

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.03.003

PC组分及色粉对玻纤增强PBT/PC的结晶影响

赵书营¹, 林洁龙^{1,3}, 张可振¹, 光善仪², 徐洪耀¹

(1. 东华大学分析测试中心&东华大学材料科学与工程学院, 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620;

2. 东华大学化学化工与生物工程学院生态纺织教育部重点实验室, 上海 201620; 3. 上海金发科技发展有限公司, 上海 201714)

摘要: 聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是一种半结晶性材料,聚碳酸酯(PC)是一种非结晶性材料,通过将PBT与PC共混可以得到兼具二者优点的PBT/PC合金。按照色粉的有无、PC的含量及黏度,通过熔融共混法制备得到玻纤增强PBT/PC合金,以研究其结晶行为。利用差示扫描量热法研究了合金在不同降温速率下的结晶过程,并使用Jeziorny法和莫志深法分析了PBT/PC合金的非等温结晶动力学。结果表明,20份PC添加相对10份PC添加的样品抑制了PBT材料的结晶,使结晶度降低5%左右,在10份PC添加时,PC黏度对于PBT材料的结晶行为影响差别不大,20份PC添加时低黏度的PC会比高黏度PC进一步抑制PBT材料的结晶性,色粉的加入会对PBT/PC合金的结晶起到促进作用,缩短材料的结晶时间,相同降温速率下可使半结晶时间缩短约0.3 min,有利于加工成型,提高生产效率。

关键词: 聚对苯二甲酸丁二酯;聚碳酸酯;合金;结晶动力学;降温速率

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)03-0015-07

Effect of PC Components and Color Powder on the Crystallization of Glass Fiber Reinforced PBT/PC

Zhao Shuying¹, Lin Jielong^{1,3}, Zhang Kezhen¹, Guang Shanyi², Xu Hongyao¹

(1. Research Center for Analysis and Measurement & State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China; 2. Key Laboratory of Science & Technology of Eco-Textile Ministry of Education, College of Chemistry, Chemical Engineering and Biotechnology, Donghua University, Shanghai 201620, China; 3. Shanghai KINGFA Science & Technology Co., Ltd., Shanghai 201714, China)

Abstract : Polybutylene terephthalate (PBT) is a semi-crystalline material and polycarbonate (PC) is a non-crystalline material. By blending PBT with PC, PBT/PC alloys with the advantages of both can be obtained. Glass fiber reinforced PBT/PC alloys were prepared by melt blending method according to the presence or absence of color powder and PC content and viscosity, and their crystallization behavior was studied. The crystallization of alloys at different cooling rates was studied by differential scanning calorimetry. The non-isothermal crystallization kinetics of PBT/PC alloys were analyzed using Jeziorny's method and Mo's method. The results show that 20 parts PC addition inhibits the crystallization of PBT relative to 10 parts PC addition of the sample, which reduces the crystallinity by about 5%. The effect of PC viscosity on the crystallization behavior of PBT materials do not differ significantly at 10 parts PC additions. 20 parts PC added with low viscosity PC will further inhibit the crystallinity of PBT material than high viscosity PC. The addition of color powder will promote the crystallization of PBT/PC alloy and shorten the crystallization time of the material. The same cooling rate can shorten the semi-crystallization time by about 0.3 min, which is conducive to processing and molding and improve the production efficiency.

Keywords : polybutylene terephthalate ; polycarbonate ; alloy ; crystallization kinetics ; cooling rate

聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)是一种半结晶性工程塑料,有着优异的电学性能、耐溶剂性和优良的加工性能等优点^[1-2],但存在缺口冲击强度低等缺

点。聚碳酸酯(PC)是一种非结晶性塑料,具有缺口冲击强度高,耐热性好等优点^[3-4],但存在加工流动性差、不耐溶剂等缺点。由于技术与成本的限制,

基金项目: 国家自然科学基金项目(21771036)

通信作者: 徐洪耀,教授,主要研究方向为功能材料

收稿日期: 2023-02-14

引用格式: 赵书营,林洁龙,张可振,等.PC组分及色粉对玻纤增强PBT/PC的结晶影响[J].工程塑料应用,2023,51(3):15-21.

Zhao Shuying, Lin Jielong, Zhang Kezhen, et al. Effect of PC components and color powder on the crystallization of glass fiber reinforced PBT/PC[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(3): 15-21.

将两种材料共混取长补短是一种比开发新材料更便捷有效的方法^[5-9],通过将PC与PBT共混得到的PBT/PC合金兼具两者的优点。塑料制品经玻璃纤维增强后,可大大提高产品的性能,所以使用玻璃纤维增强后的PBT/PC合金被广泛应用于汽车、家电以及激光焊接等领域^[10]。

Tran等^[11]通过共混的方式制备了不同含量PC的PBT/PC合金,研究发现,随着PC的添加,会提高PBT材料的综合力学性能,添加质量分数5%的PC样品的无缺口冲击强度最高可以达到80.46 kJ/m²,而纯PBT的无缺口冲击强度仅有44.82 kJ/m²,合金的形成较大地提高了产品的力学性能并有望应用于汽车门把手中。陈晶斌等^[12]固定玻璃纤维的添加量为10%,使用差示扫描量热(DSC)法对不同质量比组成的PBT/PC合金的结晶行为进行了研究,结果表明,PBT与PC的比例从9:1变化至3:7,PBT的结晶行为受到PC和玻纤的双重影响,PC的加入对PBT的结晶起到抑制作用,玻纤的诱导成核作用可以加快PBT的结晶。刘春林等^[13]使用DSC法研究了PBT/PC合金的等温及非等温结晶行为,发现PC的加入对PBT的成核机理与晶体生长方式没有太大改变。半结晶性聚合物的性能很大程度上受自身的结晶行为影响,而结晶的程度又会受到结晶条件的影响,在材料的实际加工中,如挤出和注塑等行为,结晶主要是在非等温的条件下进行,前人对于PBT/PC合金的结晶行为研究也多在非等温的条件下进行^[12-13]。因此,研究材料的非等温结晶行为对实际的生产有重要意义,目前,有关色粉的添加、PC黏度及含量对于玻纤增强PBT/PC合金的结晶行为的影响还未见报道。笔者按照色粉的有无、PC的含量及黏度,通过熔融共混法制备了一系列玻纤增强PBT/PC合金,并使用DSC法对其非等温结晶行为进行了研究,进而为激光焊接的应用研究提供重要基础,并为后续的实际生产提供理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PBT树脂:GX121J,特性黏度为0.98 dL/g,中国石化仪征化纤有限责任公司;

PC树脂:S-2000F,熔体流动速率(MFR)为10 g/10 min;H-2000F,MFR为22 g/10 min,三菱化学集团;

玻璃纤维:TFG-3.0-T436,泰山玻璃纤维有限公

司;

抗氧化剂:RIANOX 1010,天津利安隆新材料股份有限公司;

润滑剂:GLYCOLUBE-P,瑞士龙沙集团;

钛酸四丁酯:分析纯,上海泰坦科技股份有限公司;

色粉:B2BT-S002,金发科技股份有限公司;

抗水解剂:Stabilizer 9000DF,德国拉西格公司。

1.2 仪器及设备

双螺杆挤出机:HKY-35型,南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机:90T型,广东正茂精机有限公司;

鼓风干燥箱:DHG-9140A型,上海一恒科学仪器有限公司;

万能材料试验机:Z020型,德国Zwick/Roell集团;

摆锤冲击试验机:HIT5.5P型,德国Zwick/Roell集团;

DSC仪:Q20型,美国TA仪器公司。

1.3 试样制备

将原料置于烘箱内120℃干燥4~6 h,按照表1称取原料并混合均匀,原料经主喂料口、玻纤经侧喂料口加入双螺杆挤出机挤出后水冷切粒,螺杆温度为230~250℃,螺杆转速为500 r/min。将颗粒于烘箱内干燥后经注塑机注塑得到标准样条。将添加10质量份(以下简称份)、20份高黏度PC S-2000F的样品分别命名为CH10,CH20,将添加10份、20份低黏度PC H-2000F的样品命名为CL10,CL20,在CL10,CL20的基础上再添加一份色粉,使样品调整为深色,命名为BL10,BL20。为了保证样品的生产,在每个样品中,均添加了0.2份抗氧化剂,0.3份润滑剂,0.5份抗水解剂,以及0.5份酯交换催化剂钛酸四丁酯。

表1 PBT/PC合金配方表

材料	样品名称					
	CH10	CL10	CH20	CL20	BL10	BL20
PBT	58.5	58.5	48.5	48.5	57.5	47.5
玻璃纤维	30	30	30	30	30	30
S-2000 F	10	—	20	—	—	—
H-2000 F	—	10	—	20	10	20
色粉	—	—	—	—	1	1

1.4 性能测试与表征

(1)力学性能测试。

拉伸性能按照ISO 527-2:2012测试,测试速度

为 50 mm/min;

弯曲性能按照 ISO 178:2010 测试,测试速度为 2 mm/min;

冲击性能按照 ISO 179-1:2010 测试,V 型缺口,缺口深度为 2 mm。

(2) DSC。

取 5~10 mg 样品放入坩埚,以空坩埚为参比,氮气为保护气。以 20 °C/min 的加热速率从室温加热至 250 °C,在 250 °C 恒温 5 min 以消除样品的热历史,随后以 10 °C/min 的降温速率从 250 °C 降至 30 °C,最后再以 10 °C/min 的升温速率从 30 °C 加热至 250 °C,记录完整曲线,评价熔融情况。以 20 °C/min 的加热速率从室温加热至 250 °C,在 250 °C 恒温 5 min 以消除样品的热历史,随后以 20, 15, 10, 5 °C/min 的降温速率从 250 °C 降至 30 °C,记录完整曲线,评价其非等温结晶行为。

2 结果与讨论

2.1 PBT/PC 合金的力学性能

表 2 为 CH10, CL10, CH20, CL20, BL10, BL20 6 个样品的力学性能。样品 CL20 与 BL20 拉伸强度小于 CL10, BL10, 说明低黏度 PC 的添加对 PBT 的结晶产生的负面影响较大,导致拉伸强度下降,CH20 样品的拉伸强度比 CH10 样品拉伸强度略有增加,表明高黏度 PC 对于 PBT 结晶的影响没有低黏度 PC 明显。PC 添加量大有利于缺口冲击强度提升,说明 PC 的添加越多,对 PBT 材料的韧性提升越强。20 份 PC 添加的样品相对于 10 份 PC 添加的样品,弯曲强度有所下降,弯曲弹性模量变化不大,即 PC 含量增加,使得材料抵抗压力的能力降低。

表 2 PBT/PC 合金的力学性能

样品名称	拉伸强度/ MPa	缺口冲击强度/ (kJ·m ⁻²)	弯曲强 度/MPa	弯曲弹性模 量/MPa
CH10	134	10	202	7 840
CL10	131	10	201	7 850
CH20	137	12	199	7 760
CL20	124	14	182	7 870
BL10	131	9	198	8 193
BL20	126	11	175	8 270

2.2 PBT/PC 合金的熔融行为分析

图 1 为 6 个样品的升温熔融曲线图,并通过对该曲线的分析将样品的升温熔融参数列于表 3 中。样品的结晶度可以通过式(1)计算:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{x\Delta H_m^0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: ΔH_m ——熔融热焓, J/g;

ΔH_m^0 ——标准熔融热焓, J/g;

x ——样品中 PBT 的质量分数,对于 PBT 材料,熔融热焓 ΔH_m^0 为 142 J/g^[13]。

通过分析图像发现,PBT/PC 合金均表现为两个熔融峰,按照 Todaki 等^[14]对于双重熔融的解释,第一个熔融峰是因为升温过程中,晶体经过退火完善之后的熔融吸热峰。PBT/PC 合金中的第一个熔融峰不明显,因为 PC 的加入对 PBT 的结晶有抑制作用,使其亚稳态晶型减少,第二个熔融峰为 PBT 材料更稳定的 α 晶型的熔融吸热过程,对比 10 份 PC 添加的样品与 20 份 PC 添加的样品,发现 10 份 PC 添加的样品的熔融温度普遍较高,其中 BL10 样品的熔融温度以及结晶度最高,因为 10 份 PC 添加对于 PBT 的结晶抑制作用较小,且 BL10 样品中的色粉起到了异相成核的作用,样品中的结晶更为完善。CL20 样品的熔融温度与结晶度最低,因为低黏度 PC 由于分子量较小,含有较多的端基,会与 PBT 进行更加充分的酯交换反应,从而对 PBT 结晶行为的抑制更加明显。PC 抑制 PBT 材料的结晶可以增加样品的激光透过率,使 PBT/PC 合金应用于激光焊接领域。

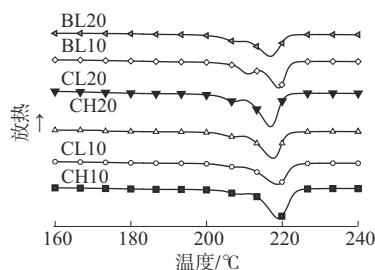


图 1 升温熔融曲线(10 K/min)

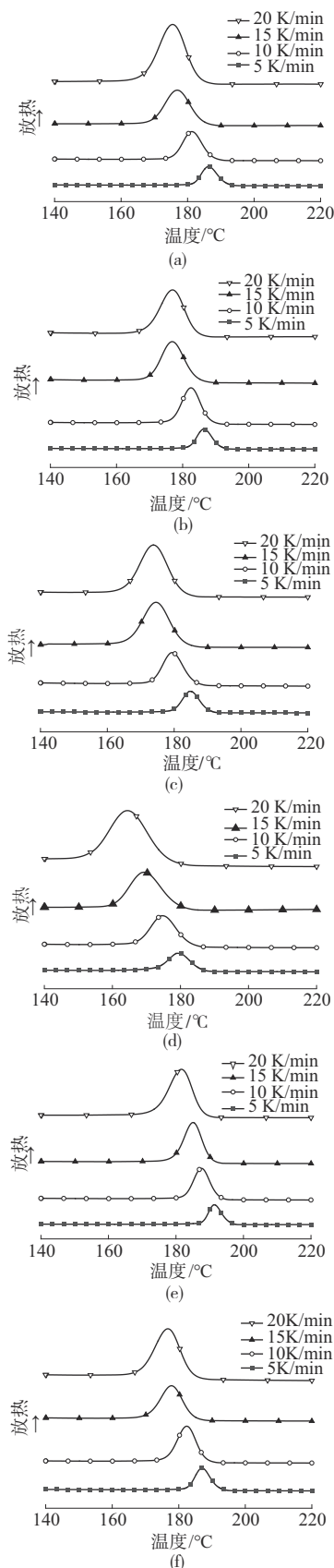
表 3 PBT/PC 合金的熔融参数

样品名称	T_m I /°C	T_m II /°C	ΔH_m /(J·g ⁻¹)	X_c /%
CH10	209.4	218.9	24.7	29.7
CL10	207.2	218.8	25.1	30.2
CH20	207.7	217.6	18.2	26.4
CL20	207.4	216.9	16.9	24.5
BL10	211.1	219.0	27.8	33.9
BL20	208.5	216.8	19.0	28.2

注: T_m I, T_m II 分别表示第一个、第二个熔融峰的温度; X_c 表示相对结晶度。

2.3 PBT/PC 合金的非等温结晶行为分析

图 2 为 6 个样品在不同降温速率下的降温结晶曲线,表 4 为 6 个样品在结晶过程中的参数。通过图像可以发现,对于同一样品,随着降温速率的增加,初始结晶温度与结晶峰值温度整体向低温移



a—CH10; b—CL10; c—CH20; d—CL20; e—BL10; f—BL20

图2 PBT/PC合金的降温结晶曲线

表4 PBT/PC合金的降温结晶参数

样品名称	$\Phi / (\text{K} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_0 / ^\circ\text{C}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_\infty / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$\Delta T_c / ^\circ\text{C}$
CH10	5	194.6	186.2	174.2	32.6	20.4
	10	191.4	181.4	163.9	32.2	27.5
	15	189.7	177.0	158.1	32.6	31.6
	20	188.3	175.5	153.3	33.8	35.0
CL10	5	195.2	186.4	169.6	33.2	26.5
	10	192.0	182.5	163.7	32.6	28.3
	15	189.3	176.8	158.6	30.7	30.7
	20	188.2	177.0	160.9	31.3	27.3
CH20	5	193.1	184.8	169.2	31.3	23.9
	10	189.6	179.5	155.9	29.6	33.7
	15	187.1	174.6	152.1	26.5	35.0
	20	186.4	173.9	158.4	32.9	28.0
CL20	5	188.6	179.1	162.5	27.8	26.1
	10	186.4	174.8	160.8	27.4	25.6
	15	184.4	169.4	152.3	27.7	32.1
	20	182.3	164.6	147.6	26.7	34.7
BL10	5	197.3	191.3	185.6	35.5	11.7
	10	194.8	187.6	177.4	29.7	17.4
	15	193.1	185.1	171.9	31.1	21.2
	20	190.4	181.6	165.8	31.1	24.6
BL20	5	194.4	187.0	177.3	27.9	17.1
	10	191.2	182.4	170.2	29.6	21.0
	15	187.1	177.9	160.9	24.6	26.2
	20	187.9	176.7	162.1	27.3	25.8

注: Φ 表示降温速率; T_0 表示结晶初始温度; T_p 表示结晶峰值温度; T_∞ 表示结晶终止温度; ΔH_c 表示结晶焓变; ΔT_c 表示结晶初始温度与结晶终止温度之差。

动,且峰型逐渐加宽,因为随着降温速率的增加,无论是样品的均相成核还是异相成核,都要在更低的温度下才能完成。同时由于降温速率的增大,聚合物的分子链无法在较高温度下完成有序排列,只能在稍低的温度下进行排列才能更完善地结晶,所以结晶的温度区间有所扩大,结晶峰的形状也逐渐加宽。整体对比CH10与CL10两个样品可以发现,在PC的添加量为10份时,PC黏度对于PBT结晶行为的影响没有太明显的区别,此时PC整体的添加量较小,在共混物中所占比例较小,两者黏度间的差异并没有明显体现。但是到了PC添加20份,高黏度PC样品CH20相对于低黏度PC样品CL20,结晶初始温度与结晶温度明显更高,说明此时低黏度PC对于PBT的结晶抑制作用比高黏度PC更显著。对比CL10和BL10可以发现,CL10的结晶温度范围为177~186 °C,而BL10的结晶温度范围为181~191 °C,说明随着色粉的添加,结晶温度向高温移动,CL20与BL20样品之间也有相同规律,因为色粉的加入促进了PBT/PC合金的异相成核,对结晶起到了促进作用。

对于样品的结晶情况,相对结晶度 $X(t)$ 对温度积分,利用式(2)表示:

$$X(t) = \int_{T_0}^{T_c} \frac{dH_c}{dT} dT / \int_{T_0}^{T_c} \frac{dH_c}{dT} dT \quad (2)$$

根据公式(2),可以将DSC曲线转变为相对结晶度对温度的关系曲线,6个样品的关系曲线均为反S型曲线,图3为CH10样品的图像,其余样品的图像与CH10样品变化规律一致。通过相对结晶度与温度之间的关系曲线,可以清晰地看到,随着降温速率的增加,材料的结晶温度区间变大。

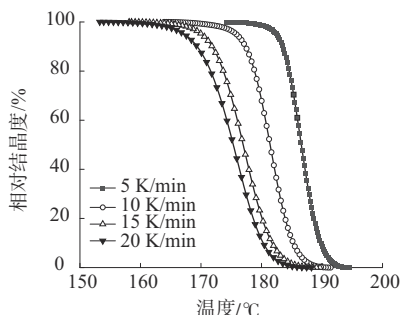


图3 不同降温速率下CH10样品的相对结晶度与结晶温度的关系

相对结晶度与温度的关系可以通过式(3)转变为相对结晶度与结晶时间的关系:

$$t = |(T_0 - T)/\Phi| \quad (3)$$

图4为CH10样品的相对结晶度与结晶时间的关系图,6个样品的曲线均为S型。其余样品的图像与CH10样品变化规律一致。通过曲线可以看出,降温速率越快,结晶所需的时间越短。

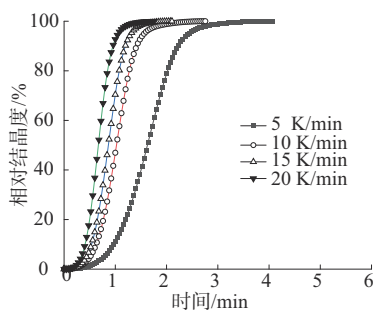


图4 不同降温速率下CH10样品的相对结晶度与结晶时间的关系

2.4 Jeziorny法分析样品的非等温结晶过程

对于高分子材料的等温结晶过程的研究,常采用Avrami方程进行分析,但是Avrami方程不适合分析非等温结晶过程。Jeziorny法^[15]将Avrami方程做了优化,将其推广到高分子材料的非等温结晶研究中,具体的方法是将式(4)两边取对数,得到式(5):

$$1 - X(t) = \exp(-Z_c t^n) \quad (4)$$

$$\lg\{-\ln[1 - X(t)]\} = n \lg t + \lg Z_c \quad (5)$$

式中, $X(t)$ 为在 t 时刻的相对结晶度, n 为Avrami指数, Z_c 为结晶速率常数, n 和 Z_c 均是晶体成核以及晶体生长有关的参数。由于非等温结晶的特点,Jeziorny法将降温速率也考虑在内,得到式(6):

$$\lg Z_c = \lg Z_c / \Phi \quad (6)$$

式(6)中, Z_c 为校正之后的结晶速率常数, Φ 为降温速率,按照Jeziorny法,利用 $\lg\{-\ln[1 - X(t)]\}$ 对 $\lg t$ 作图,得到的图5为CH10样品的图像,其余5个样品的图像与样品CH10的变化趋势相似,在每条曲线的初始结晶阶段,都存在着一个线性部分,随着结晶的进行,后期会有不同程度的偏离,通常认为是在结晶的后期,晶体的碰撞、挤压导致的二次结晶。对6个样品的图像线性部分进行拟合,由拟合直线的斜率与截距求得 n 和 Z_c ,再根据式(6)计算得到 Z_c ,由于二次结晶的过程十分复杂,笔者只考虑其前期结晶行为,并将不同样品的结晶动力学参数列于表5中。

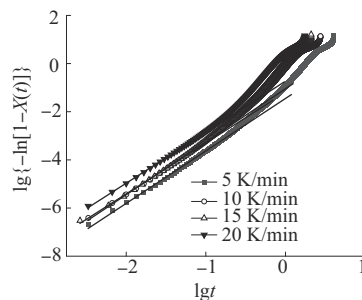


图5 CH10样品 $\lg\{-\ln[1 - X(t)]\}$ 对 $\lg t$ 的关系曲线

半结晶时间 $t_{1/2}$ 即结晶完成一半所需要的时间,结晶速率 G 为 $t_{1/2}$ 的倒数, G 的数值大小反映着结晶速度的快慢。由表5内的数据可知, $t_{1/2}$ 随着降温速率的增大而逐渐减小, Z_c 和 Z_c 基本随着降温速率的增大而增大,说明降温速率增大,样品的结晶速度变快,6个样品的 n 值均在1.63~2.23之间。对于CH10与CL10两个样品,半结晶时间没有过于明显的差异,说明仅10份PC的添加时,PC黏度的差异对结晶行为的影响较小。对比PC添加量为20份的两个样品CH20与CL20,此时CH20的半结晶时间为0.64~1.66 min,而CL20的半结晶时间为0.89~1.91 min,此时在任意降温速率,CL20的半结晶时间均明显高于CH20,说明在PC添加量为20份时,PC的黏度影响已经有着较为明显的体现,低黏度PC对PBT结晶的抑制作用更为明显。对于CH10与CH20,CL10与CL20两组样品,可以发现,20份PC添加相对于10份PC添加,半结晶时间整体更

表 5 用 Jeziorny 法得到的 PBT/PC 合金非等温结晶参数

样品名称	$\Phi/(K \cdot \min^{-1})$	n	$Z_c/\min^{-1}$	$Z_c/\min^{-1}$	$t_{1/2}/\min$	$G/\min^{-1}$
CH10	5	2.18	0.035	0.513	1.63	0.61
	10	2.20	0.089	0.785	1.02	0.98
	15	2.11	0.065	0.893	0.86	1.16
	20	2.12	0.186	0.918	0.67	1.49
CL10	5	1.96	0.005	0.347	1.75	0.57
	10	2.11	0.066	0.759	0.98	1.02
	15	2.18	0.120	0.869	0.84	1.19
	20	2.23	0.380	1.050	0.50	2.00
CH20	5	2.07	0.025	0.479	1.66	0.60
	10	2.17	0.145	0.824	1.02	0.98
	15	2.12	0.182	0.893	0.86	1.16
	20	2.10	0.316	0.944	0.64	1.56
CL20	5	2.09	0.028	0.490	1.91	0.52
	10	2.11	0.100	0.794	1.16	0.86
	15	2.09	0.126	0.871	0.99	1.01
	20	2.22	0.166	0.914	0.89	1.12
BL10	5	1.63	0.087	0.617	1.16	0.86
	10	2.17	0.380	0.908	0.74	1.35
	15	1.97	0.355	0.933	0.56	1.79
	20	2.05	0.708	0.983	0.48	2.08
BL20	5	1.81	0.055	0.562	1.46	0.68
	10	2.21	0.182	0.843	0.91	1.10
	15	2.12	0.427	0.944	0.64	1.56
	20	2.04	0.229	0.929	0.59	1.69

长,对 PBT 的结晶抑制作用更为明显。对于同样为低黏度添加的样品 CL10 与 BL10,CL20 与 BL20,在添加了色粉之后,无论是 10 份或是 20 份 PC 添加,均会使样品的半结晶时间明显缩短,表现出色粉对 PBT 结晶的促进作用。

2.5 莫志深法分析 PBT/PC 合金的非等温结晶过程

由于 Jeziorny 方法只适合描述结晶的初始阶段,为了更好地描述非等温结晶的过程,莫志深法^[16]把 Ozawa 方程与 Avrami 方程联合起来,如式(7):

$$\lg Z_t + n \lg t = \lg K(T) - m \lg \Phi \quad (7)$$

$$\lg \Phi = \lg F(T) - \alpha \lg t \quad (8)$$

式中, $F(T)=[K(T)/Z]^{1/m}$, $\alpha=n/m$, $F(T)$ 为表示结晶速率的参数,它表示在单位时间内,想要达到某一结晶度所必需的降温速率, t 为时间, m 为 Ozawa 指数。

图 6 为在相对结晶度一定时,CH10 样品中 $\lg \Phi$ 对 $\lg t$ 的关系图。其余 5 个样品的图像与样品 CH10 变化趋势一致。样品的 $\lg \Phi$ 对 $\lg t$ 基本表现为良好的线性关系,说明莫志深法可以较好的描述该体系的非等温结晶过程,将 6 个样品分别拟合后,得到的 $F(T)$ 与 α 的数值列于表 6,通过表格可以发现,对于

同一样品,随着相对结晶度的不断提高, $F(T)$ 的数值不断增大,说明在确定的时间内,想要达到更大的结晶度,必须要提高降温速率才能实现。对比六个样品,在相同的结晶度下, $F(T)$ 数值最大的是 CL20,即 CL20 的结晶相对其他样品更为困难,低黏度 PC 添加量为 20 份时,对 PBT 的结晶抑制作用最为明显。对于 PC 添加量均为 10 份的 3 个样品 CH10,CL10,BL10,在相同的结晶度下,BL10 的 $F(T)$ 数值最小,表明色粉的加入对 PBT 有促进作用,对于 PC 添加量为 20 份的 3 个样品 CH20,CL20,BL20,相同结晶度时 BL20 的 $F(T)$ 值最小,同样证明了色粉对于 PBT 结晶的促进作用,这些结果与前面的分析一致。

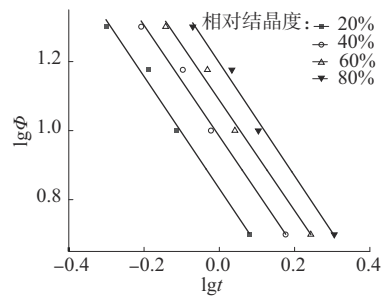


图 6 CH10 样品 $\lg \Phi$ 对 $\lg t$ 的关系拟合曲线

表 6 用 Mo 法得到的 PBT/PC 合金非等温结晶参数

样品名称	参数	相对结晶度/%			
		20	40	60	80
CH10	$F(T)$	6.76	9.55	12.30	15.85
	α	1.63	1.61	1.60	1.64
CL10	$F(T)$	7.24	9.55	11.48	14.13
	α	1.28	1.29	1.32	1.35
CH20	$F(T)$	6.76	9.54	12.02	15.49
	α	1.49	1.49	1.48	1.50
CL20	$F(T)$	8.32	12.88	16.98	21.38
	α	1.85	1.78	1.73	1.63
BL10	$F(T)$	3.72	5.50	7.08	9.12
	α	1.57	1.54	1.57	1.64
BL20	$F(T)$	5.50	7.76	9.77	12.30
	α	1.44	1.44	1.46	1.48

2.6 非等温结晶活化能

Kissinger 方程常用来描述非等温结晶过程,该方程将降温结晶的速率也考虑在内,方程如下:

$$d[\ln(\Phi/T_p^2)]/d(1/T_p) = -\Delta E/R \quad (9)$$

式中, T_p 为结晶峰值温度, ΔE 为非等温结晶过程的活化能, R 为气体常数。按照式(9),以 $\ln(\Phi/T_p^2)$ 对于 $1000/T_p$ 作图,可由图像斜率得到样品的非等温结晶活化能。通过图 7 可看出, $\ln(\Phi/T_p^2)$ 对于 $1000/T_p$ 具有较好的线性关系,CH10,CL10,CH20,

CL20, BL10, BL20 的 ΔE 值分别为 -26.48, -26.73, -24.60, -19.19, -31.40, -27.21 kJ/mol。CH10 与 CH20 相比, CL10 与 CL20 相比, 20 份 PC 添加的样品活化能更大, 说明 20 份 PC 添加对于 PBT 材料的结晶抑制作用更强。对于有色粉添加的样品, 活化能更小, 结晶过程更易进行, 6 个样品中, CL20 样品的非等温结晶活化能最大, 对应结晶所需能量最大, 最难进行。

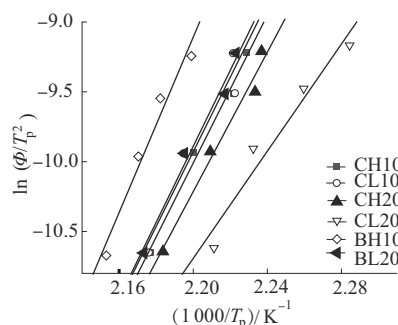


图7 PBT/PC合金 $\ln(\Phi/T_p^2)$ 对 $1000/T_p$ 的关系曲线

3 结论

(1) 20 份 PC 添加比 10 份 PC 添加样品的缺口冲击强度有所提升; PC 添加份数增多, 合金的韧性有所增加。

(2) 当 PC 的添加量为 10 份时, 由于 PC 整体添加量较少, PC 的黏度对 PBT 的结晶行为影响较小; 当 PC 的添加量增加到 20 份时, CL20 样品会因为较大程度的酯交换反应而对 PBT 的结晶抑制作用更明显; 色粉的加入在 PBT/PC 合金的结晶过程中起到促进作用。

(3) 通过 Kissinger 方程计算得到不同样品的结晶活化能, CL20 样品最大, 为 -19.19 kJ/mol; BL10 样品最小, 为 -31.40 kJ/mol。说明 BL20 结晶过程最难进行, BL10 样品结晶过程最容易进行。通过添加 PC 组分对 PBT 材料结晶行为有所改善, 使得激光透过程率增加, 可以应用于激光焊接领域。

参考文献

- [1] Aksit M, Groschel S, Kuhn U, et al. Low-density polybutylene terephthalate foams with enhanced compressive strength via a reactive-extrusion process[J]. *Polymers (Basel)*, 2020, 12(9). DOI: 10.3390/polym12092021.
- [2] 王林超, 王兆亮, 黄炜. PBT 工程塑料生产应用情况及发展趋势[J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(4): 144-147.
Wang Linchao, Wang Zhaoliang, Huang Wei. Production and application and development trend of PBT engineering plastics[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(4): 144-147.
- [3] Wang Chuanyang, Yu Xiaodong, Jiang Muhui. Fracture forms and multiple undulated morphology of polycarbonate LTW by introduc-

- ing carbon black coated copper film[J]. *Optics & Laser Technology*, 2021. DOI: 10.1016/j.optlastec.2021.107132.
- [4] Kausar A. A review of filled and pristine polycarbonate blends and their applications[J]. *J Plast Film Sheeting*, 2018, 34(1): 60-97.
- [5] Zhang Wenyang, Shi Jiangao, Jiang Shichun. Temperature dependence of deformation behavior in amorphous poly(butylene terephthalate)/poly(carbonate) blends[J]. *Polym Eng Sci*, 2022, 62(8): 2 684-2 691.
- [6] Pham N T-H, Nguyen V-T, Kou H. Morphological and mechanical properties of poly (butylene terephthalate)/high-density polyethylene blends[J]. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2020(2020). DOI: 10.1016/j.compositesb.2021.108878.
- [7] 刘会超, 李琇廷, 马敬红, 等. 聚对苯二甲酸丁二醇酯/锡氟磷酸盐玻璃杂化材料的结构与性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2016, 32(6): 74-78, 84.
Liu Huichao, Li Xiuting, Ma Jinghong, et al. Structure and properties of branched polylactic acid modified with styrene-glycidylacrylate copolymer[J]. *Polymeric Materials Science & Engineering*, 2016, 32(6): 74-78, 84.
- [8] Chiu H-T, Huang J-K, Huang J-H. Characterization of recycled polycarbonate/polybutylene terephthalate blends[J]. *Journal of the Chinese Institute of Engineers*, 2019, 42(6): 544-549.
- [9] Hao Yanping, Yang Huili, Zhang Huiliang, et al. Miscibility, crystallization behaviors and toughening mechanism of poly(butylene terephthalate)/thermoplastic polyurethane blends[J]. *Fibers and Polymers*, 2018, 19(1). DOI: 10.1007/s12221-018-7305-6.
- [10] 李陵洲, 刘诗, 朱永军, 等. 汽车电器盒用耐候 PBT/PC 合金的开发及应用[J]. *塑料工业*, 2021, 49(9): 44-48.
Li Lingzhou, Liu Shi, Zhu Yongjun, et al. Development and application of weather-resistant PBT/PC alloy for automobile electrical box[J]. *China Plastics Industry*, 2021, 49(9): 44-48.
- [11] Tran N-T, Pham N T-H, Sudo A. Investigation of the effect of polycarbonate rate on mechanical properties of polybutylene terephthalate/polycarbonate blends[J]. *International Journal of Polymer Science*, 2021. DOI: 10.1155/2021/7635048.
- [12] 陈晶斌, 潘勇军, 黄岐善. 玻纤增强 PC/PBT 合金的结晶行为[J]. *工程塑料应用*, 2017, 45(9): 38-41, 46.
Chen Jingbin, Pan Yongjun, Huang Qishan. Crystallization of glass fiber reinforced PC/PBT alloys[J]. *Engineering Plastics Application*, 2017, 45(9): 38-41, 46.
- [13] 刘春林, 陈玲红, 周如东, 等. P C/PBT 共混物的结晶行为研究[J]. *化工新型材料*, 2008(7): 63-64, 73.
Liu Chunlin, Chen Linghong, Zhou Rudong, et al. Research on crystallization behavior of PC/PBT blends[J]. *New Chemical Materials*, 2008(7): 63-64, 73.
- [14] Todoki M, Kawaguchi Y. Origin of double melting peaks in drawn nylon 6 yams[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1997, 15(6): 1 067-1 075.
- [15] Zhang H-X, Park M-J, Moon Y-K, et al. An efficient organic additive to control the crystallization rate of aliphatic polyketone: A non-isothermal crystallization kinetics study[J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2017, 35(4): 547-557.
- [16] Tarani E, Wurm A, Schick C, et al. Effect of graphene nanoplatelets diameter on non-isothermal crystallization kinetics and melting behavior of high density polyethylene nanocomposites[J]. *Thermochim Acta*, 2016, 643: 94-103.