

· 研究简报 ·

## PBT/PET共混体系熔融过程的DSC研究

杨桦 杨始堃 陈玉君

(高分子研究所)

## 摘 要

用共溶解-沉淀法制得的共混物 PBT/PET 各组分分别结晶, PET 的存在对 PBT 的结晶有抑制作用; 熔融共混 PBT/PET 的 DSC 图谱与共混时间有关, 超过一定时间后只呈现单一的熔融峰, 其本质是由于酯交换使共混物变为共聚酯, 而非互溶共晶。

**关键词** 聚对苯二甲酸丁二酯, 聚对苯二甲酸乙二酯, 共混物, 熔融过程, 差示扫描量热

通过溶液共混-共沉或熔融搅拌混合, 可以获得聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)/聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的共混体系<sup>(1)</sup>。

PBT/PET 共混体系的熔融行为, 不但与体系的组份比有关, 而且还会随处理过程和条件而变化, 表现在差示扫描量热法 (DSC) 图谱中, PBT 和 PET 各自的熔融峰温、峰形和峰面积的改变, 随着熔融时间增加, 两个熔融峰最终合二为一。发生上述变化的原因和本质可能是共晶<sup>(2)</sup>。酯交换<sup>(3)</sup>反应, 也可能由于互溶。本文用 DSC 法, 广角 X 光衍射法进行了研究。

## 1 实验部分

1.1 样品制备 分两种方法制备共混试样: 溶液共溶-共沉法 (I); 在熔融状态下搅拌法 (II)。样品号以制备方法——组分重量比 I (或 II)—PBT/PET 表示。具体操作为: I, 把 PBT 和 PET 依不同比例准确加入到重量比为 1:1 的苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷中, 在 110°C 热浴中溶解后, 取出部分共混溶液加到沉淀剂甲醇中, 使 PBT 和 PET 都尽量沉淀下来, 然后用乙醇洗涤至洗出液检测不到苯酚, 低温烘干。II, 称取一定比例的 PBT 和 PET 置于带支试管中, 加热至 150°C 真空干燥 3~5 小时, 在 0.5l/min 高纯氮的保护下, 升温到 280 ± 1°C 进行熔体共混, 随共混时间的长短取样进行 DSC 测定。

1.2 DSC 测定 用上海天平仪器厂生产的 CDR-1 型差动热分析仪进行。测定条件: 升温速度为 10°C/min, 参比物是 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 氮气保护。

本文 1988 年 1 月 24 日收到

对于溶液共溶-共沉法制得的样品，其熔融时间规定为DSC测定过程中处于熔点225℃以上的时间。

1.3 x射线衍射测定 将样品粉末用油压机压制成小块，用岛津—XD—3A型衍射仪在40KV和30mA条件下进行测量。

### 2 结果讨论

#### 2.1 溶液共溶-共沉样品的DSC谱

将两种高聚物溶于一种溶剂中，然后再沉析出来的试样测定DSC结果如图1，3个熔融峰分别为PBT的β晶和α晶，及PET的熔融峰。显然，峰高和峰面积依PBT/PET比例的改变而相应地改变，但峰温却基本不变，258℃的峰温是从各自的原始DSC谱图中读得的，反映在图中稍有偏离。这说明，尽管PBT和PET在溶液中是完全互溶，但在沉析过程中却发生了晶相分离。基本不变的峰温表明它们并未形成共晶，而且在共混物中各自所形成的晶体结构与纯组份的PBT或PET所形成的完全一样。

晶体结构与各自的纯组份相同这一事实，我们用x射线广角衍射法加以证实。如图2所示，衍射峰的2θ值与纯PBT或PET完全一致，并无新的衍射峰发现。

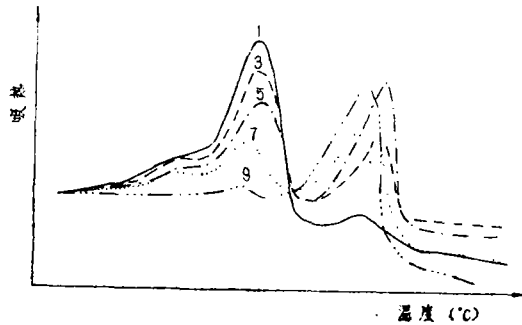


图1 不同PBT/PET溶液共沉样品的DSC  
Fig. 1 DSC curves of PBT/PET blends  
made by cosolution-coyrecipitation  
(曲线表示的组分和峰温如表1)

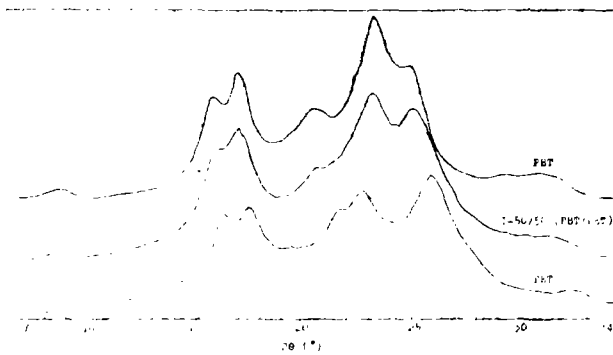


图2 PBT及其共混物的X射线衍射图  
Fig.2 x-ray diffraction pattens

对DSC的测定结果进行简单的处理，把约225℃的PBT熔融峰面积 $S_m$ 除以样品中PBT的重量百分数，便求得了单位重量百分数的峰面积 $S$ (表1)。可以发现， $S$ 随PET的增加是单调下降的。

$S$ 值越大，反映出PBT的结晶度越大。而在溶液共混的整个操作过程中，PBT与PET之间是不可能发生酯交换反应的。所以，PET对PBT熔融峰面积的这种影响看

表1 熔融峰面积与PBT/PET组成的关系

Tab. 1 The relation between composition and melting peak area of PBT/PET blends

曲线 编号	样品号	峰温 (°C)		$S_m$ (mm <sup>2</sup> )	$S$ (mm <sup>2</sup> )
		PBT	PET		
1	I-90/10	226.5	255	906.7	10.1
3	I-70/30	225	258	644.8	9.2
5	I-50/50	226	258	434.5	8.7
7	I-30/70	223	258	190.4	6.4
9	I-10/90	225	256	15.9	1.6

来应该归因于PET的存在对PBT的结晶有某种抑制作用。

从以上结果可以知道,在溶液中互溶为一相并不意味着一定能通过共沉淀获得完全混合均匀的共混体系,如果对除去溶剂时所发生的变化不了解,是很容易作出错误判断的。

### 2.2 溶液共混样品反复熔融结晶的DSC谱

通过方法 I 获得的样品进行了反复多次的升温熔融-降温结晶的测定操作,炉温最高为300°C。以I-50/50为例,结果如表2。其中熔融时间按实验部分规定的计标, $h$ 为PBT熔融峰的峰高。可以发现,随着熔融时间增加,PET和PET的熔点均在下降, $h$ 也在下降。

表2 反复熔融-结晶对PBT/PET熔融行为的影响

Tab. 2 Effect of repeated melting-crystallization on the melting behaviour of PBT/PET blend (I-50/50)

熔融时间 (min)	熔融峰温 (°C)		$h$ (mm)
	PBT	PET	
0	226	258	0.50
14	216.5	250	0.30
28	215	245	0.24
42	214	244	0.20
69	211	243	0.15

关于这种现象的本质目前存在多种解释,可能是组份间的相互溶解,也可能是因酯交换反应使体系发生了从共混-嵌段-共聚的变化。结合后面的结果,我们认为酯交换的解释是正确的。

### 2.3 熔融共混样品的DSC谱

由于高温(290°C)时PBT与PET的粘度都很低,所以可在高温搅拌其熔体进行共混。随共混时间取样进行DSC测定。例 I-70/30的DSC图谱如图3,经15分钟的熔融

共混后仍保持PBT (222°C) 和PET (252及263°C) 各自的熔点, 但经过75分钟后则PET的基本消失, 同时PBT的峰温下降到215°C.

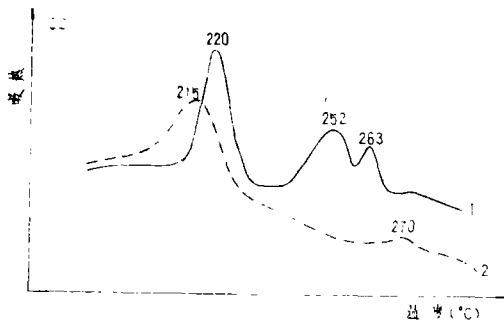


图3 熔融共混时间与PBT/PBT 共混物的DSC关系曲线

Fig. 3 Effect of melt mixing time on the DSC curves of PBT/PBT blends

- 1. I—70/30共混时间15分
- 2. II—70/30共混时间75分

比较上述图谱与溶液共混反复熔融结晶的图谱发现, 这两种样品的DSC图谱是十分相似的, 它们具有同样的规律性: 熔融时间增加, 相应于含量少组分的熔融峰逐渐消失, 相应于组份多的熔融峰熔点下降; 组分比例相差越悬殊, 上述变化速度越快; 变化的最终结果都是在DSC图谱上只显示一个熔融吸热峰. 另外, 有搅拌与无搅拌熔融共混得到的规律性也是一样的, 因此我们可知, 影响样品熔融峰变化的原因是相同的, 而主要原因不是相互溶解和混合.

2.4 共混样品呈现单一熔融峰的本质

共混样品的DSC图谱中常常会有呈现单一熔融峰的现象, 其原因可以是组间完全互溶生成共晶, 也可以是发生某种化学反应导致体系变为均匀. 经过一定时间的熔融后, PBT/PET体系中也出现双熔融峰合二为一的现象, R. S. Stein曾把这种现象归因于仪器的灵敏度<sup>(3)</sup>, 有人则说可能是因为酯交换使体系发生了“共混—嵌段—无规共聚”的变化<sup>(2)</sup>. 这里我们用实验结果来说明这现象的本质.

前面已经证明了从溶液中共沉淀出来的PBT/PET将在DSC图谱中是给出各自的熔融峰的, 因此如果造成单峰的原因不是由于发生了酯交换或其他化学反应, 那么把单峰样品经“溶解—沉析—DSC测定”后, 应该依然呈现出PBT和PET各自的熔融峰. 图4便是I—70/30的测定结果, 曲线2中的单峰并没有因为重新溶解沉析操作而在曲线3中出现峰分离的现象, 依然仅有一个熔融峰. 由此可证实, PBT和PET的确进行了酯交换反应, 正是酯交换反应使共混的PBT/PET体系变成了单一的共聚酯, 才使得DSC图谱中呈现单一的熔融峰.

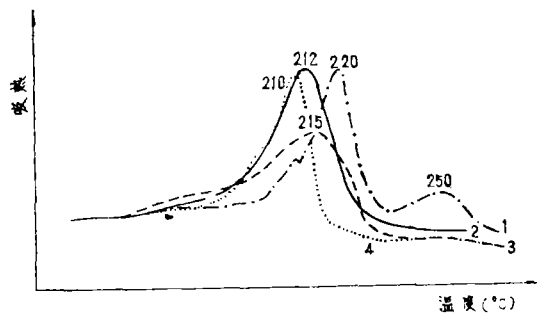


图4 PBT/PET (70/30) 的DSC曲线

Fig.4 DSC curve of PBT/PET (70/30) blend

- 1. 熔融共混3—5分钟, 2. 熔融共混30分钟,
- 3. 曲线2样品经溶液共沉, 4. 曲线3样品再测一次

经过首次DSC测定的样品再升温一次, 其结果如图中曲线4所示, 仍然是单一的熔

融峰,但峰温下降,峰形变窄。这说明曲线3中宽大的熔融峰不是由于双峰叠加,而是由于沉析所形成的晶粒大小分布和规整性分布都较宽。

### 参 考 文 献

- [1] A. Escala, R. S. Stein, Polym. Prep. 19(1978), 1, 152.
- [2] P. J. Marewicz et al., J. Appl. Polym. Sci, 1979, 23, 1619
- [3] R. S. Stein, 高分子通讯, 1979, 3 185.

## Study on the Melting Process of PBT / PET Blends by DSC

*Yang Hua Yang Shikun Chen Yujun*

### Abstract

The melting process of poly(butylene terephthalate) (PBT)/poly(ethylene terephthalate) (PET) blends has been studied by DSC. It has been found that components in the blends prepared by codissolution-coprecipitation crystallize separately, and the existence of PET suppresses the crystallization of PBT. On the other hand, the melting behavior of blends made by melting mixture varies, changing from two melting peaks to one melting peak with increase of mixing time, which is ascribed to the ester exchange during mixing.

**Keywords** poly(butylene terephthalate), poly(ethylene terephthalate), blend, melting process, DSC