

# 聚对苯二甲酸丁二醇酯与聚酯型热塑性弹性体共混物的结晶行为

谢小莉 曹贤武 晋刚 何和智

(华南理工大学聚合物成型加工工程教育部重点实验室, 广东 广州 510640)

**摘要:**考察了聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)与聚酯型热塑性弹性体 Hytrel 6356 的共混物的熔融和结晶行为。研究显示, Hytrel 软段的存在增加了异相成核作用, 共混物成核速率和结晶速率提高, 但 Hytrel 软段的干扰导致了共混物中 PBT 的结晶规整度下降; PBT 可提高 Hytrel 硬段的结晶速率, 导致共混物总的结晶范围变宽。共混后晶体尺寸分布变宽。

**关键词:** PBT; Hytrel; 共混物; 结晶行为

中图分类号: TQ323.4

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2004)S1-0144-03

## Study on crystallizing behavior of PBT/Hytrel blends

XIE Xiao-li, CAO Xian-wu, JIN Gang, HE He-zhi

(Key Laboratory of the Ministry of Education for Polymer Processing Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

**Abstract:** The melting and crystallizing behavior of blends of poly (butylene terephthalate) and hytrel 6356 (a thermo-plastic elastomer) was studied. The soft segments of Hytrel increases the rate of nucleation and crystallization of the blends. However, the effect of the soft segments of Hytrel results in a decrease in the crystalline regularity of PBT. PBT increases the crystallizing rate of the rigid segments of Hytrel, and achieves widening of the crystallization range. In addition, the distribution of the crystal size becomes wider after compounding of PBT and Hytrel.

**Key words:** PBT; hytrel; blends; crystallizing behavior

聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)是热塑性工程塑料,具有多方面的优异性能,其耐老化性优于其他通用工程塑料,但它是一种高结晶性的材料,结晶速度快、结晶温度范围窄的特点造成加工成型困难,加上缺口敏感度大,限制了它的用途,故一般与其他树脂共混使用。研究者广泛开展了对 PBT 共混改性的研究<sup>[1]</sup>,热塑性弹性体与 PBT 的共混是其中一个研究热点<sup>[2-4]</sup>。笔者采用一种聚酯型热塑性弹性体 Hytrel 与 PBT 共混,考察了共混物的结晶行为,为其加工成型工艺提供理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

PBT,国产市售白色切片,特性黏度 $[\eta] = 1.05$  dL/g(25℃,质量比 1:1 的苯酚/四氯化碳混合溶剂中测定);Hytrel 6356(以下简称 Hytrel),美国 Du Pont 公司。

### 1.2 共混样品的制备

将 PBT 和 Hytrel 在 120℃ 下干燥 5 h,按一定比

例称取 PBT、Hytrel,经高速搅拌机预混后,用 Brabender Batch Mixer 熔融共混制样(235℃,30 r/min)。

### 1.3 性能表征

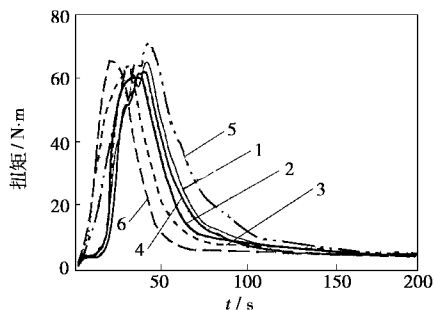
采用差示扫描量热仪(德国 Netzsch DSC 204),样品以 10℃/min 的速率由室温升温至 250℃,恒温 5 min,再以 10℃/min 的速率降温。

## 2 结果与讨论

### 2.1 混合过程的能量消耗

当高聚物颗粒加入混合器后表面开始软化并随剪切而变形时,扭矩开始变大,扭矩的极大值出现在体系组分由固体转为流体的瞬间,随后扭矩逐步变小,当体系成为具有稳定分散结构的流体时,扭矩降至一恒定值<sup>[5]</sup>。PBT 与 Hytrel 混合过程的能耗随混合时间的变化如图 1 所示,为便于比较,PBT 和 Hytrel 的熔融过程能耗随时间的变化也示于图 1 中。可见共混体系的扭矩峰比纯物质的矮,出现时间介于 Hytrel 和 PBT 之间,并且随体系中 Hytrel 含量的增加,PBT 的熔融过程提前,扭矩极大值变小,这是

因为 Hytel 分子链具有柔性链段和刚性链段(结构与 PBT 链节单元的一样),柔性链段为对苯二甲酸烷基酯,在体系中相当于增塑剂,使熔体黏度降低,从而扭矩值降低。随体系中 Hytel 含量的增加,扭矩极大值出现时间先提前后略有推后,  $m(\text{PBT}):m(\text{Hytel})$  为 1:2 的扭矩峰出现最早。与 Hytel 的单峰不同,共混物和 PBT 的扭矩-时间曲线在极大值之前还可以观察到 1 个肩峰,因为高聚物颗粒刚加入混合器时,对自由转子的转动产生阻力导致扭矩变大,克服阻力后转子以设定转速带动颗粒运动,扭矩又变小<sup>[5]</sup>,Hytel 的这一过程则未被观察到。



$m(\text{PBT}):m(\text{Hytel})$ : 1—1:1.5; 2—1:3; 3—1:2; 4—1:1; 5—1:0; 6—0:1

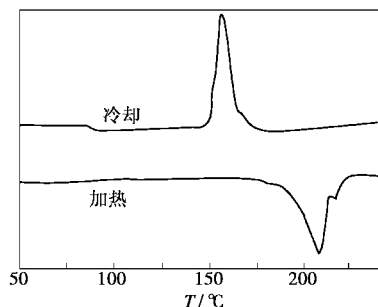
图1 混合过程能耗与混合时间的关系

### 2.2 共混物的熔融焓变

Hytel 6356 的差示扫描量热(DSC)曲线如图 2 所示,升温曲线具有 2 个吸热峰,进行分峰处理(图 3),得到 Hytel 硬段熔融特征参数列于表 1。降温曲线出现 1 个放热峰,相应的特征参数也列于表 1。

表 1 Hytel 6356 的热分析结果

熔融峰温 $T_m/^\circ\text{C}$	熔融焓 $\Delta H_m/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	开始结晶温度 $T_{\text{onset}}/^\circ\text{C}$	结晶峰温 $T_c/^\circ\text{C}$
207.7	215.4	-25.00	-9.95
		165.3	156.3
结晶焓 $\Delta H_c/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_{\text{onset}} - T_c/^\circ\text{C}$	结晶峰半高宽 $\Delta W/^\circ\text{C}$	
35.36	9.0	11.7	



1—冷却; 2—加热

图2 Hytel 的 DSC 曲线

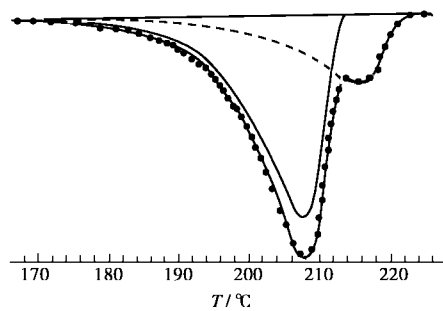
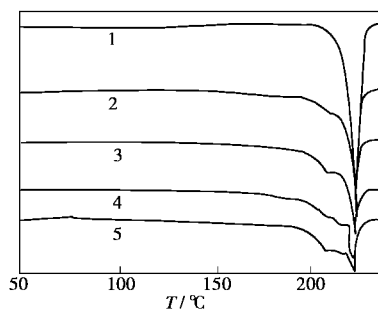


图3 Hytel 的升温 DSC 曲线分峰处理

图 4 是共混物的 DSC 升温曲线,可看出共混物的升温曲线具有明显的 3 个吸热峰,同样进行分峰处理[图 5 是  $m(\text{PBT}):m(\text{Hytel}) = 1:2$  的分峰处理曲线,其余样品类似],得到共混物熔融的特征参数列于表 2。为便于比较,纯 PBT 的 DSC 升温曲线及相应的各参数也在图 4 和表 2 中给出。



$m(\text{PBT}):m(\text{Hytel})$ : 1—1:0; 2—1:1; 3—1:1.5; 4—1:2; 5—1:3

图4 PBT 及共混物的升温 DSC 曲线

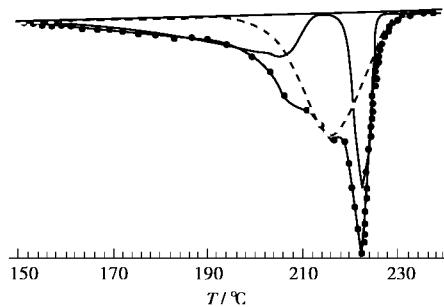


图5  $m(\text{PBT}):m(\text{Hytel}) = 1:2$  的升温 DSC 曲线分峰处理

Hytel 作为一种热塑性弹性体,从熔融状态冷却时,硬段发生部分结晶形成结晶微区,该微区起到物理交联点的作用;而软段和未结晶的硬段则形成无定形相,在常温下处于高弹态。一方面, Hytel 熔融后在空气中骤冷,硬段更倾向于形成 4 个亚甲基呈伸展构象的  $\beta$  型结晶;另一方面,软段的存在使整个分子较易运动,又会促使硬段形成 4 个亚甲基呈折叠构象的  $\alpha$  型结晶<sup>[6-7]</sup>,导致样品从熔融态冷却后  $\alpha$  晶型和  $\beta$  晶型共存,升温曲线出现 2 个吸热

峰。对比纯 PBT 及 Hytrel 的升温曲线,可以看出,共混物的吸热峰是 PBT 与 Hytrel 吸热峰的叠加。从表 2 中可以看出,共混物的第 3 个吸热峰峰值温度低于纯 PBT 的  $T_m$ ,并随 Hytrel 含量的增加而逐步下降;第 1 个吸热峰峰值温度与 Hytrel 第 1 个吸热峰的接近;第 2 个吸热峰峰值温度略高于 Hytrel 第 2 个吸热峰峰值温度,同样随 Hytrel 含量的增加而逐步下降。共混物的第 3 个吸热峰对应的热焓远小于纯 PBT 的熔融焓,相应的结晶度也小于纯 PBT 的,也随 Hytrel 含量的增加而逐步下降;第 1 个吸热峰对应的热焓与第 2 个吸热峰对应的热焓之比远小于 Hytrel 的两峰对应的热焓之比;共混物的结晶度则与纯 PBT 的接近。上述结果表明,一方面 PBT 受到 Hytrel 软段的影响,结晶规整度下降;另一方面 PBT 提高了 Hytrel 硬段的结晶速率,使得共混物总的结晶范围变宽。

表 2 PBT 与共混物的熔融参数

$m(\text{PBT}):$ $m(\text{Hytrel})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	结晶度 $f_c/\%$
1:0	224.2	-38.87	27.4
1:1	208.5 218.6 223.5	-12.56 -8.91 -16.62	23.4 26.8
1:1.5	207.2 217.6 223.3	-10.52 -21.29 -8.86	15.6 28.6
1:2	204.9 216.1 222.6	-13.29 -20.88 -6.98	14.8 29.0
1:3	206.4 215.0 222.4	-10.48 -18.84 -5.03	14.2 24.2

注: $f_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100\%$ ,  $\Delta H_m^0$  表示 PBT 完美结晶的熔融焓,  $\gamma$  表示共混物中 PBT 的质量分数。 $f_c$  第一列是从分峰处理后第 3 个峰的面积计算而得; $f_c$  第 2 列是从 3 个峰的总面积计算而得,  $\gamma$  取 100%。

### 2.3 共混物的结晶性能

实际产品的结晶是在复杂的变温过程中进行,因此采用非等温结晶法来模拟这种变温过程十分必要。共混物的熔体恒速降温 DSC 曲线如图 6 所示,在图中只看到 1 个降温结晶峰。在非等温结晶过程中,聚合物的结晶行为按 Beck<sup>[8]</sup>提出的方法,用 DSC 结晶放热峰的特征参数(见表 3)来表征。 $T_{\text{onset}}$ 能很好地说明体系的非等温结晶动力学过程,也是衡量体系过冷程度的一个参数。一般对异相成核的聚合物体系,成核速率的提高可以导致结晶放热峰向高温方向偏移,这意味着过冷程度的降低,可以用  $T_{\text{onset}} - T_c$  值表征结晶过程的总速率,  $T_{\text{onset}} - T_c$  值越小,结晶速率越大。从表 3 可以看出,随共混物中 Hytrel 含量的增加,试样的  $T_{\text{onset}}$  和  $T_c$  均先升高再略有降低,各试样的  $T_{\text{onset}} - T_c$  均比纯 PBT 和 Hytrel 小,说明共混使异相成核因素增加,成核速率提高,结晶速率加快。在  $m(\text{PBT}):m(\text{Hytrel}) = 1:1.5$  时,

结晶速率最大。

表 3 共混物的结晶参数

$m(\text{PBT}):$ $m(\text{Hytrel})$	$T_{\text{onset}}/^\circ\text{C}$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	$T_{\text{onset}} - T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta W/^\circ\text{C}$
1:0	189.1	183.1	40.19	6.0	7.0
1:1	193.0	187.3	40.02	5.7	9.8
1:1.5	193.1	187.8	45.27	5.3	12.0
1:2	189.0	183.3	38.37	5.7	7.9
1:3	187.3	181.4	38.68	5.9	6.6
0:1	165.3	156.3	35.36	9.0	11.7

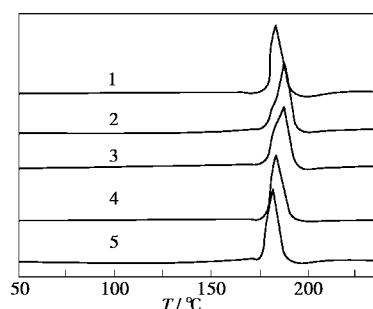


图 6 PBT 及共混物的降温 DSC 曲线

从表 3 可见,除  $m(\text{PBT}):m(\text{Hytrel}) = 1:1.5$  的试样外,其余共混物的结晶热均低于纯 PBT 的,但都比 Hytrel 的大,说明一方面 Hytrel 软段的干扰使 PBT 的结晶性能下降,另一方面 Hytrel 软段的存在增加了异相成核作用,这与共混物的熔融 DSC 曲线所得结果是一致的。此外,聚合物晶体尺寸分布的宽窄对制品的性能影响很大,可以用结晶峰半峰宽表示晶粒度大小分布,  $\Delta W$  越小,说明晶粒度分布越窄。从图 6 和表 3 中还可看出,共混物  $\Delta W$  基本大于纯 PBT 的,说明共混后晶体尺寸分布变宽。并且随 Hytrel 含量的增加先变大然后减小,结晶速率最大时半峰宽也最大,并略高于 Hytrel 的  $\Delta W$ 。

### 参考文献

- [1] 黄祺元. [J]. 国外塑料, 2003, 21(2): 16-23.
- [2] 詹茂盛, 崔咏梅, 成泽郁夫. [J]. 合成塑料工业, 1998, 21(3): 164-167.
- [3] 詹茂盛, 成泽郁夫. [J]. 复合材料学报, 1998, 15(2): 87-92.
- [4] Christof W, Philipp M, Rolf M. [J]. Polymer, 1998, 39(3): 611-620.
- [5] Favis B D. [J]. J Appl Polym Sci, 1990, 39(2): 285-300.
- [6] Yokouchi M, Sakakibara Y, Chatani Y, et al. [J]. Macromolecules, 1976, 9(2): 266-273.
- [7] Nitzsche S A, Wang Y K, Hsu S L. [J]. Macromolecules, 1992, 25(9): 2397-2400.
- [8] Beck H N, Ledbetter H D. [J]. J Appl Polym Sci, 1965, 9(6): 2131-2142. ■