

PBT/纳米高分子复合材料微细发泡注射成型机械和热性能探讨

黄世欣, 宋洪祯, 朱松年

(健行科技大学 机械工程研究所, 台湾 桃园 000330)

摘要: 主要研究聚丁烯对苯二甲酸酯(Polybutylene Terephthalate, PBT)/纳米黏土复合材料的传统注塑成型, 以及以氮气(N₂)作为发泡剂的微孔注射成型的加工质量。考虑了纳米颗粒尺寸、纳米材料含量、混炼螺杆转速对制品机械性能与热性能的影响。PBT/纳米黏土复合材料用双螺杆挤出机混炼方式制备, 试片依据 ASTM D638 和 D256 标准进行了测试。根据实验结果, 发现: 传统注塑制品的拉伸强度, 35 μm 纳米颗粒结果大于 8 μm 的, 且混炼中螺杆转速快, 抗拉强度有升高的趋势。抗拉强度从纳米比例 0~1.0%(wt) 随着纳米比例含量增加而增强的趋势, 纳米比例含量超过 1.0% 后, 抗拉强度就有下降的趋势。通过热性能实验, 发现加入适量的纳米黏土确能提高材料的热稳定性与结晶度, 但是过量的黏土反而造成性能下降, 与力学性能实验结果吻合。

关键词: 纳米黏土; 微细发泡; 混炼; 抗拉强度; 复合材料

DOI: 10.3969/j.issn.1674-6457.2016.01.007

中图分类号: TQ320.66

文献标识码: A

文章编号: 1674-6457(2016)01-0037-06

Effect of Organoclay on the Mechanical / Thermal Properties of Microcellular Injection Molded PBT-Clay Nanocomposites

Shyh-Shin HWANG, Hon-Jen SUNG, Song-Nian JHU

(Dept. of Mechanical Engineering, Chien Hsin University of Science and Technology, Taiwan 000330, China)

ABSTRACT: An organically modified montmorillonite was compounded with Polybutylene Terephthalate (PBT) in a twin-screw extruder. The organoclay PBT nanocomposites were then injection molded by conventional and microcellular methods. Nitrogen was used as the blowing agent. The effect of organoclay content and particle size on the mechanical and thermal properties was investigated. The results showed that when the MMT content was 1.0 wt%, the nanocomposites have maximum tensile strength, wear resistance, and cell density. Moreover, the bigger the particle size the larger the tensile strength. The screw speed during compounding also affected the mechanical strength. The higher speed of the screw increased the tensile strength of the nanocomposites.

KEY WORDS: compound; organoclay; nanocomposites; microcellular; twin-screw extruder

近年来随着科技的快速发展,人们对塑料材料的使用亦与日俱增,传统的加工方式已无法满足产品多变的要求,故一些新兴的塑料加工方式逐渐被研发出来,而微细发泡注射成型技术更是其中的翘楚。

微细发泡注射成型的研究,最早于1984年由麻省理工学院机械系 Nam Suh 教授^[1,2]所发展出来,在1993年 MIT 授权美国 Trexel 公司将技术商业化,而 Trexel 公司称这项技术为 MuCell 微细发泡工艺,如图

收稿日期: 2015-09-16

作者简介: 黄世欣(1958—),男,台湾台中人,副教授,主要研究方向为高分子纳米复合材料、微细发泡、模内气体反压与动态模温成型技术、双色射出。

1所示,并成功地推行至全世界。

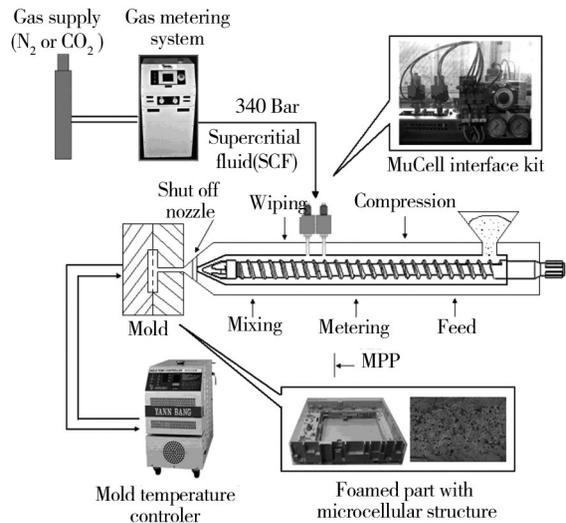


图1 微细发泡成型流程

Fig.1 The flow chart of microcellular foaming

发泡注射成型属于物理发泡的一种,此种创新技术是藉由超临界状态的流体,利用其快速成核的特性,在热塑性塑料中创造数百万微米级尺寸的封闭孔隙,从而形成气泡均匀分布的发泡塑料,其气泡大小约在 $10\sim 100\ \mu\text{m}$ 之间,比传统发泡成型制程的气泡($250\ \mu\text{m}$ 以上)要小,并可借由此气体孔隙代替原有的塑料材料,不但能够节省材料和减轻零件重量,还能因气体填充在聚合物分子空隙之间,降低了生产时的应力,故能有效改善翘曲、收缩和凹陷等问题^[3]。

同时,近几年来高分子-纳米黏土复合材料(PCN)也是一项非常热门的研究领域。在热塑性材料中添加少量黏土,便能有效地提升材料机械性能^[4]和物性,并增加材料的耐燃性^[5],提高材料的使用价值。而在实验中发现,将微细发泡制程导入高分子-纳米黏土复合材料(PCN)中,可大幅度地提升气体的成核点,使原本微米气泡达到纳米气泡的级数,并有效地增强机械性能与热性能等特性,改善发泡成型的缺陷,且随着黏土散布越均匀,强度就越增强。

高分子聚合物是现代社会生活必需品,也是世界向永续性发展一个很重要的角色。目前预估现今已有15亿吨的聚合物经由石油能源而来,且生产产能每年以4~5个百分点持续增加,这是因为塑料具有许多优势,包括重量轻、运用广且加工技术越来越成熟,而聚丁烯对苯二甲酸酯(Polybutylene Terephthalate, PBT)更是其中的佼佼者,因其具备有极佳的机械性能、尺寸安定性、耐药性、耐热性、电气绝缘性等优良性能,且质轻,故被广泛作为机械零件、电气零件、交通器材及外

壳等,为今日工业界相当具有实用性的工业材料^[6-7]。

现今关于PBT/纳米复合材料的研究并非广泛,Chisholm^[8]通常把焦点集中在PBT/MMT纳米复合材料结构和机械性能的研究,对其微细结构研究并不多,文中将探讨传统PBT/蒙托土纳米复合材料与微细发泡注射成型PBT/蒙托土纳米复合材料差异性,并比较它们的机械性能与热性能变化。借以本次的研究实验来建立数据库,后期也可为学术研究和业界生产的提供参考指标。

1 实验

研究主要针对纯PBT基材与PBT/蒙脱土纳米复合材料于超临界流体微细发泡注射成型工艺下,并以符合ASTM-D638与D256的试片规格模具成型,针对两种材料在传统注射与微细发泡注射成型的机械性能、热性能、纳米层间距离、耐磨耗性能与发泡结构作说明探讨。

1.1 设备

实验使用的成型设备为德国ARBURG(420C All rounder 1000-350)100吨注射成型机,搭配超临界流体模块与超临界流体产生器,并使用氮气-惰性气体作为超临界流体,比较传统注射和超临界流体微细发泡注射对PBT材料的影响。工艺条件将保持不变,这是为了方便研究有机黏土含量对机械和热性能的影响。

混炼机使用塑发中心-神户制钢双螺杆挤出机(螺杆直径30 mm)来制备PBT/蒙脱土纳米复合材料,在混炼的过程,选用了2种不同的螺杆转速,分别为80 r/min与100 r/min,并在实验中比较不同螺杆转速下纳米黏土的分散情况。

1.2 材料

实验材料为新光合成纤维股份有限公司所生产的聚丁烯对苯二甲酸酯(Polybutylene Terephthalate, PBT),型号为DHK002,其特性为常温低吸湿性、耐疲劳性、极高耐热性和良好的尺寸安定性;蒙脱土则是由华立公司代理的Süd-Chemie Inc., Germany公司所生产的Nanofil®系列改质蒙脱土,如表1所示,其中规格为Nanofil 9的,分散前粒径为 $8\ \mu\text{m}$,另一种规格为Nanofil 919,分散前粒径为 $35\ \mu\text{m}$,2种材料层间距皆为2 nm,所选用的插层改质剂为硬苯二甲基胺盐(Stearylbenzylidimethylammonium Chloride),其特性为添加蒙脱土后可改善刚性、耐冲击强度、抗张强度、提

表1 Nanofil®系列改质蒙脱土分类

Table 1 Classification of Nanofil® series of modified mont-morillonite

Product	Medium Particle size D50/ μm	Intercalation	Loss on Lgnlton/%	Interlayer Distance/nm	Recommended Polymer
Nanofil 15	25	Distearyldimeth-	35	2.8	EVA, grafted PP, up
Nanofil 5	8	yl-ammonlumchloride			
Nanofil 948	35	Distearyldimeth-	45	3.5	grafted PP, up
Nanofil 8	8	yl-ammonlumchloride			
Nanofil 32	30	Stearylbenzydilmeth-	30	1.8	PET
Nanofil 2	8	yl-ammonlumchloride			
Nanofil 919	35	Stearylbenzydilmeth-	35	2.0	PBT, grafted PP, PA 6, PA 66
Nanofil 9	8	yl-ammonlumchloride			

升耐有机溶剂特性及不影响塑料之透明性。

实验中将经由双螺杆挤出机使塑料与改质蒙脱土均匀混炼,形成均匀的PBT/蒙脱土纳米复合材料(PBT/MMT),混炼的比例(质量分数)分别为0,0.5%,1.0%,2.0%,3.0%,4.0%等6种,在实验的后期将探讨纳米黏土含量对材料性能的影响。

2 结果与讨论

在实验中将针对不同纳米颗粒大小与不同螺杆转速所制备出的PBT/蒙脱土纳米复合材料,并配合微细发泡注射工艺来探讨其机械性能与热性能的影响。

2.1 机械性能测试

拉伸试片依照美国材料测试标准组织ASTM-D638规范,以5 mm/min的拉伸速率,在室温下作测试。实验中主要是针对不同纳米颗粒大小与不同螺杆转速所制备的PBT/蒙脱土纳米复合材料,在传统注射及微细发泡注射的差异性作对比,其结果如图2和3所示。

由图2可以发现,在传统注射方面,随着蒙脱土的加入抗拉强度就会有上升的趋势,但到了1%后,强

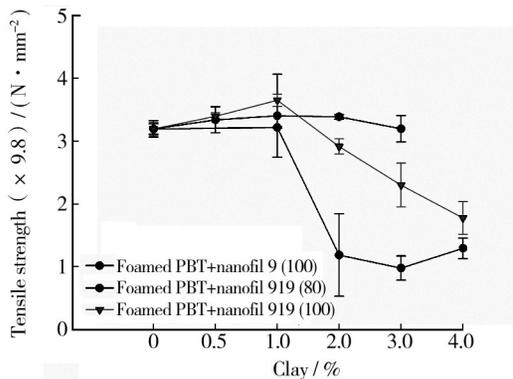


图2 传统注射PBT/MMT纳米复合材料拉伸强度趋势

Fig.2 Tensile strength trend chart for conventional injection PBT/MMT nanocomposites

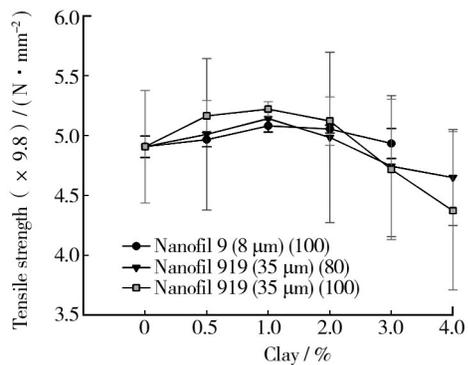


图3 微细发泡PBT/MMT纳米复合材料拉伸强度趋势图

Fig.3 Tensile strength trend chart for microcellular foaming injection PBT/MMT nanocomposites

度就开始下降,这可能是因为黏土含量已经饱和,且微细发泡注射方面亦有相同的趋势;在纳米颗粒大小方面,发现大的纳米颗粒(Nanofil 919)其拉伸强度亦越强,这是因为量子效应所造成的,当纳米粒径缩小时,粒子内部所含的原子数就减少,而暴露在表面上的原子所占比例就相对变高,众所皆知表面原子的稳定性较差,故连带的降低纳米复材的机械性能与热稳定性,因此选用纳米材料时其粒径大小亦是很重要的考虑;而从混炼的螺杆转速方面,可以得知随着螺杆转速的增加,其机械强度也会跟着提高,这可能是因为当螺杆转速上升时,其剪切力亦会跟着加大,使高分子的层间距更易被撑开,让纳米黏土插入其中,大幅度提高复合材料的性能。最后将实验数据整理如图4所示之应力应变关系图,可以更方便地观察出其变化趋势。

2.2 耐冲击测试

聚合物的耐冲击能力与其韧性大小有关,当材料受到一个短时间大应力的作用时,材料对此作用力之承受程度就称为耐冲击强度。实验采用摆锤式冲击

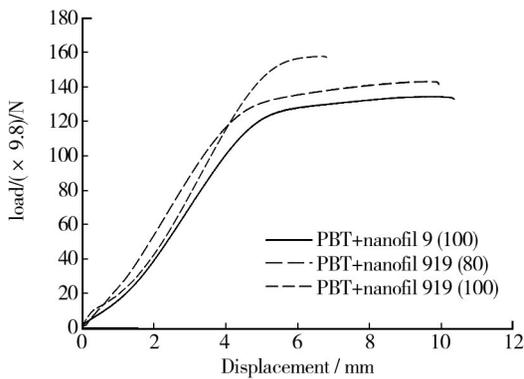


图4 微细发泡PBT/MMT(1.0%)纳米复合材料的应力-应变
Fig.4 Stress-strain diagram for microcellular foaming injection
PBT/MMT nanocomposites

试验机,依据 ASTM D256 规范制作试片。结果如图5和6所示,可以发现随着纳米黏土的添加,冲击强度反而呈现下降的趋势,这是因为蒙托土的加入,反而使材料变脆,造成了性能降低。

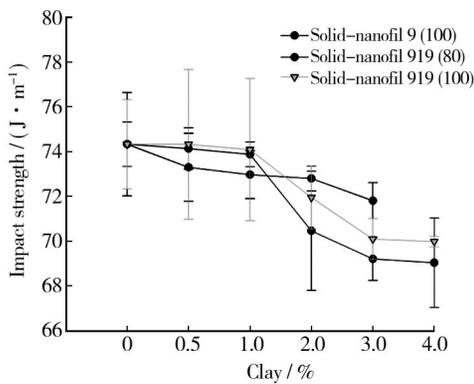


图5 传统注射PBT/MMT纳米复合材料冲击强度趋势
Fig.5 Impact strength trend chart for conventional injection PBT/
MMT nanocomposites

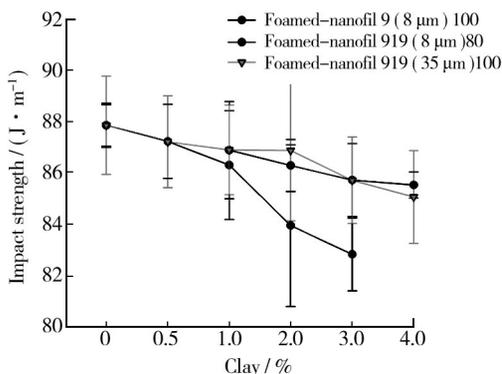


图6 微细发泡PBT/MMT纳米复合材料冲击强度趋势
Fig.6 Impact strength trend chart for microcellular foaming
injection PBT/MMT nanocomposites

2.3 耐磨耗硬度测试

随着蒙脱土的加入,高分子纳米复合材料的硬度

变化结果如图7所示。从图7中可以看出,在传统注射时1%的蒙脱土含量,其耐磨耗性能是最好的,这就表示蒙脱土含量为1.0%时分散情况是最良好的,能够提升PBT/纳米复合材料的硬度,进而加大耐磨耗的性能,但是随着蒙脱土含量增加时,其性能反而变差,这可能是因为高分子中的纳米黏土已达分散的饱和,当超过此含量时,反而造成团聚现象,使耐磨耗强度下降。

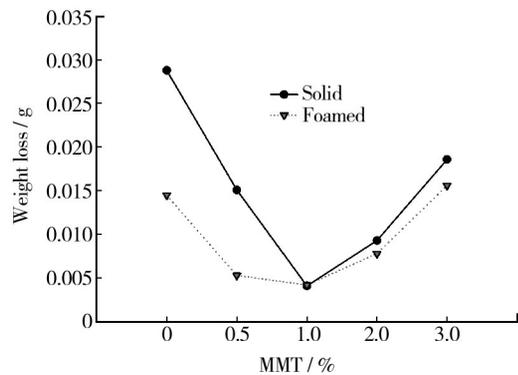


图7 PBT/MMT纳米复合材料的耐磨耗
Fig.7 Wear resistance diagram for PBT/MMT nanocomposites

2.4 热性能测试

差示扫描热分析仪(DSC)是将样品以定温速率下加热或冷却,测量试片熔点(T_m)与热含量(ΔH)的变化,其结果如图8所示。从图8结果可以看出,在添加1%的蒙脱土时,熔点温度是最大的,故可以说明适量的纳米黏土有助于提高高分子的热稳定性的作用,反之,过量的黏土含量则会降低材料的热性能,这是值得注意的地方。另外将数据汇整如表2所示之热性能数据表,来探讨蒙脱土对基材结晶度的补强状况,从表中可以得知在1%的比例时结晶状态最好,故其机械性能亦是最高的,这个部分恰好可以跟拉伸性能作个比对,而2 wt%后结晶度开始下降,这可能是因为团聚现象所造成的。

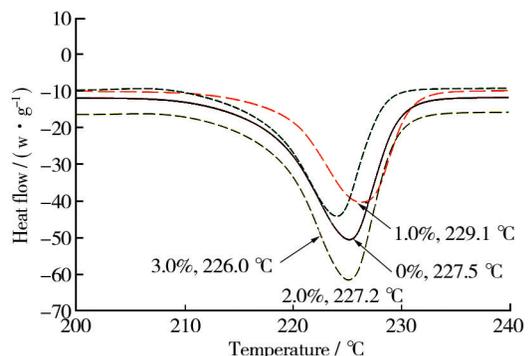


图8 PBT添加不同蒙脱土比例对DSC熔点的影响
Fig.8 Analysis diagram for different proportion of montmorillonite in PBT on the DSC melting point

表2 热性能数据表

Table 2 Data table for the thermal properties

蒙托土质量分数/%	热含量 $\Delta H/(J \cdot g^{-1})$	熔点 $T_m/^\circ C$
0	50.5	227.5
1	53.7	229.1
2	49.89	227.2
3	47.35	226

2.5 纳米层间距测试与TEM检测

为了量测纳米黏土在聚合物内的分散情况,需使用到X-ray 绕射仪进行分析,原理即为利用X光入射到结晶材料,使其被原子平面反射的角度来进行量测,而实验的结果如图9所示。从图9可看出蒙脱土比例为0.5%,1.0%,2.0%,3.0%时,衍射峰分别处在 $2\theta = 5.04^\circ$, $2\theta = 4.77^\circ$, $2\theta = 5.11^\circ$, $2\theta = 5.04^\circ$ 处,再经由布拉格公式计算后可以得知,其层间距离分别为1.75,1.85,1.73,1.75 nm。这显示蒙托土能有效地插入基材中,使高分子基材转变为插层型纳米复合材料。

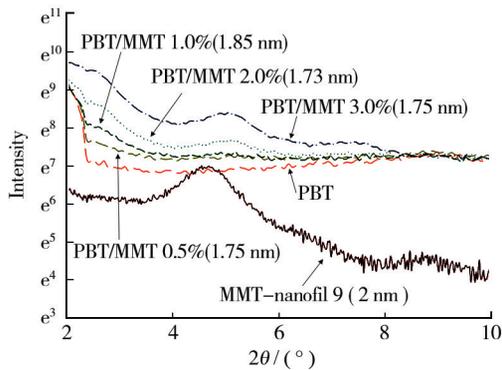


图9 PBT/MMT纳米复合材料的XRD图

Fig.9 XRD diagram of PBT/MMT nanocomposite

布拉格公式(Bragg's law):

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (1)$$

其中: d 为邻近平行结晶面两平行面间的距离; θ 为入射光与平面的夹角; λ 为X光源的波长; n 为折射率。

另外亦可从穿透式电子显微镜(TEM)中,观测纳米黏土分散的微结构,其结果如图10所示,蒙脱土含量为1.0%时的TEM显微像,显示蒙脱土能均匀分散在PBT基材内。在显微像中,明亮的区域显示PBT基材,而黑色横线则显示纳米黏土层的部分,其中PBT基材的部分为无定形结构,而蒙脱土则为片状结构。

2.6 微结构测试

使用JSM-6360扫描式电子显微镜(SEM)观察拉

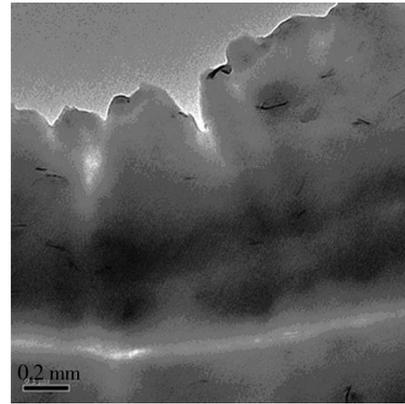


图10 PBT/MMT(1.0%)纳米复合材料TEM图

Fig.10 TEM diagram of BT/MMT (1.0%) nanocomposite

伸试片破断面的微结构变化与气泡形态,如图11所示PBT/蒙脱土纳米复合材料不同黏土含量的气泡结构。从图11可很明显地看出,随着蒙脱土含量的增加,气泡大小也会随之降低,这是因为纳米黏土能被视作成核剂促进气泡的成核作用,提高气泡的密度,降低气泡的大小,使得到更小的气泡尺寸^[9-10],而最好的情况发生在1.0%的黏土含量下,在2.0%后气泡开始变大,这可能是由于过多的黏土,造成团聚现象所引起的。最后将实验数据汇整如图12所示的气泡大小与密度关系图,可以更方便地观察出趋势变化。

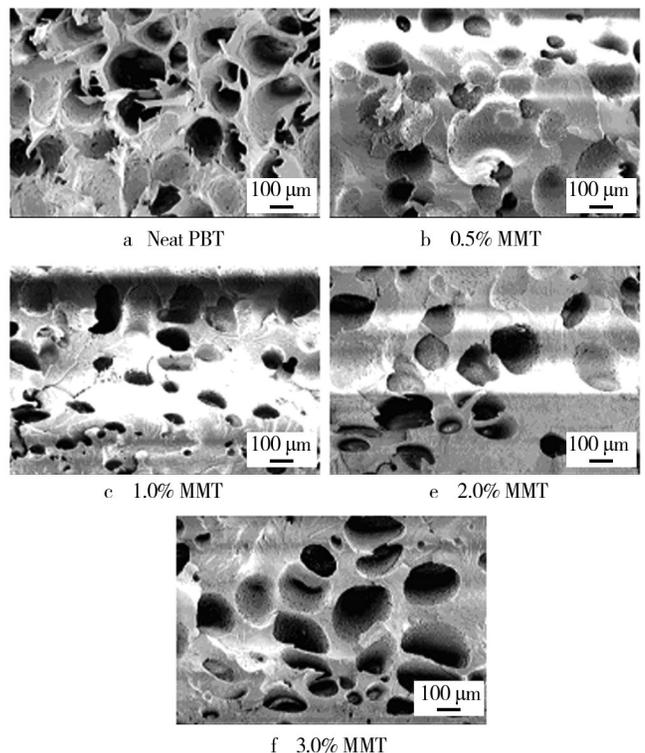


图11 PBT添加不同比例蒙脱土的SEM气泡微结构图

Fig.11 SEM cell microstructure chart of PBT adding different proportion of montmorillonite

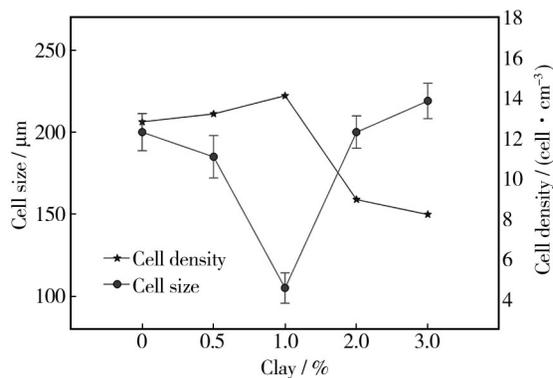


图12 气泡大小与密度的关系

Fig.12 The relation between cells' size and density

3 结论

1) 机械性能(拉伸与冲击)测试结果表明,当选择较大的纳米颗粒(35 μm)与较高的混炼螺杆转速(100 r/min)时,其机械性能最优,这代表大的纳米颗粒与高的混炼螺杆转速皆可使纳米黏土更均匀地分散。

2) 在机械性能(拉伸与磨耗)测试结果发现,在蒙托土含量为1.0%时,其性能是最好的,这是因为纳米黏土能均匀地分散在高分子基材中,故能提高其机械性能,但含量超过2.0%后,性能开始下降,这可能是由于过多的黏土,造成团聚现象所引起的。

3) 在传统注射与微细发泡注射的比较中,可以发现加入发泡工艺后,其拉伸性能会略为下降23%,但冲击强度却可提高达18%,可以运用于一些硬脆材料上以提高韧性,使其不易发生脆裂。

4) 在热性能方面,证明添加蒙脱土确实能提高材料的熔点(T_m),这是因为蒙脱土会限制住分子的运动,造成熔点温度的上升。

5) 在纳米层间距(XRD与TEM)方面,得知双螺杆挤出可以有效地撑开高分子的层间距使纳米黏土

能插入其中,并能让原本的高分子基材转变为插层型纳米复合材料,提升材料性能。

6) 在微结构方面,观测气泡尺寸可以得知添加蒙脱土可有效地提升气泡密度,降低大气泡的发生机率,但添加过量的蒙脱土反而会造成团聚现象,使其性能下降,这点需要注意。另外也可从微结构来判断拉伸与耐磨耗试验的准确性,因为气泡越密集,材料的刚性就越大,拉伸与耐磨耗的性能就会越好。

参考文献:

- [1] COLTON J S, SUH N P. Nucleation of Microcellular Foam: Theory and Practice[J]. Polymer Engineering and Science, 1987, 27(7): 500.
- [2] V MARTINI J E, SUH N P, WALDMAN F A. Microcellular Closed Cell Foams and their Method of Manufacture, U.S. Patent, 4,473[P]. 1984.
- [3] KELVIN T, OKAMOTO. Microcellular Processing[M]. Hanser Gardner Publications, Inc, Cincinnati, 2003.
- [4] WANG Z, PINNAVAIA T. Nandayer Polyurethane[J]. Chem Mater, 1998, 10: 3769.
- [5] GILMAN J W, JACKSON C L, MORGAN A B, et al. [J]. Chem Mater, 2000, 12: 1866.
- [6] 李泽昌. 短玻璃纤维增强聚丁烯对苯二甲酸酯复合材料之磨耗性质研究[D]. 中央大学, 2002: 84—87.
- [7] 蔡文伟. PBT/GF注射成型制程优化及挫屈特性研究[D]. 中央大学, 2002: 38—42.
- [8] CHISHOLM B J, MOORE R B, BARBER G, et al. [J]. Macromolecules, 2002, 35(14): 5508.
- [9] ZENG C, HAN X, LEE L J, et al. Structure of Nanocomposite Foams[J]. SPE ANTEC Tech Papers, 2002, 60(2): 1504.
- [10] YUAN Ming-jun, TURNG Lih-Sheng, GONG Shao-qin, et al. Study of Injection Molded Microcellular Polyamide-6 Nanocomposites[J]. Polymer Engineering and Science, 2000, 44(4): 673—686.

(上接第31页)

3D-Printed PEEK and a Comparative Mechanical Study between PEEK and ABS[J]. Materials, 2015, 8(9): 5834—5846.

[27] 班玉红, 吴兆山, 孔建, 等. 聚醚醚酮复合材料的性能及在通用机械中的应用[J]. 流体机械, 2009, 37(5): 43—45.

BAN Yu-hong, WU Zhao-shan, KONG Jian, et al. Performance and Application in General Machinery of PEEK Composites[J]. Fluid Machinery, 2009, 37(5): 43—45.

[28] 詹碧水, 蒋雪生, 姬亚峰, 等. 颈椎自锁PEEK椎间融合器在颈椎病治疗中的应用[J]. 临床骨科杂志, 2012, 15(1): 7—9.

ZHAN Bi-shui, JIANG Xue-sheng, JI Ya-feng, et al. Self-Locking PEEK Cage of Cervical Vertebra for Cervical Myelopathy[J]. Journal of Clinical Orthopedics, 2012, 15(1): 7—9.

[29] NAKAHARA I, TAKAO M, BANDO S, et al. Fixation Strength of Taper Connection at Head-Neck Junction in Retrieved Carbon Fiber-Reinforced PEEK Hip Stems[J]. Journal of Artificial Organs, 2014, 17: 358—363.

[30] 闫春子, 关鹏. 聚醚醚酮在电缆上的应用[J]. 电线电缆, 2013(4): 16—18.

YAN Chun-zi, GUAN Peng. Application of PEEK in Cables [J]. Electric Wire & Cable, 2013(4): 16—18.