

PTT/PET 共混体系晶体形态与结晶性能的研究*

李桂娟^{1,2,3} 代国兴³ 李 伟³ 卢柯鑫³ 陈彦模² 黄南薰² 周恩来^{1**}

(¹中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130021)

(²东华大学纤维材料改性国家重点实验室 上海 200051) (³长春工业大学化学工程学院 长春 130012)

摘 要 用差示扫描量热仪(DSC)、广角 X-射线衍射(WAXD)和正交偏光显微镜研究了聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)共混体系的晶体形态与结晶性能.结果表明,共混体系结晶性能与 PTT 的含量有关.PET 的加入,使共混体系的球晶尺寸减小,球晶完善性降低.当 PTT 含量为 40 wt% ~ 60 wt% 时,共混物分别出现了双重熔融峰和双重结晶峰.双重熔融峰是加热过程中熔融重结晶造成的,双重结晶峰说明不完善的晶体产生的次级结晶.

关键词 聚对苯二甲酸丙二酯,聚对苯二甲酸乙二酯,共混,结晶性能

近年来聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)的研究引起人们的广泛关注,PTT 由于合成单体 1,3-丙二醇制备困难,成本高,长期以来未能实现工业化.进入 90 年代,美国的 Shell 化学公司和德国的 Degussa 公司开发了 1,3-丙二醇专利生产技术,1998 年 Shell 化学公司使 PTT 实现产业化.PTT 和 PET 都属于芳香族结晶性聚酯,可以说 PTT 是聚酯家族的新成员,并且已经成为近年来人们研究和开发的热点,对 PTT 的结构和性能的研究有许多报道^[1-5],特别在纤维方面的应用和研究较多^[6-12].PTT 纤维具有 PET、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)纤维所不能及的天然回弹性、尺寸稳定性、染色性和抗污性,所以广泛应用于制造地毯、运动服装和非织造布等.而 PTT 作为工程塑料和其他高聚物的共聚,共混研究较少.本文探讨了 PTT/PET 共混物的晶体形态和结晶性能,为工程塑料应用和加工提供理论基础.

1 实验部分

1.1 样品及试剂

PET,特性粘数 $[\eta] = 0.68$ dL/g 阿城涤纶厂; PTT,特性粘数 $[\eta] = 0.61$ dL/g 美国壳牌公司; 1,1,2,2-四氯乙烷,分析纯,上海化学试剂采购供应站;苯酚,分析纯,天津化学试剂三厂.

1.2 仪器及测试条件

1.2.1 DSC 分析 使用 Perkin-Elmer 公司 DSC-7 型差示扫描量热仪,对 PTT/PET 样品进行测

试,测试在氮气气氛下进行,氮气流量为 20 mL/min,温度标尺经高纯铟标样校正,测量数据用随机所带的软件进行分析.样品以升→降→升方式非等温结晶,温度 30→280℃,280→30℃,30→280℃,以 10 K/min 的速率升降温度,记录焓变化率随时间的变化.

1.2.2 广角 X-射线衍射(WAXD)分析 使用 Rigaku D/max 2500V-PC X-射线衍射仪,Cu K α 射线源,Ni 滤波片,波长为 0.154 nm,扫描速度 4°/min,工作电压 40 kV,管流 30 mA,带有自动升降温控制系统和变温样品台,角度范围为 10~60°.

1.2.3 偏光显微镜分析 采用德国产带有自动升降温样品台的 OPTON 通用偏光显微镜来观察共混物的结晶形态,样品滴膜制成约 10 μ m 的薄片放入载玻片和盖玻片之间,进行观察,拍照.

1.3 样品制备

PTT, PET 样品在真空干燥箱中干燥 24 h,温度为 120℃,并将 PTT 与 PET 分别按 PTT 的质量百分含量 10%、25%、40%、50%、60%、75%、90% 的比例混合.

采用德国产 Thermo Haake Rheomix TYP557-1302,将 PTT/PET 混合样共混至熔融,熔融温度为 280℃,时间约为 3 min,工作条件 230 V/50~60 Hz/4 A.

将共混后的样品用模具在 40 t 塑封液压机上制备成 1 mm 薄片,供 X-射线衍射和 DSC 分析测试.

* 2004-05-25 收稿,2004-10-13 修稿;国家重点基础研究专项经费(项目号 G1999064805)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: zhoel@ciac.jl.cn

将样品溶解在苯酚/四氯乙烷溶液中(3/2, W/W),溶解温度控制在120℃以下,浓度为1%,取少量样品滴在载玻上,放入真空干燥箱内真空干燥36 h以上,以备偏光显微镜观察。

Table 1 The blends composition									
No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
PTT/PET	100/0	90/10	75/25	60/40	50/50	40/60	25/75	10/90	0/100

2 结果与讨论

2.1 PTT/PET 共混体系的热性能

图1(a)是在10 K/min的等速升温条件下,纯PET、PTT和PTT/PET共混体系的DSC曲线。图1(b)是在10 K/min的等速降温条件下,纯PET、PTT和PTT/PET共混体系的DSC曲线。从图中可见,纯PTT的熔融温度(T_m)为235℃,PET的熔融温度 T_m 为251℃。从图1(a)中可以看出,随着PET含量的不断增加共混物的熔点先降低后升高,并介于PTT和PET的熔融温度之间。这是因为当两组分比例逐渐接近时分子链的有序性逐渐被破坏,分子间作用力减小,表现为熔点降低。当PET组分大于50 wt%后,熔点随着PET含量的增加而提高。由图1(b)可以看出,随着PTT含量的增加,

共混物的结晶温度不断的降低,且介于PTT和PET的结晶温度之间。值得注意的是,当PTT含量为40 wt%、50 wt%、60 wt%时,共混物分别出现了双重熔融峰和双重结晶峰。关于多重熔融峰,一般认为,半结晶性聚合物从熔体缓冷或退火都会出现多重熔融峰^[13,14]。从图1可见,这些双峰大小与PTT的含量有关。当共混体系中PTT组分大于50 wt%时,无论是熔融峰还是结晶峰,双峰的主峰为左峰,而共混体系中PTT组分小于50 wt%时,双峰的主峰为右峰。实验表明PTT、PET两相倾向于单独结晶,所以在降温曲线中有两个结晶峰,并且分别与纯PTT、PET的温度相近。从实验中看出,不同的共混料,出现熔融双峰的范围不同,在共混料组分在0~25 wt%范围内,在DSC扫描中出现一个熔融峰和一个结晶峰。在25 wt%~75 wt%范围内,DSC扫描出现两个熔融峰和两个结晶峰。熔融峰的峰温、面积均随PET组分的增加而提高。根据结晶性聚合物熔融行为的特点判断上述过程是一个熔融重结晶过程。熔融双峰并不对应于不同晶体结构的熔融,而是一个不完善晶体熔融重结晶为完善晶体的结果,低熔融峰说明不完善的晶体产生的次级结晶过程,而主熔融峰是晶体在本身进行扫描时的生长过程。这种现象说明了PTT/PET共混物形成了非均相体系,即在非晶态部分PTT/PET分子链相互绕合在一起,在宏观上是均匀的,而在晶区则呈现部分的相分离,这种相分离是微观的或亚微观的。正是这种相容性适中的共混高聚物具有较大的实用价值,它们在某些性能上呈现出(甚至超过两种组分)优异性能。

2.2 PTT/PET 共混体系的晶体结构

图2为非等温结晶条件下的纯PET、PTT和PTT/PET共混体系的WAXD图,由图看出,纯PTT的特征峰值分别出现在2θ为15.1°、16.7°、19.1°、21.2°、24.3°处。在PTT/PET共混体系中,当PTT为主要组分时(大于50 wt%),其共混体系的特征峰与纯PTT的特征峰相似,且随着PTT含量的增加,PTT的X-射线衍射强度增加明显,说明结晶性能提高。同样,当PET为主要组分时(大于50 wt%),

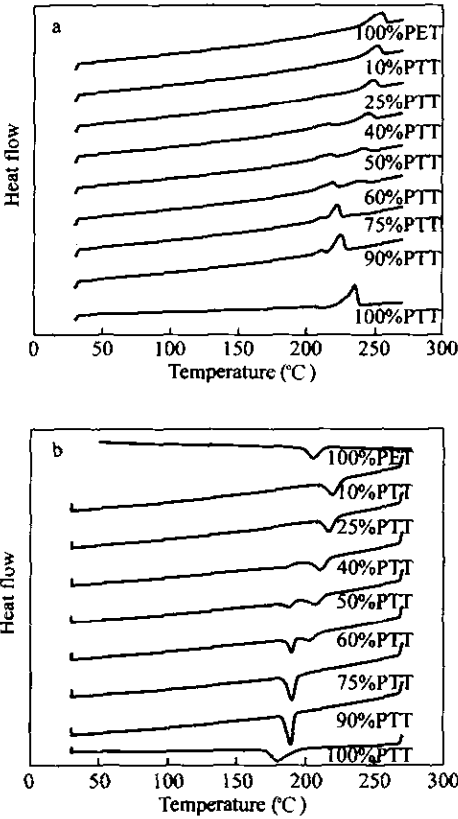


Fig. 1 Melting peaks and melt crystallization peaks in DSC scan

其共混体系的特征峰与纯 PET 的特征峰相似,且随着 PET 含量的增加,共混物的 X-射线衍射强度增加,但峰的位置基本没变,除了纯 PTT、PET 的特征峰,共混物没有出现新的特征峰,说明 PTT、PET 在共混体系中是分别结晶的.当 PTT 的含量与 PET 接近时,特征峰明显地减少了,而且尖峰消失,仅呈现出一个隆峰,可能是固态共混物中非晶态物质的散射引起.以上结果表明 PTT 与 PET 的结晶不但是各自进行的,而且出现了竞争现象,影响了整个共混物的结晶性能.我们知道,对于 PET 和 PTT 来说,他们的结晶性能都较好,但是,当他们熔融共混后,对于 PET 较多的组分,由于 PTT 的加入,破坏了 PET 的结晶性能,从而使其结晶性能下降,同理,对于 PTT 较多的组分,由于 PET 的加入,破坏了 PTT 的结晶,也同样使其结晶性能下降.当两组分相当时 PTT、PET 各自的结晶破坏了分子链的有序性,进而影响其整

体结晶性.

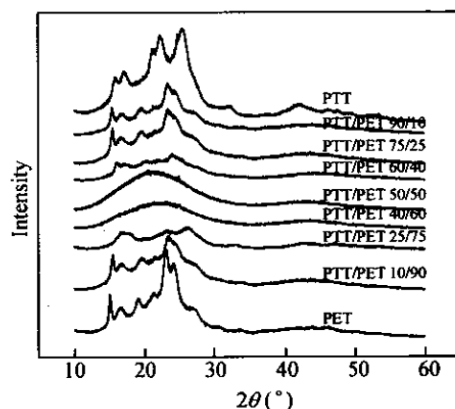


Fig. 2 WAXD profiles for the blends

2.3 PTT/PET 共混体系的结晶形态

图 3 中(a)、(b)、(c)、(d)、(e)分别表示 PTT 组分为 10 wt%、25 wt%、60 wt%、75 wt%、100 wt%.

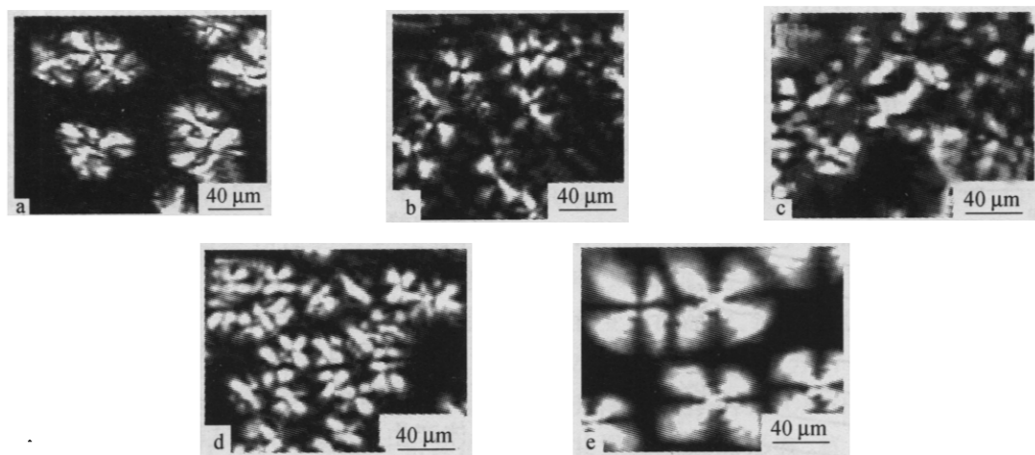


Fig. 3 Optical micrographs(crossed polars) of PTT/PET blends that had been isothermal crystallized at 120℃ for 120 min.

从图 3 中可以看出,当 PTT 为 10 wt%时偏光显微镜下的晶体已经呈现特有的 Maltese 十字消光图像,球晶生长情况较好.而当 PTT 含量在 60 wt%和 75 wt%时,出现了多角晶(图 c)和较小的不十分清晰的球晶(图 d),球晶尺寸减小,球晶完善性差,边界模糊.说明当 PTT 与 PET 的组分相接近时,其结晶性能降低,并出现竞争现象,影响了两组分晶区的生长,与非等温结晶条件下测得的 WAXD 谱图所显示的结晶性能基本一致.从 PTT、PET 的结晶性能来推断,两种聚酯应同时在

结晶,但由于两种聚酯结构十分相近,所以难以辨清各自的结晶情况.

从纯 PTT 的偏光照片中(图 e)可以看出生长十分完整清晰的球晶.球晶呈现出不规则多边形,这是由于球晶生长到一定阶段必然要互相碰撞截顶.从图中还可以看出,球晶的边界处呈现双曲线形,认为与其成核方式有关,即分子的相关涨落产生的分子链局部有序体为核,由于核是相继产生的,所以球晶边界呈现双曲线形,说明纯 PTT 的成核方式是均相成核为主.

REFERENCES

- 1 Green M S, Tobolsky A V. Chem Phys, 1946, 14: 80 ~ 92
- 2 Traub H L, Hirt P, Herlings H. Chemical Fiber International, 1995, 45(4): 110 ~ 116
- 3 Pitt S, Nujalee D, Phornphon S, Manit N. Thermochimica Acta, 2003, 406: 207 ~ 220
- 4 Polejes J D, Werny F, Bass C. International Fiber Journal, 1998, 6(12): 28 ~ 38
- 5 Pitt S, Nujalee D, Phornphon S. Polymer Testing, 2004, 23: 175 ~ 185
- 6 Cheng S Z D, Pan R, Bu S H, Cao M Y, Wunderlich B. Makromol Chem, 1998, 189: 1579 ~ 1588
- 7 Ward I M, Wilding M A. Polym Sci, Phys, 1976, 14: 263 ~ 274
- 8 Huang J M. Polymer Research, 1999, 6(4): 259 ~ 266
- 9 Ponnusamy E. Macromolecular Science Chemistry, 1985, A22(3): 373 ~ 378
- 10 Kim K F, Bae J H. Polymer, 2001, 42: 1023 ~ 1033
- 11 Song C H, Isayev A I. Polymer, 2001, 42: 2611 ~ 2619
- 12 Poulin D S, Perez S, Revol J F. Polymer, 1979, 20: 419 ~ 427
- 13 Fougnyies C, Dammer P, Dosiere M. Macromolecules, 1997, 30: 1392 ~ 1399
- 14 Bassett D C, Olley R H. Polymer, 1988, 29: 1745 ~ 1754

STUDIES ON THE MORPHOLOGY AND CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF PTT/PET BLEND SYSTEMS

Li Guijuan^{1,2,3}, Dai GuoXing³, Li Yi³, LU Kexin³, CHEN Yanmo², HUANG Nanxun², ZHOU Enle¹

(¹ State key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

(² State Key Laboratory for Modification of Chemical Fiber and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 200051)

(³ College of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012)

Abstract WAXD, DSC and polarizing microscopy were used in studies on the structure and morphology of poly-(ethylene terephthalate)(PET)/poly(trimethylene terephthalate)(PTT) blends. It was found that the PTT/PET blend system was compatible in amorphous regions, and the two components crystallized individually forming their own crystalline phases. The crystallization performance and morphology were dependent on the content of the blend systems. The crystallinity and spherulite size of each components decreased with introduction of the second component.

Key words Poly(ethylene terephthalate)(PET), Poly(trimethylene terephthalate)(PTT), Blend, Morphology and performance