

Nano-Sb₂O₃ 对 PBT 基复合材料力学性能的影响

王书涛¹, 牛磊²

(1. 兰州工业研究院, 甘肃 兰州 730050)

(2. 兰州理工大学石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)材料由于具有耐高温性能在工程领域中应用较为广泛, 但需要添加阻燃剂以改善其易燃的缺陷, 然而阻燃剂的添加会使其力学性能受到影响。采用机械化学法制备了纳米 Sb₂O₃ (nano-Sb₂O₃) 颗粒, 并采用 KH550 改性剂对其进行改性处理, 再通过熔融共混法制备了实验用 nano-Sb₂O₃/BPS/PBT 复合材料。通过拉伸和冲击两种测试手段对复合材料的力学性能进行研究, 并利用 SEM 分析其断口形貌。研究表明: 随着 nano-Sb₂O₃ 含量的增加, 复合材料的拉伸强度和冲击强度均呈现出先升高后降低的趋势; 当 nano-Sb₂O₃ 的质量分数为 1.5% 时, 复合材料的力学性能最优; 当 nano-Sb₂O₃ 的质量分数超过 1.5% 时, 复合材料中产生了软团聚现象, 其力学性能明显下降; 通过 SEM 观察到 nano-Sb₂O₃/BPS/PBT 复合材料的冲击断面处有大量银纹生成, 屈服现象明显。

关键词: 聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT); nano-Sb₂O₃; 力学性能; 断口形貌; 软团聚

中图分类号: TQ314.24⁺8; O614.53⁺1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)05-0391-04

Influence of Nano-Sb₂O₃ Particles on Mechanical Properties of PBT-Based Composites

WANG Shutao¹, NIU Lei²

(1. Lanzhou Research Institute of Industry, Lanzhou 730050, China)

(2. College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Polybutylene terephthalate (PBT) materials are widely used in the engineering field due to its high temperature resistance, but it is necessary to add flame retardants to reduce the flammability of PBT materials. However, flame retardants have a negative effect on the mechanical properties of PBT materials. In this study, nano-Sb₂O₃ particles were prepared by mechanochemical method, then modified by KH550. Nano-Sb₂O₃/BPS/PBT composites were prepared by melt blending method. The mechanical properties of nano-Sb₂O₃/BPS/PBT composites were studied by tensile test and impact test. The fracture morphologies of nano-Sb₂O₃/BPS/PBT composites were characterized by SEM. The results show that with the increase of nano-Sb₂O₃ content, the tensile strength and impact strength of composites increase firstly and then decrease. When the nano-Sb₂O₃ content is 1.5wt%, both tensile strength and impact strength of composites achieve the best values. When the nano-Sb₂O₃ content is more than 1.5wt%, the mechanical properties of composites decrease significantly due to the soft agglomeration of nano-Sb₂O₃ particles. Moreover, SEM image shows a lot of crazes form on the fracture surface of nano-Sb₂O₃/BPS/PBT composites, and there still exists obvious yield phenomenon.

Key words: polybutylene terephthalate (PBT); nano-Sb₂O₃; mechanical property; fracture morphology; soft agglomeration

1 前言

聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)作为五大工程塑料之一, 具有蠕变小、力学强度高、吸湿率低、耐热老化性

能和耐化学腐蚀优异等优点, 被广泛应用于电子、电器、汽车以及机械设备等领域^[1]。然而, 由于 PBT 材料易于燃烧, 在实际工程应用中需要添加阻燃剂以扩大其应用范围。

溴化聚苯乙烯(BPS)是一种溴系有机阻燃剂, 具有高的阻燃性、热稳定性及光稳定性等优势, 被广泛用来改善 PBT 等工程塑料的阻燃性能。BPS 在使用过程中需要与锑化物配合使用才能发挥其较好的阻燃效果。溴-锑(Br-Sb₂O₃)协效阻燃剂由于其高的性价比, 在阻燃复合材料工业化的生产中占有重要地位。Song 等^[2]将

收稿日期: 2019-11-14 修回日期: 2020-02-14

基金项目: 兰州市人才创新创业项目(2017-RC-20)

第一作者: 王书涛, 男, 1963 年生, 高级工程师

通讯作者: 牛磊, 男, 1979 年生, 讲师, Email:

88346397@qq.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.201911019

Br-Sb₂O₃@ RGO 加入热塑性聚氨酯(TPU)中,使 TPU 复合材料在阻燃性能提升的基础上,与纯 TPU 材料相比,其杨氏模量提升了 35%、抗拉强度提升了 15%。然而,微米 Sb₂O₃(micro-Sb₂O₃)颗粒的加入容易恶化基体材料的综合力学性能,一般在实际应用中需要加入玻璃纤维来弥补其力学性能的降低,但这又增加了 PBT 基复合材料的生产成本。有研究发现,相较于 micro-Sb₂O₃ 颗粒,在复合材料中添加同等含量的纳米 Sb₂O₃(nano-Sb₂O₃)颗粒可使其获得更加优异的综合力学性能,同时还可提升其阻燃性能^[3]。但是,由于小尺寸效应以及表面效应等,nano-Sb₂O₃ 颗粒在基体材料中易产生团聚^[4],当受到外力作用时易在团聚处产生应力集中而使复合材料受到破坏。因此,需要对 nano-Sb₂O₃ 颗粒进行表面改性处理,改善其在基体中的分散性,这是提高复合材料综合力学性能的关键^[5]。Si 等^[6]使用硅烷偶联剂(KH550)对 nano-Sb₂O₃ 颗粒进行改性处理,未改性 nano-Sb₂O₃ 颗粒在聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)阻燃材料中形成直径为 20 μm 的团聚体,而改性 nano-Sb₂O₃ 颗粒基本可以均匀分散在 PET 阻燃材料中。基于此,为了获得具有优异阻燃性能和综合力学性能的 PBT 基复合材料,本文采用机械化学法制备 nano-Sb₂O₃ 颗粒,并使用 KH550 对 nano-Sb₂O₃ 颗粒进行改性,通过熔融共混法制备了实验用 nano-Sb₂O₃/BPS/PBT 复合材料,并研究改性后的 nano-Sb₂O₃ 含量对复合材料力学性能的影响。

2 实验

2.1 实验原料

本实验所使用的 PBT 材料来自台湾长春塑料有限公司,密度为 1.31 g·cm⁻³;实验用 nano-Sb₂O₃ 颗粒采用机械化学法制备,粒径为 50~100 nm;所使用的 KH550 改性剂由上海中秦化学试剂有限公司提供,分子量为 364.45;所使用的阻燃剂 BPS 来自美国陶氏公司,分子量为 10 000。

2.2 实验方法

首先,使用 QM-3SP04 型行星式球磨机制备 nano-Sb₂O₃ 颗粒,并使用 KH550 改性剂对制得的 nano-Sb₂O₃ 颗粒进行球磨改性处理^[7]。随后,将改性的 nano-Sb₂O₃ 颗粒、BPS 和 PBT,按表 1 中的配比进行球磨共混,在球磨前往球磨罐中滴加液体石蜡 4~5 滴/30 g,防止混料时混合物粘附在球磨罐内壁上,在球料比为 10:1、转速为 400 r·min⁻¹的条件下球磨 6 h。使用 SJZS-10A 型双螺杆挤出机,将料筒温度分别设定在 225, 230, 240 和 245 °C,采用熔融共混法制备 nano-Sb₂O₃/BPS/PBT 复合材料。最

后,采用 SZS-20 型微型注塑机在 230 °C 下制备标准力学性能测试样条。

表 1 Nano-Sb₂O₃/BPS/PBT 复合材料中各组分的质量分数

Table 1 Mass fraction of each component in nano-Sb₂O₃/BPS/PBT composites

Sample No.	Sample name	Content/wt%		
		PBT	BPS	Sb ₂ O ₃
1	PBT/BPS8	92.0	8.0	0.0
2	PBT/BPS8/Sb ₂ O ₃ 0.5	91.5	8.0	0.5
3	PBT/BPS8/Sb ₂ O ₃ 1.0	91.0	8.0	1.0
4	PBT/BPS8/Sb ₂ O ₃ 1.5	90.5	8.0	1.5
5	PBT/BPS8/Sb ₂ O ₃ 3.0	89.0	8.0	3.0
6	PBT/BPS8/Sb ₂ O ₃ 5.0	87.0	8.0	5.0

2.3 测试与表征

Nano-Sb₂O₃/BPS/PBT 复合材料的拉伸试验和冲击试验分别在 DXLL-1000 型万能电子拉力试验机和 XJU-22 型冲击试验机上进行。为避免实验误差,每组取 5 根试样进行试验,测量其抗拉强度、杨氏模量和冲击强度并取其平均值;采用 JSM-6700F 型扫描电子显微镜对 nano-Sb₂O₃/BPS/PBT 复合材料的拉伸、冲击断面形貌进行观察。

3 结果与讨论

3.1 Nano-Sb₂O₃ 含量对复合材料拉伸性能的影响

图 1 为 nano-Sb₂O₃/BPS/PBT 复合材料的抗拉强度和杨氏模量随 nano-Sb₂O₃ 含量变化的变化曲线。结果表明,随着 nano-Sb₂O₃ 含量的增加,复合材料的抗拉强度和杨氏模量都有不同程度的增加;当 nano-Sb₂O₃ 的质量分数为 1.5%时,复合材料的抗拉强度达到最大,与 PBT/BPS8 复合材料相比提高约 17.89%;当 nano-Sb₂O₃ 的质量分数为 1.0%时,复合材料的杨氏模量达到最大,相较于 PBT/BPS8 复合材料提高了约 53.32%;当 nano-Sb₂O₃ 的质量分数超过 1.5%后,复合材料的力学性能开始下降,其中抗拉强度的降幅较大。

图 2 为 PBT/BPS8 和 PBT/BPS8/Sb₂O₃1.5 复合材料的拉伸断面 SEM 照片。由图 2a 可以明显看出,PBT/BPS8 复合材料由于发生大面积屈服和高度拉伸从而在其断面处形成了丝束。而 PBT/BPS8/Sb₂O₃1.5 复合材料的断面平整规则,裂纹均匀细小,没有形成完全脱离的空隙和大尺寸、破坏性裂纹(图 2b),说明其拉伸性能相较于 PBT/BPS8 复合材料有所提高,该结果与复合材料的抗拉强度测试结果一致。

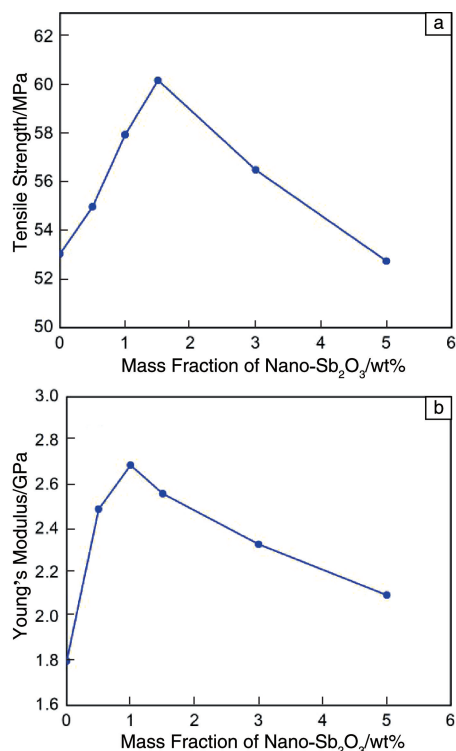


图1 Nano-Sb₂O₃/BPS/PBT 复合材料的拉伸性能随 nano-Sb₂O₃ 含量变化的变化曲线: (a) 抗拉强度和 (b) 杨氏模量

Fig. 1 Variation curves of tensile properties of nano-Sb₂O₃/BPS/PBT composites with nano-Sb₂O₃ contents: (a) tensile strength and (b) Young's modulus

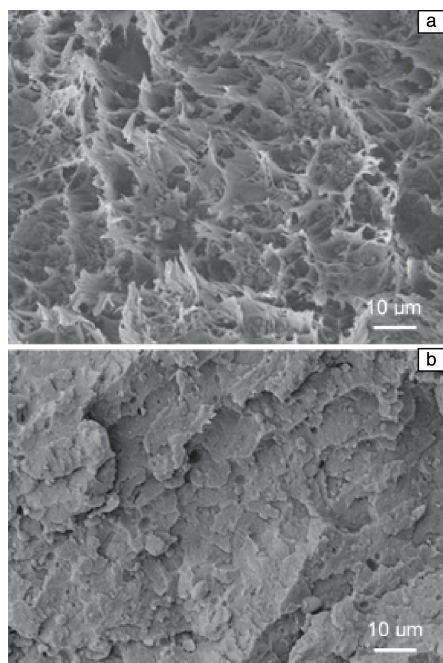


图2 PBT 基复合材料的拉伸断口 SEM 照片: (a) PBT/BPS8 和 (b) PBT/BPS8/Sb₂O₃ 1.5

Fig. 2 SEM images of tensile fracture to PBT-based composites: (a) PBT/BPS8 and (b) PBT/BPS8/Sb₂O₃ 1.5

3.2 Nano-Sb₂O₃ 含量对复合材料缺口冲击强度的影响

Nano-Sb₂O₃/BPS/PBT 复合材料的冲击强度变化曲线如图 3 所示。复合材料的冲击强度随 nano-Sb₂O₃ 含量的增加, 呈现先增大后减小的趋势, 并在 nano-Sb₂O₃ 质量分数为 1.5% 时达到最大, 此时复合材料的冲击强度相较于 PBT/BPS8 复合材料提高了约 52.21%。这是由于经 KH550 改性后的 nano-Sb₂O₃ 颗粒与基体之间的粘结性提升。此外, 当复合材料中的 nano-Sb₂O₃ 含量较低时, 均匀分散在基体中的 nano-Sb₂O₃ 颗粒在复合材料受到外力作用时, 作为应力集中点吸收了一部分能量, 增大了裂纹的扩展能。因此, 当 nano-Sb₂O₃ 含量较低时复合材料的冲击强度较高。

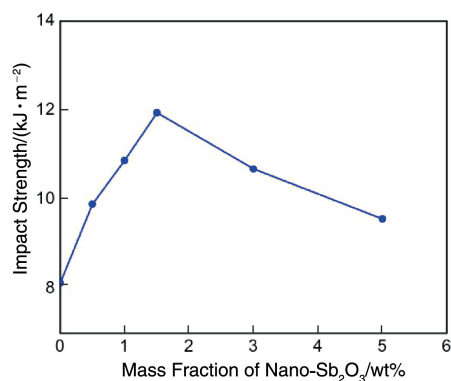


图3 Nano-Sb₂O₃/BPS/PBT 复合材料的冲击强度

Fig. 3 Impact strength of nano-Sb₂O₃/BPS/PBT composites

当 nano-Sb₂O₃ 的质量分数大于 1.5% 时, 复合材料的冲击强度逐渐减小。这是由于纳米颗粒表面积累了大量正、负电荷, 当纳米颗粒在复合材料中的含量超过一定量时, 正、负电荷在库仑力的作用下互相吸引, 使 nano-Sb₂O₃ 颗粒形成软团聚^[8, 9]。由于软团聚形成的大颗粒成为复合材料中的薄弱点, 在外力作用下复合材料首先从团聚体与基体的界面处破坏。因此, 复合材料的冲击强度在 nano-Sb₂O₃ 质量分数超过 1.5% 后不断降低。

图 4 为 PBT/BPS8 和 PBT/BPS8/Sb₂O₃ 1.5 复合材料的冲击断口 SEM 照片。当 nano-Sb₂O₃ 的质量分数为 1.5% 时, 复合材料冲击断面处有很多小细纹产生, 这说明有大量银纹生成, 出现了明显的屈服现象。复合材料在冲击断裂的过程中产生了大量塑性变形, 吸收了大量能量, 冲击强度明显提高。

4 结 论

(1) Nano-Sb₂O₃/BPS/PBT 复合材料的抗拉强度和冲击强度随 nano-Sb₂O₃ 含量的增加而逐渐增强, 当其质量分数为 1.5% 时, 复合材料的抗拉强度和冲击强度均达到

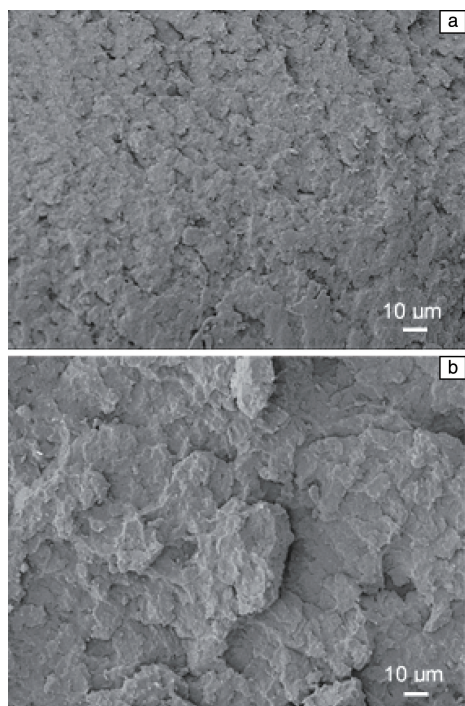


图 4 PBT 基复合材料的冲击断口 SEM 照片: (a) PBT/BPS8 和 (b) PBT/BPS8/Sb₂O₃ 1.5

Fig. 4 SEM images of impact fracture to PBT-based composites: (a) PBT/BPS8 and (b) PBT/BPS8/Sb₂O₃ 1.5

最大; 当 nano-Sb₂O₃ 质量分数超过 1.5% 时, 由于软团聚现象导致复合材料的抗拉强度和冲击强度有所下降。

(2) Nano-Sb₂O₃/BPS/PBT 复合材料的力学性能随 nano-Sb₂O₃ 含量的增加而提升, 是由于 KH550 改性剂增

强了 nano-Sb₂O₃ 颗粒和基体的界面粘结性, 而且当 nano-Sb₂O₃ 含量较低时, 其能够均匀分散在复合材料中。当复合材料受到外力作用时, 产生大量的微裂纹吸收了能量, 同时 nano-Sb₂O₃ 颗粒能够阻碍微裂纹扩展, 从而使复合材料的力学性能得到增强。

参考文献 References

- [1] 何伟壮, 周文君, 徐存进. 杭州师范大学学报(自然科学版)[J], 2017, 16(2): 123-129.
HE W Z, ZHOU W J, XU C J. Journal of Hangzhou Normal University (Natural Sciences Edition)[J], 2017, 16(2): 123-129.
- [2] HUANG G B, SONG P A, LIU L N, *et al.* Carbon[J], 2016, 98: 689-701.
- [3] 徐建林, 周生刚, 牛磊, 等. 材料工程[J], 2016, 44(8): 64-69.
XU J L, ZHOU S G, NIU L, *et al.* Journal of Materials Engineering [J], 2016, 44(8): 64-69.
- [4] GALLO E, SCHARTEL B, ACIERNO D, *et al.* European Polymer Journal[J], 2011, 47(7): 1390-1401.
- [5] HUANG T, LI J L, YANG J H, *et al.* Composites Part B: Engineering [J], 2018, 133: 177-184.
- [6] SI M M, FENG J, HAO J W, *et al.* Polymer Degradation and Stability [J], 2014, 100: 70-78.
- [7] YANG W L, XU J L, NIU L, *et al.* Journal of Adhesion Science and Technology[J], 2017, 32(7): 739-752.
- [8] XU J L, ZHANG L, GUO Q, *et al.* Key Engineering Materials[J], 2014, 609-610: 244-249.
- [9] GUNDUZ H O, ISITMAN N A, AYKOL M, *et al.* Polymer-Plastics Technology and Engineering[J], 2009, 48(10): 1046-1054.

(编辑 王 瑶)