

实用工程塑料合金技术与应用丛书

聚酯合金 技术与应用

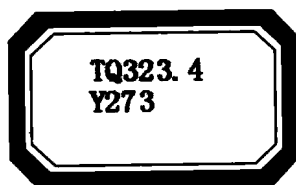
杨始堃 编著



23.4
3



机械工业出版社
CHINA MACHINE PRESS



-31

实用工程塑料合金技术与应用丛书

聚酯合金技术与应用

杨始堃 编著

TQ323.4
Y273



机械工业出版社

聚酯是五种通用工程塑料之一。本书简要介绍聚酯（主要是聚对苯二甲酸丁二酯，PBT）的结构与性能、结晶高聚物共混的特点和相关理论、聚酯合金技术及其典型塑料共混体系，在此基础上结合实际进一步对聚酯合金的制造技术、改性技术、性能及应用予以阐述。对于聚酯工程塑料的成型、工程塑料用的新聚酯也扼要地作了介绍。

本书内容兼具独特见解和启发性、理论性及实用性，可供从事工程塑料共混改性，以及聚酯合金及其工程塑料研发、生产的工程技术人员、研究人员和大专院校师生参考。

图书在版编目（CIP）数据

聚酯合金技术与应用/杨始堃编著. —北京：机械工业出版社，2010.1

（实用工程塑料合金技术与应用丛书）

ISBN 978 - 7 - 111 - 28672 - 1

I. 聚… II. 杨… III. 聚酯 - 合金 IV. TQ323.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字（2009）第 200441 号

机械工业出版社（北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037）

策划编辑：赵晓峰 责任编辑：陈 侠 版式设计：霍永明

责任校对：姚培新 封面设计：姚 毅 责任印制：乔 宇

北京京丰印刷厂印刷

2010 年 1 月第 1 版·第 1 次印刷

169mm×239mm·11.5 印张·223 千字

0 001—3 000 册

标准书号：ISBN 978 - 7 - 111 - 28672 - 1

定价：25.00 元

凡购本书，如有缺页、倒页、脱页，由本社发行部调换

电话服务

网络服务

社服务中心：(010)88361066

门户网：<http://www.cmpbook.com>

销售一部：(010)68326294

教材网：<http://www.cmpedu.com>

销售二部：(010)88379649

读者服务部：(010)68993821

封面无防伪标均为盗版

编辑热线：(010)88379975

前 言

近十几年来,世界塑料合金的需求量不断增加,而对附加值较高的工程塑料合金的需求增长更为迅速,成为世界各大公司积极开发的品种。

聚酯工程塑料是五种通用工程塑料之一。与其他工程塑料相比,它具有更优异的综合性能。其自润滑性及耐溶剂性与聚甲醛相似,尺寸稳定性和低吸水率则比聚酰胺(尼龙)为佳,耐热性又比聚碳酸酯和聚甲醛好,而最突出的性能是经增强后,其热变形温度是五种通用工程塑料中最高的,因此聚酯广泛应用于汽车制造、电子电气、家电、照明工程(节能灯等)、信息、光纤等行业。例如:低翘曲性的聚酯合金可成型汽车内零部件;加工流动性优良的聚酯合金可成型电子电气行业对精密度要求很高的部件、接插件;低温冲击性能优良的聚酯合金可成型汽车保险杠,以及家电的外壳、零部件及配件等。由于聚酯在制造技术、成本以及用途等方面突出的优势,使其在欧、美和日本发展迅速,也是我国五种通用工程塑料中发展最快、产量最大的一种。在21世纪,随着我国相关产业的发展,聚酯工程塑料将更为应用和发挥重要的作用。

针对聚酯可与多种塑料共混成聚酯合金,以达到性能的互补、改进和提高的目的,本书对聚酯合金技术进行了详尽的介绍,以期对聚酯材料的研发、生产单位提供丰富、详尽的聚酯工程塑料合金技术,为拓宽聚酯材料的应用范围,为聚酯材料行业的发展尽绵薄之力。对本书的应用过程中有以下几点需要注意:

1. 由于聚酯也可与橡胶共混,构成增韧聚酯和聚酯对橡胶补强的体系。有研究人员把与橡胶共混(增韧)也称为合金,而合金与增韧是两种不同的概念,本人认为应予以明确。

2. 由于聚酯化学和物理结构的特性,聚酯合金技术具有既独特又带普遍性的特点,如:酯交换反应、降解和增粘、结晶相分离和晶区偶联、共混的多重层次、结晶行为的控制,等等。这些问题的解决和技术的把握,往往关系到聚酯合金开发和应用的成败,作者进行有关聚酯合金的项目攻关时深有体会,故在本书中加以扼要的阐述,供各位同仁参考和共同探讨。

3. 原则上,聚酯合金应是聚酯为基的、质量分数过半的共混物。据此定义,国内聚酯合金产品品种不多,即便是研发较多的聚酯与聚碳酸酯共混体

系，作为产品的也多属于聚碳酸酯合金，而国外已商品化的聚酯合金则已有多个系列，所以，国内对聚酯合金材料的研制和应用开发要求迫切，且大有可为。

本人编写本书的宗旨，在于为读者提供聚酯合金技术与应用领域中的内容及发展动向，它不是手册，也不是文献综述，是开启聚酯合金新天地的工具，望本书能为聚酯合金在我国的发展起到促进作用。

借此，我要感谢共同参与有关项目攻关和课题研究的青毓陇、陈玉君、杨桦、游飞越、吴险峰、任孟萍等先生，感谢我引文的作者，是你们的工作成果丰富了本书，还要感谢陈玉君老师校阅本书及所提的宝贵意见。

限于作者水平，本书错误和欠妥之处在所难免，敬请读者指正。

杨始堃

目 录

前言

第1章 绪论 1

1.1 概述 1

1.1.1 PBT的合成和质量指标 2

1.1.2 PBT的增粘 4

1.2 生产与应用 6

1.2.1 国内外生产情况 6

1.2.2 PBT的应用 7

1.2.3 发展前景 8

第2章 聚酯的结构与性能 11

2.1 聚酯的化学结构与结晶 11

2.1.1 晶体结构 11

2.1.2 PBT的 α 和 β 型晶的形成 和转变 12

2.1.3 超分子结构形态 14

2.1.4 红外光谱与聚态结构 16

2.1.5 结晶行为 17

2.2 聚酯的物理性能 18

2.2.1 热性能 18

2.2.2 应力-应变行为 21

2.2.3 电性能 23

2.2.4 其他性能 23

第3章 结晶高聚物共混的特点 和理论 25

3.1 结晶高聚物共混的特点 25

3.1.1 共混的多层次 25

3.1.2 结晶相分离 25

3.2 结晶高聚物共混的理论 27

3.2.1 相溶与相容 27

3.2.2 相溶、相容的判据 28

3.2.3 成核临界尺寸与分散 31

3.2.4 结晶相分离与晶相 偶联 31

3.2.5 增塑、增溶和诱导结晶 效应 32

3.2.6 分散相尺度与球晶 34

第4章 聚酯合金 37

4.1 聚酯合金技术 37

4.1.1 聚酯合金的组合 37

4.1.2 聚酯合金的稳定 39

4.1.3 多元共混体系 42

4.2 与非结晶塑料的合金 43

4.2.1 聚酯/ABS系列 43

4.2.2 聚酯/离聚体 45

4.2.3 聚酯/非晶态PC 47

4.3 与结晶塑料的合金 53

4.3.1 聚酯/聚烯烃合金 53

4.3.2 PBT/PET合金 58

4.3.3 聚酯/聚酰胺合金 74

4.3.4 聚酯/高分子液晶合金 84

4.3.5 聚酯/聚乙二醇合金 89

第5章 共混方法和设备 91

5.1 共混技术 91

5.1.1 溶液共混共沉 91

5.1.2 化学共混：接枝共聚、嵌段 共聚和互穿网络 92

5.1.3 物理机械作用下熔融 共混 92

5.1.4 结晶高聚物共混用的 助剂 94

5.2 共混设备	98	的牌号与其特性	140
5.2.1 聚酯的干燥与设备	98	6.4 聚酯工程塑料的成型	149
5.2.2 双螺杆挤出机	99	6.4.1 成型性能	149
第6章 实用聚酯合金——聚酯		6.4.2 注射成型设备	151
工程塑料	105	6.4.3 注射成型工艺	152
6.1 聚酯工程塑料的构成	105	6.5 聚酯合金工程塑料的应用	155
6.1.1 增韧与增韧剂	105	6.5.1 开发应用情况	155
6.1.2 增强及填充	110	6.5.2 应用领域	157
6.1.3 聚酯的阻燃	122	6.5.3 应用中出现的问 题	159
6.1.4 结晶性能的改性剂	127	第7章 聚酯工程塑料的	
6.1.5 润滑剂	130	新发展	161
6.1.6 酯交换反应控制剂	131	7.1 工程塑料用新聚酯	161
6.1.7 抗氧剂	133	7.1.1 聚对苯二甲酸1,4-二羟甲 基环己烷酯及其共聚酯	161
6.2 聚酯工程塑料的制造	136	7.1.2 聚对苯二甲酸1,3-丙 二酯	167
6.2.1 配方设计	136	7.2 聚酯合金技术的应用与 展望	172
6.2.2 制造工艺:挤出造粒	137	参考文献	174
6.3 商品聚酯合金工程塑料的性能 和质量指标	139		
6.3.1 性能和质量指标述评	139		
6.3.2 国内外聚酯合金工程塑料			

第 1 章 绪 论

1.1 概述

聚酯是主链中由酯基联结的一类高聚物，由二元醇和二元酸缩合聚合而成的饱和线性聚酯，已工业化生产的有：

1) 对苯二甲酸的系列：聚对苯二甲酸乙二(醇)酯、聚对苯二甲酸丙二(醇)酯、聚对苯二甲酸丁二(醇)酯、聚对苯二甲酸 1, 4-二羟甲基环己烷酯，以及它们的共缩聚改性聚酯。

2) 萘二酸系列：聚 2, 6-萘二酸乙二醇酯、聚 2, 6-萘二酸丙二醇酯。

3) 碳酸系列：聚碳酸双酚 A 酯。

4) 对羟基苯甲酸系列：与对苯二甲酸和乙二醇缩聚得到的热致性液晶高聚物。

5) 脂肪族聚酯系列：聚乳酸。

本书主要介绍的是五大工程塑料之一的聚对苯二甲酸丁二酯的合金技术与应用，其次介绍在工程塑料中应用的聚酯，如：聚对苯二甲酸乙二酯等的合金技术与应用。

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT 或 PTMT)是美国 Celanese 公司开发研制，并于 1970 年首先实现工业化的一种饱和线性聚酯，它与聚对苯二甲酸乙二酯(PET)是同系列的聚酯，只是分子链节中的亚甲基比 PET 多 2 个，但这已足以导致它们之间物理性质很明显的差异，见表 1-1。

表 1-1 PET 和 PBT 基本物理性质比较

项 目	PET	PBT
玻璃化转变温度/℃	76 ~ 78	24
熔点/℃	256 ~ 263	225
结晶行为对比	较慢	较快
密度/(g/cm ³)	1.34 ~ 1.40	1.31

物理性质的差别，尤其是玻璃化转变温度(T_g)相差很大，以及 PBT 的 T_g 处于室温范围，使它们的工艺行为和应用的主要方面不同。PET 主要做纤维、薄膜，而 PBT 则主要做工程塑料。

PBT 与其他工程塑料相比，具有优异的综合性能-成本均衡性。增强 PBT 的

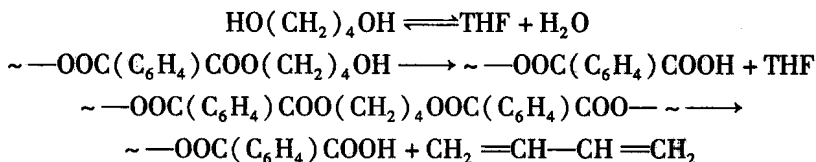
机械强度、自润滑性及耐溶剂性与聚甲醛相似,尺寸稳定性比聚酰胺(尼龙)优,吸水率比聚酰胺低,耐热性又比聚碳酸酯和聚甲醛好。同时,从制造技术和成本来说,PBT亦有较大优势,所以,尽管它开发较晚,但很快便跻身主要工程塑料行列,成为五大工程塑料之一。

随着对PBT结构与性能研究的不断深化,不仅开发出不同级别、不同类型的工程塑料,如:高冲击强度的、耐热的、阻燃的等,而且使PBT在合成纤维方面的应用得到发展,成为介于PET纤维(涤纶)与氨纶之间的一种新型纤维。

1.1.1 PBT的合成和质量指标

1. 合成PBT树脂的工艺路线

PBT的合成与合成PET一样,有酯交换法和直接酯化法,也有分为间歇法和连续法,然而从合成反应来说,与PET树脂合成反应又有不同,主要是合成PBT用的二元醇是1,4-丁二醇(BG),它在高温下会发生分子内脱水,并环化成四氢呋喃(THF)等副反应,即



这些副反应不仅使BG损耗增加,还影响到反应的进行,以及树脂的品质。此外,还有醇解、酸解等副反应,但影响较小。

1) 原料配比。一般用摩尔比BG/DMT(对苯二甲酸二甲酯),或BG/PTA(对苯二甲酸)。因生成四氢呋喃的副反应,损耗部分的丁二醇,所以原料配比要加大。但并不能没有限度,因过多BG既增加蒸出多余量的负耗,又增加副反应产物。生产中采用的摩尔比BG/DMT为1.4左右,而直接酯化法中对苯二甲酸的酸性促使BG损耗加大,故BG/PTA较BG/DMT为高。

2) 催化剂。曾用合成PET的催化剂,如 $\text{Zn}(\text{AC})_2\text{—Sb}_2\text{O}_3$ 体系,但效果不佳,研究后改用含钛化合物,达到加速反应、减少BG损耗和获得高摩尔质量、高品质树脂的要求。现生产中常用的催化剂是钛酸酯类。研究还表明,催化剂的用量和加入方式,对反应的进行和产品摩尔质量的高低有重要影响,例如以四丁基钛酸酯为催化剂的用量为0.03%~0.08%(质量分数)便可。

3) 反应工艺条件。酯交换法分两阶段反应,第一阶段为酯交换反应,工艺温度在160~200℃为宜,第二阶段为缩聚反应,在250~270℃、高真空(<100Pa)条件下进行。直接酯化法的酯化反应温度一般在210~230℃。

4) PBT树脂的热稳定。合成树脂过程中,相对缩聚反应还有降解反应,所以在缩聚反应后期,当熔体粘度达最大值后,便开始下降,温度愈高,下降愈

快,因此,研究其原因和寻求稳定的技术,成了PBT合成技术不可忽视的重要内容。研究表明:PBT在熔融温度下特性粘度下降,并导致其力学性能劣化的降解反应,也受催化剂作用而加速。所以,若在缩聚反应后期设法使树脂中钛质量分数少于 50×10^{-6} ,则树脂的热稳定性大大提高,例如采用薄膜蒸发的技术。另据文献报道,磷酸、亚磷酸及它们的酯对改善PBT熔体热稳定性和色泽有作用。

2. 质量指标

PBT树脂按用途要求有不同的特性粘度 $[\eta]$,见表1-2, $[\eta]$ 是一项主要的技术指标。

表 1-2 PBT 树脂的主要用途与特性粘度

分 类	特性粘度/(dL/g)	主 要 应 用
低粘度	0.75 ~ 0.85	纺丝、色母,或增强改性后用于厚或小零件注塑
中粘度	0.90 ~ 1.00	增粘后用于光纤护套、工程塑料
高粘度	1.00 ~ 1.30	挤出制品、光纤护套

国内部分PBT树脂产品牌号及质量指标,见表1-3。

表 1-3 国内部分 PBT 树脂产品牌号及质量指标

项 目		新疆蓝山屯河产品牌号						
		TH6075	TH6080	TH6085	TH6090	TH6100	TH6120	TH6130
化 学 性 能	特性粘度/(dL/g)	0.750 ± 0.015	0.800 ± 0.015	0.850 ± 0.015	0.900 ± 0.015	1.000 ± 0.015	1.200 ± 0.015	1.300 ± 0.015
	熔点/℃	220 ~ 225	220 ~ 225	220 ~ 225	220 ~ 225	220 ~ 225	220 ~ 225	220 ~ 225
	端羧基/(mol/t)	≤30	≤30	≤30	≤30	≤30	≤30	≤20
	色值(L)	≥90	≥90	≥90	≥90	≥90	≥90	≥90
	色值(b)	≤3.5	≤4	≤4	≤4	≤5.5	≤5.5	≤4.5
物 理 性 能	密度/(g/cm ³)	1.30 ~ 1.32	1.30 ~ 1.32	1.30 ~ 1.32	1.30 ~ 1.32	1.30 ~ 1.32	1.30 ~ 1.32	1.30 ~ 1.32
	熔体流动速率/(g/10min)	90 ~ 120	60 ~ 75	55 ~ 65	45 ~ 55	10 ~ 15	10 ~ 15	7 ~ 12
	拉伸强度/MPa	40 ~ 50	45 ~ 55	50 ~ 60	50 ~ 60	50 ~ 60	50 ~ 60	50 ~ 60
	拉伸弹性模量/MPa	2400	2400	2400	2400	2500	2500	2500
	断裂伸长率(%)	≥60	≥50	≥80	≥100	≥200	≥200	≥250
	弯曲强度/MPa	≥82	≥82	≥82	≥82	≥85	≥85	≥85
	悬臂梁缺口冲击强度/(kJ/m ²)	≥40	≥40	≥40	≥40	≥40	≥40	≥45
	热变形温度/℃	1.82MPa 0.46MPa	65 160	65 160	65 160	65 160	65 160	65 160
	介电强度/(kV/cm)	≥20	≥20	≥20	≥20	≥20	≥20	≥20
	(2mm 厚)							

(续)

项 目		仪征产品牌号				南通产品牌号				
		L1084	L1090	L2100	L2105	1080	1090	1100	1100T	1120
化学性能	特性粘度/(dL/g)	0.84 ± 0.02	0.90 ± 0.02	1.00 ± 0.02	1.05 ± 0.02	0.800 ± 0.015	0.850 ± 0.015	0.900 ± 0.015	1.000 ± 0.015	1.200 ± 0.015
	熔点/℃	≥225	≥225	≥225	≥225	220 ~ 225	220 ~ 225	220 ~ 225	220 ~ 225	220 ~ 225
	端羧基/(mol/t)	≤30	≤30	≤30	≤30	≤35	≤35	≤30	≤30	≤30
	色值(L)	≥90	≥90	≥90	≥90	≥89	≥89	≥88	≥88	≥88
	色值(b)	≤3.5	≤3.5	≤3.5	≤3.5	≤4	≤4	≤5	≤5	≤5.5
物理性能	密度/(g/cm ³)	1.30 ~ 1.32	1.30 ~ 1.32	1.30 ~ 1.32	1.30 ~ 1.32	1.30 ~ 1.31	1.30 ~ 1.31	1.30 ~ 1.31	1.30 ~ 1.31	1.30 ~ 1.31
	熔体流动速率/(g/10min)	60 ~ 65	45 ~ 50	23 ~ 28	18 ~ 23	60 ~ 75	45 ~ 55	24 ~ 32	27 ~ 32	10 ~ 15
	拉伸强度/MPa	50 ~ 60	50 ~ 60	50 ~ 60	50 ~ 60	45 ~ 55	50 ~ 60	50 ~ 60	50 ~ 60	50 ~ 60
	拉伸弹性模量/MPa					2400	2400	2500	2500	2500
	断裂伸长率(%)	≥100	≥100	≥200	≥200	≥50	≥100	≥150	≥120	≥200
	弯曲强度/MPa					≥82	≥82	≥82	≥85	≥85
	悬臂梁缺口冲击强度/(kJ/m ²)	—				≥40	≥40	≥40	≥40	≥40
	热变形温度/℃	1.82MPa	—				65	65	65	65
		0.46MPa	—				160	160	160	160
	介电强度/(kV/cm) (2mm厚)	—				≥20	≥20	≥20	≥20	≥20

由于PBT树脂主要用于工程塑料,所以它的质量指标包含化学性能和物理性能两部分。物理性能中除强度等与应用关系密切的性能外,与加工成型相关的熔体流动速率,也是很重要的一项技术指标。一般来说,特性粘度高的树脂,其熔体流动速率小,但由于PBT合成中副反应产物和低聚体(聚合度4~7)的含量不同,熔体流动速率会有上下波动。

1.1.2 PBT的增粘

PBT的力学性能与其摩尔质量或特性粘度关系密切,见表1-4。

表1-4 特性粘度对PBT树脂性能的影响

项 目	[η]/(dL/g) ^①							
	0.88	1.21	1.28	1.36	1.50	1.80	2.20	2.70
断裂伸长率(%)	35	165	180	230	255	270	280	340
冲击强度/(kJ/cm ²)	100	170	180	220	250	290	300	320

① 各试样是由[η]=0.88dL/g与固态缩聚所得[η]=2.70dL/g的树脂按不同比例混配而成。

现有的熔融状态下合成 PBT 的技术, 可得到特性粘度在 $0.8 \sim 1.2 \text{ dL/g}$ 的树脂, 若要求更高特性粘度时, 可采用固态缩聚技术。

PBT 的固态缩聚反应, 一般在 $190 \sim 210^\circ\text{C}$ 下进行, 温度高, 反应快。PBT 在高温空气中很易被氧化, 变色发黄, 所以固态缩聚应在高真空 ($< 100 \text{ Pa}$) 或惰性气体保护下进行。

提高 PBT 的特性粘度, 除采用固态缩聚技术外, 还可采用化学扩链的增粘技术。游飞越等研究了双噁唑啉化合物为化学扩链剂的增粘技术, 表明二(1,3-氧氮杂环戊烯-2) (代号 BOZ-1) 在短短几分钟便可将 PBT 的特性粘度由 0.90 dL/g 增长到 2.0 dL/g 左右, 如图 1-1 所示。相应的是羧酸值下降, 从羧基数可定义偶联效率 (CE) 为: 参与偶联反应的羧基数 (C_{vc}) / 起始聚酯树脂的羧基数 (C_{v0})。实验结果表明偶联效率高达 $75\% \sim 85\%$, 与起始聚酯树脂的 $[\eta]/C_v$ 值有关, 当此值相近时, CE 随 BOZ 用量增加而提高。

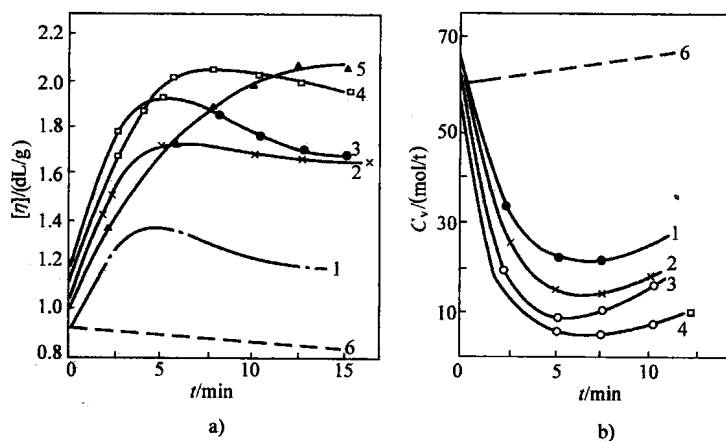


图 1-1 PBT 扩链反应动力学曲线

a) $[\eta]$ 随反应时间变化 b) 羧基随反应时间变化

$w(\text{BOZ-1})(\%)$: 1—0.35 2—0.5 3—0.75 4—0.85 5—1.5 6—0

此结果说明, 化学扩链剂的增粘技术可用于要求高特性粘度的 PBT 工程塑料。工业中已用此技术生产光纤护套用 PBT 料, 因为它是借助与羧基反应而提高特性粘度, 而羧基是 PBT 耐水解性能不强的重要因素, 所以使用这种技术生产的高特性粘度 PBT 比固态缩聚技术生产的更耐水解, 能达到光纤护套用 PBT 料的多项指标要求。

1.2 生产与应用

1.2.1 国内外生产情况

1970 年 PBT 工业化生产以来, 以其独特的优异性能和适中的价格, 作为工程塑料而迅速发展: 1970 ~ 1990 年以年均 15% ~ 20%, 20 世纪 90 年代后以年均 8% 的速度发展, 至 2000 年全世界市场消费量达 400kt/a, 2004 年达 590kt/a, 平均年增长 12% 左右。

国外生产 PBT 的企业有 30 余家, 如: 美国的 GE、Ticome, 德国的 Basf、Bayer, 日本的 Toray、三菱等。通过共混技术: 与其他塑料共混的合金, 与弹性体共混的增韧, 与玻璃纤维等共混的增强, 与粉状材料共混的填充; 以及添加各种助剂, 如阻燃剂等, 现 PBT 已有百余种产品。

国内研制和生产 PBT 及其工程塑料起步于 20 世纪 70 年代, 发展的历程如下: 1973 年上海涤纶厂开始研制, 1974 年小批量生产, 1979 年 PBT 工程塑料的加工能力达 2 000t/a; 1978 年北京市化工研究院对 PBT 树脂合成进行研究, 1981 年规模 300t/a 中试, 1981 年建成 2 500t/a 玻璃纤维增强 PBT 生产线; 1980 年晨光化工研究院研究连续法工艺; 1986 ~ 1990 年北京市化工研究院与中山大学共同承担和完成“七五”攻关项目“PBT/PET 塑料合金”; 1994 年南通合成材料厂 5 000t/a 连续法 PBT 树脂生产装置建成投产; 1997 年仪征化纤工程塑料厂引进吉玛的直接酯化连续聚合技术, 建立的 20kt/a PBT 树脂生产装置建成投产。

国内还有一些生产厂用间歇法装置(1 000 ~ 3 000t/a 规模)生产 PBT 树脂。但受制于 BG 在国内未配套生产, 一直产量不大, 见表 1-5。仪征化纤工程塑料厂在攻克 PBT 树脂质量问题后, 生产投放市场, 缓解了国内对 PBT 快速增长的需求, 但所需的 BG 仍要进口。

表 1-5 国内 PBT 年生产量、进口量及用量

年 度	1994	1995	1996	1997	1998	2000	2007	2010(预测)
生产能力/kt	11.00	20.00	20.00	40.00	40.00	40.00	—	280.0
生产量/kt	3.400	6.100	7.500	2.240	2.415	—	—	—
进口量/kt	2.650	2.900	3.100	4.200	19.00	22.00	46.00	—
总用量/kt	—	—	10.60	—	24.00	41.00	68.00	167.0

近年, 国内建成了生产丁二醇的 100 000t/a 装置, 生产 PBT 树脂的原料配套问题将得到较好的解决, 因此也促进了国内 PBT 树脂生产更快的发展。已知新疆蓝山屯河化工有限公司 60kt/a PBT 树脂生产装置将建成投产, 其他如南通等地的 PBT 树脂生产项目也在进行之中, 我国 PBT 及其塑料合金生产与应用

新时期即将到来。

1.2.2 PBT 的应用

PBT 与其他工程塑料相比有如下特点:

- 1) 优良的电绝缘性能, 吸水性小, 故在潮湿环境中仍能保持性能。
- 2) 耐化学品、溶剂, 耐油。
- 3) 玻璃纤维增强后, 热变形温度高(210℃), 连续使用温度达 150℃。
- 4) 结晶快, 流动性好, 成型性能优良, 可制薄壁制品, 成型效率较高。
- 5) 能与多种塑料共混改性, 达到性能互补, 满足应用要求。

6) 未增强的 PBT 树脂具有可用超声波焊接的特性, 这在一些产品应用上是有要求的。

因此, PBT 及其合金在汽车、电子电器、仪器仪表等领域获得广泛应用。PBT 工程塑料的类型、特性及其应用见表 1-6。

表 1-6 PBT 工程塑料的类型、特性及其应用

类 型	特 性	应 用
PBT 树脂	除上述 1) ~ 6) 介绍的特点外, 还具有: 摩擦系数低, 耐磨耗 弯曲蠕变性小	纤维、薄膜、色母、光纤护套(用提高了耐水解性能的高粘或增粘树脂)
普通阻燃级	与 PBT 树脂特性相同外还具有: 阻燃性好(V-0 级) 机械强度较高 耐热性能较高(热变形温度高)	电动机组件、家电支架、电容器外壳、负载断路开关、电子设备风叶、电动机外壳、端子板、继电器、线圈骨架、插座、电话分配箱
增强增韧级	与 PBT 树脂特性相同外还具有: 超韧性, 机械强度较高 阻燃性好 耐热性能较高	汽车的摇手、刮水器组件、电机塑料件、显微镜盖、微型电动机、旱冰鞋轮芯
高强性能级	与 PBT 树脂特性相同外还具有: 阻燃性好, 阻燃剂不析出 耐热性能较高, 热处理不喷霜 机械强度较高	各种规格的电容器外壳、电子连接器、计算机接插件、交换机接线端子及其他组件、摩托车外板 汽车领域: 烟灰缸、制动系统组件、控制踏板、刮水器支架、安全带组件、保险杆、吸入空气格栅、空气滤清器外壳
节能灯用料	与 PBT 树脂特性相同外还具有: 较高耐热性能 阻燃性 易加工性 可加紫外吸收剂	—

按应用领域来看, PBT 及其合金作为工程塑料具体的一些应用如下:

1) 汽车。包括汽车内、外部装置, 电器与机械系统, 如车身嵌板、车轮盖、门窗部件、门摇把、后视镜、保险杠仪表板支架、刮水器、灯罩、散热器格栅、连接器、燃油滤清器、燃料油泵、点火系统、配电器等。

2) 家庭电器设备、用具。各种外壳(如链条锯、研磨机、动力工具等的外壳)、真空吸尘器、电吹风筒、电熨斗、咖啡器皿、烤面包机、食品加工刀片、微波炉等的零部件。

3) 电子、电器元件。包括转子、连接器、传感器、插座、线圈、配电器盖、点火线圈架、接线盒、开关(空气开关等)、熔断器盒、电缆管道、计算机键盘按键等。

4) 光纤护套。

5) 照明工程。包括室内外照明用反射器及外壳、节能灯座、水下射灯外壳(如音乐喷泉水池中用的)、开关等。

6) 仪器、仪表。包括医疗器械仪表、X 射线设备、气量计等。

1.2.3 发展前景

1. 需求是发展的动力

工程塑料以其优异性能获得越来越广泛的应用, 市场需求持续增长, 专家预测, 到 2010 年工程塑料总需求将达 1670kt。

目前, 工程塑料制品在家电、电子、汽车、通信等行业的应用, 推动了国内工程塑料市场的蓬勃发展。2007 年五大工程塑料的市场需求已达 800kt, 其中聚酯达 68kt, 占 8.5%。今后, 随着以下这些行业的发展, 对工程塑料的需求将相应上扬, 例如: 冰箱、洗衣机、空调设备及其他家庭电器设备和用具, 每年需工程塑料将达 600kt 左右; 汽车行业需求将达 400kt 左右, 而在通信、交通等行业的用量更大。此外, 工程塑料还在航空、航天、电子等行业广泛应用, 工程塑料的发展前景是令人鼓舞的。

聚酯工程塑料以其本身具有的特性和性价比, 以及生产工艺的优势, 不仅在工程塑料中占有重要的位置, 而且为自身的发展提供了充分条件。

2. 发展依赖于新产品和应用的开发

只有通过改性将聚酯工程塑料优质化、功能化, 才能打开新应用的大门和求得发展。而新的有效的改性技术的应用又是关键。

由于 PBT 价格较贵和 1, 4-丁二醇需要进口等原因, 国内比较倾向对 PET 工程塑料的开发研制, 投入的力量甚至比 PBT 的还多, 这可从发表的论文或研制报告的数量来说明。然而, 随着国内 100kt/a 级 1, 4-丁二醇的建成投产, 解决了原料配套问题, 今后 PBT 将进到新的快速发展时期。PBT 树脂的产量大幅上

升,在降低开发研制 PET 工程塑料急迫性的同时,给我们提出了新的课题,即如何更好地应用、更多地开发 PBT 应用领域的问题。

关于工程塑料的发展,国家相关部门提出:除依靠自己的技术力量外,也要借鉴国外的技术;要开发环保、节能、优质和高性能的产品等策略。聚酯工程塑料的发展也应沿此策略。国外 PBT 有百余种产品,而国内产品种类却很少,自主开发并工业化的除增强、阻燃等级别外,合金方面还仅组织进行过 PBT/PET 合金研制,故在品种的开发方面前景显然是宽广的。结合我国国情和 PBT 作为工程塑料的开发动向,以下产品可能有较好的发展前景。

(1) 光纤光缆级 PBT 树脂 现代信息用光纤光缆传递已很普遍,光纤光缆生产已成一个产业,国内就有 200 多家生产企业。制光纤光缆时用作护套的 PBT 树脂,2000 年以前主要靠进口,国内只有几个厂用清华大学的化学扩链技术在小批量生产;2000 年以后自主研制和引进了高粘 PBT 技术,并能生产供应,但如何更好地提高耐水解方面仍需进行研究。

(2) 独特 PBT 树脂 具有高流动性、高韧性、耐磨、耐疲劳等特点,由 TiCona GmbH 公司生产,商品名为 Celanex。可用于汽车零部件、打字机、计算机终端链、电缆衬里、开关、定子绝缘、电动机盖、精密设备铰链等。

(3) 无卤素阻燃 PBT 树脂 已知用反应性含磷阻燃剂 3-(羟基苯基磷酰)丙酸[3-(hydroxyphosphiny)-propanoic acid,简称 CEPPA]共缩聚改性 PET,可制得阻燃 PET 树脂,当 CEPPA 加入量为 4%~4.5% (质量分数)时,PET 树脂的氧指数达 33。若用此技术或其他技术生产出无卤素阻燃 PBT 树脂及工程塑料,解决电子、电器行业禁用卤素阻燃制件的问题,将获得更广泛应用。

(4) 高密度 PBT 密度达 2.4g/cm^3 的高密度 PBT,是用无机填充改性的产品,填充量达 60%。它由 GE 公司首先开发,商品名为 Heavy Valox,主要用于食品机械等,还可替代陶瓷、玻璃等用于水池、浴缸等。

(5) 铝/PBT 复合材料 2002 年日本大成 Plas 公司开发了铝合金与 PBT 共同成型技术。铝表面经特殊处理后,形成微细的凹凸表面,让 PBT 渗入凹洞与铝表面紧密结合。此材料具屏蔽电磁波及轻量化功能,在电话、PDA、笔记本电脑等便携式电子产品中开发了实际应用。最有意思的是除了 PBT,其他塑料都无法与铝合金如此紧密结合。

3. 聚酯合金的发展前景广阔

合金是开发 PBT 应用的重要方向,共混是制造合金的主要技术,在国外的百余种 PBT 产品中,主要是其合金。

从技术上说,要发展 PET 工程塑料首先要解决 PET 在 $70\sim 90^\circ\text{C}$ 快速结晶和增韧问题,研究表明与 PBT 共混成合金可基本达到要求,而且 PET 的加入对改善 PBT 的翘曲性有效,所以加上 PET 价格较低的优势,PBT/PET 合金会有较快

的发展。

PBT 可与多种塑料共混制成合金，从而开发出新的应用，如：BASF 公司开发的低翘曲 PBT/ABS 合金，在电子器材、家庭用具、汽车工业应用；与 PC 的合金，具有高的低温冲击强度、耐汽油、低成型收缩、尺寸稳定、蠕变小、低的热膨胀系数，以及非常低的吸水性等性能，因此更适于制造汽车的零部件。