

聚乙二醇改性聚对苯二甲酸乙二酯/聚对苯二甲酸丁二酯共混体系研究

II. 结晶形态和分子量及动态力学性能*

刘佑习 武利民

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 本文研究工作表明,聚乙二醇(PEG)作为聚对苯二甲酸乙二酯(PET)/聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)共混体系的结晶促进剂。不仅使聚合物分子链运动容易而有利于结晶时定向排列,晶体生成速度加快。而且使成核剂的成核效率提高,晶核生成速度加快,晶核数目增多而晶体尺寸减小。此外,PEG还部分参与了聚酯的酯交换反应,在低用量时有利于聚合物特性粘数提高,而用量增大则引起聚酯降解。由于PEG的这些作用,共混体系在PEG为6.0%时的模量及 γ -衰减强度最大。动态力学性能最好。

关键词 PET/PBT, 共混体系, 结晶形态, 模量, γ -衰减, 特性粘数

一般认为,作为聚合物的结晶促进剂,其主要作用在于它的较长的非极性链阻碍了聚合物分子链的接近,使聚合物分子链间的引力大大减弱。分子运动容易而便于它在结晶时定向排列。本文以聚乙二醇为结晶促进剂,在前文^[1]详细研究了聚乙二醇的用量和分子量等对PET/PBT共混体系中PET和PBT的结晶行为影响的基础上,进一步研究了聚乙二醇的用量对共混体系的结晶形态、动态力学性能以及分子量的影响。

1 实验部分

1.1 原料

PET, $[\eta] = 0.673$, PBT, $[\eta] = 1.0$ 。巴陵石化公司产,130℃真空干燥5小时。玻璃纤维, $L = 3\text{mm}$, $D = 13\mu\text{m}$ 珠海玻纤有限公司产。成核剂,稳定剂一定。聚乙二醇(PEG),分子量2000,进口分装。

1.2 共混样品制备

将PET、PBT、玻纤,各种助剂及改性剂按一定比例于混炼机上混炼,仪器为上海产XSS-300混炼装置流变仪,料温 $255 \pm 1^\circ\text{C}$,转速为32转/分,混料时间5分钟。

1.3 表征

结晶形态观察 仪器为日立S-502型扫描电子显微镜,样品经熔融消除热历史后于60℃下等温结晶,在1:1苯酚/四氯乙烷溶剂中蚀刻,并用乙醇、水洗,晾干、喷金。

动态力学性能测定 样品在 $295 \pm 1^\circ\text{C}$ 熔融消除热历史并于冰中淬火,在 $135 \pm 1^\circ\text{C}$ 下

等温结晶 15 分钟, 仪器为日本 DDV-II 型动态粘弹仪, 频率 110Hz, 温度范围为 $-100 \sim +230^{\circ}\text{C}$ 。

分子量测定 以特性粘数表示, 采用一点法, 溶剂为 1:1 苯酚/四氯乙烷混合溶剂, 室温。

2 结果与讨论

2.1 共混体系的结晶形态

已研究表明, 加入 PEG 能有效地降低 PET/PBT 共混体系的冷结晶峰温, 使其结晶速度大大加快。图 1 和图 2 为进一步研究了在未加或加 PEG 作结晶促进剂的 PET/PBT 共混体系的结晶形态随结晶时间的变化。

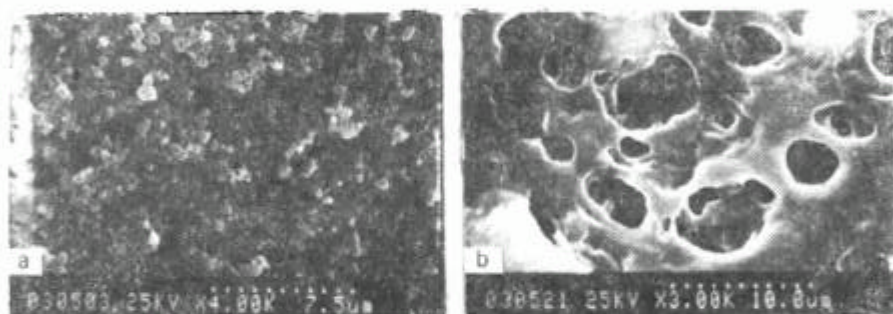


Fig. 1 The crystalline morphology of blend systems for PET/PBT/PEG (30/30/0, weight ratio) (a) 15 min for crystallization, (b) 90 min for crystallization

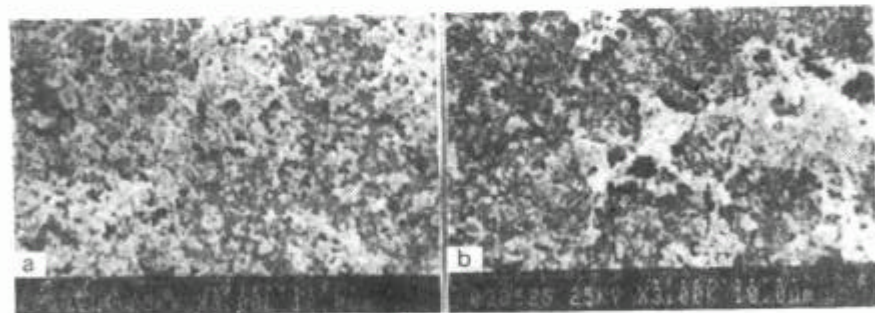


Fig. 2 The crystalline morphology of blend systems for PET/PBT/PEG (30/30/1.2, weight ratio) (a) 15 min for crystallization, (b) 90 min for crystallization

由 SEM 可以看出, 未加 PEG 时, 共混体系的结晶时间增长, 晶体尺寸增大, 图 1b 中的空洞系蚀刻掉的无定形部分, 而以 PEG 为结晶促进剂的共混体系晶体尺寸则基本上不随结晶时间而变化, 即加有 PEG 时, 共混体系的结晶在短时间内即可完成, 进一步证实 PEG 能大大加快共混体系的结晶速度。根据结晶促进剂的作用原理, 可以认为是 PEG 的非极性链大大减弱聚酯分子链间的引力使之运动容易而结晶时易定向排列的缘故。图 3 为加入不同用量的 PEG 的共混体系结晶形态。

图 3 表明, 随 PEG 的用量增加, 共混体系的晶体尺寸迅速减小, 显然, 用结晶促进剂的一般作用原理难以解释这一规律。我们认为, 作为结晶促进剂的 PEG, 不仅可以削弱

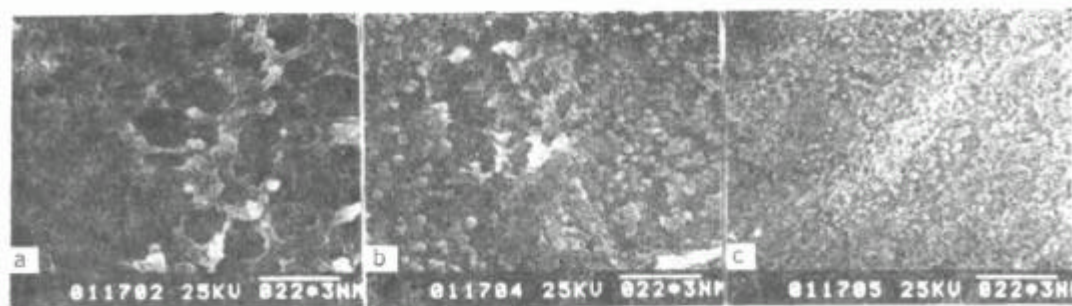


Fig. 3 Crystalline morphology for PET/PBT/PEG (crystallizing temperature, 120°C; crystallizing time, 15min) PET/PBT/PEG: a) 30/30/1.2, b) 30/30/3.6, c) 30/30/6.0

聚合物分子链间的作用力而使分子链定向排列容易,使晶体增长速度加快。而且,这种作用效果使得聚合物分子链易于“浸润”成核剂粒子,生成晶核,使成核剂的效率大大提高,于是晶核数目增多,晶体尺寸减小,使共混体系的力学性能得以改善。

2.2 共混体系的动态力学性能

高分子物质的动力学性质具有很重要的意义。模量,是所有力学性能中最主要的性能,衰减则对各种主次级转变、松弛过程、结构的不均一性和多相体系如结晶性高分子结晶形态,复合聚合物形态等极为敏感。为此,本文利用 DDV-II 型动态粘弹仪测定了 PEG 用量对 PET/PBT 共混体系的动态力学性能。图 4 和图 5 分别为共混体系的模量-

温度谱和衰减-温度谱。表 1 列举了动态力学性能的主要数据。

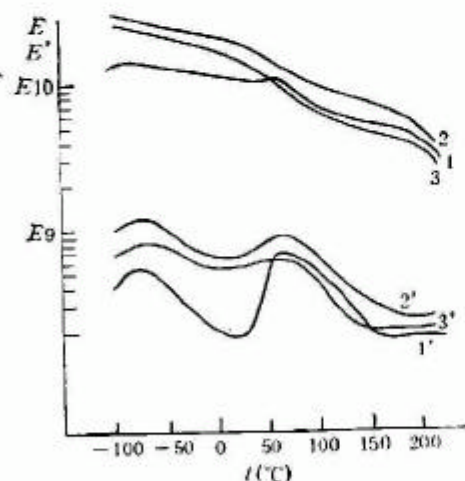


Fig. 4 The modulus-temperature curves for blends

PET/PBT/PEG: 1.1'30/30/1.2
2.2'30/30/3.6
3.3'30/30/6.0

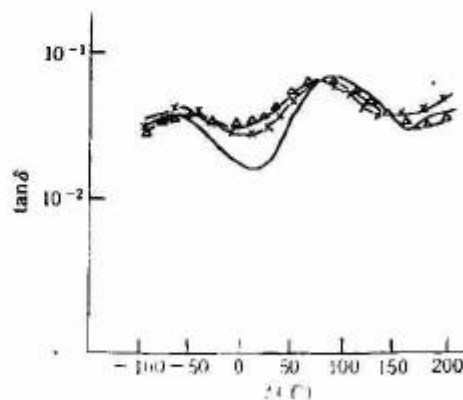


Fig. 5 The loss $\tan \delta$ -temperature curves for blends

PET/PBT/PEG: —)30/30/1.2
×××) 30/30/3.6
▲▲▲) 30/30/6.0

比较三种组成共混体系的贮存模量 E' 和损耗模量 E'' 可以看出,当 PEG 用量为 6.0% 时,即 PET/PBT/PEG 组成为 30/30/3.6 (wt 比)的共混体系,其 E' 和 E'' 值最大,且 E'' 峰变宽,说明共混体系有更高的模量和韧性。根据 Nielsen 近似计算^[1],在中等程度

Tab. 1 Dynamic mechanical property for PET/PBT blends

PET/PBT/PEG	Tan δ peak (°C)	E' peak value ($\times 10^9$ N/m ^{2})	Tan $\delta(\gamma)$ Peak value
30/30/1.2	87	6.89	0.039
30/30/3.6	84	9.11	0.043
30/30/6.0	78	6.67	0.038

结晶度之前,模量和结晶度 W_c 有下列关系:

$$\lg E \approx 6.763 + 4.77W_c$$

即随结晶度提高模量迅速增大,并且,由于 PEG 用量增加,晶核数目增多,微结晶起交联和填充的作用增大也提高了 PET/PBT 共混体系的模量,但 PEG 用量太大,正如下面将要讨论的,会引起聚酯降解及结晶度降低,从而又使模量大大减小。

从 PBT 到 PET 的玻璃化转变范围内,只出现一个转变温度(称之为 β -转变),说明 PBT 与 PET 的无定形部分是相容的。随 PEG 用量增加,共混体系的玻璃化转变温度向低温偏移。

在所有的三种组成共混体系,均在低温出现转变,随 PEG 用量增加,其转变温度分别为 -71 、 -62 、 -56°C ,称之为 γ -转变,一般认为, PET 的 γ -转变是由阻碍亚甲氧基转动的运动和位于歪扭式或反式 (gauche or trans) 链段附近的酯基的运动引起的^[2]。 γ -衰减的强度以 PEG 用量为 6% 的共混体系 (PET/PBT/PEG = 30/30/3.6) 的最大,可能是由于 PEG 用量增加,在不引起聚酯降解的情况下,微晶增多而使无定形歪扭式和反式链段增加的缘故(同样结晶度)。次级转变使材料的力学性能提高。

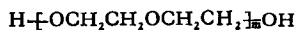
2.3 分子量测算

表 2 是根据一点法以特性粘数表示的 PET/PBT 共混体系的分子量变化。

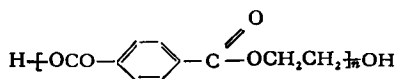
Tab. 2 Intrinsic viscosity for blends (25°C)

No.	PET/PBT/PEG	$[\eta](\text{ml/g})$
1	30/30/1.2	0.444
2	30/30/2.4	0.500
3	30/30/3.6	0.453
4	30/30/4.8	0.370
5	30/30/6.0	0.315

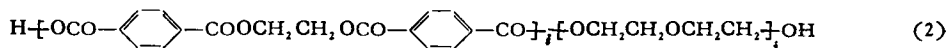
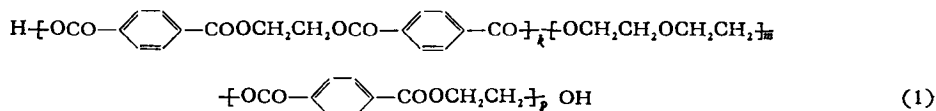
从表中可以看出,加入少量的 PEG,有利于共混体系特性粘数增大,即体系的分子量增加(表中 1 $^\#$ 、2 $^\#$),但随 PEG 用量增加,共混体系的特性粘数显著下降,即分子量减小,因为条件相同,所以是聚酯分子链发生了部分降解。据此,本文认为,作为结晶促进剂的聚乙二醇,不仅在体系中起物理作用,而且还部分参加了化学反应。由于 PEG 的分子链具有下列结构:



而聚酯分子链的结构为



因此, PEG 的羟基氧原子作为富电子基可以进攻聚酯分子链酯基中的羰基碳原子, 发生酯交换反应, 或生成 Polyester-PEG 嵌段共聚物(1), 或交换聚酯分子链中或大或小的链段(2), 从而使聚酯分子链变长或缩短, 特性粘数增大或减小:



参 考 文 献

- [1] 刘佑习, 武利民, 童玉华. 高分子材料科学与工程, 1993, (4): 46
- [2] Nielsen L E. *J Appl Polym Sci*, 1959, 2:351
- [3] Illers KH, Breuer H. *J Colloid Sci*, 1963, 18:1

STUDIES ON PET/PBT BLEND

II. CRYSTALLINE MORPHOLOGY, MOLECULAR WEIGHT AND DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES

LIU Youxi, WU Limin

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract The crystalline morphology, molecular weight and dynamic mechanical properties of PET/PBT blend with polyethylene glycol [PEG] as crystalline-accelerator were investigated with the aid of SEM, DMA and U-Viscosimeter. It was found that the PEG has such functions as follows: (i) PEG makes polyester molecular chain move easier and is advantageous to the directional arrangement of molecular chain on crystallization, so crystallites grow more rapidly; (ii) PEG makes the nucleating efficiency of nucleating agent rise, the formation rate of crystal increases and the crystal number grows; (iii) A portion of PEG takes part in the exchange ester reaction of polyester, which either increases or decreases the molecular weight of polyester, depending on the PEG level. Modulus and the intensity of the γ -loss peak have the maxima when the composition of PET/PBT/PEG is 30/30/3.6 (wt ratio) and the dynamic mechanical properties are the best.

Key words PET/PBT blend, Crystalline morphology, Modulus γ -loss peak, Intrinsic viscosity