

# PBT/PET的组成与混溶性及物理机械性能的关系

## I. 非晶状态下混溶的判据

杨 桦 杨始堃 潘鉴元  
(高分子研究所)

**摘 要** PBT/PET共混体系是一种结晶/结晶聚合物共混体系,除熔融状态外,通过骤冷或其他处理,还可得到玻璃体等非结晶态。本文研究它们处于非结晶态的相容性问题,用动态粘弹谱仪、差示扫描量热等进行考察,取得处于非晶状态下的PBT/PET体系彼此相溶的实验判据。

**关键词** 聚对苯二甲酸丁二酯, 聚对苯二甲酸乙二酯, 共混, 混溶性

混溶性是液体的一种行为,对结晶/结晶高聚物共混体系讨论混溶性,实质是讨论它们处于非结晶状态时组分间彼此是相溶还是相分离(相容),是结晶/结晶高聚物共混体系的一种极端的结构状态。混溶性问题的论述见文献<sup>[1]</sup>。玻璃化转变温度( $T_g$ )和转变过程,表征的是高分子链段运动,决定于分子链段长度和它所处的环境。将共混物的玻璃化转变的温度范围和特征与组分各自的相比较,便可获得组分分散状态和相互作用的有关信息,这方法称为 $T_g$ 判断法。PBT的 $T_g = 304K$ , PET的 $T_g = 350.2K$ ,相差甚远,这对用 $T_g$ 判断法是很有利的,故本工作采用它作为PBT/PET共混体系是否混溶的判据。

## 1 实验部分

### 1.1 试 样

PBT(聚对苯二甲酸丁二酯),北京市化工研究院生产,特性粘数 $[\eta] = 79 \sim 110 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

PET(聚对苯二甲酸乙二酯),北京燕山石化公司聚酯厂生产, $[\eta] = 64 \sim 66 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

将PBT和PET按设定比例(表1),共溶于质量比为1:1的苯酚-四氯乙烷混合溶

本文1991年9月3日收到

剂中,然后用数倍溶液体积的甲醇把它们全沉析出来,洗至不再含有苯酚,用红外灯干燥后置于 $P_2O_5$ 为干燥剂的干燥器中备用。

表1 溶液共沉制备的试样组成  
Tab.1 Blend compositions of the sample made by cosolution

聚 酯	试 样 编 号										
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$W_{PBT}$	1.0	0.9	0.8	0.7	0.6	0.5	0.4	0.3	0.2	0.1	0.0
$W_{PET}$	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9	1.0

## 1.2 玻璃化转变测定

测定 $T_g$ 的方法有多种,本文采用动态粘弹谱和差示扫描量热(DSC)。

1.2.1 粘弹谱 将试样在573K熔融压成薄片,消除热历史及应力后,迅速投入冰水中骤冷,制得厚度小于0.5mm的薄片,裁成测定要求的尺寸,在日本产RHEOVIBRON-DDV-I-EA型动态粘弹谱仪上测定,条件:温度范围123~523K,升温速度 $3K \cdot \min^{-1}$ ,频率110Hz,测量每3min一次。

1.2.2 差示扫描量热 主要应用上海天平仪器厂生产的CDR-1型差动热分析仪测定,条件:试样重10~15mg,升温速度是 $10K \cdot \min^{-1}$ ,量程 $\pm 0.0210J \cdot S^{-1}$ ,走纸速度 $600mm \cdot h^{-1}$ ,参比用 $Al_2O_3$ ,氮气气氛。

## 2 结果和讨论

### 2.1 PBT、PET及其共混体系的动态力学性能

图1是PET试样的粘弹谱图,已知有关粘弹性质,如动态模量( $E'$ )、力学损耗角正切( $\tan \delta$ )等及它们随温度或作用应力频率的变化,均与聚合物分子链的各运动单元的运动和结构的变化相联系。在图1的 $T-tg \delta$ 曲线上分别标出了 $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 和 $\beta$ 损耗峰。 $\beta$ 峰左侧(140~180K)有一小峰或肩,其归属将另行讨论。粘弹谱中判断玻璃化转变,可用 $\alpha_1$ 与 $\beta$ 峰之间的谷,或 $\alpha$ 峰,因结晶的影响, $\alpha$ 峰分为 $\alpha_1$ 和 $\alpha_2$ ,增加了分析判断的复杂性。故本文采用 $\alpha_1$ 与 $\beta$ 峰之间的谷作为玻璃化转变温度。 $\alpha_1$ 峰是自由非晶区中分子链段运动导致的损耗峰,随结晶度增加而下降; $\alpha_2$ 峰被归属为结晶区内非晶部分的分子链段引起的损耗峰,因受晶相的一定制约,故峰温较 $\alpha_1$ 的高。由于升温测量时,分子链段在温度高于 $T_g$ 便会结晶的缘故,所以对于非晶态PET试样也常观察到 $\alpha_2$ 损耗峰。

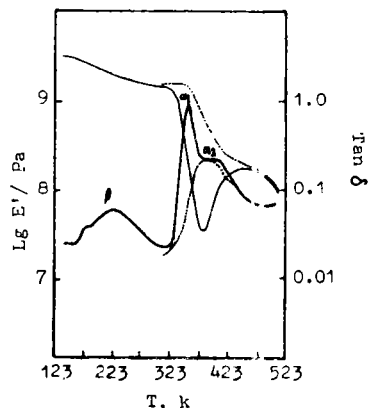


图1 PET的动态力学性能(110Hz)

Fig.1 Dynamic mechanical parameters of PET as a function of temperature at 110 Hz — Quenched ..... Annealed

图2是PBT的粘弹谱图,同样可看到 $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$ 和 $\beta$ 三个损耗峰,只是由于PBT分子链含有比较柔顺的 $-OCH_2CH_2CH_2CH_2O-$ 基,因此三个损耗峰峰温均比PET的低40~50K左右,而且使PBT的 $T_g$ ,在室温之下,这给制备完全非晶状态的试样带来困难.同因,要观察到明显的 $\alpha_1$ 损耗峰也是不易的,所以图2中此峰很小,文献<sup>(2)</sup>报道的谱图中便看不见此峰,因此为考察PBT与PET共混体系在非晶态时的混溶性问题,把共混试样制成非结晶状态,至少是低结晶度的状态,是必要的一个条件.

PBT/PET共混体系的测定结果如图3.可看到各个不同组成比的试样的粘弹谱图,与PBT或PET的基本相同,仿如把单一组分的谱图(PBT的或PET的)在温度坐标上移一个位置.重要的是这些谱图均只有一个玻璃化转变温度,即 $\alpha_1$ 与 $\beta$ 损耗之间仅有一个谷,谷温随PET组分量的增加而升高,温度范围在PBT与PET的 $T_g$ 之间.按玻璃化转变判断法,它完全符合互溶共混体系只呈现单一 $T_g$ ,这个 $T_g$ 介于两个纯组分的 $T_g$ 之间,转变过程相似于单纯一个组分等特点,即PBT/PET共混体系可判属于相溶体系.

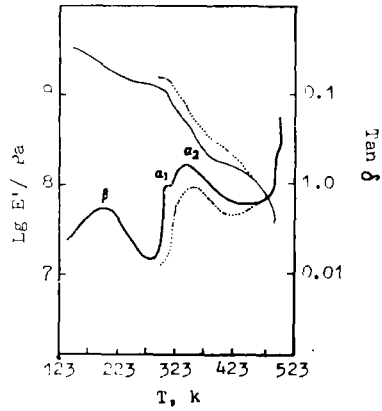


图2 PBT的动态力学性能 (110Hz)  
Fig.2 Dynamic mechanical parameters of PBT as a function of temperature at 110 Hz.  
— Quenched, ... Annealed

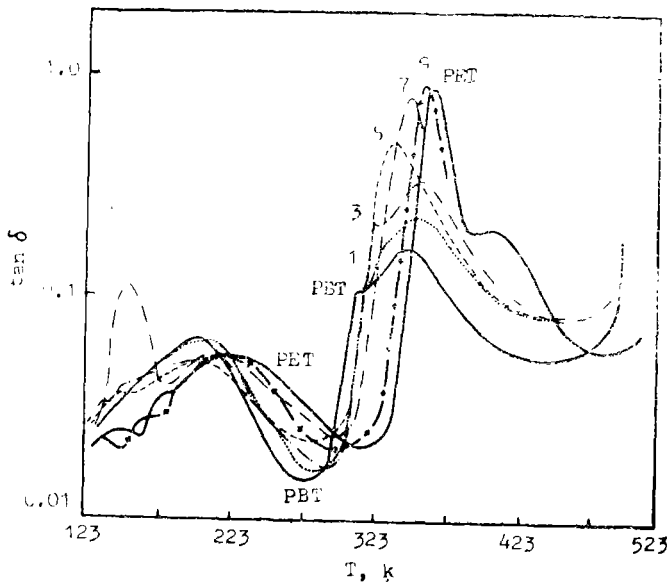


图3 力学损耗与PBT/PET组成的关系 (图中标号见表1)  
Fig.3 Mechanical loss for PBT, PET, PBT/PET as function of temperature

## 2.2 混溶的第二判据——DSC结果

应用DSC测定PET的 $T_g$ 已是很成熟的方法,但对于PBT,则由于其 $T_g$ 较低和易结晶,采用常温以上温度范围的DSC仪则难以实现测定的要求。因此,参照动态力学的结果,按PBT含量高低分为二组进行。考虑到水的增塑效应,处理试样过程中应避免试样与水任何接触。

应用CDR-1型差动热分析仪,对含PBT组分低于 $50 \times 10^{-2}$ 的试样,按通常的程序测定,结果如图4a。可看到冷结晶均出现于谱图中,并随PBT组分的增加而峰温和峰面积下降,表明试样基本上是非结晶的,与粘弹谱的结果一致,在这些DSC曲线上,仅观察到一个随PBT组分量增加而下降的 $T_g$ 。为了证实PBT组分进一步增加时也同样只有一个 $T_g$ ,对PBT组分量高于 $70 \times 10^{-2}$ 的试样,应用美国Pekin-Elmer公司产DSC-2C仪,作如下程序的处理和测定:先以 $80 \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速度,将已置于仪器中的试样升温至563K并恒温1min,然后以 $320 \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 快速降温到选定的低温(用液氮),接着按通常程序( $10 \text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速度)升温测量,结果如图4b。表明只有一个玻璃化转变温度,同样也随着PBT量增加而下降。未观察到冷结晶峰,其原因另文讨论。

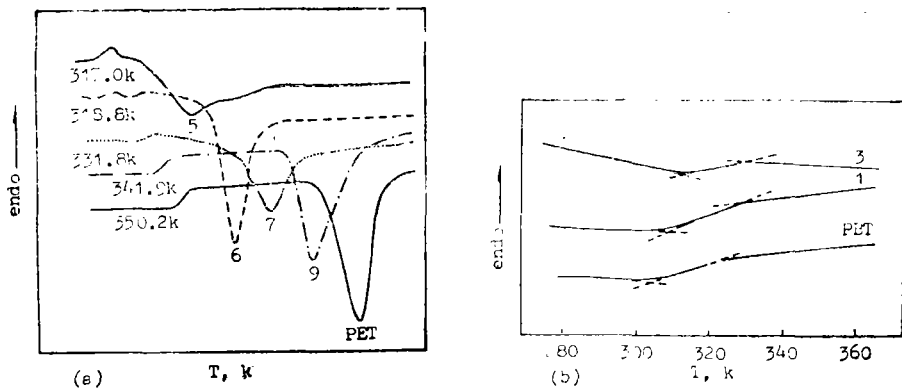


图4 PBT/PET共混体系,PBT和PET的DSC曲线(图中标号见表1)

Fig.4 DSC curves of the blends PBT/PET, PBT and PET

DSC的测定结果再次证明处在非结晶状态的PBT/PET共混体系,不论组分比高低,均只有一个 $T_g$ ,PBT与PET是相溶的。

## 2.3 熔体相溶的判断

熔融状态是典型的非结晶状态,在熔融状态的PBT/PET共混体系是否相溶,可用浊度判断法,为此把试样置于试管中熔融后保温2h,在无搅动的条件下,若不相溶而产生相分离,则可观察到试样熔体变浑浊的现象,结果没观察到这个变化。考虑到分散粒子较细或因两者折光率相近会导致观察结果不反映真实情况,还采用了偏光或相差显微镜作共混物熔体是否均一的判断,结果是均匀的。据此可认为PBT/PET熔体中两者是相溶的,限于这一方法能以辨别的微区不能小于 $200 \text{nm}$ ,以上只能是一个初步的结论。

### 3 结 论

用差示扫描量热法和动态粘弹谱仪测定了非晶状态下的PBT/PET共混体系的玻璃化转变,表明不同组成比的PBT/PET共混物均只有一个 $T_g$ ,且基本上没有加宽转变过程的温度范围,因此可作出PBT与PET是互溶的判断结论。

#### 参 考 文 献

- 1 Olabisi O, Robeson L M, Shaw M T (项尚田,沈剑涵,焦扬声等译). 聚合物-聚合物溶混性. 第1版.北京:化学工业出版社,1987
- 2 Robeson L M. J Appl Polym, 1979, 23: 645

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

### I. Distinction of Compatibility for Uncrystallized State

*Yang Hua\* Yang Shikun Pan Jinyuan*

**Abstract** The compatibilty of the blends PBT/PET have been studied by DSC and viscoelastometer. It has been confirmed that: the blends of PBT and PET are compatible in amorphoud region, because only one glass transition temperature( $T_g$ ) has been observed in their DSC curves and dynamic mechanical spectra.

**Keywords** "PBT" poly(butanediol terephthalate), "PET" poly(ethylene terephthalate), blend, compatibility

\* Institute of Polymer Science