

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.01.002

GF 增强 PBT/PET 合金的性能和外观

叶士兵^{1,2,3}, 张超^{1,2,3}, 罗忠富^{1,2,3}

(1. 上海金发科技发展有限公司, 上海 201714; 2. 江苏金发科技新材料有限公司, 江苏昆山 215300;

3. 江苏省高分子合金材料工程技术研究中心, 江苏昆山 215333)

摘要: 在质量分数 30% 玻璃纤维 (GF) 增强聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 的基础上, 通过引入不同含量的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 组分制备了不同 PBT/PET 比例的合金。系统研究了 PET 含量对合金的傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、熔融结晶行为、力学性能、流动性能及外观的影响。实验结果显示: PET 引入后, 合金的 FTIR 谱图中出现了 PET 特征吸收峰 ($1\,341\text{ cm}^{-1}$); 由于发生了部分酯交换反应, 合金中 PBT 和 PET 的结晶能力减弱; PET 的加入提高了 GF 增强 PBT 的力学性能, 拉伸强度和弯曲强度分别能够提高 10.1% 和 8.9%; 相较于 GF 增强 PBT, GF 增强 PBT/PET 合金的流动性有所提高; 同时, GF 增强 PBT/PET 合金注塑制品的外观得到显著改善, 样品表面浮纤面积占比由 GF 增强 PBT 的 7.6% 降低至 GF 增强 PBT/PET 合金 (PET 质量分数为 40%) 的 0.4%。当 PET 质量分数为 20%~35% 时, 所得 PBT/PET 合金同时具备优异的力学性能和良好的外观。

关键词: 聚对苯二甲酸丁二酯; 聚对苯二甲酸乙二酯; 力学性能; 外观; 酯交换反应

中图分类号: TQ327.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)01-0008-07

Properties and Appearance of GF Reinforced PBT/PET Alloys

Ye Shibing^{1, 2, 3}, Zhang Chao^{1, 2, 3}, Luo Zhongfu^{1, 2, 3}

(1. Shanghai Kingfa Sci. & Tech. Co., Ltd., Shanghai 201714, China; 2. Jiangsu Kingfa Sci. & Tech. Advanced Materials Co., Ltd., Kunshan 215300, China; 3. Jiangsu Polymer Alloy Materials Engineering and Technology Research Center, Kunshan 215333, China)

Abstract: By introducing different amounts of polyethylene terephthalate (PET) into 30% (mass fraction) fiber glass (GF) reinforced polybutylene terephthalate (PBT), the alloys with different PBT/PET proportions were prepared. The effects of PET on the FTIR spectrum, melting crystallization behaviors, mechanical properties, flow properties and appearance of the alloys were systematically studied. The results show that the PET characteristic absorption peak ($1\,341\text{ cm}^{-1}$) newly appears in the FTIR spectrum of the alloy. After the introduction of PET, the crystallization capacity of both PBT and PET were decreased due to ester exchange reaction. The addition of PET increases the mechanical properties of GF reinforced PBT, the tensile strength and bending strength increase by 10.1% and 8.9%, respectively. Compared with GF reinforced PBT, the fluidity of PBT/PET alloy is also improved. Meanwhile, the appearance of the molded PBT/PET alloy products is significantly improved, in which the proportion of floating fiber area decreases from 7.6% of GF reinforced PBT to 0.4% of GF reinforced PBT/PET alloy (the mass fraction of PET is 40%). When the mass fraction of PET is 20%–35%, the obtained PBT/PET alloy has both excellent mechanical properties and good appearance.

Keywords: polybutylene terephthalate; polyethylene terephthalate; mechanical property; appearance; transesterification reaction

聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 是对苯二甲酸与丁二醇在高温下酯化反应脱水缩聚而成的聚合物。PBT 具有优异的耐候性、耐热性、耐疲劳性、自润滑性以及电绝缘性, 而且吸水率较低。在化工行业中,

PBT 的增强、增韧、填充以及阻燃改性是 PBT 研究和开发的重要方向之一, 也是提高 PBT 工程塑料附加值的有效途径^[1]。其中, 玻璃纤维 (GF) 增强 PBT 可极大地提升 PBT 的力学性能、耐热性能和尺寸稳

通讯作者: 叶士兵, 博士, 产品研发工程师, 主要研究方向为改性塑料 E-mail: yeshibing@kingfa.com.cn

收稿日期: 2018-11-02

引用格式: 叶士兵, 张超, 罗忠富. GF 增强 PBT/PET 合金的性能和外观 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(1): 8–14.

Ye Shibing, Zhang Chao, Luo Zhongfu. Properties and appearance of GF reinforced PBT/PET alloys[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(1): 8–14.

定性,使得 PBT 工程塑料广泛应用于家电、电子电器、汽车等领域^[2-4]。PBT 是典型的结晶性聚合物,由于丁二醇脂肪烃链的存在,使得高分子链易于活动,加工流动性能较好,结晶速度较快。然而,PBT 结晶速度快在实际应用中是一把双刃剑。结晶速度快,可实现快速成型,降低制件后收缩;但结晶速度过快易造成冷热不均,制件变形。对于 GF 增强 PBT 来说,结晶过快导致树脂接触模具后迅速冻结,无法及时包围模具表层的玻璃纤维,在制件表面形成放射状白色痕迹——浮纤,严重影响产品的外观。

聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 是对苯二甲酸与乙二醇在高温下酯化反应脱水缩聚而成的聚合物。相较于 PBT, PET 的成本更低,但其熔体黏度较低,结晶速率较慢,成型较困难。PBT 和 PET 的结构相似,溶解度参数相近,在一定比例范围内可以混溶。二者共混可以改善各自的缺陷,取长补短,获得加工性能均衡、综合性能优异、成本更低的 PBT/PET 合金^[5-7]。陈静^[8]基于熔融共混理论,研究了 PET 和 PBT 两种材料熔融共混过程中的相容性、结晶性及酯交换反应。雷彩虹等^[9]利用差示扫描量热法 (DSC) 对比研究了两种酯交换抑制剂对 PBT/PET 合金结晶性能的影响,从而判断酯交换反应的程度。王建国等^[10]研究了 PBT/PET 合金的力学性能,同时考察了成核剂和增韧剂对 PBT/PET 合金力学性能的影响。可见,目前很多研究工作对 PBT/PET 合金的结晶性能和力学性能进行了阐述,但是很少延伸到实际产品应用中。在实际产品开发中,除了基本的力学性能需要关注之外,材料的流动性及制件的外观也至关重要。笔者研究发现,通过调节 PET 的含量、控制酯交换反应程度,可以提高 GF 增强 PBT/PET 合金材料的力学性能;GF 增强 PBT/PET 合金的结晶能力减弱,流动性提高,显著改善了合金注塑制件的外观。

1 实验部分

1.1 主要原料

PBT: GX112, 中国石化仪征化纤有限公司;

PET: FG600, 中国石化仪征化纤有限公司;

GF: ECS13-4.5-534A, 中国巨石股份有限公司;

增韧剂: 1125 AC, 美国 Dupont 公司;

炭黑: M717, 美国 Cabot 公司;

抗氧剂: Y-001, Y-002, 营口市风光化工有限公司;

润滑剂: GLYCOLUBE-P, 美国 LONZA 公司;

酯交换抑制剂: YD-019, 上海壮景化工有限公司。

1.2 主要设备与仪器

双螺杆挤出机: TSE-40A 型, 南京瑞亚弗斯特高聚物装备有限公司;

注塑机: PL860 / 290V 型, 无锡海天机械有限公司;

万能材料试验机: Zwick Z005 型, 德国 Zwick / Roell 集团;

摆锤式冲击试验机: HIT 5.5P 型, 德国 Zwick / Roell 集团;

DSC 仪: 200F3 型; 德国 NETZSCH 公司;

傅立叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: TENSOR27 型, 德国 BRUKER 公司;

熔体流动速率 (MFR) 仪: ZWICK / CFLOW 型, 德国 Zwick / Roell 集团。

1.3 样品制备

GF 增强 PBT/PET 合金配方列于表 1。

材料名称	样品编号								%
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	
PBT	66.5	46.5	41.5	36.5	31.5	26.5	21.5	16.5	
PET	/	10	15	20	25	30	35	40	
增韧剂	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	
炭黑	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
GF	30	30	30	30	30	30	30	30	
抗氧剂	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	
润滑剂	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	
酯交换抑制剂	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	0.6	

按照表 1 配方,将 PBT, PET 以及增韧剂、炭黑、抗氧剂、润滑剂和酯交换抑制剂混合均匀后由双螺杆挤出机塑化熔融后与质量分数 30% 的 GF 混合挤出,经过牵引、冷却、干燥、切粒等过程制备 GF 增强 PBT 和 GF 增强 PBT/PET 合金复合粒料。挤出机各段温度依次为 60, 150, 250, 250, 260, 260, 260, 250, 250, 240℃。所得粒料通过注塑机成型制成 ISO 标准拉伸、弯曲和冲击样条。注塑机三段温度依次为 240, 250, 260℃, 注塑压力为 8.5 MPa, 保压时间为 5 s。

1.4 性能测试与表征

FTIR 测试: 按照 GB/T 6040-2002 测试, 采用透射法, 扫描次数 32 次, 分辨率 4 cm⁻¹;

DSC 测试: 按照 ISO 11357-1 : 2016, 温度范围 50 ~ 300℃, 升降温速率 10℃ / min ;

拉伸强度按照 ISO 527-2 : 2012 测试, 拉伸速

度 10 mm/min;

弯曲性能按照 ISO 178:2010 测试,弯曲速度 2 mm/min;

简支梁缺口冲击强度按照 ISO 179-1:2010 测试,测试温度 23℃,摆锤能量 2.75 J;

MFR 按照 ISO 1133:2011 测试,测试条件为 250℃,2.16 kg;

注塑件浮纤面积测量:将注塑的 50 mm × 90 cm 样板扫描成高分辨率图片,并使用软件 ImageJ 对扫描图片进行粒子数量分析,获得扫描区域白色斑点的面积占比,即为样品表面的浮纤面积比例,以此来表征注塑件的外观水平。

2 结果与讨论

2.1 FTIR

在产品开发过程中,如何快速准确地判定 PBT 中含有 PET 是非常关键的。在实践中,常用的手段之一是通过 FTIR 谱图进行对比分析。由于 PBT 和 PET 的结构非常相似,宏观地看,二者的 FTIR 谱图基本相同。GF 增强 PBT/PET 合金的 FTIR 谱图如图 1 所示,由图 1 可看出,GF 增强 PBT (1[#] 样品) 和 GF 增强 PBT/PET 合金 (2[#]~8[#] 样品) 的 FTIR 谱图中均包含以下典型吸收峰:3000~2900 cm⁻¹ 区域为亚甲基 (—CH₂—) 伸缩振动吸收峰;1720 cm⁻¹ 处是 C=O 振动吸收峰;1017, 1101, 1172, 1206, 1323 cm⁻¹ 处吸收峰则是由 C—O 振动引起的;1600~1450 cm⁻¹ 范围内存在若干条较弱、但较尖锐的谱带,对应苯环骨架振动引起的吸收峰,也是大多数芳香族化合物的特征谱带^[11]。

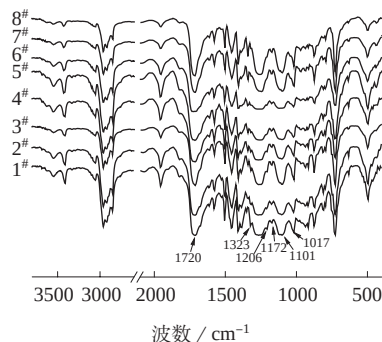


图1 GF 增强 PBT/PET 合金的 FTIR 谱图 (波数为 3800~400 cm⁻¹)

实际上, PBT 和 PET 具有各自的特征峰,可以作为定性地分辨二者的依据。GF 增强 PBT/PET 合金在 1600~1100 cm⁻¹ 范围的 FTIR 谱图如图 2 所示,由图 2 可以看出,1[#]~8[#] 样品在 1411 cm⁻¹ 处均有一个吸收峰,归属为苯环 C—H 振动吸收峰;而

在含有 PET 的 GF 增强 PBT/PET 合金 (2[#]~8[#] 样品) 的 FTIR 谱图中,除了 1411 cm⁻¹ 处的吸收峰外,在 1341 cm⁻¹ 处出现了新的吸收峰,可归属于亚甲基的非对称伸缩和弯曲振动吸收峰,而且随着 GF 增强 PBT/PET 合金中 PET 含量的增加,1341 cm⁻¹ 处的吸收峰强度逐渐增大,进一步证明该吸收峰归属于 PET。因此,1341 cm⁻¹ 处的特征吸收峰常作为判定 PBT 中是否含有 PET 的重要特征。

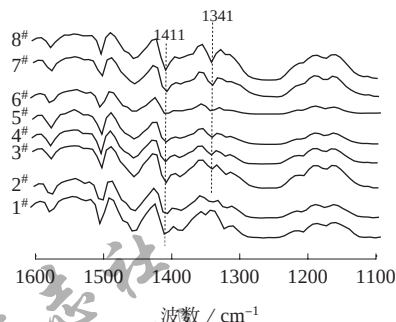


图2 GF 增强 PBT/PET 合金的 FTIR 谱图 (波数为 1600~1100 cm⁻¹)

2.2 熔融结晶行为

没有改性的纯 PBT 和 PET 的熔点一般分别在 220℃ 和 250℃ 左右,GF 增强改性通常会导致 PBT 和 PET 各自熔点提高。GF 增强 PBT/PET 合金的第 1 次升温 DSC 曲线如图 3 所示。

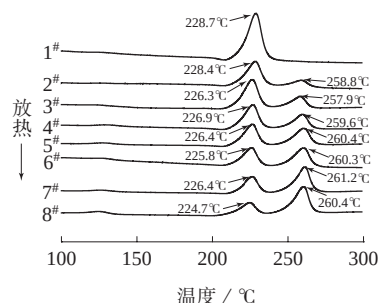


图3 GF 增强 PBT/PET 合金的第 1 次升温 DSC 曲线

由图 3 可以看出,GF 增强 PBT (1[#] 样品) 只有 PBT 的熔融峰,其熔点为 228.7℃;PBT 和 PET 属于晶相不相容体系,在 DSC 曲线中会呈现各自的熔点^[12-13]。在图 3 中 GF 增强 PBT/PET 合金 (2[#]~8[#] 样品) 的第 1 次升温过程中分别出现两个熔融峰,其中 PBT 组分熔点在 225℃ 左右, PET 组分熔点在 260℃ 左右,表明在第 1 次升温中 GF 增强 PBT/PET 合金中 PBT 和 PET 不发生共晶,分别结晶。表 2 列出了 GF 增强 PBT 和 GF 增强 PBT/PET 合金在第 1 次和第 2 次升温过程中 PBT 和 PET 组分的熔融焓。由表 2 可知,随着 PET 含量的增加,DSC 曲线中 PBT 组分的熔融焓逐渐减小,由 1[#] 样

品的 33.2 J/g 降低至 8[#] 样品的 7.6 J/g; PET 组分的熔融焓逐渐增大,由 1[#] 样品的 0 J/g 提高至 8[#] 样品的 18.5 J/g。

表 2 GF 增强 PBT/PET 合金升温 DSC 曲线的熔融焓 J/g

样品 编号	第 1 次升温熔融焓		第 2 次升温熔融焓	
	PBT	PET	PBT	PET
1 [#]	33.2	0	29.2	0
2 [#]	20.9	4.3	16.3	0.2
3 [#]	19.8	7.6	14.2	1.9
4 [#]	17.4	9.8	11.1	6.0
5 [#]	15.4	12.2	8.3	9.9
6 [#]	12.6	14.0	5.6	12.6
7 [#]	10.9	17.3	4.0	14.8
8 [#]	7.6	18.5	2.1	16.2

PBT/PET 合金化中最引人关注的是 PBT 和 PET 的酯交换反应。由于 PBT 和 PET 分子链上均含有酯基,在受热过程中不可避免地会发生酯交换反应。酯交换反应导致 PBT 和 PET 部分形成嵌段共聚物,严重时甚至会转化成无规共聚物。第 1 次升温的 DSC 的曲线表明, PBT 和 PET 的酯交换反应并不严重,二者基本保持了各自的熔融行为,这同时归功于酯交换抑制剂的作用。图 4 为 GF 增强 PBT 和 GF 增强 PBT/PET 合金的第 1 次降温 DSC 曲线,从图 4 可以观察到 GF 增强 PBT/PET 合金的结晶行为的变化。当 PET 质量分数 $\leq 15\%$ 时, DSC 曲线上主要呈现出 PBT 的结晶峰,峰值温度在 197℃ 左右;当 PET 质量分数 $\geq 20\%$ 时, PET 结晶峰开始出现并逐渐占据主导地位,同时 PBT 结晶峰随之减弱。随着 PET 含量的增加, PET 组分的结晶温度从 4[#] 样品的 206.3℃ 逐渐提高至 8[#] 样品的 212.0℃。

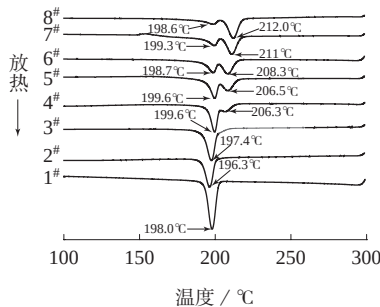


图 4 GF 增强 PBT/PET 合金的第 1 次降温 DSC 曲线

经历过一次升降温过程, GF 增强 PBT/PET 合金的酯交换反应程度也会随之增强。图 5 为 GF 增强 PBT/PET 合金的第 2 次升温 DSC 曲线,由图 5 可知,当 PET 质量分数 $\leq 15\%$ 时, DSC 曲线主要显示 PBT 组分的熔融峰,几乎观察不到 PET 的熔融峰。同时可以发现熔融曲线上都有一个明显的双峰(如 217.5℃ 和 226.4℃),主要是由于 PBT 不完

整的晶体先熔融然后再结晶再熔融,这是 PBT 复合材料中常见的现象^[3]。当 PET 质量分数 $\geq 20\%$ 时, DSC 曲线上出现两个宽的熔融峰,分别对应 PBT 和 PET 组分。相比于第 1 次升温过程,第 2 次升温过程中 GF 增强 PBT/PET 合金中两组分的熔融温度均有所下降,说明两组分的结晶速度降低。与此同时,相比于第 1 次升温,第 2 次升温过程中 PBT 和 PET 组分的熔融焓也显著下降,说明二者的结晶度下降。以 PET 质量分数为 30% 的 6[#] 样品为例,第 1 次升温过程中 PBT 和 PET 组分的熔点分别为 225.8℃ 和 260.3℃,熔融焓分别为 12.6 J/g 和 14.0 J/g;第 2 次升温过程中 PBT 和 PET 组分的熔点分别降低至 219.8℃ 和 248.0℃,熔融焓分别降低至 5.6 J/g 和 12.6 J/g。上述结果证实,反复升降温过程导致酯交换反应程度增加,分子链的规整度遭到破坏,体系中的可结晶组分减少,整体结晶能力相应减弱,从而影响合金的熔融和结晶行为^[8,14]。鉴于 GF 增强 PBT/PET 合金酯交换的特性,实际注塑加工过程中,合金材料避免在螺筒中长时间滞留,以免引起材料性能恶化。DSC 曲线能够直接反映 PBT 和 PET 的比例和酯交换反应程度,因此也可以作为判定 PBT 中是否含有少量 PET 成分的有效手段之一。

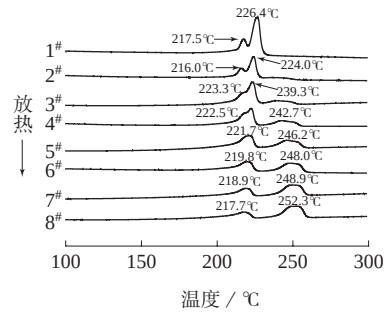


图 5 GF 增强 PBT/PET 合金的第 2 次升温 DSC 曲线

2.3 力学性能

GF 增强 PBT/PET 合金的拉伸强度、简支梁缺口冲击强度以及弯曲性能列于表 3。

表 3 GF 增强 PBT/PET 合金的力学性能

项目	样品编号							
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]
拉伸强度 /MPa	121.7	123.3	126.3	130.3	129.7	132	134	132
简支梁缺口冲击强度 / $(\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2})$	8.6	8.3	8.0	7.9	8.1	8.9	8.9	9.7
弯曲强度 /MPa	179.5	188.5	190	190	195.5	191.5	188.5	183
弯曲弹性模量 /MPa	8690	9440	9345	8970	9295	8885	8930	8570

由表 3 可知, GF 增强 PBT (1[#] 样品) 的拉伸强度为 121.7 MPa,随着 PET 的加入, GF 增强 PBT/

PET合金的拉伸强度随之提高。当PET质量分数为20%~40%时,GF增强PBT/PET合金(4[#]~8[#]样品)的拉伸强度稳定在130 MPa左右,相比于1[#]样品,拉伸强度最高提升了10.1%。从PBT和PET二者的分子结构分析,PET分子链中的亚乙基数目比PBT分子链中少两个,导致PET分子链较PBT分子链更为刚硬,即使部分酯交换降低了PBT的结晶能力,但是PET自身结构的刚性在一定程度上可以弥补结晶能力降低的影响,使得GF增强PBT/PET合金的整体拉伸强度仍有所提高。同样地,GF增强PBT/PET合金的弯曲强度和弯曲弹性模量也较GF增强PBT(1[#]样品)高,其中弯曲强度最高能够提升8.9%。由于PET分子链较PBT分子链运动能力差,刚性增加,在弯曲性能测试过程中,运动能力差的高分子链对外力的响应时间长,变形能力差,显示出较高的弯曲强度和弯曲弹性模量^[15-17]。

数据显示,GF增强PBT/PET合金的简支梁缺口冲击强度随着PET含量的增加先略微下降后逐渐回升:GF增强PBT(1[#]样品)的简支梁缺口冲击强度为8.6 kJ/m²,当PET质量分数为20%时,GF增强PBT/PET合金(4[#]样品)的简支梁缺口冲击强度降低至7.9 kJ/m²,继续添加PET质量分数至40%时,GF增强PBT/PET合金(8[#]样品)的简支梁缺口冲击强度提高至9.7 kJ/m²。PBT分子链较PET分子链更为柔软,构象适应外力的变化能力更强,反之PET抵抗冲击能力较弱^[18]。因而PBT中加入质量分数10%~20%的PET后,合金的简支梁缺口冲击强度会先下降。然而,PET质量分数继续提高至25%~40%时,合金的简支梁缺口冲击强度又逐渐提高。主要可能由于PET含量过高时,酯交换反应导致GF增强PBT/PET分子链更加无规,柔性增加,体系中的结晶组分减少,结晶能力减弱,从而导致冲击韧性升高。当PET质量分数增加至40%时,GF增强PBT/PET合金的冲击韧性达到最高,而拉伸强度和弯曲强度则开始下降。从力学刚韧平衡的角度出发,GF增强PBT/PET合金中PET的质量分数应该合理控制在20%~35%。

2.4 流动性

MFR用于表征材料的流动性,也是影响材料注塑过程的重要参数。不同PET含量下GF增强PBT/PET合金的MFR曲线如图6所示,由图6可以看出,GF增强PBT/PET合金的MFR随着体系中PET含量的增加而逐渐提高。不含PET时,GF

增强PBT的MFR为23 g/(10 min),加入质量分数20%的PET后,GF增强PBT/PET合金的MFR升高至28 g/10 min;继续提高PET含量,合金的MFR涨幅趋于平稳,最高达到31 g/(10 min)。从前文的DSC数据可知,虽然PET的熔点比PBT高,但PET加入到PBT中后合金的MFR不降反升。分析主要可能由以下两点原因:(1) PET虽然熔点高,但是在260℃,2.16 kg测试条件下,一旦达到熔点后,PET的熔体强度较低,导致整个合金的流动性变好;(2) GF增强PBT/PET合金在MFR测试过程中,热滞留导致进一步发生酯交换反应,导致MFR上升。同时,由于酯交换抑制剂的存在,即使PET含量继续提高,其酯交换反应程度也受到限制,流动性趋于平稳。

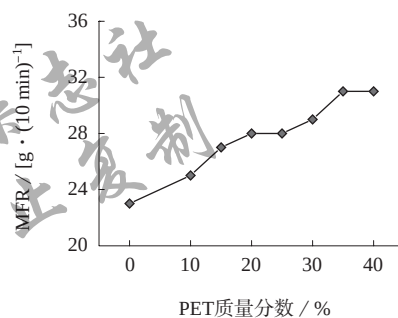


图6 不同PET含量下GF增强PBT/PET合金的MFR曲线

2.5 注塑件的外观

如前文所述,GF增强PBT/PET合金不但改善了PBT的力学性能,还提高了GF增强PBT的流动性,降低了PBT的结晶速率,理论上可以改善注射成型制件的外观。图7是GF增强PBT/PET合金注塑样板经软件处理后的扫描图,白色区域是裸露纤维,黑色部分是光亮的表面部分。扫描图清晰地显示,随着PET含量的增加,特别是4[#]~8[#]号样品(即PET质量分数≥20%时的样品),白色部分显著减少。通过软件计算将浮纤面积量化后,其与PET含量的变化关系如图8所示。由图8可以看出,30% (质量分数) GF增强PBT(1[#]样品)的表面浮纤面积占比达7.4%,表面有明显可见发白;添加质量分数10%的PET后,2[#]样品表面浮纤现象并未得到改善,表面浮纤面积占比约为8%;PET质量分数增加至15%时,3[#]样品表面浮纤面积占比稍微降低至6%;当PET质量分数增加至20%时,4[#]样品表面浮纤面积占比迅速下降至1.5%;继续增加PET的含量,样品表面浮纤面积占比均保持在1.2%以下;当PET质量分数达到40%时,8[#]样品表面

浮纤面积占比降至 0.4%, 仅为 1[#] 样品表面浮纤面积的 5.4%, 制件外观达到很高水平。对于 GF 增强 PBT, 样品表面浮纤问题得到改善, 主要归因于材料流动性提高和结晶速度减缓。在相同注塑工艺下, 流动性越好, 结晶速度越慢, 树脂越容易填充至模具表面和末端, 能够很好地包覆 GF 使其不外露。

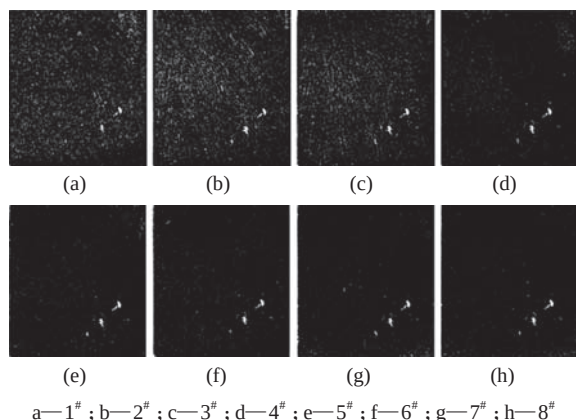


图 7 GF 增强 PBT/PET 合金注塑样板经软件处理后的扫描图

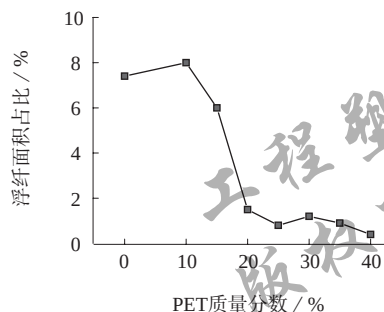


图 8 不同 PET 含量下 GF 增强 PBT/PET 合金注塑样板表面浮纤面积的变化曲线

3 结论

(1) 系统研究了 GF 增强 PBT/PET 合金的 FTIR、熔融结晶行为、力学性能、流动性和外观。

(2) GF 增强 PBT 中引入 PET 组分, 在其 FTIR 谱图中的 1341 cm^{-1} 处出现 PET 的特征峰, 在 DSC 曲线上 260°C 附近出现 PET 的熔融峰。

(3) 通过第 1 次和第 2 次升温的熔融焓可以证实, PBT 和 PET 之间发生酯交换反应, 导致 GF 增强 PBT/PET 整体的结晶能力降低。

(4) PET 的加入能够提高 GF 增强 PBT 的力学性能, 拉伸强度和弯曲强度可以分别提高 10.1% 和 8.9%, 简支梁缺口冲击强度没有显著降低。

(5) PET 的加入能够提高 GF 增强 PBT/PET 合金的流动性, MFR 最高达 $31\text{ g}/(10\text{ min})$ 。

(6) PBT/PET 合金的注塑制件表面良好, 表面浮现面积占比由 GF 增强 PBT 的 7.4% 降低至

GF 增强 PBT/PET 合金 (PET 质量分数为 40%) 的 0.4%。

(7) PET 的添加量优选 20%~35% 时, GF 增强 PBT/PET 合金能够同时获得优异的力学性能和良好的外观。

参考文献

- [1] 黄回阳, 汤小琪. 浅谈 PBT 树脂的几种改性方法 [J]. 聚酯工业, 2017, 30(3):16-18.
Huang Huiyang, Tang Xiaoqi. Preliminarily talking about several kinds of modification methods of PBT resin[J]. Polyester Industry, 2017, 30(3):16-18.
- [2] 王文超, 陈锐, 付学俊, 等. PBT 材料耐冷媒析出量影响因素的研究 [J]. 塑料工业, 2017, 45(7):14-17.
Wang Wenchao, Chen Rui, Fu Xuejun, et al. Study on the factors affecting the refrigerant separation in PBT material[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(7):14-17.
- [3] 肖文强, 严磊, 蒯海兰, 等. 氧化石墨烯及 PBT 复合材料的制备与性能 [J]. 现代塑料加工应用, 2018, 30(4):1-5.
Xiao Wenqiang, Yan Lei, Liu Hailan, et al. Preparation and properties of PBT/graphene oxide composites[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2018, 30(4):1-5.
- [4] 邱鹏飞, 周金龙, 钟蔚, 等. 激光标记 PBT/Sb₂O₃ 复合材料的制备及其机理研究 [J]. 工程塑料应用, 2016, 44(2):7-12.
Qiu Pengfei, Zhou Jinlong, Zhong Wei, et al. Preparation and study on mechanism of laser-marking PBT/Sb₂O₃ composites[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(2):7-12.
- [5] 袁文, 李健, 隋铁巍, 等. PBT/PET 合金研究进展 [J]. 塑料工业, 2008, 36(S1):4-5, 10.
Yuan Wen, Li Jian, Sui Yiwei, et al. Progress in Research on PBT/PET Alloy[J]. China Plastics Industry, 2008, 36(S1):4-5, 10.
- [6] 安朋, 肖军华, 陈广强, 等. 车灯装饰圈用低雾度 PBT 材料的研究 [J]. 塑料工业, 2018, 46(8):132-135.
An Peng, Xiao Junhua, Chen Guangqiang, et al. Study on low fogging PBT for lamp ornament[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(8):132-135.
- [7] 范玉东, 李强, 王斌, 等. 车灯装饰圈用 PBT/PET 合金的成型加工 [J]. 塑料工业, 2011, 39(1):107-110.
Fan Yudong, Li Qiang, Wang Bin, et al. Moulding process of PBT/PET alloy used for bazel[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(1):107-110.
- [8] 陈静. PET/PBT 聚酯合金的制备及结晶行为研究 [D]. 株洲: 湖南工业大学, 2014.
Chen Jing. The preparation of the PET/PBT alloy and the study of its crystallization behavior[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2014.
- [9] 雷彩红, 苟玉慧, 陈大华. 有机硅磷酸酯对 PBT/PET 酯交换反应的影响 [J]. 中国塑料, 2009(1):24-27.

- Lei Caihong, Gou Yuhui, Chen Dahua. Effect of silicone phosphate on transesterification reaction in PBT / PET blend[J]. China Plastics, 2009(1):24-27.
- [10] 王建国,梁秀丽,孙东,等. 玻璃纤维增强 PBT / PET 共混物性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2015, 43(6):95-98.
- Wang Jianguo, Liang Xiuli, Sun Dong, et al. Study on properties of glass fiber reinforced PBT / PET blends[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(6):95-98.
- [11] 马新敏,于伟东. PBT / PET 复合纤维组分的红外光谱分析技术 [J]. 纺织导报, 2005(7):51-52, 58.
- Ma Xinmin, Yu Weidong. Analyzing the composites of PBT / PET composite fiber with infrared spectrum technology[J]. China Textile Leader, 2005(7):51-52, 58.
- [12] 雷彩红, 苟玉慧. DSC 在研究聚合物共混体系酯交换反应中的应用 [J]. 广东工业大学学报, 2009, 26(1):62-64.
- Lei Caihong, Gou Yuhui. Application of DSC in the studies of transesterification reaction in polymer blends[J]. Journal of Guangdong University of Technology, 2009, 26(1):62-64.
- [13] 戴景, 戎斐. PET, PBT 纤维混合物的 DSC 定性定量分析研究 [J]. 纺织科技进展, 2017(8):23-26.
- Dai Jing, Rong Fei. Research on qualitative and quantitative analysis of PET, PBT fibers mixture by differential scanning calorimetry[J]. Progress in Textile Science & Technology, 2017(8):23-26.
- [14] 涂定军, 余东栋, 陈贤宏, 等. PBT 抑制 PET 结晶的研究 [J]. 塑料工业, 2017, 45(7):89-93.
- Tu Dingjun, Yu Dongdong, Chen Xianhong, et al. Study on inhibiting polyethylene terephthalate crystallization by polybutylene terephthalate[J]. China Plastics Industry, 2017, 45(7):89-93.
- [15] 许立国. 增强阻燃 PBT / PET 合金的制备与性能研究 [D]. 杭州: 浙江工业大学, 2013.
- Xu Ligu. Studies on the preparation and properties of flame-retardant reinforced PBT / PET alloy[D]. Hangzhou: Zhejiang University of Technology, 2013.
- [16] Aravinthan G, Kale D D. Blends of poly (ethylene terephthalate) and poly (butylene terephthalate)[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 98(1):75-82.
- [17] 韩晓意. 聚对苯二甲酸乙二醇酯 / 聚对苯二甲酸丁二醇酯合金结构和性能的关系研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2016.
- Han Xiaoyi. An investigation on the relationship of structure and properties for PET / PBT alloy[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2016.
- [18] 殷年伟, 陈锐, 禹权, 等. PBT 材料缺口敏感性的探讨 [J]. 塑料工业, 2018, 46(7):77-83.
- Yin Nianwei, Chen Rui, Yu Quan, et al. Study on the notch sensitivity of PBT materials[J]. China Plastics Industry, 2018, 46(7):77-83.

欢迎订阅 2019 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘, 请注明订阅期刊 / 光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物, 月刊, 大 16 开本, 每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊, 是中国合成树脂供销协会会刊, 荣获首届、第二届、第三届国家期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2019 年定价 20 元 / 期, 全年 240 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物, 双月刊, 大 16 开本, 单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊, 荣获多项省部级优秀期刊奖, 入选美国化学文摘 (CA) 千种表。2019 年定价 20 元 / 期, 全年 120 元。目前杂志社尚有部分 2000 年以来的单册和合订本库存, 如需订阅, 请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号 (1973 年) 至 2018 年底共 46 卷 350 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售; 同时也将《化学分析计量》自创刊号 (1992 年) 至 2018 年底

共 27 卷 128 期的期刊电子化, 并制成合订本光盘, 现公开发售。合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文, 又可根据读者自定义的关键词进行全文检索, 非常方便、实用。《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 550 元; 《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 250 元。

邮局汇款:

收款地址: 济南市天桥区田庄东路 3 号

收款单位: 《工程塑料应用》杂志社

邮编: 250031

电话: (0531)85878223 85878057 85878278

传真: (0531)85947355

银行汇款:

户 名: 山东非金属材料研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

账 号: 1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>