

<http://pmse.scu.edu.cn>

高强耐磨聚对苯二甲酸丁二醇酯复合材料的制备及性能

戚加磊, 姚超, 左士祥, 沈锐其, 叶义风, 桂豪冠

(常州大学 石油化工学院 江苏省先进催化与绿色制造协同创新中心, 江苏 常州 213164)

摘要: 利用表面改性钛酸钾晶须 (MPTW), 通过原位聚合法制备聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 基复合材料, 分析了 MPTW 的表面性质及其添加量对复合材料的聚合特性、微观形貌、热稳定性、结晶行为、力学性能及耐摩擦磨损性能的影响。结果表明, MPTW 能与 PBT 发生原位化学接枝, 促进 MPTW 在 PBT 基体中的分散, 并模糊相界面; 原位接枝的 MPTW 对 PBT 的热稳定性影响不大, 但影响 PBT 的半结晶时间。当 MPTW 质量分数为 4% 时, 复合材料的力学性能达到最优, 其中拉伸强度较纯 PBT 提高 2 倍, 而冲击强度是纯 PBT 的 3 倍。同时, MPTW 的添加明显提高了 PBT 的耐摩擦磨损性能。总体而言, 制备的高强耐磨 PBT 复合材料, 在工程塑料结构件、机械传动零件等领域具有潜在的应用价值。

关键词: 钛酸钾; 聚对苯二甲酸丁二醇酯; 结晶行为; 力学性能; 摩擦性能

聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 是常见的工程塑料之一, 属于一类高结晶速率的半结晶热塑性聚合物, 其力学性能优异、化学稳定性好、易成型及吸湿性低等^[1]。PBT 相关制品被广泛用于汽车零部件、电子电气、机械设备等领域。但是 PBT 也存在一些缺陷, 如, 缺口冲击敏感、易翘曲、不耐磨等, 限制了 PBT 材料的发展。相关技术人员开发了多种有效的改性方法, 诸如, 添加小分子助剂、化学共聚、物理共混和有机/无机纳米复合等, 克服 PBT 树脂的本身缺陷, 提高 PBT 的使用性能^[2]。但是, 针对 PBT 耐摩擦磨损性能的改性报道较少。目前, 高分子材料的摩擦学改性, 多采用纳米填料与聚合物基体材料熔融共混的策略^[3-6]。虽然纳米填料经过球磨、硅烷偶联剂或化学接枝等手段调控其表面性质, 但是其在聚合物基体中仍难以分散, 牺牲了复合材料的力学性能。本文拟采用原位聚合改性的方式制备 PBT 基高强耐磨复合材料, 并改善 PBT 的力学强度。选用表面改性的一维钛酸钾晶须 (MPTW) 作为功能填料, 将其引入 PBT 聚合体系中, 制备 PBT/MPTW 复合材料。所用 MPTW 能够很好地分散在 PBT 单体中, 其表面可反应性的官能团参与 PBT 的聚合过程, 实现高分散和原位化学接枝。所制备 PBT/MPTW 复合材料具有高的机械强度和耐磨损性能, 在高强耐磨结构件领域具有广泛的应用前景。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

1,4-丁二醇 (BDO)、对苯二甲酸 (PTA): 均为工业级, 中国石化扬子石化股份有限公司; 钛酸钾 (PTW): 工业级, 唐山晶须复合材料制造有限公司; 钛酸四丁酯 (TBT)、盐酸 (HCl)、乙

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0225

收稿日期: 2023-12-04

基金项目: 中石油创新基金 (2022DQ02-0602); 江苏省高等学校基础科学 (自然科学) 研究面上项目 (22KJB430014)

通讯联系人: 桂豪冠, 主要从事多相多组分复合材料和不对称复合颗粒及界面工程研究, E-mail: guihaoguan@cczu.edu.cn

酸 (CH_3COOH)、无水乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$): 分析级, 国药集团化学试剂有限公司; 苯酚 ($\text{C}_6\text{H}_6\text{O}$)、1,1,2,2-四氯乙烷 ($\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$): 分析级, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1 L 间歇式不锈钢反应釜: 扬州普利特科技发展有限公司; 悬臂切粒机 Pelletizer (Boom): LQ-25 型, 江苏宇乐机械设备有限公司; 实验用微型注塑机: WZS10G 型, 上海新硕精密机械有限公司; 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR): Nicolet IS10 型, 赛默飞世尔科技公司; 扫描电子显微镜 (SEM): Nova Nano SEM 450 型, 美国 FEI 公司; 透射电子显微镜 (TEM): JEM2010 型, 日本电子有限公司; 能量色散 X 射线光谱仪 (EDX): EDSX-Max 型, 英国 Oxford 公司; 热重分析仪 (TGA): Q50 型, 美国 TA 公司; 差示扫描量热仪 (DSC): Pyris 1 型, 美国 Perkin Elmer 公司; 电子万能材料试验机: WDT-5 型, 深圳市凯强机械有限公司; 冲击试验机: JB-500B 型, 扬州中科计量仪器有限公司; 摩擦磨损试验机: UMT3 型, 济南益华摩擦学测试技术有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 PTW 的表面改性: 对 PTW 进行表面酸蚀处理。称取一定质量的钛酸钾粉末, 加入 1 mol/L 的 HCl 乙醇溶液 (PTW 与 HCl 乙醇溶液的质量比为 1:10), 在水浴 70 °C 下密封磁力搅拌 2 h, 最后超声 30 min, 抽滤洗涤, 在 80 °C 的烘箱中干燥, 获得改性钛酸钾 (MPTW), 在保干器中保存待用。

1.2.2 PBT/MPTW 复合材料的原位制备: 采用的是直接酯化法制备 PBT/MPTW 复合材料。取 350 g 的 PTA 和 210 g 的 BDO 以及不同质量分数的 MPTW (0, 1%, 2%, 4% 和 8%), 加入 0.5 g TBT, 均匀搅拌配成分散浆, 投入反应釜; 利用高纯氮重复置换反应釜内空气 3~4 次后, 将反应釜内压力抽至低真空 (-60 kPa), 再升高釜内温度至 240~245 °C 进行酯化阶段, 保持酯化反应 2~3 h, 以出水量来判断酯化率; 待酯化后, 将反应釜内压强抽至高真空 (-99 kPa), 接着升温至 245~247 °C, 预缩聚 45 min, 再升温至 247~249 °C, 缩聚 3~4 h, 在 25 Hz 下电机功率达到 45 W 左右时, 反应结束得到 PBT/MPTW 复合材料 (记作 PBT-X, 其中 X 为体系中 MPTW 的质量分数); 待聚酯冷却结晶后切粒, 得到聚酯切片。

1.3 测试与表征

1.3.1 傅里叶变换红外光谱分析: 采用 FT-IR 分析了 PBT/MPTW 复合材料和其中 MPTW 的化学结构, 测试的波长范围为 500~4000 cm^{-1} 。其中 PBT/MPTW 复合材料采用全反射模式 (ATR), 而 MPTW 则采用 KBr 压片透过模式测试。PBT/MPTW 复合材料中的接枝 MPTW (MPTW-g-PBT) 是由苯酚/四氯乙烷 (质量比 1:1) 混合液反复离心洗涤 PBT/MPTW 复合材料, 直至获得固体粉末, 用于 FT-IR 表征。

1.3.2 扫描电子显微镜分析: 通过 SEM 对 PBT/MPTW 复合材料的脆断面进行微观形貌表征。采用 PBT/MPTW 复合材料的液氮脆断面, 表面喷金 (3~5 nm 厚), 在 5 kV 下观察其表面形貌。

1.3.3 透射扫描电镜分析: 采用 TEM 对 MPTW-g-PBT 进行研究。将极稀 MPTW-g-PBT 的乙醇分散液滴到铜网表面, 待样品充分干燥后, 利用 TEM 观察其形貌。并利用 EDX 分析其表面元素的分布。

1.3.4 热重分析: 采用 TG 对 PBT 和 PBT/MPTW 复合材料的热稳定性分析。在氮气流速为 40~50 mL/min 的氛围下, 以 10 °C/min 的升温速率至 800 °C, 最终得到样品的热失重数据。

1.3.5 结晶性能分析: 采用 DSC 分析 PBT 和 PBT/MPTW 在氮气氛围下的升降温曲线。先以

10 °C/min 的速率升温至 250 °C，保持 5 min，消除热历史，再以 10 °C/min 的速率降温至 25 °C，再升温至 250 °C (10 °C/min)。记录各段的热流曲线。

1.3.6 力学性能测试：采用万能电子拉力机进行拉伸测试，根据国标 GB/T 1040.2-2022《塑料 拉伸性能测定》的标准制样和以 5 mm/min 的拉伸速率进行测试。

采用悬臂梁缺口冲击试验机进行材料缺口抗冲击试验，根据国标 GB/T 1843-2008《塑料 悬臂梁冲击强度的测定》的标准制样和测试。

1.3.7 摩擦磨损性能测试：采用磨损摩擦试验机进行摩擦磨损试验。试样为正方形，边长为 30 mm、厚度 4 mm。试验条件为，线性往复运动 30 min，载荷 50 N，频率 30 Hz，摩擦行程 10 mm。

2 结果与讨论

2.1 PTW 改性

为了增强 PTW 与 PBT 基体的作用力，对 PTW 进行表面酸蚀处理。如 Fig.1 所示，分别对应未酸蚀 MPTW，轻度酸蚀 MPTW 和重度酸蚀 MPTW。研究发现轻度酸蚀的 MPTW(Fig.1(b))，其尺寸不改变，而且能够均匀分散，不易团聚；但重度酸蚀的 MPTW(Fig.1(c))，其尺寸变细，且有部分 MPTW 碎片，有明显断裂的痕迹。通过 Zeta 电位表征发现，原始 PTW 表面呈正电，经酸蚀后，Zeta 电位由正电变成负电，证实酸蚀改性成功(Fig.1(d))。

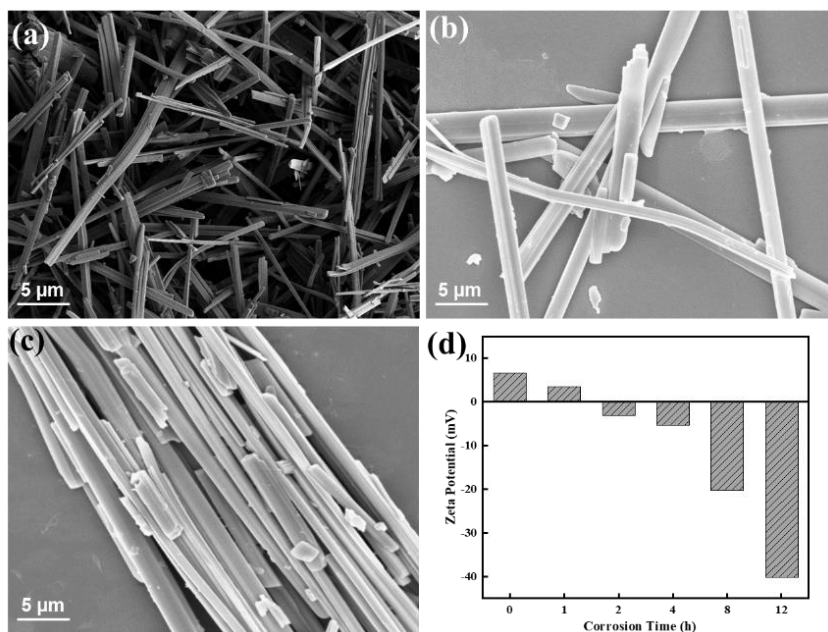


Fig. 1 SEM images and zeta potential change of MPTW: (a) PTW; (b) MPTW after 2 h acid-etching; (c) MPTW after 12 h acid-etching; (d) zeta potential as a function of etching time

2.2 PBT/MPTW 复合材料聚合特性研究

将上述酸蚀 2 h 的 MPTW 引入以钛酸四丁酯为催化剂、对苯二甲酸和 1,4-丁二醇为原料的 PBT 聚合体系中，只改变 MPTW 的添加量，在相同的工艺条件下制备 PBT/MPTW 复合材料。研究发现 MPTW 的添加能够加快 PBT 的酯化反应时间；在 PBT 合成过程的酯化阶段，质量分数 2% 的 MPTW 所用时间最短。在统一的电机功率下出料，缩聚时间基本相近，证明 MPTW 对缩聚阶段影响不大。

测试了 PBT/MPTW 复合材料的特性黏度，均为 (0.96 ± 0.01) dL/g。

如 Fig.2 所示，通过 FT-IR 研究了复合材料的化学组成，证实了其中 PBT 结构的存在，如 2962 cm^{-1} 处的 -CH- 不对称伸缩振动吸收峰和 1472 cm^{-1} 处的 -CH₂- 弯曲振动吸收峰，而 1717 cm^{-1} 处则为 C=O 的伸缩振动吸收峰和 973 cm^{-1} 的 -COO- 面内变形吸收峰。同时，PBT 分子链上的芳香环结构由 1614 cm^{-1} ， 1579 cm^{-1} ， 1506 cm^{-1} 和 1454 cm^{-1} 的苯环 -C=C- 弯曲振动吸收峰， 873 cm^{-1} 的苯环 -CH- 面内吸收峰和 727 cm^{-1} 的苯环上 -CH- 面外变形吸收峰证实。并且，在 706 cm^{-1} 和 961 cm^{-1} 处可以观察到钛酸钾的特征吸收峰，证实了 PBT/MPTW 复合材料中 MPTW 的存在。

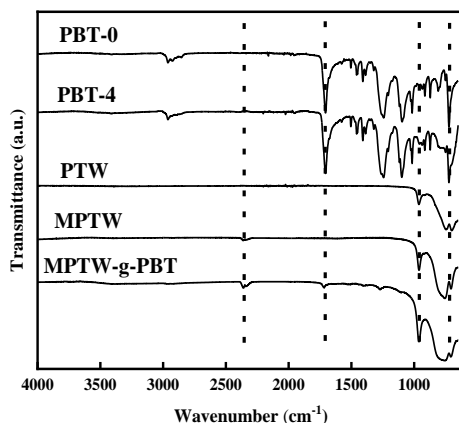


Fig. 2 FT-IR spectra of (a) PBT-0, (b) PBT-4, (c) PTW, (d) MPTW and (e) MPTW-g-PBT

2.3 PBT/MPTW 复合材料微观形貌分析

如 Fig.3 所示，利用 SEM 观察了 PBT/MPTW 复合材料的液氮脆断面。未添加 MPTW 的 PBT-0 断面光滑平整，这是由于遭受外力破坏时，聚合物内部产生裂纹并迅速扩大，使材料整体失效，从而表现为脆性断裂(Fig.3(a))。如 Fig.3(b~d)所示，添加 MPTW 后，所有断面的粗糙程度明显增加，出现了褶皱、微纤等，形成类似台阶状的韧性断裂带，证实了 MPTW 的添加有利于 PBT 韧性的提高^[7]。这是由于无机填料的存在产生应力集中效应，引发 MPW 周围树脂基体屈服，吸收大量变形功，产生增韧效果^[8,9]。同时，观察到 MPTW 能够在 PBT 基体中均匀分散，证明无机填料表面原位接枝的分子链促进其在聚合物基体中的分散^[10]。但是，MPTW 质量分数达到 8% 时，PBT 基体中观察到部分团聚现象(Fig.3(d))。

为了研究原位聚合对 MPTW 的分散及其与 PBT 基体的相互作用，以质量分数 8% 的 MPTW，通过熔融共混制备了 PBT-8。利用高倍数 SEM 照片对比观察了熔融共混 PBT-8 和原位聚合 PBT-8 的液氮脆断面(Fig.3(e)和 Fig.3(f))。研究发现熔融共混 PBT-8 的脆断表面明显有 PTW 脱落的痕迹；而原位聚合 PBT-8 中几乎看不到 MPTW 的脱落，并且 MPTW 和 PBT 基体之间的界面模糊。可能由于 PBT 分子链在 MPTW 发生化学接枝，生成 MPTW-g-PBT，从而提高 MPTW 与 PBT 基体的相容性，促进 MPTW 的分散，相似的化学接枝在 PBT/凹凸棒石原位聚合体系中也有报道^[11]。

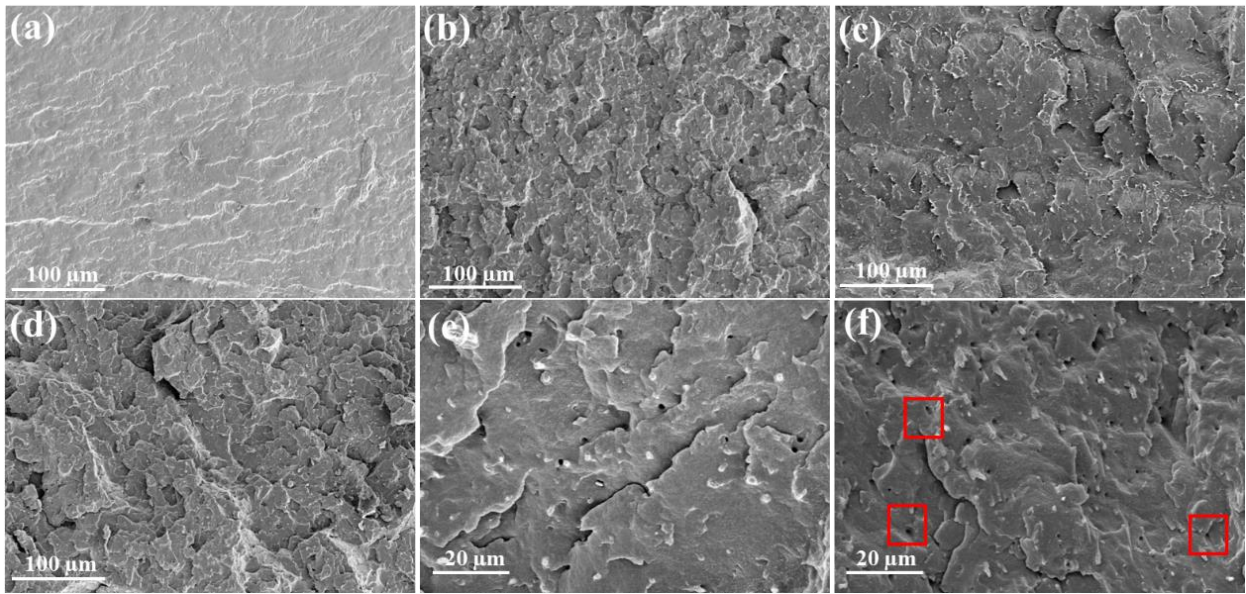


Fig. 3 SEM images of (a) PBT-0, (b) PBT-1, (c) PBT-4, (d) PBT-8, (e) melt blending of PBT-8 and (f) in-situ polymerization of PBT-8

2.4 MPTW 原位接枝 PBT 的研究

为了进一步研究 MPTW 表面的化学接枝机制，将 PBT/MPTW 复合材料用苯酚/四氯化碳（质量比 1:1）混合液反复离心洗涤，直至获得不溶性固体粉末 MPTW-g-PBT。通过 FT-IR 光谱对比 MPTW-g-PBT 和 MPTW，发现 MPTW-g-PBT 在 1717 cm^{-1} 有属于羰基-C=O-的伸缩振动峰，在 1272 cm^{-1} 有属于 C-O-C 基团拉伸振动吸收峰，由此初步判断 MPTW 与 PBT 发生了化学接枝反应，有化学键形成 (Fig.2)。

为了更好的观察 PBT 与 MPTW 的接枝，利用 TEM 观察钛酸钾表面的情况，结果如 Fig.4 所示。研究发现 MPTW-g-PBT 的晶格纹处有层非晶的薄层。通过 EDX 分析该非晶薄层的元素组成，发现薄层中主要含 C 和 O 元素，因此证实了 PBT 分子链是以化学键的形式接枝到 MPTW 的表面。

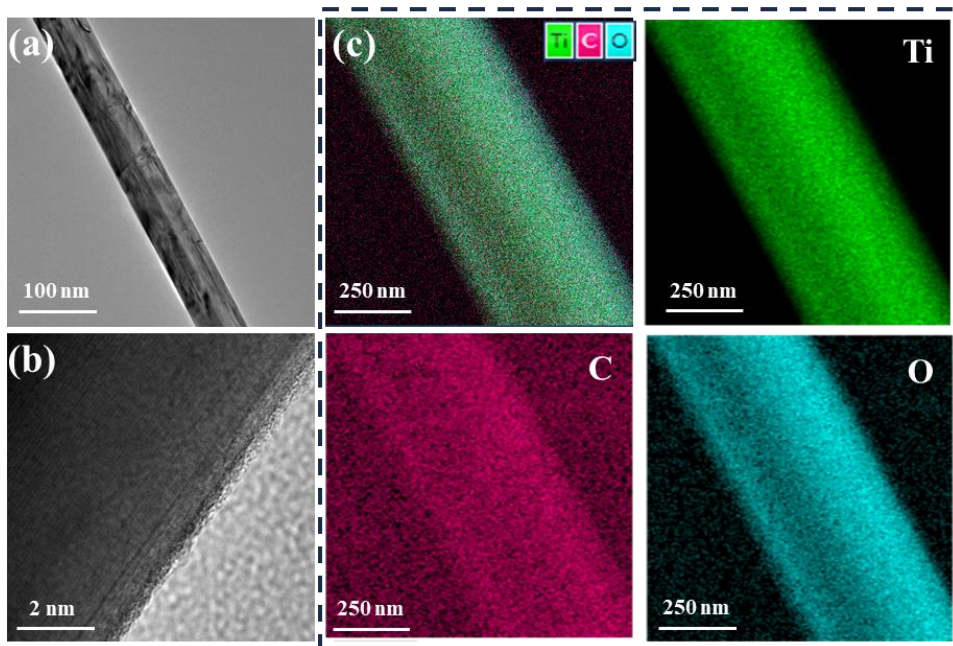


Fig. 4 TEM images of (a) MPTW-g-PBT, (b) magnified MPTW-g-PBT, and (c) the corresponding EDX analysis

2.5 PBT/MPTW 复合材料的热稳定性研究

PBT-0 和原位聚合的 PBT/MPTW 复合材料的 TGA 如 Fig.5 所示。从 TG 图和 DTG 图中可以看出，所有样品的热分解曲线类似。其热分解主要分为两步：在 400 °C 处达到了 DTG 曲线的峰值，这是由于 PBT 聚酯主链受热发生分解，从而断裂成较短的分子链；而在 420~600 °C，是亚甲基的分解。同时，残余质量与 MPTW 在 PBT/MPTW 复合材料的添加量相近，没有影响 PBT 的热稳定性。

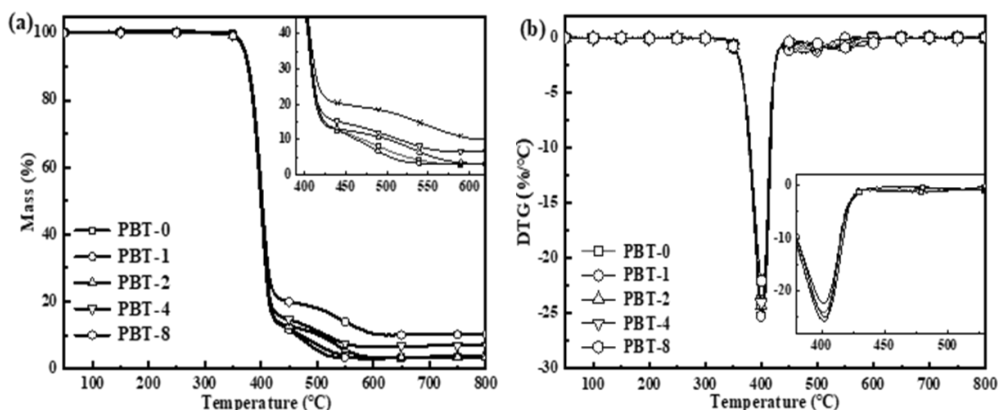


Fig. 5 (a) TGA and (b) DTG curves of PBT/MPTW composites

2.6 PBT/MPTW 复合材料的结晶行为研究

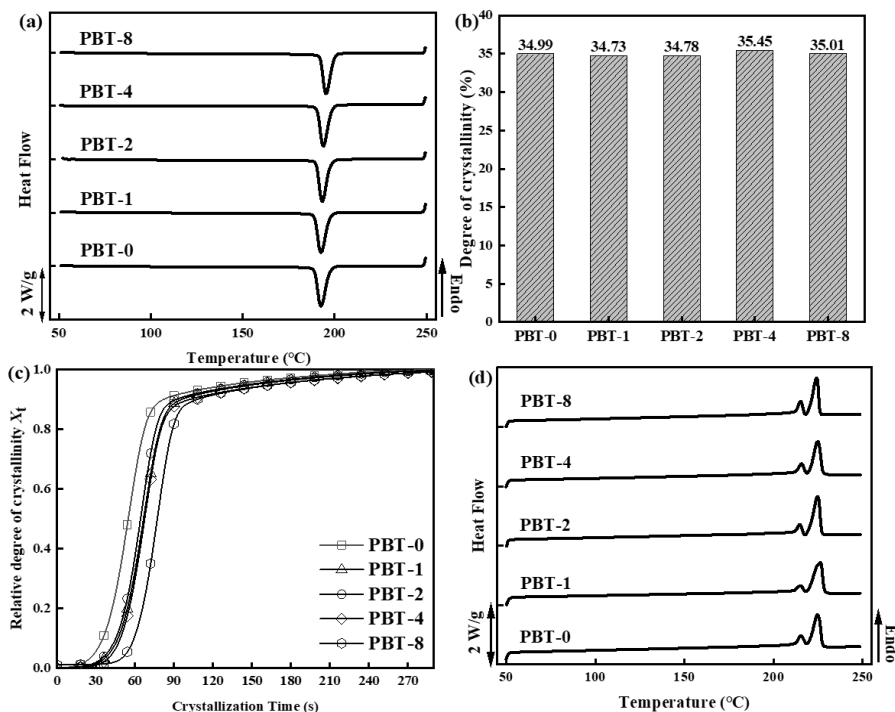


Fig. 6 DSC curves of PBT/MPTW composites: (a) the 1st cooling curves; (b) degree of crystallinity as a function of MPTW content; (c) relative crystallinity as a function of crystallization period; (d) the 2nd heating curves

利用 DSC 研究了不同 MPTW 用量对 PBT/MPTW 复合材料热行为的影响 (Fig.6)。由降温曲线可以发现随着 MPTW 添加量的增多使得结晶温度有所提高(Fig.6(a))，但是其相对结晶度相比纯

PBT 几乎不变(Fig.6(b)), 表明 MPTW 对 PBT 的结晶度并无影响。如 Fig.6(c)所示, 分析了纯 PBT 和 PBT/MPTW 复合材料相对结晶度 X_c 随结晶时间的变化规律。与纯 PBT 相比, 发现低添加量的 MPTW 使得 PBT 的相对结晶时间延长, 即结晶速率变缓; 并且, 当质量分数高达 8% 时, PBT 的结晶时间又进一步延长, 可能是原位生成的 MPTW-g-PBT 阻碍了 PBT 分子链的自由移动, 从而在一定程度上减缓了结晶速率 [12,13]。

同时, 研究了纯 PBT 和 PBT/MPTW 复合材料的二次升温过程(Fig.6(d)), 发现所有样品的熔融峰均是较为明显的双重峰, 这主要是由于结晶性聚合物的分子链较大, 结晶完善程度不一致 [14,15]。

2.7 PBT/MPTW 复合材料的力学性能评价

PBT/MPTW 复合材料的力学性能研究结果如 Fig.7 所示。随着 MPTW 添加量的增加, PBT/MPTW 复合材料的拉伸性能呈现出先增大在减小的趋势。当 MPTW 质量分数为 4% 时, 所得 PBT-4 的拉伸强度最好, 相较于纯 PBT 提高了 1 倍。同样, PBT/MPTW 复合材料的抗冲击强度也随 MPTW 添加量的增加呈现先增大在减小的趋势, 4% 的 MPTW 质量分数最佳, 而 PBT-4 缺口冲击强度为 9.91 kJ/m^2 (是纯 PBT 强度的 3 倍左右)。这可能由于原位生成的 MPTW-g-PBT 起到增强作用, 能在受到外力时均匀分散应力, 从而吸收更多的能量, 并且因为化学键的连接更加紧密, 需要更大的能量才能使 PBT 破坏 [16]。但是, PBT-8 的拉伸强度和缺口冲击强度略有下降, 可能由于 MPTW 在 PBT 基体中的部分团聚。

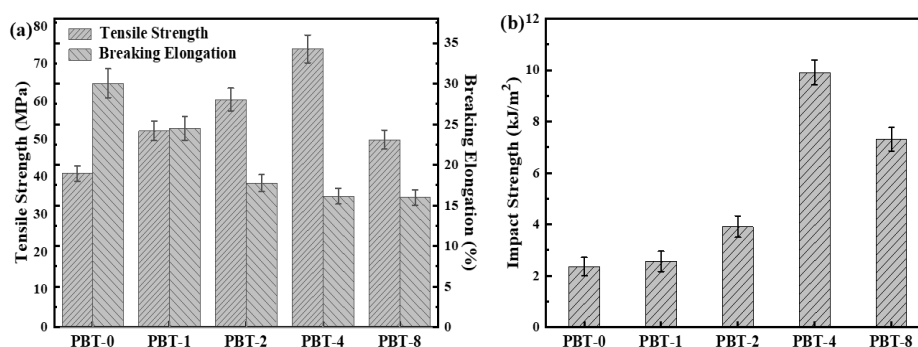


Fig. 7 Mechanical performances of PBT/MPTW composites: (a) tensile strength and breaking elongation; (b) impact strength

2.8 PBT/MPTW 复合材料的耐磨损性能研究

聚合物基复合材料属于黏弹性物质, 其摩擦系数一般相较于其他复合材料的要偏大。如 Fig.8(a)所示, MPTW 的加入有效降低了 PBT/MPTW 复合材料的摩擦系数。并且, 复合材料的摩擦系数随着 MPTW 添加量的增加而减小, 直至质量分数为 8% 时, PBT-8 的摩擦系数由 PBT-0 的 0.44 降至 0.27。这可能由于 MPTW 能够在 PBT 摩擦表面起硬骨架的作用, 提高了复合材料的硬度, 进而减小黏附面积、降低摩擦系数, 并在摩擦过程中减少摩擦凹槽的进一步发展 [17]。利用 SEM 照片观察了纯 PBT 及 PBT/MPTW 复合材料的磨损表面形貌。如 Fig.8(b)所示, 纯 PBT 的磨损表面出现塑性变形和熔体流动的痕迹, 这是由于摩擦界面之间的摩擦热而引起的 [18-20]。当添加 MPTW 后, 如 PBT-4 复合材料, 其表面划痕较浅, 摩擦面也较为光滑, 证明 MPTW 能够在 PBT 中起抗磨损的作用(Fig.8(c))。并且, 当 MPTW 质量分数增加到 8% 时, 其划痕最浅, 纤维最少, 表面最为光滑平

整，证实了随着 MPTW 添加量的增加，复合材料的抗磨损能力逐步增强(Fig.8(d))。

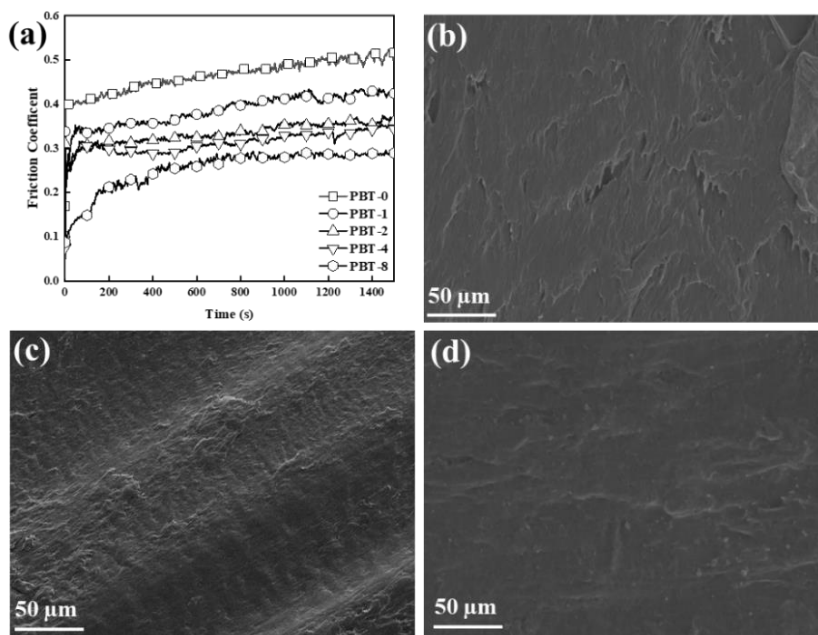


Fig. 8 Tribological study of PBT/MPTW composites and the corresponding SEM images of the wear surface: (a) relationship between friction coefficient and time; SEM images of the wear surface for the samples of (b) PBT-0, (c) PBT-4 and (d) PBT-8

3 结论

本文利用改性钛酸钾晶须 (MPTW) 原位增强 PBT, 揭示 MPTW 与 PBT 基体的作用机制, 研究 PBT/MPTW 复合材料热稳定性、结晶行为、力学性能及耐磨损性能的影响规律, 得到以下结论:

- (1) MPTW 促进聚合反应的酯化过程, 并且 MPTW 表面接枝有 PBT 分子链实现原位增强。
- (2) 原位接枝的 MPTW 显著提高了 PBT/MPTW 复合材料的力学性能。MPTW 的质量分数 4% 时, 复合材料拉伸强度和冲击强度达到最大值, 证实 MPTW 的良好分散和原位增强; 当 MPTW 用量更高 (8%) 时, 由于填料部分团聚, 复合材料力学性能有所下降。
- (3) 原位接枝的 MPTW 改善了 PBT 的耐摩擦磨损性能, 复合材料的摩擦系数大幅降低, 其表面划痕变浅, 摩擦面也较为光滑。

上述结果证实了钛酸钾晶须对 PBT 的原位增强机制, 为高强耐磨聚酯基工程塑料的开发提供基础。

参考文献:

[1] De vos L, Van de Voorde B, Van daele L, et al. Poly(alkylene terephthalate)s: from current developments in synthetic strategies towards applications[J]. European Polymer Journal, 2021, 161: 110840

[2] 卜和安, 刘世军, 吴文洋. PBT 工程塑料改性的研究现状及应用进展[J]. 塑料科技, 2023, 51(2): 109-113.

Bu H A, Liu S J, Wu W Y. Research status and application progress of Modified PBT engineering plastics[J]. Plastics Science and Technology, 2023, 51(2): 109-113.

- [3] 李志科, 陈斯佳, 马英杰, 等. 自润滑聚合物材料研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2020, 36(8):165-172.
Li Z K, Chen S J, Ma Y J, et al. Advances in self-lubricating polymer composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(8): 165-172.
- [4] Mu B, Jiang Z, Yang B, et al. Tribological and mechanical properties of PBT composites with microcapsules and potassium titanate whiskers[J]. Polymer Engineering & Science, 2019, 59: 490-499.
- [5] Chen Z, Li T, Yang Y, et al. Mechanical and tribological properties of PA/PPS blends[J]. Wear, 2004, 257: 696-707.
- [6] Georgescu C, Deleanu L, Chiper titire L, et al. Tribology of polymer blends PBT+ PTFE[J]. Materials, 2021, 14: 997.
- [7] Phetwarotai W, Zawong M, Phusunti N, et al. Toughening and thermal characteristics of plasticized polylactide and poly (butylene adipate-co-terephthalate) blend films: influence of compatibilization[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 183: 346-357.
- [8] Bai H, Zhang Y, Zhang Y, et al. Toughening modification of PBT/PC blends by PTW[J]. Polymer Testing, 2005, 24: 235-240.
- [9] 程慧强, 向阳, 潘洋, 等. 聚碳酸酯/聚对苯二甲酸丁二醇酯交替层状复合材料的制备和冲击性能提升[J]. 高分子材料科学与工程, 2023, 39(7): 123-130.
Cheng H Q, Xiang Y, Pan Y, et al. Preparation and improvement of impact performance of polycarbonate/polybutylene terephthalate alternating layered composite materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2023, 39(7): 123-130.
- [10] 潘炳力, 谈莹莹, 宁莉萍, 等. PBT/原位聚合改性凹凸棒粘土纳米复合材料的微结构与粘弹性[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(4): 151-154
Pan B L, Tan Y Y, Ning L P, et al. Microstructure and viscoelasticity of PBT/in-situ polymerization modified AT nanocomposites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2009, 25(4): 151-154.
- [11] Yuan X, Li C, Guan G, et al. Synthesis and characterization of poly(ethylene terephthalate)/attapulgate nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 103: 1279-1286.
- [12] 黄勇, 周涛, 刘俊红, 等. 微交联聚丁二酸丁二醇酯/聚四氢呋喃醚嵌段共聚物的合成和性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(8): 5-8.
Huang Y, Zhou T, Liu J H, et al. Synthesis and properties of micro-crosslinked polybutylene terephthalate/polytetrahydrofuran copolymer[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2013, 29(8): 5-8.
- [13] Tehran A C, Shelesh-Nezhad K, Barazandeh F J. Mechanical and thermal properties of TPU-toughened PBT/CNT nanocomposites[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2019, 32: 815-830.
- [14] Mohd Ishak Z, Shang P, Karger-Kocsis J. A modulated DSC study on the in situ polymerization of cyclic butylene terephthalate oligomers[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2006, 84: 637-641.
- [15] Yasuniwa M, Tsubakihara S, Ohoshita K, et al. X-ray studies on the double melting behavior of poly (butylene terephthalate)[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2001, 39: 2005-2015.
- [16] Rahimzadeh S, Tehran A C, Shelesh-Nezhad K. Study on morphology, mechanical, thermal and viscoelastic properties of PBT/ABS/CNT nanocomposites[J]. Plastics, Rubber and Composites, 2023, 52: 160-170.

- [17] Chaudri A M, Suvanto M, Pakkanen T T. Non-lubricated friction of polybutylene terephthalate (PBT) sliding against polyoxymethylene (POM)[J]. *Wear*, 2015, 342: 189-197.
- [18] 肖化星, 余小峰, 陆媛, 等. 分散相形态对 MWCNTs/PBT/HDPE 共混物摩擦磨损性能的影响[J]. *润滑与密封*, 2022, 47(4): 102-109.
- Xiao H X, Yu X F, Lu Y, et al. The Influence of dispersed phase morphology on the friction and wear performance of MWCNTs/PBT/HDPE blends[J]. *Lubrication Engineering*, 2022, 47: 102-109.
- [19] Carrión-Vilches F J, González-Vivas A, Martínez-Mateo I J, et al. Study of the abrasion resistance under scratching of polybutylenetereftalate-glass fiber composites[J]. *Tribology International*, 2015, 92: 365-378.
- [20] 胡舒龙, 吕建, 卢凤英, 等. 介孔 SBA-15 对不饱和聚酯树脂及其复合材料性能的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2014, 30(10): 159-163.
- Hu SL, Lü J, Lu F Y, et al. Influence of mesoporous SBA-15 on the properties of unsaturated polyester resin and its composites[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2014, 30(10): 159-163.

Preparation of Poly(butylene terephthalate)-Based Composites with High Strength and Anti-Friction

Jialei Qi, Chao Yao, Shixiang Zuo, Ruiqi Shen, Yifeng Ye, Haoguan Gui

(Advanced Catalysis and Green Manufacturing Collaborative Innovation Center, School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

ABSTRACT: A series of poly(butylene terephthalate) (PBT) based composites with modified potassium titanate whiskers (MPTW) were prepared through in-situ polymerization. The surface properties and loading amount of MPTW were studied about their effects on the polymerization characteristics, microstructure, thermal stability, crystallization behavior, mechanical properties, friction-reduction, and wear-resistance of the PBT-based composites. The results show that the MPTW is in-situ chemical grafted with PBT, resulting in good dispersion and blurry phase interface. The in-situ grafted MPTW shows little effect on the thermal stability of PBT, but affects its semi-crystalline time. When the MPTW loading amount is 4%, mechanical properties of the composite reaches optimum, with a doubling of tensile strength and a tripling of impact strength compared to pure PBT. Additionally, the friction-reduction and wear-resistance of PBT are significantly improved with the addition of MPTW. Overall, the high-strength and wear-resistant PBT composites show potential application in the field of structural engineering plastic and mechanical transmission parts.

Keywords: potassium titanate; polybutylene terephthalate; crystallization behaviors; mechanical properties; fictional properties