

PTT/sPS 共混物的形态和结晶行为

林志丹 张秀菊 郑少杰

(暨南大学理工学院材料科学与工程系,广州 510632)

摘要 经双螺杆挤出机熔融挤出制备了聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)/间规聚苯乙烯(sPS)/共混物,研究了共混物的微观形态、晶体结构、结晶与熔融行为。结果表明,PTT/sPS 共混物属部分相容体系,sPS 以规则小球分布在 PTT 基体中,使 PTT 的结晶温度和结晶度均有提高,但不影响 PTT 的晶体结构;PTT 使 sPS 的冷结晶峰降低、熔体降温结晶温度提高;共混物中 sPS 在冷结晶下只形成 α 晶型,在熔体降温结晶下形成 α 晶型和部分 β 晶型。

关键词 聚对苯二甲酸丙二酯 间规聚苯乙烯 结晶与熔融行为 微观形态

聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)综合了聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)优异的性能,在工程塑料领域已得到越来越多的应用^[1]。但 PTT 的玻璃化转变温度(T_g)只有 44℃,使其在要求耐热性较高的应用中受到很大限制^[2]。与 T_g 较高的聚醚酰亚胺(PEI)^[3]、聚萘二甲酸乙二酯(PEN)^[4]等共混,可有效提高 PTT 的耐热性能。间规聚苯乙烯(sPS)的 T_g 接近 100℃,并具有高模量、低介电常数和极好的耐化学药品性,因此也被用来改善其它聚合物的耐热性^[5]。虽然 PTT 与非晶性 PS 的共混^[6]已有研究,但有关 PTT 与结晶性 sPS 的共混研究至今未见报道。本研究的设想是利用 PTT 与 sPS 在熔融温度上的差异,通过熔融挤出的方法制备 PTT/sPS 共混物,而在共混物的成型过程中采用高于 PTT 熔点、低于 sPS 熔点的温度范围内进行成型,使 sPS 在成型过程中保持最初晶体形态,达到提高 PTT 耐热性能和力学强度的目的。在此笔者初步探讨了 PTT 与 sPS 的相容性,研究了两者共混组成比对 PTT/sPS 共混物微观形态、晶体结构、结晶与熔融行为的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PTT: CP503,特性粘度 0.92 dL/g,美国 Shell 公司;

sPS: F2250,分子量 230000,美国陶氏化学有限公司。

1.2 主要仪器与设备

高速混合机: GH-10 型,北京塑料机械厂;

双螺杆挤出机: SHJ-20 型,南京杰亚挤出装备有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): XL-30E 型,荷兰 Philips 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC 2910 型,美国 TA Instrument 公司;

广角 X 射线衍射(WXRD)仪: DPmax2 III A 型,日本理学公司。

1.3 PTT/sPS 共混物的制备

首先将 PTT 和 sPS 在 105℃烘箱中烘 24 h 以除去水分。将 PTT 和 sPS 分别按 10:0、9:1、7:3、5:5 和 0:10 的质量比(依次标记为 PTT、B91、B73、B55 和 sPS)称量后,用高速混合机混合均匀。将混合好的各组原料通过双螺杆挤出机熔融共混,挤出造粒,挤出机各段温度依次为 150、190、230、250、270、285、285、275℃,螺杆转速为 100 r/min,得到不同组成的 PTT/sPS 共混物。

1.4 PTT/sPS 共混物的表征

(1) 将挤出的条状共混物试样经液氮脆断后对断面(直接或经二甲苯刻蚀后)喷金,用 SEM 观察断面形貌并拍照,加速电压 20 kV;

(2) 将共混物在 285℃热台上熔融 3 min,然后用液氮淬冷,切取 5~8 mg 淬冷样品以氮气保护在 DSC 仪上以 10℃/min 的升温速率从室温升至 285℃,停留 3 min 后以 10℃/min 的降温速率降至 120℃,再以 10℃/min 的升温速率升至 285℃,记录三次升、降温过程的吸放热曲线;

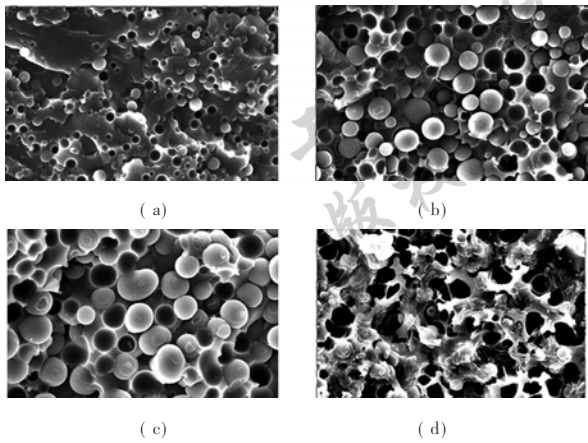
(3) 将共混物在 285℃热台上熔融 3 min 后以 10℃/min 的降温速率降至室温,用 WAXD 仪测试样品的晶体结构。

2 结果与讨论

2.1 PTT/sPS 共混物的微观形态

图 1 为 PTT/sPS 共混物试样脆断表面刻蚀前后的 SEM 照片。从图 1a~图 1c 可以看出,sPS 以规

则的小球分布在 PTT 基体中, 且随 sPS 含量的增加, 小球的尺寸逐步增大, 直径分布也逐渐加宽, 小球与旁边基体的界面清晰可见, 表明 PTT 与 sPS 的相容性差。值得注意的是, 当 PTT 与 sPS 的质量比为 7 : 3 (B73) 时, sPS 小球已经相互接触, 但没有形成连续相。可以认为, PTT 与 sPS 的结晶温度差别较大 (PTT 为 178 ℃, sPS 为 240 ℃), 而 sPS 又属于快速结晶聚合物, 在挤出机共混后的冷却降温过程中, 作为分散相的 sPS 首先因结晶内聚而形成相互靠近的球状固体。随着温度降低, PTT 的结晶收缩使 sPS 小球进一步靠近, 因而使 sPS 形成了相互靠近但不连续的相形态。由于结晶导致的相分离不能完全说明 PTT 与 sPS 的相容性, 故进一步对共混物断面进行了刻蚀处理。PTT 与 sPS 质量比为 7 : 3 的共混物 (见图 1d) 显示, 除了断面上的 sPS 小球被完全刻蚀掉外, 部分 PTT 基体也被刻蚀成松散的带状结构, 表明 PTT 基体中仍有部分 sPS 以带状形态存在, 看来 PTT 和 sPS 并非完全不相容体系。



a—B91; b—B73; c—B55; d—用二甲苯刻蚀后的 B73
图 1 PTT/sPS 共混物试样脆断面刻蚀前后的 SEM 照片

2.2 PTT/sPS 共混物的结晶与熔融行为

为了更进一步了解 PTT/sPS 共混物相形态的形成, 对熔体骤冷后的 PTT/sPS 共混物进行了多次 DSC 升、降温表征。图 2 为共混物的一次升温 DSC 曲线。由图 2 可知, 升温过程中依次出现了 PTT 的玻璃化转变 (T_{g1})、PTT 的冷结晶 (T_{cc1})、sPS 的玻璃化转变 (T_{g2})、sPS 的冷结晶 (T_{cc2})、PTT 的熔融 (T_{m1}) 和 sPS 的熔融 (T_{m2}) 等 6 种吸、放热转变现象, 具体转变温度见表 1。PTT/sPS 共混物中 PTT 的 T_{g1} 随 sPS 含量的增加而提高; 与纯 sPS 相比, 共混物中 sPS 的 T_{g2} 均有下降, 说明共混后 PTT 与 sPS 相互靠近, 但仍存在两个玻璃化转变, PTT 与 sPS 属于部分

相容体系。与纯 PTT 相比, 共混物中 PTT 的 T_{cc1} 变化不大, 但 sPS 的 T_{cc2} 明显降低, 这主要是因为 PTT 的存在使 sPS 分子链更容易运动, 能在更低温度下重排结晶。纯 PTT 和共混物中 PTT 的 T_{m1} 均无变化, sPS 的 T_{m2} 也无变化。但值得注意的是, sPS 为单熔融峰, 表明冷结晶过程中 sPS 只形成一种晶型。据报道^[7], 熔融峰为 272.6 ℃的 sPS 其晶体为 α 晶型。

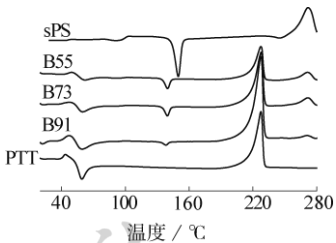


图 2 PTT/sPS 共混物的一次升温 DSC 曲线

表 1 PTT/sPS 共混物升、降温的结晶与熔融行为数据 ℃

样品	一次升温						一次降温		二次升温		
	T_{g1}	T_{cc1}	T_{g2}	T_{cc2}	T_{m1}	T_{m2}	T_{mc1}	T_{mc2}	T_{m1}	T_{m2}	T_{m3}
PTT	41.8	59.14			227.6		178.1		228.4		
B91	42.3	59.84	95.9	137.9	227.6	271.8	181.6	241.2	228.4	261.0	270.5
B73	42.8	59.82	97.1	139.3	227.6	272.5	180.3	240.6	228.4	261.0	271.2
B55	46.7	61.79	96.9	140.0	227.6	272.4	181.9	242.1	228.4	261.0	271.2
sPS			99.8	150.1		272.6		239.6		259.5	271.3

图 3 示出 PTT/sPS 共混物的一次降温 DSC 曲线。从图 3、表 1 可以看出, sPS 的加入使 PTT 的结晶温度 (T_{mc1}) 向高温移动, 且与结晶度有关的结晶峰面积也增加, 表明 sPS 有利于 PTT 的结晶。而 PTT 的存在也使作为分散相的 sPS 的结晶温度 (T_{mc2}) 上升。

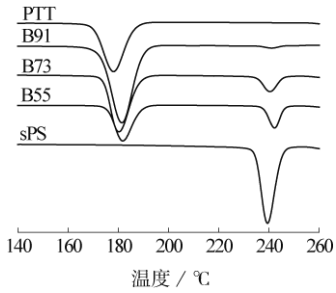


图 3 PTT/sPS 共混物的一次降温 DSC 曲线

图 4 示出 PTT/sPS 共混物的二次升温 DSC 曲线。由图 4 可以看出, 无论纯 PTT 和共混物中的 PTT, 其熔融温度均高于冷结晶温度, 且熔融峰在低温侧更出现了小肩峰。值得注意的是 sPS 除了在 271 ℃附近出现了与 α 晶有关的熔融峰, 还在 261 ℃附近出现了与 β 晶^[7]有关的小熔融峰, 说明在熔体

结晶条件下共混物中的 sPS 相会形成多种晶型。

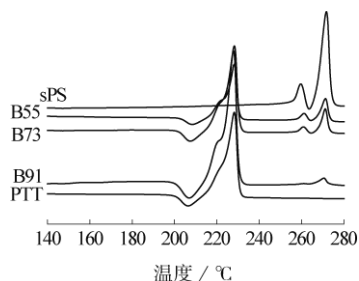


图 4 PTT/sPS 共混物的二次升温 DSC 曲线

2.3 PTT/sPS 共混物的晶体结构

熔体降温结晶通常决定 PTT/sPS 共混物中各组分的最终晶体结构, 因此进一步对熔体降温的共混物样品进行了 WAXD 表征, 结果见图 5。由图 5 可看出, 纯 PTT 的特征衍射峰并不明显, 表明纯 PTT 的熔体结晶度不高, 加入 sPS 后对 PTT 的特征衍射峰位变化不大, 但随着 sPS 含量的增加, 特征衍射峰有所提高, 说明 sPS 的加入提高了 PTT 的结晶度。反之, 纯 sPS 在 11.6° 、 13.5° 、 14.0° 、 15.6° 、 17.8° 和 20.2° 出现了明显的 α 晶衍射峰^[7], 而且还在 12.4° 出现了 β 晶特征衍射峰^[7], 证明熔体结晶形成的晶体结构以 α 晶为主, 兼具少量 β 晶。随着 PTT 含量

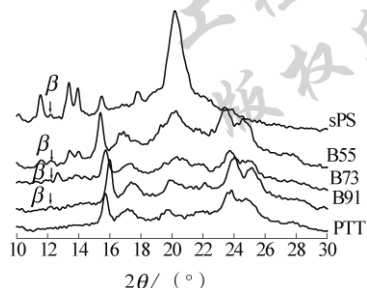


图 5 PTT/sPS 共混物的 WAXD 谱图

的增大, β 晶特征衍射峰强度逐步提高, 说明 PTT 的存在有促进 sPS 的 β 晶形成的作用。

3 结论

(1) sPS 主要以规则的小球分布在 PTT 基体中, PTT/sPS 共混物属部分相容体系。

(2) sPS 的加入有促进 PTT 结晶的作用, 使 PTT 的结晶温度和结晶度均有提高, 但不改变 PTT 的晶体结构。

(3) PTT 的存在使 sPS 的冷结晶温度降低、熔体降温结晶温度提高; sPS 在冷结晶下只形成 α 晶型, 在熔体降温结晶下形成 α 晶型和部分 β 晶型。

参考文献

- [1] 钱芝龙, 林生兵, 陈国刚. 玻纤增强 PTT 及其性能研究[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(8): 9-11.
- [2] Chiu F C, Ting M H. Thermal properties and phase morphology of melt-mixed poly (trimethylene terephthalate) /polycarbonate blends-mixing time effect[J]. Polym Test, 2007, 26: 338-350.
- [3] Huang Jieming, Chang Fengchi. Miscibility, melting and crystallization of poly (trimethylene terephthalate) /poly (ether imide) blends[J]. J Appl Polym Sci, 2002, 84: 850-856.
- [4] Pongpipat K, Pitt S. Thermal and crystallization characteristics of poly (trimethylene terephthalate) /poly (ethylene naphthalate) blends[J]. Eur Polym J, 2005, 41: 1561-1568.
- [5] Chen Bin, Li Xilang, Xu Shengqing, et al. Compatibilization effects of block copolymers in high density polyethylene/syndiotactic polystyrene blends[J]. Polymer, 2002, 43: 953-961.
- [6] Huang Jieming. Polymer blends of poly (trimethylene terephthalate) and polystyrene compatibilized by styrene-glycidyl methacrylate copolymers[J]. J Appl Polym Sci, 2003, 88: 2247-2252.
- [7] 陈庆勇, 李悦生, 莫志深. 间规聚苯乙烯的多晶型和结晶行为概述[J]. 功能高分子学报, 2003, 16: 97-106.

MORPHOLOGY AND CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF PTT/sPS BLEND

Lin Zhidan, Zhang Xiuju, Zheng Shaojie

(College of Science and Engineering, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

ABSTRACT Poly (trimethylene terephthalate) (PTT) /syndiotactic polystyrene (sPS) blend was prepared by melt compounding in a twin screw extruder. The morphology, crystal structure, crystallization and melting behavior of PTT/sPS blend were studied. The result indicated that PTT/sPS blend belonged to partly miscible system. The sPS phase dispersed in PTT matrix as regular solid ball, leading to the increase of melt crystallization temperature and crystallization degree of PTT phase, but didn't affect the crystal structure of PTT. The existence of PTT decreased the cold crystallization temperature and increased the melt crystallization temperature of sPS phase. The sPS phase in the blend formed α crystal after cold crystallization, but formed both α crystal and β crystal after melt crystallization.

KEYWORDS poly (trimethylene terephthalate), syndiotactic polystyrene, crystallization and melting behavior, micromorphology