

PBT/PET 的组成与混溶性的关系

II. 结晶对相溶性的影响

杨 桦 杨始堃 陈玉君 潘鉴元

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘 要 考察了玻璃化温度与 PBT/PET 共混物组成的关系, 讨论了晶相分离及其对相溶性的影响, 片晶间非晶部分的相溶性等, 表明结晶相分离将导致非晶部分组分比的改变, 但不会导致非晶部分的组分相分离, 片晶间非结晶部分的 PBT 和 PET 仍然是相溶的.

关键词 聚对苯二甲酸丁二酯, 聚对苯二甲酸乙二酯, 结晶, 相分离, 混溶性

分类号 O631.1

上文^[1]用动态力学性能和差示扫描量热, 研究了不同配比的 PBT/PET 共混物的玻璃化转变, 表明仅有一个玻璃化转变温度 (T_g) 且未观察到转变过程的域加宽现象, 从而作出非晶态 PBT/PET 塑料合金中, PBT 与 PET 是相互混溶的结论. 本文将探讨混溶体系的稳定性, 结晶的影响和片晶间非结晶部分的 PBT 与 PET 相溶性问题.

1 实验部分

除制备试样增加退火结晶处理外, 其它均与前文^[1]相同, 包括差示扫描量热和动态力学性能的测定方法和测试条件.

试样退火结晶条件: 置试样 (已压成薄片状) 于 $(185 \pm 5)^\circ\text{C}$, 结晶 10 min.

2 结果和讨论

2.1 T_g 与组分的配比

关于相溶共混体系的 T_g 与组分配比的关系的理论计算有多种, 如①流体格子模型 (Fluid-Lattice Model); ② Gibbs 理论即 T_g 是高聚物体系的平衡构象熵为 0 时的温度; ③ Flory 的无规链模型. Panayiotou^[2]把三者结合在一起, 提出过一个与实验结果相当吻合的理论. Couchman^[3]对各种高聚物体系的 T_g 进行研究, 提出相溶共混体系的方程如下

$$\ln(T_g/T_{g1}) = \frac{M_2 \Delta C_{P2} \ln(T_{g2}/T_{g1})}{M_1 \Delta C_{P1} + M_2 \Delta C_{P1}}$$

式中, ΔC_{Pi} 是玻璃化转变时, 组分 i 的单位质量或单位体积的热容变化, M_i 是组分 i 的质量或体积分数, T_{gi} 是组分 i 的玻璃化转变温度.

对于 T_{gi} 差别较大, ΔC_{Pi} 保持常数的相溶共混体系, 且如果组分间无明显的相互作用

(例如氢键), 那么可以用下述简化的 Couchman 方程作理论估计:

$$T_g = M_1 T_{g_1} + M_2 T_{g_2} \quad (\text{Couchman 方程})$$

或

$$\frac{1}{T_g} = \frac{M_1}{T_{g_1}} + \frac{M_2}{T_{g_2}} \quad (\text{Fox 方程})$$

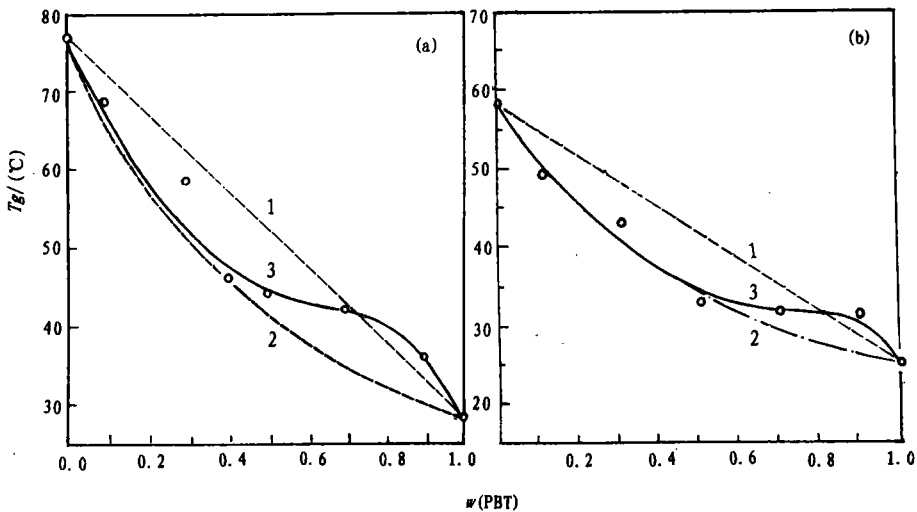


图 1 T_g 与 PBT/PET 的组成关系

Fig. 1 The glass-transition temperature determined by DSC of PBT/PET blends vs mass fraction of PBT

a DSC 法; b DMA 的 $E' - T$ 曲线

1 按 Couchman 方程; 2 按 Fox 方程; 3 实测结果

图 1 是实验结果,同时也画上了按上二方程计算的结果,可见 PBT/PET 共混体系的 T_g 随组成的变化,与相溶共混体系的理论计算结果基本上是符合的,尤其是 PBT 的质量分数 $w(\text{PBT}) < 0.7$ 的,与 Fox 方程估算的很接近,当 $w(\text{PBT}) > 0.7$ 时,与上二式估计的值有较大的出入,我们认为这是由于试样结晶造成的影响结果,由上文^[1]的粘弹谱图和 DSC 测定结果,可知 PBT/PET 的组成为 70/30, 90/10, 100/0 3 个试样很难观察到自由非晶区的 α_1 损耗峰,在 DSC 曲线上也未能观看到冷结晶峰,表明 PBT 含量较高的试样,因为 PBT 较易结晶而导致它们很难制得完全非结晶的状态,实际上试样已有相当程度的结晶.同时,由于 PBT 比 PET 易结晶而导致非晶部分的组成比实际上已与混料的配比不同,尽管 PBT 的配比增加,但其结晶相分离,故非晶部分中 PBT 实际的配比没有增加多少,因此测得的 T_g 变化不大.当用配料组成比与 T_g 作图时,便出现如图 1 中所示的,实验点偏离 Fox 方程的情况.

2.2 晶态粘弹谱

经结晶退火处理的试样,其粘弹谱中只有一个 α 损耗峰,与非晶试样的粘弹谱对比可

知, 此 α 损耗峰属于片晶间非晶部分的损耗峰 (α_2), 而自由非晶区的 α_1 损耗峰已观察不到. 由于结晶使分子链段受到周围环境的较强的作用, 故其峰温比 α_1 峰温要高 (如图 2).

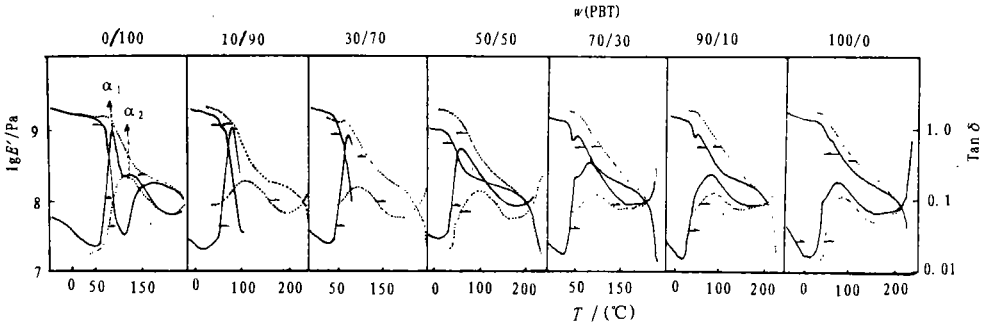


图 2 PBT/PET 的动态力学性能 (110 Hz)

Fig. 2 Dynamic mechanical properties of PBT/PET as a function of temperature at 110 Hz

从图 2 中还可看到结晶使模量 (E') 增加, 从退火前后 E' 变化的大小和特征, 可看到组成比 PBT/PET $\geq 50/50$ 的试样行为, 与 PBT/PET $< 50/50$ 的有所不同, 它们的 E' 在低于 T_g 温度范围随结晶而增长较为明显, 与 PBT 的较为相似, 而 PBT/PET $< 50/50$ 的则与 PET 较相似, 结晶主要使到 T_g 温度以上的 E' 增加. 说明这个体系的塑料合金中, 使 PET 达到 50%, 而仍具有 PBT 的主要加工工艺和使用性能等特征, 是完全有可能实现的.

2.3 结晶与相分离问题

已知 PBT 的溶度参数 (δ_{PBT}) 为 $20.90 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$. PET 的溶度参数 (δ_{PET}) 为 $21.80 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$ 两者相差 $0.90 (\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$. 它们的摩尔质量在 $20000 \text{g}/\text{mol}$ 左右, 据此可以从理论上估计它们的相容性, 由 Gibbs 混合自由能 (ΔG_m) 与组成比关系^[4], 可看到这一共混体系的 ΔG_m 随温度升高逐渐变小, 可互溶的组分比范围增加, 直至熔体可能达到完全能互溶, 而在常温下这个体系是不互溶的, 然而, 现有实验结果却表明它们是相容的, 均只有一个 T_g , 由此看来实验测得的这种相容的状态实际上是被冻结着的“高温结构”, 这种过冷液体结构一旦被“解冻”, 例如升温到 T_g 以上温度, 便将开始相分离的过程, 并同时结晶的作用, 因此, PBT/PET 共混体系是结晶相分离的.

还应指出, 对于非晶状态的 PBT/PET 共混体系, 当温度高于 25C 时, 总有一个组分比范围, 其 PBT 和 PET 是热力学相容的. 100C 时, 组分比 PBT/PET $\geq 20/80$ 的共混物便是这种相容体系^[4]. 但这时无论 PBT, PET, 还是 PBT/PET, 均处于玻璃化转变温度以上, 它们将发生结晶的过程, 并因此改变处于非晶状态的组分比, 直至结晶作用停止. 实验已证明 PBT 与 PET 不形成共晶, 也就是说, 即使非晶态处于可互溶温度和组成比的共混体系, 假如温度高于其中组分之一的 T_g , 结晶将导致相分离, 如同从溶液中各自结晶析出一样.

2.4 片晶间非晶部分的相溶性

关于结晶态的 PBT/PET 共混物中, 片晶间非晶部分的 PBT 和 PET 是否会因结晶而相分离的问题, 未见文献提出, 我们认为这个问题对半结晶高聚物的共混研究是很有意义, 值得探讨, 可从粘弹谱中 α_1 和 α_2 损耗峰与不同结晶环境下分子链段运动的归属关系, 得到有关这问题的一些了解.

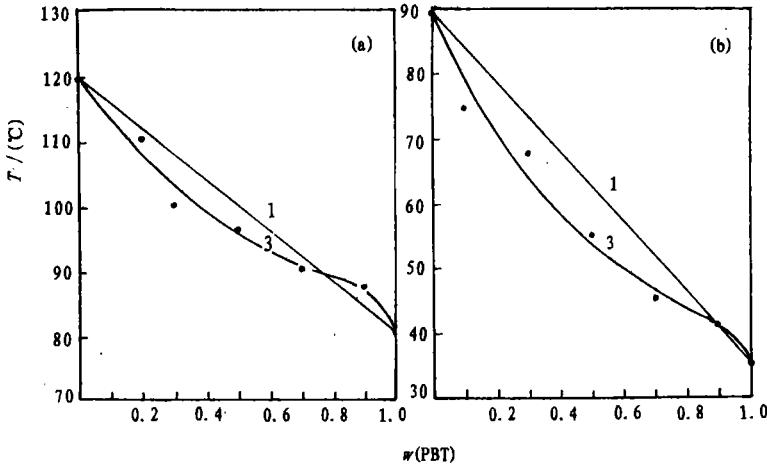


图 3 α_2 转变温度 (T) 与 PBT/PET 组成的关系

Fig. 3 The α_2 -transition temperature (T) of PBT/PET vs. PBT mas fraction
a $\tan \delta-T$ 曲线; b $E'-T$ 曲线

图 2 所示的结晶试样粘弹谱中已看不到归属为自由非晶区的 α_1 损耗峰, 只有与片晶间分子链段运动相关的 α_2 损耗峰, 且只有一个, 作 α_2 损耗峰的峰温 (T) 与组成比的关系, 如图 3 (a), 或从 $E'-T$ 曲线求得拐点相应的温度, 也可得到图 3 (b) 这些结果表明它们的关系与图 1 中 T_g 与组成的关系相似, 据此可以判断: 处于片晶间非晶部分的 PBT 和 PET, 与处于自由非晶区或非晶态中一样, 两者依然是相溶的, 没有因为组分结晶相分离而导致分离.

参 考 文 献

- 1 杨桦, 杨始莹, 潘鉴元. PBT/PET 的组成与混溶性及物理机械性能的关系 I. 中山大学学报 (自然科学版), 1992, 31 (4): 52~56
- 2 Panayiotou C G. Glass transition temperatures in polymer mixtures. Polymer J, 1986, 18 (12): 895~912
- 3 Couchman P R. Compositional variation of Glass transition temperatures 2. Macromol, 1978, 11 (6), 1156
- 4 Mishra S P. Deopura B L. Theoretical predictions of compatibility of poly (ethylene terephthalate) and poly (butylene terephthalate) blends. Polym commun, 1985, 26 (1): 5

The PBT/PET Compositions Correlated with Compatibility and Physical Mechanical Properties

II. Effect of Crystallization on the Compatibility

Yang Hua Yang Shikun Chen Yujun Pan Jianyuan*

Abstract The relation of the composition of PBT/PET blends and their glass transition temperatures, the effect of crystal phase separation on the compatibility, and the compatibility of the uncrystallized regions between lamella have been studied according to the results of DSC and DMA. It is shown that the crystal phase separation leads to the change of composition of the uncrystallized regions, but does not lead to phase separation.

Keywords poly (butylene terephthalate), poly (ethylene terephthalate), crystallization, phase separation, compatibility

* Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275