

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.09.018

PTT/PC 合金的动态力学行为研究^{*}

薛美玲,李涛,孙剑

(青岛科技大学高分子科学与工程学院,橡塑材料与工程教育部重点实验室,山东青岛 266042)

摘要:研究了聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)/聚碳酸酯(PC)合金的动态力学行为,探讨了增容剂环氧树脂(EP)和三元乙丙橡胶接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(EPDM-g-GMA)对合金动态力学行为的影响。结果表明,未增容的PTT/PC合金显示两个独立的、随配比而稍变化的玻璃化转变松弛峰 $T_{g(PTT)}$ 和 $T_{g(PC)}$;PTT对PC玻璃化转变时链段运动的影响远大于PC对PTT玻璃化转变时链段运动的影响;PC能显著提高PTT的模量和热变形温度。EP强烈地影响了PTT/PC合金的松弛行为,使 $T_{g(PTT)}$ 和 $T_{g(PC)}$ 相互靠近,且损耗强度显著增加;当PC质量分数为30%且EP用量为2.7份时,PTT/PC合金热变形温度明显提高,高弹态平台消失,材料高温刚性增加。EPDM-g-GMA对PTT/PC合金松弛行为的影响不如EP,当EPDM-g-GMA的用量为5份以下时,仅使 $T_{g(PTT)}$ 和 $T_{g(PC)}$ 略有靠近,但损耗强度无明显变化,当其用量为10份时, $T_{g(PTT)}$ 和 $T_{g(PC)}$ 在宽广温度区间内融合为一,损耗强度显著增加;EPDM-g-GMA使PTT/PC的玻璃态模量和高弹态模量均显著降低,但对热变形温度影响不大。

关键词:聚对苯二甲酸丙二酯/聚碳酸酯合金;动态力学行为;反应增容

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2012)09-0072-04

Dynamic Mechanical Behaviors of Poly(trimethylene terephthalate)/Polycarbonate (PTT/PC) Blends

Xue Meiling, Li Tao, Sun Jian

(Key Laboratory of Rubber-Plastics, Ministry of Education, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China)

Abstract: Dynamic mechanical behaviors of poly(trimethylene terephthalate)/polycarbonate (PTT/PC) blends and effects of epoxy and EPDM-g-GMA on the behaviors were investigated. The results indicated that two isolated glass transition relaxation peaks, $T_{g(PTT)}$ and $T_{g(PC)}$ which showed slight variations with the change of blend composition, were observed. The influence of PTT segments on the mobility of PC segments was much larger than that of PC on PTT at their counterpart's glass transition temperature, and the modulus and the heat distortion temperature (HDT) of PTT were improved by PC. The relaxation behaviors of the PTT/PC blends were influenced substantially by epoxy, which resulted in approach of $T_{g(PTT)}$ and $T_{g(PC)}$ and obvious increase of the dissipation strength. When the mass fraction of PC was 30% and the content of epoxy was 2.7 phr, the HDT of the blends increased and the high elastic stage disappeared, so the rigidity of the blends at high temperature was improved. The effects of EPDM-g-GMA on the relaxation behaviors of PTT/PC blends were less than those of epoxy, when the content of EPDM-g-GMA was 5 phr, $T_{g(PTT)}$ and $T_{g(PC)}$ only approached slightly and the dissipation strength had no obvious change. When the content of EPDM-g-GMA was 10 phr, $T_{g(PTT)}$ and $T_{g(PC)}$ were integrated into a peak and the dissipation strength increased. The modulus of PTT/PC blends both at glass and high-elastic states decreased significantly by adding EPDM-g-GMA, but effects of EPDM-g-GMA on HDT were little.

Keywords: PTT/PC blends; dynamic mechanical behavior; reactive compatibilization

聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)具有与聚对苯二甲酸乙二酯相媲美的力学性能和接近聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)的良好加工性能,其应用前景和开发潜力引起学术界和工业界的极大关注^[1-2]。但PTT存在低温脆性大、高温性能不足的缺点,合金化和高性能化是其发展方向。PTT/聚碳酸酯(PC)合金可集PTT的优良性能和PC突出的冲击性能及耐热性于一体,可作为新型合金材料用于汽车、电气、户外设备等领域,因此,PTT/PC合金研究逐渐

见诸报道^[3-8]。笔者曾对PTT/PC合金的相容性与增容、相形态与流变特性、熔融与结晶行为等进行了研究^[5,7,9],发现PTT/PC合金的强度、耐热性和制

^{*} 国家自然科学基金项目(51173089)、山东省科技攻关计划项目(2010GGX10332)

联系人:薛美玲,副教授,主要研究方向为高分子材料高性能和低成本化、高分子材料成型加工过程中的形态结构演变和控制及聚合物合金化中的结晶问题

收稿日期:2012-06-28

品光洁度明显优于 PBT/PC 合金,是极具开发潜力的合金品种。

鉴于目前尚未见有关 PTT/PC 合金动态力学行为的报道,笔者采用动态热机械分析(DMA)对 PTT/PC 体系在不同应变速率下的粘弹性运动进行研究,同时探讨了增容剂环氧树脂(EP)和三元乙丙橡胶接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯(EPDM-g-GMA)对合金动态力学行为的影响,以求得到详细完备的 PTT/PC 合金动态力学行为特征数据。

1 实验部分

1.1 主要原料

PTT: Corterra CP 509201, 特性粘度 $[\eta]$ = 0.91 dL/g, 壳牌化学美国休斯敦生产厂;

PC: Lexen 141, 熔体流动速率 = 10.5 g/10 min, 美国通用公司塑料分部;

EP: E-03, 环氧当量为 2222~5000, 天津合成材料研究所;

EPDM-g-GMA: 接枝率 0.5%~1%, 上海日之升新技术发展有限公司。

1.2 主要仪器及设备

DMA 仪: Netzsch DMA 242 型, 德国耐驰公司;

Haaka 流变仪: Haaka (Polylab Os) 型, 德国赛默飞世尔科技公司。

1.3 试样制备

将 PTT 与 PC 分别按质量比 100/0, 90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50, 40/60, 30/70, 20/80, 10/90, 0/100 均匀混合, 然后在真空干燥箱中于 130℃ 干燥 12 h 以上。共混时即时从干燥箱中取出干燥粒料, 迅速加入预先称量并干燥好的增容剂 EP 或 EPDM-g-GMA, 快速混合均匀后, 立即放入 Haaka 流变仪中熔融共混。混炼温度为 250℃, 转速为 64 r/min, 共混时间为 10 min。

1.4 性能测试

将制备好的 PTT/PC 合金于 260℃ 熔融 5 min 后压成 0.5 mm 厚的薄片, 采用 DMA 仪对 PTT/PC 合金的动态力学性能进行测试。测试模式为双悬臂模式, 振幅为 2 μ m, 加热速率为 3℃/min, 扫描频率为 1 Hz。

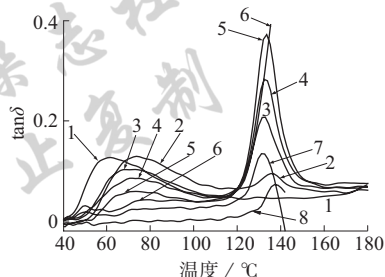
2 结果与讨论

2.1 未加增容剂 PTT/PC 的动态力学行为

多相多组分聚合物材料在动态条件下的运动特征既与各组分的运动特性有关, 又能体现出组分间的相互作用。组分性质及组分运动单元的活动能

力不同, 对同一变化频率下的应力有不同的温度响应特性。通常, 动态粘弹温度谱上的玻璃化转变松弛峰温体现了链段在测试条件下活动能力的大小和激活链段运动所需的能量, 松弛峰的宽度与激活链段运动所需的温度分布有关^[10]; 损耗因子 $\tan\delta$ 峰强度反映了链段运动需克服内摩擦阻力的大小, $\tan\delta$ 峰面积大小能在某种程度上反映具有此松弛行为的链段数量^[11]。

图 1 为不同配比的 PTT/PC 的 $\tan\delta$ 随温度变化曲线。由图 1 可见, 不同配比的 PTT/PC 合金均显示两个随配比稍变化的玻璃化转变松弛峰 $T_{g(PTT)}$ 和 $T_{g(PC)}$ ^[12-13], 表明 PTT/PC 为部分相容体系。此外, 纯 PTT 的玻璃化转变内耗远大于纯 PC 的玻璃化转变内耗, 表明 PTT 分子链的柔顺性远大于 PC。



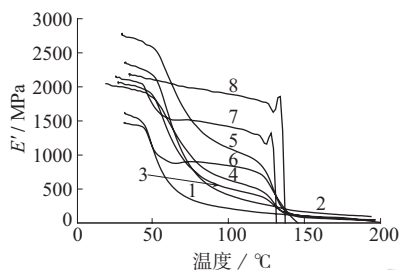
1—PTT/PC=100/0; 2—PTT/PC=90/10; 3—PTT/PC=70/30;
4—PTT/PC=60/40; 5—PTT/PC=50/50; 6—PTT/PC=30/70;
7—PTT/PC=20/80; 8—PTT/PC=0/100

图 1 不同配比的 PTT/PC 的 $\tan\delta$ 随温度变化曲线

对比 $T_{g(PTT)}$ 和 $T_{g(PC)}$ 两松弛峰强度随配比的变化, 发现 PTT 对 PC 玻璃化转变时链段运动的影响远大于 PC 对 PTT 玻璃化转变时链段运动的影响, 且两松弛峰随配比的变化规律不同, 即 $T_{g(PTT)}$ 峰强度随 PC 含量增加而递减, 而 $T_{g(PC)}$ 峰强度随 PTT 含量增加先急剧增大, 而后逐渐下降, 体现出 PTT 和 PC 链段在两个温度区间内不同的相互作用。在 PTT 松弛时, PC 链段处于冻结状态, 它干扰了与之相邻的 PTT 链段的运动, 使其松弛温度升高, 但并没有对 PTT 链段运动的内摩擦产生显著影响。而在 PC 松弛时, 柔性 PTT 链段处于高弹态, 对 PC 的链段运动产生显著影响, 使链段运动的内摩擦急剧增大。在共混物中, 通常认为损耗峰来自 2 方面的贡献: ①链段运动需克服的内摩擦大小; ②参与松弛的运动单元数量^[11]。当 PTT 质量分数低于 30% 时, 随 PTT 含量增加, $T_{g(PC)}$ 峰强度急剧增大, 表明 PTT 与 PC 的相容性增加, 两种链段最大程度的互相接触使 PC 链段运动的内摩擦急剧增大。当 PTT

质量分数超过 50% 时,由于 PTT 与 PC 之间有限的相容性,使得与 PC 相容的部分 PTT 早已达到极限状态,故上述贡献②占主导,但由于 PC 的含量较低,因而参与松弛的运动单元数量较少,故 $T_{g(PC)}$ 松弛峰强度下降。

图 2 为不同配比的 PTT/PC 的储能模量 E' 随温度的变化曲线。由图 2 可见,随 PC 含量增加,PTT/PC 的玻璃态模量及高弹态模量均显著增加,热变形温度提高,表明 PC 能显著提高 PTT 的强度和热变形温度。当 PC 质量分数为 50% 时,PTT/PC 的玻璃态模量最高,这可能是由于处于双连续相结构的 PTT 和 PC 之间存在协同效应的缘故。

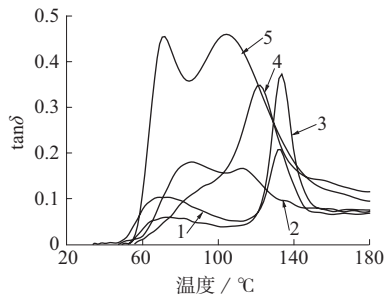


1—PTT/PC=100/0; 2—PTT/PC=90/10; 3—PTT/PC=70/30;
4—PTT/PC=60/40; 5—PTT/PC=50/50; 6—PTT/PC=30/70;
7—PTT/PC=20/80; 8—PTT/PC=0/100

图 2 不同配比的 PTT/PC 的 E' 随温度变化曲线

2.2 PTT/PC/EP 的动态力学行为

图 3 为 EP 对不同配比 PTT/PC 的 $\tan\delta$ 随温度变化曲线的影响。由图 3 可见,EP 强烈影响了 PTT/PC 的松弛行为,使 PTT 相和 PC 相的玻璃化转变松弛峰相互靠近,表明组分间的相容性提高;两松弛峰在宽广温度区间内相互融合,显示链段运动的均一性增加;损耗强度也显著增加,表明 EP 与两组分发生了相互作用,使链段运动的内摩擦增加。

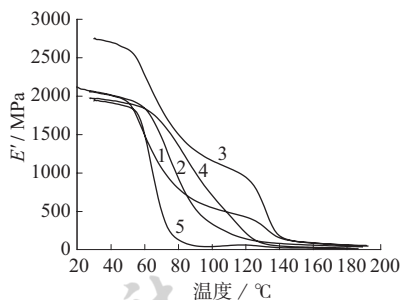


1—PTT/PC=70/30; 2—PTT/PC/EP=70/30/2.7;
3—PTT/PC=50/50; 4—PTT/PC/EP=50/50/2.7;
5—PTT/PC/EP=50/50/5

图 3 EP 对不同配比 PTT/PC 的 $\tan\delta$ 随温度变化曲线的影响

图 4 为 EP 对不同配比 PTT/PC 的 E' 随温度变化曲线的影响。由图 4 可见,当 PC 质量分数为

30% 且 EP 的用量为 2.7 份时,EP 对 PTT/PC 玻璃态模量影响不大,但能显著提高热变形温度,且使高弹态平台消失,表明 EP 在 PTT/PC 体系中形成的交联网络限制了运动单元的松弛,使材料高温刚性增加,弹性下降。当 EP 用量为 5 份时,材料耐热性显著下降,这可能由于 EP 用量较多时,一部分 EP 未参与增容作用,反而起到了增塑作用所致。

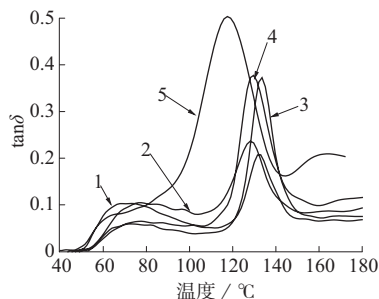


1—PTT/PC=70/30; 2—PTT/PC/EP=70/30/2.7;
3—PTT/PC=50/50; 4—PTT/PC/EP=50/50/2.7;
5—PTT/PC/EP=50/50/5

图 4 EP 对不同配比 PTT/PC 的 E' 随温度变化曲线的影响

2.3 PTT/PC/EPDM-g-GMA 的动态力学行为

图 5 为 EPDM-g-GMA 对不同配比 PTT/PC 的 $\tan\delta$ 随温度变化曲线的影响。由图 5 可见,当 EPDM-g-GMA 用量为 5 份时, $T_{g(PTT)}$ 和 $T_{g(PC)}$ 峰独立但相互靠近,表明组分间的相容性增加,但损耗强度无明显变化。当 EPDM-g-GMA 用量为 10 份时,两松弛峰在宽广的温度区间内融合为一,显示链段运动的均一性,损耗强度也显著增加,表明增容剂与两组分发生了相互作用,使组分链段运动的内摩擦增加。

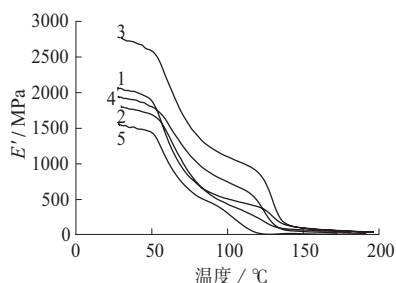


1—PTT/PC=70/30; 2—PTT/PC/EPDM-g-GMA=70/30/5;
3—PTT/PC=50/50; 4—PTT/PC/EPDM-g-GMA=50/50/5;
5—PTT/PC/EPDM-g-GMA=50/50/10

图 5 EPDM-g-GMA 对不同配比 PTT/PC 的 $\tan\delta$ 随温度变化曲线的影响

图 6 为 EPDM-g-GMA 对不同配比 PTT/PC 的 E' 随温度变化曲线的影响。由图 6 可见,EPDM-g-GMA 使 PTT/PC 的玻璃态模量和高弹态模量均

显著降低,且用量越大,降低越明显,但对热变形温度影响不大。这表明 EPDM-g-GMA 在改善 PTT/PC 相容性的同时,损失了材料的刚性。



1—PTT/PC=70/30; 2—PTT/PC/EPDM-g-GMA=70/30/5;
3—PTT/PC=50/50; 4—PTT/PC/EPDM-g-GMA=50/50/5;
5—PTT/PC/EPDM-g-GMA=50/50/10

图6 EPDM-g-GMA 对不同配比 PTT/PC 的 E' 随温度变化曲线的影响

3 结论

(1) 未增容的 PTT/PC 合金显示两个独立的、随配比稍变化的玻璃化转变松弛峰 $T_{g(PTT)}$ 和 $T_{g(PC)}$, 表明 PTT/PC 为部分相容体系。

(2) PTT 对 PC 链段运动的影响远大于 PC 对 PTT 链段运动的影响。两松弛峰随配比变化的规律不同: $T_{g(PTT)}$ 峰强度随 PC 含量增加而递减, 而 $T_{g(PC)}$ 峰强度随 PTT 含量增加先急剧增大, 随后逐渐下降。随 PC 含量增加, PTT/PC 合金的玻璃态模量及高弹态模量均显著增加, 热变形温度提高。

(3) EP 强烈影响了 PTT/PC 合金的松弛行为, 使 PTT 相和 PC 相的玻璃化转变松弛峰相互靠近, 且两松弛峰在宽广的温度区间内相互融合, 显示链段运动的均一性增加, 损耗强度显著增加, 损耗模量显著增大; 当 PC 质量分数为 30% 且 EP 的用量为 2.7 份时, 合金的热变形温度显著提高, 高弹态平台消失, 材料的高温刚性增加。

(4) EPDM-g-GMA 在其用量 5 份以下时, 仅使 $T_{g(PTT)}$ 和 $T_{g(PC)}$ 峰略有靠近, 但损耗强度无明显变化。当其用量为 10 份时, 两松弛峰在宽广温度区间内融合为一, 损耗强度显著增加。EPDM-g-GMA 使 PTT/PC 合金的玻璃态模量和高弹态模量均显著降低, 但对热变形温度影响不大。

参考文献

[1] Luo Weiang, Liao Zhengfu, Yan Jin, et al. Cold-crystallization of poly (trimethylene terephthalate) studied by photoluminescence

of its amorphous portion [J]. Macromolecules, 2008, 41 : 7513-7518.

- [2] Nadarajah V, Sabahattin O, Mustafa Y. Morphological and conformational changes of poly (trimethylene terephthalate) during isothermal melt crystallization [J]. J Phys Chem-B, 2010, 114 : 13 069-13 075.
- [3] Gonzalez I, Eguiazabal J I, Naza'bal J. Solid state structure and mechanical properties of melt mixed poly (trimethylene terephthalate) / polycarbonate blends [J]. J Appl Polym Sci, 2008, 108 : 3 828-3 835.
- [4] Yavari A, Asadinezhad A, Jafari S H, et al. Effect of transesterification products on the miscibility and phase behavior of poly (trimethylene terephthalate) / bisphenol A polycarbonate blends [J]. Eur Polym J, 2005, 41 : 2 880-2 886.
- [5] Xue Meiling, Yu Y L, Sheng J, et al. Compatibilization of poly (trimethylene terephthalate) / polycarbonate blends by EP. Part 1. miscibility and morphology [J]. J Macromol Sci-Part B : Polym Phys, 2005, 44 : 317-329.
- [6] Shafee E E, Naguib H F, Li L F, et al. Crystallization and spherulitic growth kinetics of poly (trimethylene terephthalate) / polycarbonate blends [J]. Polym Eng & Sci, 2010, 50 : 1 036-1 046.
- [7] Xue Meiling, Sheng J, Chuah H H, et al. Miscibility, morphology and thermal properties of poly (trimethylene terephthalate) / polycarbonate [J]. J Macromol Sci-Part B : Polym Phys, 2004, 43 (5) : 1 045-1 061.
- [8] Aravind I, Ahn K H, Ranganathaiah C, et al. Rheology, morphology, mechanical properties and free volume of poly (trimethylene terephthalate) / polycarbonate blends [J]. Ind Eng Chem Res, 2009, 48 : 9 942-9 951.
- [9] Xue Meiling, Yu Y L, Sheng J, et al. Crystallization behavior of poly (trimethylene terephthalate) / polycarbonate blends [J]. J Macromol Sci-Part B : Polym Phys, 2005, 44 : 531-547.
- [10] Senake P M C, Ishiaku U S, Mohd I Z A. Characterization of PVC/NBR and PVC/ENR 50 binary blends and PVC/ENR 50/NBR ternary blends [J]. Eur Polym J, 2001, 37 : 167-178.
- [11] Ishida H, Lee Y H. Synergism observed in polybenzoxazine and poly (ϵ -caprolactone) blends by dynamic mechanical and thermogravimetric analysis [J]. Polymer, 2001, 42 : 6 971-6 979.
- [12] González C C, Pereña J M, Bello A. Dynamic mechanical relaxation of polyterephthalates based on trimethylene glycols [J]. J Polym Sci, Part B : Polym Phys, 1988, 26 : 1 397-1 408.
- [13] Wärmund D C, Paul D R, Barlow J W. Polyester-polycarbonate blends. i. poly (butylene terephthalate) [J]. J Appl Polym Sci, 1978, 22 : 2 155-2 164.