

导热聚对苯二甲酸丁二醇酯的制备 及不同成核剂对其结晶性能的影响

葛铁军 吴 姝

(沈阳化工大学塑料工程研究中心,沈阳市高性能化塑料工程重点实验室,沈阳 110142)

摘 要 为提高聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)的导热系数,在 PBT 基体中添加导热填料氮化铝(AlN)、氮化硼(BN)制备复合导热 PBT 材料。导热填料的加入使树脂的物理机械性能下降,采用差示量热、X 射线衍射等方法研究了不同成核剂对导热 PBT 结晶性能的影响。结果表明:成核剂的加入改善了导热 PBT 的结晶性能,同时恢复了其物理机械性能。其中氧化镁起到了明显的成核作用,提高了导热 PBT 的结晶度、结晶峰峰值温度和熔融焓。

关键词 聚对苯二甲酸丁二醇酯,导热,结晶,成核剂

Influence of different nucleating agents on crystallization of PBT with thermal conductivity

Ge Tiejun Wu Shu

(Plastic Engineering Research Center, Shenyang Chemical University, Shenyang Key Laboratory of
High-performance Plastic Engineering, Shenyang 110142)

Abstract In order to improve the thermal conductivity of polybutylene terephthalate(PBT), PBT composites were prepared by adding thermal conductive filler aluminum nitride(ALN) and boron nitride(BN) in PBT matrix. Due to the addition of thermal conductive filler the physical and mechanical properties of the resin were reduced. The effects of different nucleating agents on the crystallization properties of PBT were studied by DSC and XRD. The results showed that the addition of the nucleating agent improved the crystallinity, while recovering its physical and mechanical properties. Magnesium oxide played a significant nucleation effect. The crystallinity, crystallization peak temperature and enthalpy of melting of PBT were improved.

Key words polybutylene terephthalate, heat conduction, crystallization, nucleating agent

聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)是五大通用工程塑料之一。具有耐湿、耐高温和耐疲劳的优点,被广泛应用在汽车工业、电子电器、机械设备及光缆与光纤等领域。发光二极管(LED)作为新一代光源,可在保持较高的发光效率和高度的前提下,同时具有低能耗、长寿命等优势,此外还兼顾环保,从而倍受关注。传统的 LED 灯座和外壳多使用金属材料。金属材料有很高的导热系数和稳定性,但由于金属电绝缘性能差,严重影响电器的使用安全,其次,金属材料较重、易腐蚀、成本高,所以金属材料并不适合作为电器外壳的材料,随着橡塑材料的发展,PBT 基本满足 LED 灯具材料的性能要求,若能改善 PBT 的导热性能,PBT 复合材料将代替金属成为 LED 灯座的首选材料。因此本研究在 PBT 基体中

添加相同粒径不同份数的 AlN 填料,探究其对体系导热及力学性能的影响。而 PBT 的结晶性能与其加工和力学性能有重要关系^[1],结晶性能受多种因素的影响,包括成型加工条件^[2]和外加组分^[3]等。结晶性能在其使用过程中是重要的性能指标,具有重要的理论和现实意义。在本课题组前期研究的基础上,进一步探讨所得共混体系的结晶行为,从而改善因导热填料加入导致力学性能、结晶性能下降的问题。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

聚对苯二甲酸丁二醇酯(PTB,分子量 2100),营口康辉石化有限公司;E 型无碱玻璃纤维,市售;

基金项目:辽宁省重点研发计划指导计划项目(2017304004);沈阳市科技计划项目(17-206-8-00)

作者简介:葛铁军(1964-),男,硕士,教授,主要从事高分子材料的加工与改性研究。

抗氧剂(1010、168),国药集团化学试剂有限公司;增韧剂(KT-22),沈阳科通塑胶有限公司;硅烷偶联剂(KH-560),市售;氮化铝(AlN)、氮化硼(BN)、德胜特种陶瓷制造有限公司;硬脂酸钡、硬脂酸镉、硬脂酸、三氟乙胺盐酸盐(TAF)、氧化镁(MgO)、二氧化硅(SiO₂)、碳酸钙(CaCO₃)、滑石粉,市售。

双螺杆挤出机(SHJ31型),南京恒奥机械有限公司;注射机(PD85-KX型),广东佳明机器有限公司;热流计导热率测试仪(DTC-300型),美国TA仪器;伺服控制拉力试验机(AI-7000-M型)、数位冲击试验机(GT-7045-MD型)、维卡温度测定仪(RV-300F型),台湾高铁检测仪器有限公司;万能实验机(AI-7000-M型),深圳瑞格尔仪器有限公司;X射线衍射仪(XRD,TD-3500X型),丹东通达科技有限公司;差示扫描量热仪(DSC,200F3型),德国耐驰仪器制造有限公司。

1.2 试样的制备

将PBT原料放入鼓风干燥箱,进行持续8h的干燥祛水,温度设置为100℃;在导热填料AlN、BN中加入1%的硅烷偶联剂KH-560,于高速混合机中搅拌10min;将玻璃纤维(GF)置于烘箱中,干燥温度100℃,干燥时间为30min,冷却至室温后,将其浸入浓度为1%的KH-560乙醇溶液中,时间1h,之后在120℃下烘干2h,密封备用;将处理过的纤维用蒸馏水洗涤至中性,烘干备用。

按照配方,在100份基体PBT中加入90份的AlN和BN复配导热填料[复配比例AlN(粒径25μm):BN(粒径5~10μm)=7:3]、同时配方中还加入了成核剂、润滑剂、玻璃纤维、抗氧剂168、抗氧剂1010以及增韧剂KT-22,在高速混合及混合均匀后通过双螺杆挤出机挤出造粒(温度为200~245℃),同时通过挤出机排气孔加入经过表面处理的GF,最后得到改性的导热PBT,在100℃烘干8h后将粒料经注塑机注塑成标准样条(温度200~240℃)。

1.3 性能测试与表征

导热系数按GB/T 3139—2005进行测试;拉伸强度按GB/T 1040.2—2006进行测试;冲击强度按GB/T 1843—2008进行测试;断裂伸长率按GB/T 1040.2—2006进行测试;微卡软化点按GBT 1633—2000进行测试;XRD分析:角度范围5~85°,铜靶,电压40kV,步长0.05°;DSC分析:按GB/T 19466.1—2004对样品进行测试,称取5~8mg左右样品,密封在样品坩埚中,在50mL/min

的氮气流保护下,先以50℃/min的升温速率加热至270℃,并在此温度下保持3min,然后以10℃/min的降温速率冷却至40℃,恒温3min,再以10℃/min的升温速率加热至270℃,并记录DSC曲线。

2 结果与讨论

2.1 成核剂种类对导热PBT导热性能的影响

图1为成核剂种类对导热PBT导热性能的影响。

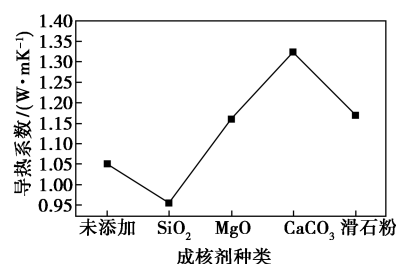


图1 成核剂种类对导热PBT导热性能的影响

由图可知,加入不同成核剂对导热PBT的导热系数的变化范围在0.4W/(m·K)以内,成核剂SiO₂的加入使导热系数降低了0.9%,成核剂MgO、CaCO₃和滑石粉的加入都在一定程度上提高了导热系数,其中CaCO₃提高最多,为25.6%。这是由于成核剂作为填充粒子,均匀分布在树脂基体中,在一定程度上促进了导热网络的形成。其中,MgO除了作为成核剂外,还可作为导热填料,两种导热填料的复配加入,使导热填料在树脂基体中分布均匀,更有利于形成导热网络。但由于成核剂加入量过少,因此导热系数的变化范围并不大,可忽略不计。

2.2 成核剂种类对导热PBT力学性能的影响

成核剂种类对导热PBT力学性能的影响见图2。

由图可知,添加不同的成核剂,拉伸强度均呈上升趋势,断裂伸长率和冲击强度均呈下降趋势。这是因为成核剂的加入提供了所需的晶核,增加了结晶的异相成核点,聚合物从原来的均相成核转变为异相成核,改善了PBT的结晶度^[4]。结晶度有所提高,分子链的排列也就变得紧密,使导热PBT的力学性能有所提高。而冲击强度和断裂伸长率下降是由于成核剂的加入一方面使PBT基体的晶粒尺寸细化,另一方面由于其加入,在一定程度上降低了PBT本身的分子量,分子量下降严重影响到了PBT材料本身的力学性能,材料的脆性也会相应的提高^[5]。

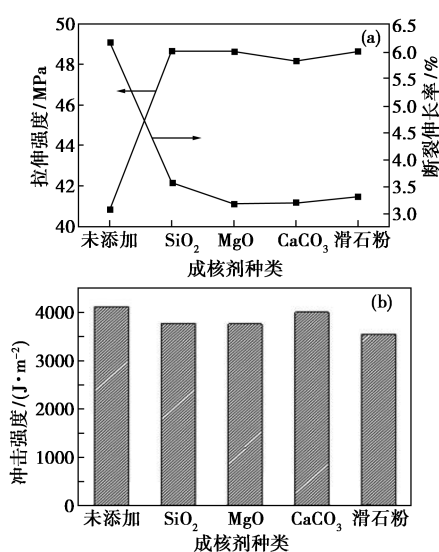


图2 成核剂种类对导热 PBT 力学性能的影响

[(a)拉伸性能;(b)冲击性能]

2.3 成核剂种类对导热 PBT 热性能的影响

成核剂种类对导热 PBT 热性能的影响见图 3。

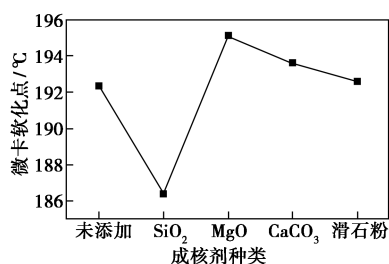


图3 成核剂种类对导热 PBT 热性能的影响

由图可见,不同成核剂的加入对导热 PBT 热性能有一定的影响,但变化不大,在 5°C 左右。热稳定性的提高一方面与基体和填料之间的作用力相关^[6],另一方面与结晶有关。成核剂 MgO、CaCO₃ 和滑石粉的加入,与未加入成核剂的导热 PBT 相比分别提高了 2.7°C、1.2°C 和 0.2°C。而成核剂 SiO₂ 的加入使导热 PBT 的微卡软化点下降。这是由于成核剂 MgO、CaCO₃ 和滑石粉的加入起到了异相成核的作用,对 PBT 非晶区大分子链段的重排运动产生了较大的约束作用,使热变形温度从非晶区制约转变为晶区制约,只有当温度达到更高的温度,在外力作用下,一些结晶结构很不规整的小晶粒熔融,或结晶结构规整的较大晶体表面预熔,聚合物大分子的一些运动单元重排运动才能比较快地进行,才能使材料的形变量达到测试规定的形变量^[7],因此热变形温度有明显提高。而成核剂 SiO₂ 未能起到很好的异相成核作用,在一定程度上影响了材料的配比,导致微卡软化点下降。

2.4 成核剂种类对导热 PBT 结晶性能的影响

成核剂种类对导热 PBT 结晶性能的影响见图 4,相关数据见表 1。

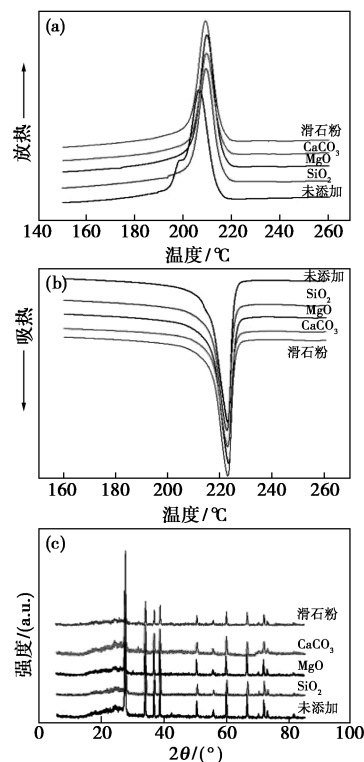


图4 成核剂种类对导热 PBT 结晶性能的影响

[(a)DSC 结晶;(b)DSC 熔融;(c)XRD 谱图]

表1 导热 PBT 结晶性能数据

	结晶 温度/°C	熔融焓/ (J·g ⁻¹)	熔融 温度/°C	结晶度/ %	半峰宽/ °C
导热 PBT	206.91	16.98	215.880	19.71	18.30
SiO ₂	209.93	17.31	216.890	22.00	11.60
MgO	210.30	18.22	217.231	32.61	9.40
CaCO ₃	210.16	16.21	217.090	31.22	7.50
滑石粉	209.57	20.34	216.940	24.08	10.50

由图 4(a)和表 1 可见,导热 PBT 材料的开始结晶温度明显向高温方向偏移,这是因为在成核过程中,未加入成核剂的 PBT 主要是以自成核的形式形成晶核,成核剂的加入提供所需的晶核,使聚合物由原来的均相成核变为异相成核。由于高温下分子链激烈运动,不利于形成稳定晶核,所以未加入成核剂的导热 PBT 只能在相对较低的温度下形成稳定的晶核;加入成核剂的导热 PBT,直接以成核剂为稳定晶核,PBT 分子链可依附在成核剂上进行有序移动和排列,加快结晶进程。所以开始结晶温度都比未加入成核剂的导热 PBT 高。另外,加入 4 种成核

剂的结晶温度均有提高,其中 MgO 和 CaCO_3 提高最多,分别为 3.39°C 和 3.25°C 。

根据 XRD 分析复合材料的半峰宽。结晶峰的半峰宽度与结晶的速度与其最终形成晶片粒径有关,相同条件下,结晶半峰宽度越窄,则表明其结晶速度较快,而且所形成的晶片大小较为均匀。由表可见,添加了成核剂的结晶峰半峰宽度均低于未加入成核剂的导热 PBT,其中,添加 CaCO_3 的试样的半峰宽度最低, MgO 其次。

从图 4(b)和表 1 还可以看出,导热 PBT 材料的熔融焓逐渐增加,从侧面说明成核剂的加入提高了导热 PBT 的结晶度。从表 1 也可直接看出,加入成核剂的导热 PBT 的结晶度高于未加入成核剂的导热 PBT。除此之外,加入成核剂的导热 PBT 其晶核增长发生在较高的温度下,增长速度快,容易发生排挤^[7],会过早的停止生长,因此加入成核剂的导热 PBT 样品的结晶曲线相对纯导热 PBT 来说,更为锐化,其中成核剂 MgO 、 CaCO_3 的曲线锐化更为明显。因此也可以进一步说明成核剂的加入提高了导热 PBT 的结晶度和熔融焓。

3 结语

(1)加入 90%的导热填料, $\text{AlN}:\text{BN}=7:3$,二者粒径分别为 $25\mu\text{m}$ 、 $5\sim 10\mu\text{m}$ 时,PBT 的导热系数相比于纯 PBT 提高幅度较大,满足使用需求。

(2)成核剂 MgO 、 CaCO_3 的加入与成核剂 SiO_2 、滑石粉相比,改善导热 PBT 的结晶性能更为明显。

(3)成核剂 MgO 的加入在改善导热 PBT 结晶性能的同时,导热 PBT 的综合力学性能也较好。

(4)在导热 PBT 中加入质量分数为 3%的 MgO ,能保证改性 PBT 的导热性能和力学性能都达到标准。

参考文献

- [1] 卞军,蒯海兰,何飞熊,等.环氧化 EPDM 对 PBT/LLDPE 共混体系的结晶及热学性能影响研究[J].塑料工业,2014,42(12):64-65.
- [2] 尹兴昌,赵树高,张萍,等.注射成型工艺对 PBT 结晶和降解行为的影响[J].中国塑料,2005,19(4):38-44.
- [3] 瞿东蕙,杨效军,沈喜洲,等.复合成核剂 HCA-1 对 PBT 结晶性能的影响[J].塑料工业,2011,39(2):83-86.
- [4] 穆兴文.成核剂对 PBT 结晶行为的影响[D].长春:长春工业大学,2010.
- [5] 吴嘉梁.不同成核剂对聚对苯二甲酸乙二醇酯的改性及其结晶性能研究[D].广州:华南理工大学,2012.
- [6] 严从立.LED 灯用导热绝缘复合材料的研究与制备[D].北京:北京化工大学,2013.
- [7] 洪月蓉,张玲,张天水,等.滑石粉对 PBT 结晶性能和热性能的影响[C].上海:中国颗粒学会第六届学术年会暨海峡两岸颗粒技术研讨会,2008.

收稿日期:2017-11-09

(上接第 151 页)

- [5] Xu Xinyu. Compatibilization of PBT/PP blends by adding side-chain liquid crystalline ionomer with quaternary pyridinium groups[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2011,27(1):140-144.
- [6] Ignaczak W, Wiśniewska K, Janik J, et al. Mechanical and thermal properties of PP/PBT blends compatibilized with triblock thermoplastic elastomer[J]. Polish Journal of Chemical Technology, 2015,17(3):78-83.
- [7] 吴培熙,张留城.聚合物共混改性[M].北京:中国轻工业出版社,1996,36-46.
- [8] 徐鼎.通用级聚乳酸的改性加工成型[M].北京:中国科学技术大学出版社,2016,65-79.

- [9] 杨宏,金日光.PBT/EVA 共混体系相容性、相态及结晶形态的考察[J].北京化工大学学报(自然科学版),1989,16(1):13-20.
- [10] Reijden-Stolk C V D, Sára A. A study on polymer blending microrheology part 3: deformation of newtonian drops submerged in another newtonian fluid flowing through a converging cone[J]. Polymer Engineering & Science, 1986,26(18):1229-1239.
- [11] 邵凤姣,赖昂,贾清秀,等.增容剂对 PBT/PP 共混物结构性能的影响[J].塑料,2016,45(1):12-19.
- [12] 张美珍.聚合物研究方法[M].北京:中国轻工业出版社,2011,107-122.

收稿日期:2017-12-06