 给出了这两种粒径 CaCO<sub>3</sub> 分别与 E-MA-GMA 并用制得复合材料 (E-MA-GMA 质量分数均为 20%) 的拉伸强度随 CaCO<sub>3</sub> 含量变化的关系曲线。2 种粒径的 CaCO<sub>3</sub> 填充复合材料的拉伸强度都

(上接第 45 页)

- [15] Goanvic D L, Holler M, Pale P. [J]. *Tetrahedron Asymmetry*, 2002, 13: 119-121.
- [16] Bartlett P D, Knox L H. D, L-camphorsulfonyl chloride[A]. in: *Organic Synthesis*[M]. Volume 45. New York: John Wiley & Sons, 1965. 14-16.
- [17] Bartlett P D, Knox L H. D, L-ketopinic acid[A]. in: *Organic Synthesis* [M]. Collective Volume 5. New York: John Wiley & Sons, 1973. 689-

691.

- [18] Hwang C D, Uang B J. [J]. *Tetrahedron Asymmetry*, 1998, 9: 3979-3984.
- [19] Dai W, Zhu H, Hao X. [J]. *Tetrahedron Asymmetry*, 2000, 11: 2315-2337.
- [20] 翁文, 周宏英, 傅宏祥, 等. [J]. *有机化学*, 1998, 18(6): 509-520.

随 CaCO<sub>3</sub> 含量的增加而逐渐降低,但微米 CaCO<sub>3</sub> 填充复合体系的拉伸强度降低的幅度比纳米 CaCO<sub>3</sub> 填充复合材料的要小。可见采用微米 CaCO<sub>3</sub> 与 E-MA-GMA 并用所得复合材料具有较均衡的力学性能。

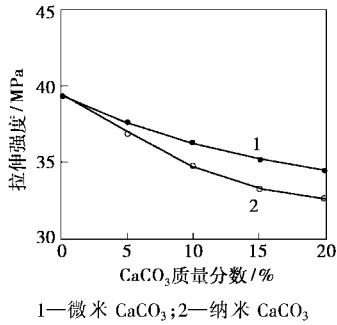
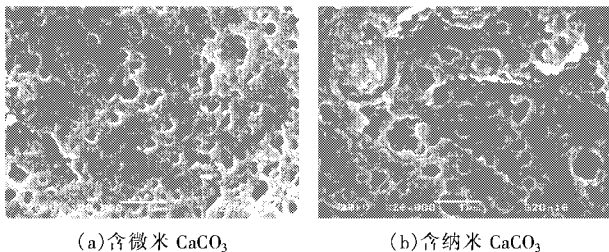


图 3 CaCO<sub>3</sub> 含量对复合材料拉伸强度的影响

### 2.2 形态结构

笔者考察 E-MA-GMA 质量分数为 20%, CaCO<sub>3</sub> 质量分数为 10% 时,复合材料的相形态特征,图 4 给出了 2 种粒径 CaCO<sub>3</sub> 对复合材料相形态的影响。可看出纳米 CaCO<sub>3</sub> 所在复合体系中,由于纳米 CaCO<sub>3</sub> 粒子表面能较高,自身易形成团聚粒子,且有许多 E-MA-GMA 包覆在纳米 CaCO<sub>3</sub> 团聚粒子表面,造成分散相粒子相畴大,分布不均匀,从而造成 PBT 基体中的分散相颗粒尺寸大、数量少,粒子间距增大。因此,随着纳米 CaCO<sub>3</sub> 加入量的增多,复合体系逐渐从韧性断裂向脆性断裂转变。与此不同,微米 CaCO<sub>3</sub> 所在复合体系中很少有包覆结构粒子的存在,且分散相粒径较小,分布较均匀。这时 E-MA-GMA 和微米 CaCO<sub>3</sub> 各自占据独立的空间区域,减小了分散相颗粒之间的基体层厚度,有助于诱发基体产生银纹和剪切屈服变形,因而两者表现出协同增韧效应。



(a)含微米 CaCO<sub>3</sub> (b)含纳米 CaCO<sub>3</sub>

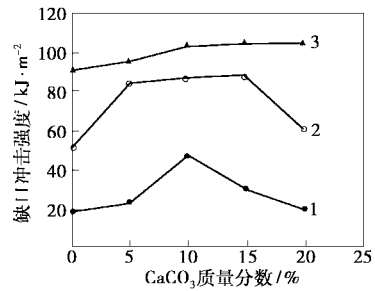
图 4 2 种粒径 CaCO<sub>3</sub> 对复合材料相形态的影响

### 2.3 E-MA-GMA/CaCO<sub>3</sub> 配比对复合材料力学性能及断裂形貌的影响

#### 2.3.1 力学性能

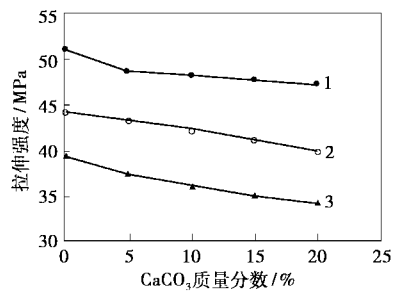
图 5 给出了 PBT/E-MA-GMA/微米 CaCO<sub>3</sub> 复合材料的悬臂梁缺口冲击强度随 E-MA-GMA、微米 CaCO<sub>3</sub> 含量变化的关系曲线,可以看出体系中 E-MA-

GMA 含量的不同,CaCO<sub>3</sub> 含量变化对复合材料冲击强度具有不同的影响规律。当 E-MA-GMA 质量分数为 10% 时,体系的冲击强度在 CaCO<sub>3</sub> 质量分数达到 10% 左右,出现最大值为 46.5 kJ/m<sup>2</sup>,其冲击韧性值接近 PBT/E-MA-GMA(质量比 85:15)共混物的冲击韧性值 53.9 kJ/m<sup>2</sup>,而大大高于 PBT/E-MA-GMA(质量比 90:10)共混物的缺口冲击韧性值 18.8 kJ/m<sup>2</sup>。之后,随着 CaCO<sub>3</sub> 含量的进一步增加,体系的冲击强度出现下降趋势。当 E-MA-GMA 质量分数增至 15% 时,随着 CaCO<sub>3</sub> 含量增加到 5% 时,复合体系的缺口冲击韧性从 PBT/E-MA-GMA(质量比 85:15)共混物的 53.9 kJ/m<sup>2</sup> 提高到 83 kJ/m<sup>2</sup>。再进一步增加 CaCO<sub>3</sub> 的含量,体系的冲击强度提高程度变缓。在 CaCO<sub>3</sub> 质量分数达到 15% 左右,体系的冲击韧性出现最大值 87 kJ/m<sup>2</sup>,随后开始下降。如果 E-MA-GMA 质量分数增至 20% 时,随 CaCO<sub>3</sub> 的加入,体系冲击强度的提高幅度变小。当 CaCO<sub>3</sub> 质量分数为 10% 时,缺口冲击强度从 91 kJ/m<sup>2</sup> 增加到 103 kJ/m<sup>2</sup>。很显然 E-MA-GMA 与微米 CaCO<sub>3</sub> 并用具有协同增韧作用。从前面对复合材料相形态观察得知,微米 CaCO<sub>3</sub> 与 E-MA-GMA 并用进一步减小了基体层厚度,可诱发产生更多的剪切屈服变形,冲击强度进一步增大。



E-MA-GMA 质量分数:1—10%;2—15%;3—20%

图 5 E-MA-GMA/CaCO<sub>3</sub> 配比对复合材料冲击强度的影响

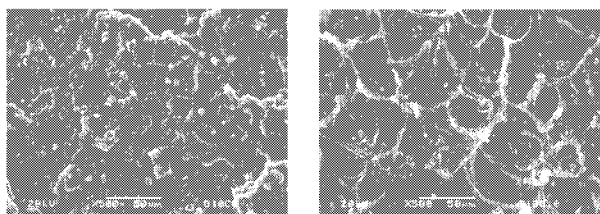


E-MA-GMA 质量分数:1—10%;2—15%;3—20%

图 6 E-MA-GMA/CaCO<sub>3</sub> 配比对复合材料拉伸强度的影响

图6给出了PBT/E-MA-GMA/微米CaCO<sub>3</sub>复合材料的拉伸强度随E-MA-GMA、微米CaCO<sub>3</sub>含量变化的关系曲线。可以看出在每种E-MA-GMA含量下,复合材料的拉伸强度都随CaCO<sub>3</sub>含量的增加而略有降低。

### 2.3.2 断裂形貌分析



(a)5%

(b)10%

图7 微米CaCO<sub>3</sub>含量对复合材料冲击断裂形貌的影响

图7给出了E-MA-GMA质量分数为10%时,微米CaCO<sub>3</sub>含量变化对复合材料冲击断面形貌的影响。从图7中可看到,不同CaCO<sub>3</sub>用量时,PBT/E-MA-GMA/微米CaCO<sub>3</sub>复合材料的缺口冲击断面呈现出2种不同的形貌特征。在微米CaCO<sub>3</sub>质量分数为5%时,CaCO<sub>3</sub>颗粒稀疏地分布在PBT基体中,分散相颗粒之间的基体层厚度较大,冲击过程中剪切应力场不能叠加,产生的剪切屈服变形较小,断面光滑平整。而随着微米CaCO<sub>3</sub>质量分数达到10%时,基体层厚度减小,冲击过程中分散相粒子周围基体的剪切应力场相互叠加,整个断面上都出现剪切屈

服变形,吸收大量的冲击能而使复合材料冲击强度大幅度提高。

### 3 结语

使用2种粒径不同CaCO<sub>3</sub>分别与E-MA-GMA并用于增韧PBT。PBT/E-MA-GMA/微米CaCO<sub>3</sub>复合材料具有较均衡的冲击韧性和拉伸强度。扫描电镜照片显示,PBT/E-MA-GMA/微米CaCO<sub>3</sub>复合材料中微米CaCO<sub>3</sub>与E-MA-GMA倾向于单独分散,分散相尺寸较小。而PBT/E-MA-GMA/纳米CaCO<sub>3</sub>复合材料中纳米CaCO<sub>3</sub>与E-MA-GMA形成团聚粒子,不利于复合材料力学性能的提高。

### 参考文献

- [1] Hammer C O, Maurer F H J, Molnar S, *et al.* [J]. *J Mater Sci*, 1999, 34:5911 - 5918.
- [2] Long Y, Shanks R A. [J]. *J Appl Polym Sci*, 1999, 61:1877 - 1885.
- [3] 欧玉春,方晓萍,施怀球,等.[J]. *高分子学报*, 1996, (5): 601 - 607.
- [4] Hornsby P R, Premphet K. [J]. *J Appl Polym Sci*, 1998, 70:587 - 597.
- [5] Jancar J, Dibenedetto A T. [J]. *J Mater Sci*, 1994, 29:4651 - 4658.
- [6] Matonis V A, Small N C. [J]. *Polym Eng & Sci*, 1969, 9:99 - 107.
- [7] Long Y U, Shanks R A. [J]. *J. Appl Polym Sci*, 1996, 61:1877 - 1885.
- [8] Koarik J, Lednický F. [J]. *Polym Commun*, 1990, 31:201 - 204.
- [9] Koarik J, Jancar J. [J]. *Polymer*, 1992, 33:4961 - 4967.
- [10] 于建,张良方,郭朝霞.[J]. *中国塑料*, 2002, 16(2): 24 - 27.
- [11] 陈宁.[J]. *合成橡胶工业*, 2003, 26(1): 44.
- [12] 袁绍彦,黄锐,吴涛,等.[J]. *合成橡胶工业*, 2003, 26(2): 116. ■

## 积水化学工业株式会社中国战略新闻发布会在京召开

日前,全球知名的世界500强企业——积水化学工业株式会社(SEKISUI)于北京隆重召开了积水化学工业株式会社中国战略新闻发布会。此次发布会是积水化学第一次在中国举行战略发布会,积水化学工业株式会社董事长大久保先生及部分中国地区合资公司领导人出席会议,分别介绍了积水化学工业株式会社的历史及发展情况并发布了积水化学在中国的发展战略。

创立于1947年的积水化学工业株式会社(积水化学),是一家全球性跨国集团公司。今天已成为涉足组装住宅、水环境基础设施、高性能塑料三大事业领域的化学制造大型企业,跻身世界500强行列。积水化学自创建至今,已经发展成为在中国以及亚洲、欧美等世界上15个国家拥有139

家子公司,员工达17000人,销售额大约660亿元人民币的企业。积水化学已先后在中国青岛、无锡、上海、北京、苏州、大连和香港等地建立公司,研发和生产了积水化学夹层玻璃中间膜、自来水用管道及真空采血管等产品。

近年来,随着中国经济的不断发展,世界性的专业著名厂商纷纷来到国内投资建厂,推动着整个市场的发展。在如此竞争激烈的市场上,积水化学工业株式会社仍以环保为企业的宗旨,不断致力于尖端新技术的发展,提供各种社会环境和生活环境问题的解决方案。

此次瞄准中国市场,积水化学工业株式会社将以先进的生产技术和高端的产品为人们提供高质量的生活环境。(董竞)