

双酚 A 聚砜对 PBT 的结晶与多重熔化行为的影响*

邓卓

(北京大学化学系,北京)

曾一兵**

(北京理工大学,北京)

摘 要

本文研究了 PBT 结晶的熔化行为及非晶性组分 PSF 的加入对 PBT 结晶度及熔化行为的影响。结果表明: PBT 结晶熔化时的 DSC 双峰图为多重熔化行为而非多晶型的结果; PSF 的加入对 PBT 结晶度影响不大,但对多重熔化行为有明显影响。此乃 PSF 无定形组分加入后,使 PBT 结晶速率减慢而形成更完善的 PBT 结晶之缘故。

关键词 PSF/PBT 共混物、多重熔化、PBT 结晶度、熔点升高

聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 是一种正在日益发展的工程塑料,对其性能已开展了深入的研究,其中对 PBT 结晶的多重熔化行为及其影响因素也有了初步的研究^[1,2]。探讨无定形聚合物组分的加入对 PBT 多重熔化行为的影响将有助于探讨多重熔化行为的机理,但这方面未见有报道。我们用双酚 A 聚砜 (PSF) 作为第二组分,借助 DSC、红外光谱仪和动态粘弹谱仪等手段,研究了 PBT 的结晶度、多重熔化行为及这两组分的相容性等问题。结果表明:(1)在通过溶液共混得到的 PSF/PBT 共混物膜中,PSF 组分对 PBT 组分的结晶度没有明显的影响;(2)PSF 无定形组分使 PBT 结晶的熔点升高;(3)PBT 结晶 PSC 谱图上的熔化双峰是由于存在着完善程度不同的晶区,而不是 PBT 结晶多晶型的结果。PSF 对 PBT 多重熔化行为有明显的影响;(4)PSF 和 PBT 两组分存在一定程度的相容性。

实 验 部 分

1. 共混膜的制备

聚合物: PSF (美国), $\bar{M}_n = 2.97 \times 10^4$; PBT 为北京化工研究院提供, $\bar{M}_n = 3.5 \times 10^4$ 。以氯仿/苯酚 (3/1, W/W) 混合溶剂将不同比例的 PSF/PBT 溶解,配成为 0.05 g/ml 的溶液,将铸膜液借助重力沉降均匀地涂在玻璃板上,在 45°C 温度下将溶剂挥发 1 小时,然后将玻璃板浸在 47°C 恒温槽水中,约 8—24 小时后共混物就和玻璃板分离开来。将所得膜放置真空烘箱中在 100°C 下烘干 8 小时,于保干器中保存。

2. DSC 实验

仪器: CDR-1 型差动热分析仪(上海天平仪器厂)。

样品: 从重量比为 0/10 到 10/0 的 PSF/PBT 共混物膜。

* 1989 年 1 月 5 日收到; ** 现在航空航天工业部北京材料工艺研究所。

参比物: α - Al_2O_3 ; 标准物: 99.999% Sn; 升温速率: $10^\circ\text{C}/\text{min}$; 量程: ± 10 、 ± 2.5 mCal/Sec; 气氛: 空气. 吸热峰面积用称重法求取. 除另注明外, 纸速 5 mm/min.

3. 红外光谱

IR-408 型红外光谱仪(日本岛津), 纯 PBT 膜.

4. 动态粘弹谱仪

DDV-II-EA 型动态粘弹谱仪(日本). 3.5Hz, 从 30°C 至样品的断裂温度.

结果与讨论

1. PBT 结晶的多重熔化现象

图 1 是在不同热历史过程的纯 PBT 膜中结晶熔化的 DSC 谱图. a 是未经退火的样品, 只有一个吸热峰; b、c、d 及 e 分别是 PBT 膜经 250°C 加热 3 分钟, 在烘箱中鼓风冷却至 200°C (约 20 分钟) 退火 0.25、0.5、2 及 4 小时后立即放入冷水中冷却的样品的 DSC 谱图, 存在两个吸热峰, 而且随着退火时间的增长, 低温峰面积增大, 高温峰面积减小, 且两峰峰位均向高温方向移动. 退火时间为 4 小时的双峰中, 低温峰的峰位(230°C)已与退火时间 0.25 小时双峰中的高温峰峰位(231°C)接近. 我们注意到当 PBT 采用熔融法制样时, DSC 图上能观察到熔化双峰^[1,2], 而我们采用的溶液成膜、且在 DSC 测定之前未经熔融的样品, DSC 图上并没有观察到熔化双峰的现象. 这与 Runt 等对 PCL/SAN 体系中 PCL 熔化双峰的观察结果相似^[3]. 因此, 熔融及退火后出现的吸热峰应归属于另一个熔化单元.

PBT 结晶存在 α 和 β 两种晶型. 可借助红外光谱的吸收峰位置来区别这两种晶型. 在 917 和 1456cm^{-1} 处为 α -PBT 结晶的次甲基振动和弯曲吸收峰, 而在 960 和 1470cm^{-1} 处为 β -PBT 结晶的次甲基振动和弯曲的吸收峰^[4]. 本实验中将红外光谱所用的样品模拟 DSC 实验所用样品的热历史过程, 得到的 IR 谱图如图 2 和图 3. 熔融退火样品和未经处理样品的 PBT 在 917 和 1456cm^{-1} 处都有吸收峰, 而在 960 和 1470cm^{-1} 处都没有吸收峰. 因此, 可以认为 PBT 结晶在 DSC 谱图上的双峰并不是由于存在着 α 和 β 两种晶型. 所有样品皆只存在 α 晶型. PBT 的 β 晶型只在拉伸应力条件下存在, 而热处理过程对 PBT 的晶型转变没有贡献^[4]. 在 DSC 谱图上经过熔融及退火处理后出现的结晶熔化吸热双峰, 是一种多重熔化现象, 这现象在一些结晶高聚物中曾被观察到, 如 PET^[5-7]、Nylon^[8]、PP^[9] 等.

关于某些结晶高聚物在 DSC 测定中的多重熔化行为, 一般认为是由于在 DSC 测定之前退火处理或在 DSC 测定过程中不够完善的晶区熔化——再结晶或结晶的重组所致^[2,7,8,10]. 这个推论是居于这样的事实: 随着退火时间的增加(或 DSC 升温速率变慢), 高温峰位置基本固定, 低温峰逐渐向高温方向移动, 且峰面积逐渐减小. 我们所观察到的情况与上述略有不同. 如图 1 所示: 样品若不经熔融退火处理, 其 DSC 谱图只有单峰. 这说明尽管 PBT 在 200°C 时半结晶时间只有 30 秒^[11], 但在 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率下(平均每度只有 6 秒), 在 DSC 扫描过程中并没有明显发生结晶熔化——再结晶或结晶重组的过程. 在 200°C 退火后在样品中已存在着完善程度不同的两部分晶区. 从图 1 还看到, 随着在 200°C 退火时间加长, 高温峰及低温峰都向高温区移动, 而且它们之间

的温差保持在 7°C 左右。这意味着在退火过程中,这两种晶区都在进行完善化或重组。低

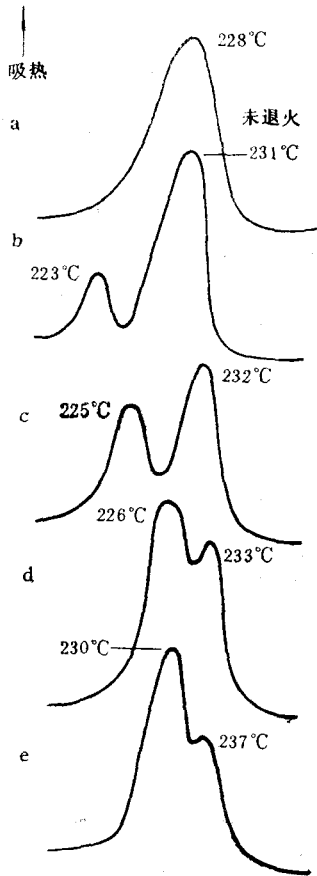


图 1 PBT 不同热历史过程的 DSC 谱图(各曲线的退火条件见正文, a、b 及 c 曲线的低速为 10mm/min)

温峰的面积相对地愈来愈大,峰值温度在退火 4 小时后接近退火 0.25 小时的高温峰温度。我们认为,退火后,大多数不完善的 PBT 晶区都可以进一步完善化或重组,但达到更高完善程度的晶区只是很小一部分,所以熔点愈高的晶区相对含量就愈小,这就是高温峰相对面积愈来愈小的原因。

2. PSF/PBT 共混体系中 PBT 的结晶度

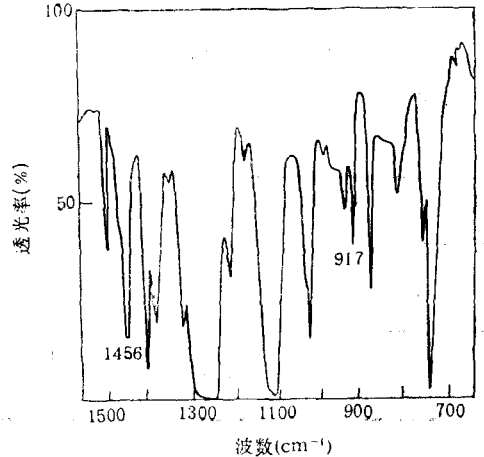


图 2 未经退火处理的 PBT 膜的 IR 谱图

对制备条件相同未经熔融-退火处理的 PSF/PBT 膜,其 DSC 谱图亦呈现单吸热峰。测定其熔融放热量,从而求得样品的结晶度,数据列于表 1。表 1 中之数值是居于 PBT 结晶的熔化焓变 $\Delta H_m = 32\text{KJ/mol}^{[42]}$ 而计算得到的。

表 1 的数据表明: PSF 和 PBT 在溶液共混成膜条件下,未观察到 PSF 组分对 PBT 的结晶度有明显的影响。据报道,对相容的 PCL/SAN 共混体系, SAN 的重量百分小于约 40% 时, PCL 的结晶度仍没有减小^[3];具有可溶性性的双酚 A 聚砜/PBT 共混体系,共混的结果只能明显减小 PBT 的结晶速率,但 PBT 的结晶度反而有所提高^[43]。由于链的柔顺性和规整性等因素,在通常条件下 PBT 极容易形成结晶,又由于 PSF 分子与 PBT 分子只存在着中等程度的相容性(见下),使这两种聚合物分子远不是在分子水平上的溶混。因此,在所给定的结晶条件下, PBT 的结晶度可以不受 PSF 组分的影响。

3. PSF/PBT 共混体系中 PBT 结晶的熔点

由 DSC 测得未经退火处理的纯 PBT 的熔点为 228°C。随着 PSF 含量的增加, PBT

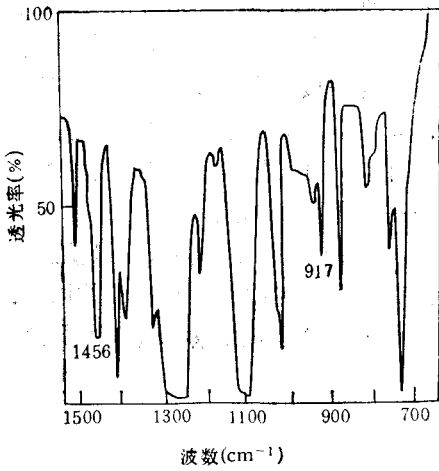


图 3 经退火处理(见正文)的 PBT 膜的 IR 谱图

结晶的熔点有所上升,见表 2.一般认为:无定形聚合物与结晶聚合物共混的结果是使结晶聚合物的熔点下降.然而在 PSF/PBT 共混体系中,我们所得到的实验数据却表示了相反的结果.关于在共混物中可结晶组分的熔点上升的现象,已在一些体系中被观察到^[13,14,15].在这些体系中,两组分具有不同程度的相容性;熔点升高在所有百分组成或部分百分组成时被观察到. Nishi 等^[16]认为,在溶混性体系中,可结晶组分的熔点与此两组分的相互作用参数 χ 有关. Runt 等^[17]认为,在相容性共混体系中,可结晶组分的熔点与晶片表面自由能及晶片厚度等因素有关.若其他因素不变,当厚度增加时

熔点升高;且认为在某些共混物体系(如 PVF₂/PMMA)中,可结晶组分的晶片厚度可以大

表 1 PSF/PBT 共混体系中 PBT 的结晶度

PSF/PBT(W/W)	9/1	8/2	7/3	6/4	5/5	4/6	3/7	2/8	1/9	0/10
PBT 熔化吸热量 (cal/g)	15.08	14.70	14.94	14.79	15.14	14.91	15.20	14.11	15.41	14.88
PSF/PBT 中 PBT 的结晶度 (%)	43.3	42.2	42.9	42.5	43.5	42.8	43.7	40.6	44.2	42.8

表 2 PSF/PBT 共混物(未退火)中 PBT 结晶的熔点

PSF/PBT (W/W)	9/1	8/2	7/3	6/4	5/5	4/6	3/7	2/8	1/9	0/10
PBT 结晶熔点 (°C)	239	238	236	235	234	232	231	230	229	228

于其在纯组分中的晶片厚度,且当共混物中可结晶组分浓度愈小,晶片的增厚更加明显,结晶可能趋于更完善.动态粘弹谱数据表明:PSF 和 PBT 两组分存在中等程度的相容性,如图 4 所示.图中,PSF 和 PBT 的玻璃化转变温度分别为 137°C 和 64°C. PSF/PBT (5/5,W/W)共混物膜的损耗模量曲线上只有一个单峰,且介于两均聚物 T_g 之间(107°C),但这是一个较宽的峰.在这样一个中等程度相容性的非晶/可结晶的共混体系中,PBT 的结晶行为及其熔点数值亦要受热力学因素和动力学因素的影响.这些因素及其影响有待进一步深入研究.但考虑上述的事实(即相容性非晶部分的加入可使 PBT 结晶速率下降^[13]及可使晶片加厚^[17]),我们认为,PSF/PBT 体系中 PSF 亦可在不同程度上使 PBT 结晶速率下降而导致 PBT 结晶在不同程度上更加完善,从而使其熔点随着 PSF 含量的增加而提高.

4. PSF 链对 PBT 结晶多重熔化行为的影响

PBT 结晶的多重熔化现象在经退火处理的 PSF/PBT 共混体系中也出现。当 PSF 含量增加时, PBT 结晶的熔化双峰中高温峰所占的面积逐渐增加, 而低温峰面积逐渐减小; 当 PSF/PBT 组成重量比大于 8/2 时, 低温峰消失, 只有高温峰, 见图 5 和表 3。图 5 中各次实验样品总重量相同, 但没有折合成相同的 PBT 含量。

比较图 1 和图 5, 高温峰和低温峰的温差皆在 6—8°C, 所以它们皆属于多重熔化现象而不是晶型的转变。

如前所述, 在 PSF/PBT 共混体系中, 两组分具有中等程度的相容性, 在熔融后退火时 PBT 的结晶过程要受 PSF 分子一定程度的牵制, 使 PBT 结晶速率减小。同时, PSF 含量愈多, PBT 的“浓度”就愈小, 也会降低其结晶速率。当没有 PSF 或 PSF 含量较小时, PBT 的结晶速率

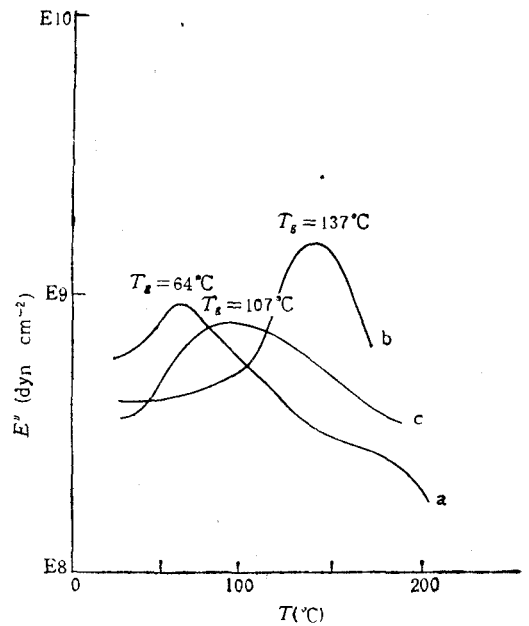


图 4 PSF、PBT 及 PSF/PBT 的动态粘弹谱图
a:PBT; b:PSF; c:PSF/PBT (5/5, W/W)

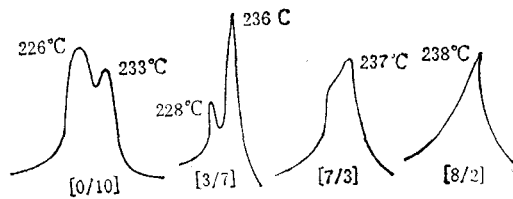


图 5 不同共混比例的 PSF/PBT 在 250°C 熔化后、200°C 退火 2 小时的 DSC 谱图

表 3 图 5 中各曲线中双峰的相对面积

PSF/PBT (W/W)	0/10	3/7	7/3	8/2
低温度峰面积(%)	68.5	31.0	12.7	0
高温度峰面积(%)	31.5	69.0	87.3	100

较大, 这时得到的 PBT 结晶有些较完善, 对应于 DSC 谱图上的高温峰; 有些不够完善, 对应于低温峰。这两部分结晶的相对含量以后者居多。当 PSF 含量逐渐增大时, 能逐渐减小 PBT 的结晶速率, 较完善的 PBT 结晶所占比例则逐渐增多, 对应于 DSC 谱图上高温峰的相对面积逐渐增大。PSF 重量比大于 8/2 时, 在所用的退火条件下, 较不完善的晶区已很少, 以致在所用的 DSC 测定条件下不能被观察到。

综上所述, 退火使 PBT 结晶完善化, 使其在 DSC 图上出现多重熔化现象, 并随着

退火的充分化, 熔化双峰向高温方向移动; 而中等相容性第二组分 PSF 的加入又进一步有利于 PBT 结晶在退火时的完善化, 使其随着 PSF 含量的增加, 熔化峰亦向高温方向移动; 当 PSF 含量大于某个程度后, 多重熔化现象消失, 这意味着在此条件下较不完善的晶区在所用的 DSC 方法已难以检测出来。

致谢 对徐琤同志在工作中给予的帮助, 谨表谢意。

参 考 文 献

- [1] Hobbs, H. Y. and Pratt, C. F., *Polymer*, 1975, 16, 462.
- [2] Yeh, J. T. and Runt, J., *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 1989, 27, 1543.
- [3] Rim, P. B. and Runt, J. P., *Macromolecules*, 1983, 16, 762.
- [4] Stambaugh, B., Lando, J. R. and Koenig, J. L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1979, 17, 1063.
- [5] Bell, J. P., *J. Polym. Sci., A-2*, 1969, 7, 1059.
- [6] Roberts, R. C., *J. Polym. Sci., B*, 1970, 8, 381.
- [7] 于同隐、卜海山, 高分子通讯, 1981(6), 461; 1985, (3), 191.
- [8] 曾汉民、陈海宁, 高等学校化学学报, 1986, 7(9), 851.
- [9] Samuels, R. J., *J. Polym. Sci., A-2*, 1975, 13, 1417.
- [10] Holdsworth, P. J. and Turner-Jones, A., *Polymer*, 1971, 12, 195.
- [11] Pratt, C. F. and Hobbs, S. Y., *Polymer*, 1976, 17, 12.
- [12] 范克雷维伦(荷兰)著, 许元泽等译, 聚合物的性质, 表5, 4, 科学出版社, 1981, 北京.
- [13] Olabisi, O. and Robeson, L. M., *Polymer-Polymer Miscibility*, p. 240, Academic Press, 1979, N. Y.
- [14] Eshuis, A., Roerdink, E. and Challa, G., *Polymer*, 1982, 23, 735.
- [15] Kalfoglou, N. K., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1982, 20, 1259.
- [16] Nishi, T. and Waung, T. T., *Macromolecules*, 1975, 8, 909.
- [17] Runt, J., Rim, P. B. and Howe, S. E., *Polymer Bulletin*, 1984, 11, 517.

THE INFLUENCE OF PSF ON THE CRYSTALLIZATION AND THE MULTIPLE-MELTING BEHAVIOR OF PBT

DENG Zhuo

(Peking University, Beijing 100871)

ZENG Yibing

(Beijing University of Science and Technology, Beijing)

ABSTRACT

The crystallization and multiple-melting behavior of PBT crystals in PSF/PBT blend films, the influence of blend compositions on these behaviors were studied by DSC, IR and viscoelastometer. The experimental results show that the double-peaks in DSC plots are owing to multiple-melting behavior but not to polymorphy in PBT crystals. The crystallinity of PBT is not affected by addition of PSF component but multiple-melting behavior is by this. This is due to the influence of the addition of PSF on the perfection of PBT crystals.

Key words PFS/PBT blend, Multiple-melting, Crystallinity of PBT, Melting point elevation