

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.09.008

玻纤增强 PC/PBT 合金的结晶行为

陈晶斌,潘勇军,黄岐善

(万华化学集团股份有限公司,山东烟台 264002)

摘要:研究了在玻纤增强的聚碳酸酯(PC)/聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)合金中PBT的结晶行为。发现PBT的结晶过程是由两种相反的影响共同决定的,一方面玻纤能够诱导PBT成核,加快PBT的结晶速率;另一方面,PC会抑制PBT结晶,降低PBT的结晶速率。同时发现在不同组成比下,PC/PBT合金会形成不同的相形貌,也会影响玻纤对PBT结晶的成核作用和PC对PBT结晶的抑制作用,进而使PBT呈现加速结晶、分级结晶或者受限结晶行为。基于以上结果,提出了玻纤增强PC/PBT合金中PBT的结晶机理。同时考察了PC/PBT合金的结晶行为和热性能之间的关系。

关键词:聚碳酸酯;聚对苯二甲酸丁二酯;玻纤;结晶;成核;受限;热性能

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)09-0038-04

Crystallization of Glass Fiber Reinforced PC/PBT Alloys

Chen Jingbin, Pan Yongjun, Huang Qishan

(Wanhua Chemical Group Co., Ltd., Yantai 264002, China)

Abstract: The crystallization of glass fiber reinforced PC/PBT alloys was studied. It was found that the crystallization of PBT within the alloys was determined by two opposite influences. On the one side, glass fiber induced the nucleation of PBT crystal, which accelerated the crystallization rate of PBT. On the other side, adversely, PC confined PBT crystallization, decelerating the crystallization rate of PBT. Interestingly, it was discovered that PC/PBT alloys revealed different phase behaviors by changing the loading ratio of PC/PBT. This affected the nucleation of glass fiber and the confinement of PC on PBT crystallization and furthermore brought about accelerated crystallization or fractional crystallization or confined crystallization of PBT. According to the above-mentioned results, the crystallization mechanism of PBT within the glass fiber reinforced PC/PBT alloys was brought up. Finally, the relationship between crystallization behaviors and thermal properties of PC/PBT alloys were studied.

Keywords: PC; PBT; glass fiber; crystallization; nucleation; confinement; thermal property

聚碳酸酯(PC)/聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)合金是一种综合性能优异的材料,不仅拥有PC的力学性能、耐老化性能,也拥有PBT的耐化学性能、高流动性能。因此,PC/PBT合金广泛应用于汽车领域和电子电器领域。然而,在一些特殊的领域,如对力学性能或热性能有较高要求的领域,普通的PC/PBT合金可能难以满足使用要求。为了达到这些领域的使用要求,往往需要对PC/PBT合金进行增强。玻纤是热塑性聚合物常用的增强填料,其不仅可以有效提升聚合物的力学性能,而且可以显著提高聚合物的耐热性能和尺寸稳定性^[1-2]。

在半晶性聚合物中,聚合物的结晶行为对其物理力学性能的影响是至关重要的^[3]。如聚合物拥有较高的结晶度时,往往表现出较高的拉伸强度和耐热性能;具有不同晶粒尺寸的聚合物会拥有不同

的冲击强度;聚合物不同的晶型会产生不同的物理性质。PBT为一种典型的半晶性聚合物,之前的研究表明,PC/PBT的组成比和PC与PBT之间的酯交换反应等都会明显影响PBT的结晶行为,进而显著影响PC/PBT合金的综合性能^[4-6]。但是,到目前为止,很少有文献详细报道玻纤增强的PC/PBT合金的结晶行为,尤其是在不同的PC/PBT组成比下,这不利于深入地理解玻纤对PC/PBT合金的增强原理。因此,笔者详细研究了玻纤存在下的PC/PBT合金的结晶过程,并提出了相应的结晶机理。

1 实验部分

1.1 原材料

PC: 1105, 万华化学集团股份有限公司;

联系人: 陈晶斌, 工程师, 主要从事高分子共混改性技术研究

收稿日期: 2017-06-17

PBT: 1100-211M, 台湾长春企业集团;

玻纤: 415A, 欧文斯科宁公司;

增韧剂: AX8900, 阿科玛公司;

抗氧剂: B900, 巴斯夫股份公司。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机: CTE/3 型, 南京科倍隆机械有限公司;

注射成型机: HTB110X/1 型, 宁波海天塑机集团有限公司;

电热鼓风干燥箱: 101-0 型, 天津市泰斯特仪器有限公司;

差示扫描量热仪 (DSC): DSC1 型, 瑞士梅特勒-托利多公司;

扫描电子显微镜 (SEM): SU8010 型, 日本日立公司;

热变形维卡软化点温度测定仪: CEAST HV6A 型, 美国英斯特朗公司。

1.3 试样制备

实验前先将物料放在烘箱中进行干燥, 其中, PC 和 PBT 在 120℃ 下干燥 6 h, 玻纤在 80℃ 下干燥 4 h, 增韧剂在 60℃ 下干燥 6 h。物料经过充分干燥之后, 通过双螺杆挤出机混合造粒, 双螺杆挤出机加热段各区的温度分别为 200, 220, 240, 250, 250, 250, 250, 250, 250℃, 机头温度为 245℃。从主喂料加入 PC, PBT, 增韧剂和抗氧剂, 从侧喂料加入玻纤。通过调控主喂料中各组分比例, 以及主喂料和侧喂料的喂料速率, 实现玻纤在共混物中的含量为 10%, 增韧剂含量为 5%, 抗氧剂含量为 0.5%, 具体的物料组成如表 1 所示。作为比较, 纯 PBT 也在相同的挤出参数下从挤出机中挤出。

表 1 不同组成比下 PC/PBT 合金的物料组成

PC/PBT	PC 含量 / %	PBT 含量 / %	玻纤含量 / %	增韧剂含量 / %	抗氧剂含量 / %
90 / 10	76.05	8.45	10	5	0.5
80 / 20	67.6	16.9	10	5	0.5
70 / 30	59.15	25.35	10	5	0.5
50 / 50	42.25	42.25	10	5	0.5
30 / 70	25.35	59.15	10	5	0.5

将挤出所得混合粒料在 120℃ 的鼓风烘箱中干燥 6 h, 然后在一定条件下注塑成标准试样。注塑制得的试样在室温下静置 24 h 后再进行性能测试和结构表征。

1.4 测试与表征

DSC 分析: 在氮气氛围保护下, 所有样品以 10

℃ / min 的升温速率从 0℃ 升温到 260℃, 并在此温度下保持 5 min 以消除热历史, 然后以 10℃ / min 的降温速率降温到 0℃ 以研究试样的结晶行为, 最后以 10℃ / min 的升温速率升温到 260℃ 以研究试样的熔融行为。

SEM 观察: 将试样放在液氮中冷冻淬断, 然后对淬断面真空镀金, 用 SEM 进行观察。

热变形温度 (HDT) 测试: 按照 ASTM D648 测试, 载荷为 1.82 MPa, 升温速率为 120℃ / min。

2 结果与讨论

2.1 纯 PBT 的结晶行为

通过 DSC 表征了纯 PBT (经历了挤出造粒) 的结晶和熔融过程, 如图 1 所示。在 10℃ / min 的降温速率下, 纯 PBT 的结晶温度为 180.1℃, 结晶过程没有分级结晶现象; 在 10℃ / min 的升温速率下, 纯 PBT 的熔融温度为 222.5℃, 熔融过程没有冷结晶现象。

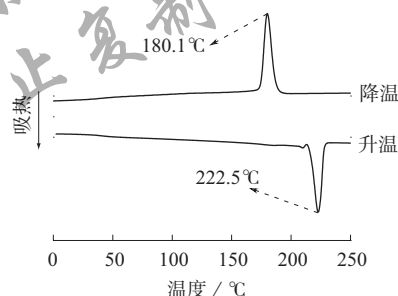


图 1 PBT 的升降温 DSC 曲线

2.2 玻纤增强 PC/PBT 合金中 PBT 的结晶行为

图 2 示出在不同的 PC/PBT 组成比下, 玻纤对 PBT 结晶行为的影响。当 PC/PBT 组成比为 30 / 70 和 50 / 50 时, PBT 的结晶温度分别为 189.3℃ 和 188.6℃, 高于纯 PBT 的熔点 180.1℃。这是由于玻纤可以诱导 PBT 成核, 加快了 PBT 的结晶速率。当 PC/PBT=70 / 30 时, PBT 呈现分级结晶现象, 分别在 174.3℃ 和 106.0℃ 出现了两个结晶峰, 说明

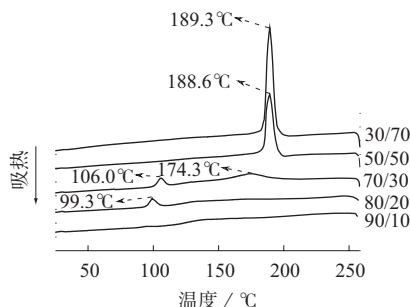


图 2 不同组成比玻纤增强 PC/PBT 合金的 DSC 降温热焓曲线

PBT 的结晶显然受到了部分抑制。当 PC/PBT=80/20 时, PBT 的结晶温度变得更低, 且只在 99.3℃ 出现一个结晶峰, 表明 PBT 的结晶受到了更加显著的抑制。当 PC/PBT=90/10 时, PBT 没有出现结晶峰。这说明 PBT 的结晶完全受到了抑制。随着 PC 含量增加, PC 会抑制 PBT 结晶, 且 PC 含量越高, 抑制效果越显著。

在玻纤增强的 PC/PBT 合金中, 玻纤促进 PBT 结晶, 而 PC 抑制 PBT 结晶, 这两种相互竞争的影响共同决定了 PBT 的结晶速率。当 PC 含量少时, PC 抑制 PBT 结晶的效果不明显, 而玻纤的成核作用相对显著, PBT 的结晶速率高于纯 PBT; 当 PC 含量多时, PC 抑制 PBT 结晶的效果变得明显, 而玻纤的成核作用则变得相对较弱, 因此 PBT 的结晶速率明显慢于纯 PBT, 甚至表现为 PBT 不结晶。

2.3 玻纤增强 PC/PBT 合金中 PBT 的熔融行为

为了进一步探索玻纤增强 PC/PBT 合金的结晶机理, 研究了合金中 PBT 的熔融行为, 如图 3 所示。当 PC/PBT 组成比为 30/70 时, PBT 只有熔融行为, 并没有出现冷结晶行为, 表明在该组成比下, PBT 得到了充分结晶。当 PC/PBT 组成比为 50/50 或在更低的 PBT 含量下, PBT 不仅出现了熔融峰, 还出现了冷结晶峰。PBT 冷结晶峰的出现是由于在之前的非等温结晶中, PBT 的结晶过程受到了抑制, 结晶不完全。在随后的升温过程中, 当温度超过 PBT 的玻璃化转变温度 (约 47℃) 后, PBT 的分子链段具有了自由运动的能力, 继续排入晶核, 形成更加完善的晶体。在冷结晶中, 冷结晶温度越高表明冷结晶速率越慢, 冷结晶过程受到的抑制越显著。当 PBT 的含量越来越低时, PBT 的冷结晶行为从无到有, 冷结晶温度越来越高, 表明 PBT 的冷结晶受到的抑制越来越大, 这与之之前降温过程中的熔融结晶的变化规律是一致的。

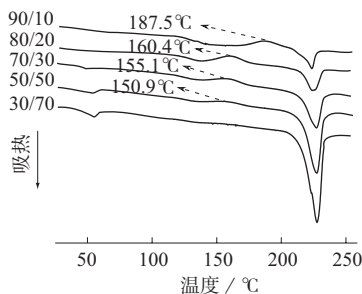


图3 不同组成比玻纤增强 PC/PBT 合金的 DSC 升温热熔曲线
进一步探索 PBT 的结晶度 (X_c) 和合金组成比

的关系, X_c 的计算方法如式 (1)。

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_{cc}}{x_{PBT} \Delta H_m^0} \quad (1)$$

式中: ΔH_m 是升温过程中 PBT 的熔融焓, ΔH_{cc} 是升温过程中 PBT 的冷结晶焓, ΔH_m^0 是纯 PBT 完全结晶时的熔融焓 (142 J/g)^[7], x_{PBT} 是 PBT 在合金中的质量分数。

从图 3 得到不同 PC/PBT 组成比下的 PBT 的 ΔH_m 和 ΔH_{cc} , 见如表 2; 根据公式 (1) 计算出了各个试样中 PBT 的 X_c , 见如表 3。随着合金中 PBT 含量的减少, PBT 的 X_c 不断降低。当 PC/PBT 为 30/70, 50/50 和 70/30 时, X_c 分别为 40.2%, 34.6% 和 29.4%, 均高于纯 PBT 的 X_c (25.4%)。这是因为在这些组成比下, 玻纤的结晶成核作用较 PC 的结晶抑制作用明显, PBT 的 X_c 高于纯 PBT。当 PC/PBT 为 80/20 和 90/10 时, PBT 的 X_c 分别为 17.0% 和 14.5%, 均低于纯 PBT 的 X_c 。这是由于在大量 PC 存在下, PC 显著的抑制作用强于玻纤的成核作用。以上结果进一步证明了 PBT 的结晶过程是玻纤和 PC 相互作用共同影响的结果。

表 2 PC/PBT 合金及纯 PBT 的 DSC 熔融曲线相关数据

PC/PBT	$\Delta H_m / (J \cdot g^{-1})$	$\Delta H_{cc} / (J \cdot g^{-1})$	$(\Delta H_m - \Delta H_{cc}) / (J \cdot g^{-1})$
90/10	5.7	3.9	1.78
80/20	9.2	5.1	4.1
70/30	13.9	3.2	10.7
50/50	22.8	1.9	20.9
30/70	34.0	0	34.0
0/100	36.1	0	36.1

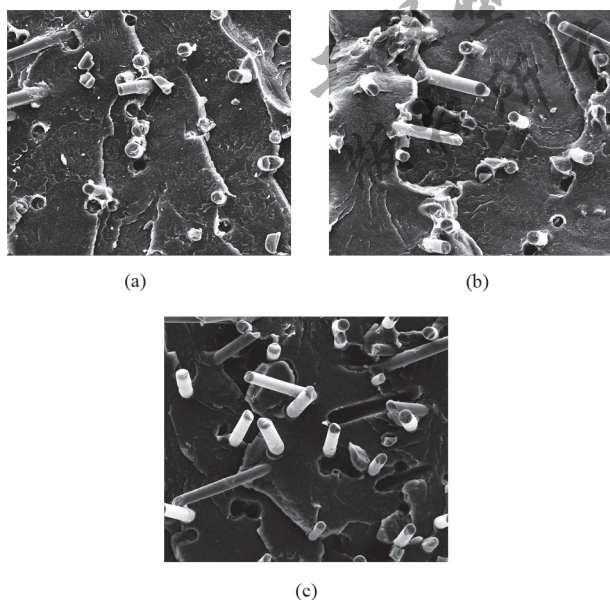
表 3 不同 PC/PBT 组成比的合金和纯 PBT 的 X_c %

PC/PBT	X_c
90/10	14.5
80/20	17.0
70/30	29.6
50/50	34.6
30/70	40.2
0/100	25.4

2.4 玻纤增强 PC/PBT 合金的形貌

众所周知, 合金的相结构和填料的分散状况对结晶组分的结晶行为有重要的影响。因此, 通过 SEM 观察了 PC/PBT 合金的相结构及玻纤的分布, 如图 4 所示。在任何一个 PC/PBT 组成比下, 玻纤都呈现无规分散, 而且分散均匀。玻纤与聚合物基体的界面模糊, 表明玻纤和聚合物基体具有较好的界面结合力, 这有利于提高合金的力学性能。当 PC/PBT=80/20 时, PC 和 PBT 呈现两相结构, 说明在此组成比下 PC 和 PBT 之间的相容性并不好。

由于 PC 的含量和熔体黏度都明显高于 PBT,玻纤主要分布在 PC 相中,只有较少的 PBT 相和玻纤表面接触,玻纤对 PBT 的成核作用有限;而大量的 PC 将 PBT 分成了众多的相互孤立的微相,PBT 的结晶过程倾向于本体结晶,结晶速率会明显慢于纯 PBT(见图 2)^[8]。因此,当 PC/PBT=80/20 时,相对于纯的 PBT,合金中 PBT 的结晶过程受到了极大抑制,结晶速率减慢,结晶度降低。当 PC/PBT=50/50 时,PC 和 PBT 之间的相容性有所改善,但还是呈现两相结构。与 PC/PBT=80/20 相比,PC/PBT=50/50 时 PBT 相的连通率变大,PBT 相与玻纤表面的接触更加频繁,玻纤的成核作用更强;而 PC 含量的降低导致 PC 对 PBT 结晶的抑制作用减弱。所以,PBT 的结晶速率和结晶度都有所增加。当 PC/PBT=30/70 时,PC 和 PBT 的相界面模糊,表明在此组成比下 PC 和 PBT 之间的相容性很好。绝大部分 PBT 都能和玻纤表面接触,导致玻纤的成核作用明显;而少量的 PC 对 PBT 结晶过程抑制作用有限。因此,PBT 的结晶速率和结晶度都得到了大幅度的提升,远高于纯 PBT。



PC/PBT 组成比: a—80/20; b—50/50; c—30/70

图 4 玻纤增强 PC/PBT 合金的断面 SEM 照片

2.5 玻纤增强 PC/PBT 合金的热性能

表 4 列出不同 PC/PBT 组成比下合金的 HDT。随着 PBT 含量的提高,合金的 HDT 呈现先降低后增高的变化趋势,并在 PC/PBT=70/30 时达到最低值 99.7℃。在无玻纤增强的 PC/PBT 中,由于纯 PBT 的 HDT 明显低于纯 PC 的 HDT,PC/

PBT 合金的 HDT 会随着 PBT 含量的提高而逐渐降低^[9]。玻纤的加入改变了 PC/PBT 合金的 HDT 的变化趋势。在半晶性聚合物中,较高结晶度的材料的 HDT 也会较高^[10-11]。因此,在玻纤增强的 PC/PBT 合金中,合金的 HDT 受到了 PBT 含量和 PBT 结晶度的双重影响。当 PBT 含量较低时(PC/PBT>70/30),随着 PBT 含量的提高,玻纤对 PBT 结晶的促进作用有限,因此,合金的 HDT 主要由 PC/PBT 组成比决定,呈现下降趋势。当 PBT 含量较高时(PC/PBT<70/30),随着 PBT 含量的提高,玻纤对 PBT 结晶的促进作用明显变强,合金的 HDT 主要由 PBT 的结晶度决定,呈现增高趋势。

表 4 不同 PC/PBT 组成比合金的 HDT ℃

PC/PBT	HDT
90/10	120.3
80/20	106.6
70/30	99.7
50/50	101.5
30/70	109.3

3 结论

在玻纤增强 PC/PBT 合金中,PBT 的结晶行为受到了玻纤和 PC/PBT 组成比的双重影响。玻纤会诱导 PBT 成核,加速 PBT 结晶;PC 则会抑制 PBT 结晶,降低 PBT 的结晶速率。这两种影响相互竞争,共同决定了 PBT 的结晶过程。当 PC 含量较低时,PBT 结晶受到的影响以玻纤加速成核作用为主,结晶速率变快;当 PC 含量较大时,PBT 的结晶过程受到显著的抑制,结晶速率变慢。经过对合金相形貌的分析,提出了玻纤增强的 PC/PBT 合金中 PBT 的结晶机理。PC/PBT 合金的结晶行为会显著影响合金的热性能。

参考文献

- [1] 朱亚峰. 玻璃纤维增强 PC/PBT 共混体系力学性能的研究[J]. 工程塑料应用,2009,37(9):22-25.
Zhu Yafeng. Study on mechanical properties of glass fiber reinforced PC/PBT blends[J]. Engineering Plastics Application, 2009,37(9):22-25.
- [2] 杨革生,梁培亮,杨桂生. 玻璃纤维增强 PBT/PC 共混体系的研究[J]. 工程塑料应用,2004,32(7):8-11.
Yang Gesheng, Liang Peiliang, Yang Guisheng. Study on glass fiber reinforced PBT/PC blending system[J]. Engineering Plastics Application, 2004,32(7):8-11.
- [3] 秦立福,李桂娟,李娜娜,等. 复合成核剂对 PBT 结晶行为的影响[J]. 塑料工业,2011,39(12):41-44.

- [8] 向贤伟,黄杰.高阻隔材料的研究进展及其在军品包装中的应用[J].广州化工,2016,44(14):35-36,54.
Xiang Xianwei, Huang Jie. Research progress on high-barrier materials and its application in military product package[J]. Guangzhou Chemical Industry and Technology, 2016, 44(14):35-36, 54.
- [9] 徐德根,阳知乾,李林,等.拉伸对熔纺聚乙烯醇纤维结构形态的影响[J].合成纤维,2014,43(12):1-4.
Xu Delgen, Yang Zhiqian, Li Lin, et al. Influence of tension on structure and morphology of melt-spinning PVAL Fiber[J]. Synthetic Fibers, 2014, 43 (12):1-4.
- [10] 柯勇,沈一丁,费贵强,等.甲基丙烯酸缩水甘油酯对水溶性聚乙烯醇纤维的表面改性及增强机理[J].高分子材料科学与工程,2013,29(12):103-106,111.
Ke Yong, Shen Yiding, Fei Guiqiang, et al. Glycidyl methacrylate on surface modification and mechanism of water-soluble polyvinyl alcohol fiber[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2013, 29 (12):103-106, 111.
- [11] 张帆,王斌,姜猛进,等.共混纺丝制备水溶PVA纤维的结构与性能[J].合成纤维工业,2012,35(1):22-25.
Zhang Fan, Wang Bin, Jiang Mengjin, et al. Preparation of water soluble PVAL fiber blend the structure and properties[J]. Synthetic Fiber Industry, 2012, 35 (1):22-25.
- [12] 白红军,杨中开,唐川江,等.增塑性聚乙烯醇熔体流变行为研究[J].合成纤维工业,2015,38(2):43-47.
Bai Hongjun, Yang Zhongkai, Tang Chuanjiang, et al. Study on the rheological behavior of modified PVAL plasticized melt[J]. Synthetic Fiber Industry, 2015, 38 (2):43-47.
- [13] 王琪,李莉,陈宁,等.聚乙烯醇热塑加工的研究[J].高分子材料科学与工程,2014,30(2):192-197.
Wang Qi, Li Li, Chen Ning, et al. Study on the processing of thermoplastic polyvinyl alcohol[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2014, 30 (2):192-197.
- [14] 范天锋,黄培林,王德海.聚乙烯醇接枝马来酸酐/硅酸钠复合材料制备及性能研究[J].中国涂料,2015,30(7):37-40.
Fan Tianfeng, Huang Peilin, Wang Dehai, et al. Preparation and property study of polyvinyl alcohol grafted maleic anhydride / sodium silicate composite material[J]. China Paint, 2015, 30(7):37-40.
- [15] 高伦巴根,牛萍,田华峰.聚乙烯醇/马来酸酐接枝聚丙烯共混物的热行为研究[J].中国塑料,2013,27(3):68-72.
Gao Lunbagen, Niu Ping, Tian Huafeng. Thermal behavior of polyvinyl alcohol / polypropylene grafted maleic anhydride blends[J]. China Plastics, 2013, 27(3):68-72.

(上接第41页)

- Qin Lifu, Li Guijuan, Li Nana, et al. Effects of complex nucleating agent on crystallization behavior of PBT[J]. China Plastics Industry, 2011, 39(12):41-44.
- [4] Wilkinson A N, Tattum S B. Melting, reaction and recrystallization in a reactive PC / PBT blend [J]. Polymer, 1997, 38(8):1 923-1 928.
- [5] Pompe G, Häußler L. Investigations of transesterification in PBT / PC melt blends and the proof of immiscibility of PBT / PC at completely suppressed transesterification[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 1997, 35(13):2 161-2 168.
- [6] Brady A J, Keskkula H, Paul D R. Toughing of poly(butylene terephthalate) with core-shell impact modifiers dispersed with the aid of polycarbonate[J]. Polymer, 1994, 35(17):3 665-3 708.
- [7] 刘春林,陈玲红,周如东,等. PC / PBT 共混物的结晶行为研究[J].化工新型材料,2008,36(7):63-65.
Liu Chunlin, Chen Linghong, Zhou Rudong, et al. Research on crystallization behavior of PC / PBT blends[J]. New Chemical Materials, 2008, 36(7):63-65.
- [8] Arnal M L, Matos M E, Morales R A, et al. Evaluation of the fractionated crystallization of dispersed polyolefins in a polystyrene matrix[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 1998, 199(10):2 275-2 288.
- [9] 钱志国,因积累,李正梅,等.耐化学高抗冲 PC / PBT 合金的制备[J].工程塑料应用,2016,44(1):49-52.
Qian Zhiguo, Yin Jilei, Li Zhengmei, et al. Preparation of chemical resistant and high impact PC / PBT alloys[J]. Engineering Plastics Application, 2016, 44(1):49-52.
- [10] 宋国君,王海龙,王立,等. HDPE-g-MAH 增容 HDPE / 木粉复合材料润滑剂的优选和热性能研究[J].塑料工业,2006,34(12):53-56.
Song Guojun, Wang Hailong, Wang Li, et al. Optimization of lubricant and thermodynamic property of HDPE-g-MAH compatibilized HDPE / wood flour composite[J]. China Plastics Industry, 2006, 34(12):53-56.
- [11] 周兵.高结晶聚丙烯 HC9012M 的开发[J].塑料科技,2009,37(12):42-45.
Zhou Bing. Development of high-crystallized polypropylene HC9012M[J]. Plastic Science and Technology, 2009, 37(12):42-45.