

# DSC 在研究聚合物共混体系酯交换反应中的应用

雷彩虹<sup>1</sup>, 苟玉慧<sup>2</sup>

(1 广东工业大学 材料与能源学院, 广东 广州 510006 2 广州金发科技股份有限公司, 广东 广州 510520)

摘要: 探讨了采用差示扫描量热仪 (DSC) 研究 PBT/PC、PBT/PET 合金中酯交换反应的可能性, 并针对有无酯交换反应抑制剂体系进行了比较. 结果发现, 采用 DSC 通过 2 次循环扫描比较体系中熔点和结晶温度的变化, 可以对合金中酯交换反应程度给出定性的判断. 据此, 可以针对聚酯共混体系给出合适的抑制剂, 从而改变了 DSC 单纯的测试熔点和结晶温度的功能, 拓展了 DSC 的应用深度.

关键词: 差示扫描量热仪; 酯交换反应; 抑制剂; 聚合物共混物

中图分类号: TQ322.3

文献标识码: A

文章编号: 1007-7162(2009)01-0062-04

差示扫描量热仪 (DSC) 作为一种热分析方法已成功应用于研究高分子材料的物理转变如结晶、熔融和玻璃化转变以及化学反应如聚合、固化、交联、氧化和分解等<sup>[1]</sup>. 本文拟探讨将 DSC 应用于研究高分子共混体系酯交换反应的可能性.

聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 聚碳酸酯 (PC) 合金是典型的结晶/非晶共混体系, 而 PBT 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 合金是典型的晶晶共混物, 在它们的分子结构中都含有酯基, 因此, 不可避免地, 在成型加工和二次受热过程中 PBT 和 PC、PBT 和 PET 之间很容易发生酯交换反应. 一旦发生了酯交换反应, 则会使体系的结晶能力明显下降, 从而引起合金材料的力学性能降低<sup>[2]</sup>. 因此研究和控制 PBT/PC 和 PBT/PET 体系的酯交换反应就相当重要. 本文采用 DSC 研究 PBT/PC 和 PBT/PET 体系酯交换反应, 并针对有无酯交换反应抑制剂体系进行了比较.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

PBT, 熔点 228.9℃, 台湾长春; PC, 玻璃化转变温度 148.9℃, 韩国三洋; PET, 熔点 259.4℃, 佛山天马聚酯切片二厂; 抑制剂, 焦磷酸二氢二钠, 苏州泛华化工有限公司.

### 1.2 主要实验仪器及设备

TSE-40 型双螺杆挤出机, 南京瑞亚; LJ80NC 型注塑机, 宁波海天; Pyris 7 型差示扫描量热仪 (DSC), 美国 PE 公司.

### 1.3 样品制备

将由挤出机挤出的粒料 ( $w(\text{PBT}):w(\text{PC})$  为 4:1,  $w(\text{PBT}):w(\text{PET})$  为 4:1,  $w$  (抑制剂) 为 20%) 用注塑机在完全相同的工艺条件下制备出 0.8 mm 的薄片, 然后在薄片的相同位置截取重量为 10~15 mg 的小片, 作为 DSC 扫描的样品.

### 1.4 DSC 扫描程序

将制备好的 PBT/PC 以及 PBT/PET 样品分别放置在 DSC 的铝坩埚内, 并开启氮气保护气氛, 然后按照以下的程序温度控制, 进行 2 次循环扫描: (1) 30℃, 恒温 1 min; (2) 30~290℃, 10℃/min; (3) 290℃, 恒温 3 min; (4) 290~30℃, 10℃/min. 令  $T_{M1}$  和  $T_{M2}$  分别是 2 次升温过程中的熔点,  $T_{C1}$  和  $T_{C2}$  分别是 2 次降温过程中的结晶温度, 这里熔点取熔融峰值温度, 结晶温度取结晶峰值温度.  $\Delta H_1$  和  $\Delta H_2$  分别是 2 次升温过程对应熔融峰的热焓.

## 2 结果与讨论

### 2.1 DSC 探讨聚合物共混体系酯交换反应过程的可能性

针对 PBT/PC 和 PBT/PET 共混体系中酯交换反应的研究报道已较多, Santos 和 Guthrie<sup>[3]</sup> 总结了在 PBT/PC 中可能发生 3 种反应: PBT 的端羧基与 PC 之间的反应、PBT 的端羟基和 PC 之间的反应、PBT 酯基和 PC 酯基之间的反应, 其中最后 1 种反应是最重要的, 在 PBT 和 PC 之间主要发生的是直接的酯交换反应, 如方程 (1) 所示, 其中 A1、A2、B1、B2 代表基团如下所示. PBT/PET 合金中由于 2 组分都

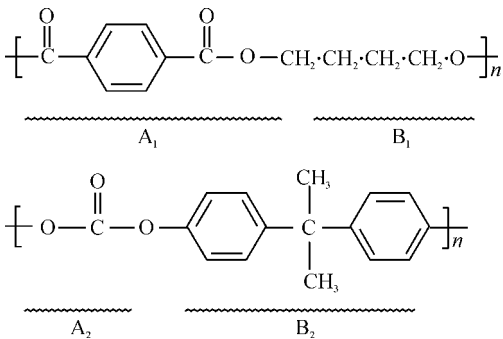
收稿日期: 2008-09-10

作者简介: 雷彩虹 (1975-), 女, 副教授, 博士, 主要研究方向为高分子共混改性和功能性.

含有酯基, 在 PBT 酯基和 PET 酯基之间也不可避免要发生反应.



其中,  $A_1$ 、 $A_2$ 、 $B_1$ 、 $B_2$  分别是:



在上述两个体系中, 研究已发现: 随着酯交换反应程度的加深, 体系中先形成嵌段共聚物, 之后进一步转化为无规共聚物. 可见, 随着酯交换反应的深入, 体系中可结晶的组分减少, 体系的结晶能力减弱, 在 DSC 中将出现对应的结晶和熔点温度降低、结晶和熔融焓降低. Kinura<sup>[4]</sup>等也发现随着酯交换反应程度的增强, 熔点和结晶温度降低. 因此, 采用 DSC 完全可以跟踪 PBT/PC 和 PBT/PET 体系的酯交换反应过程.

2 2 PBT/PC体系中酯交换反应的研究

图 1 给出的是纯 PBT/PC 在 DSC 的 2 次升降温过程中的熔融和结晶曲线. 由图可见, 第 2 次升降温过程中的  $T_{M2}$  和  $T_{C2}$  均低于第 1 次升降温过程的  $T_{M1}$  和  $T_{C1}$ , 而且相比第 1 次升降温过程的熔融峰和结晶峰, 第 2 次升降温过程的熔融峰和结晶峰变宽变矮, 说明在 DSC 第 2 次升降温过程中 PBT 与 PC 间酯交换反应进一步加强, 可结晶的 PBT 组分进一步减少. 图 2 给出的是添加抑制剂体系的 DSC 2 次循环扫描曲线, 第 2 次扫描过程熔融峰和结晶峰与第 1 次扫描过程熔融峰和结晶峰差别明显小于纯体系. 图 2 中在 DSC 第 2 次升温过程中在 215℃ 左右出现的熔融凸肩, 可能是由于在第 1 次降温过程中形成的一些新的晶体再熔融时形成的<sup>[5]</sup>.

令  $\Delta T_M = T_{M1} - T_{M2}$ ,  $\Delta T_C = T_{C1} - T_{C2}$ , 则  $\Delta T_M$  和  $\Delta T_C$  的数值越小, 表示 PBT 和 PC 之间的酯交换反应程度越小. 表 1 汇总了 PBT/PC 有无抑制剂体系的  $T_{M1}$ 、 $T_{M2}$ 、 $T_{C1}$ 、 $T_{C2}$ 、 $\Delta T_M$ 、 $\Delta T_C$ 、 $\Delta H_1$  和  $\Delta H_2$ . 明显可以看出, 有抑制剂的体系结晶温度高达 191.8℃, 比纯体系提高了 19.8℃. 有抑制剂体系的  $\Delta T_M$  和  $\Delta T_C$  远小于纯体系, 而  $\Delta H_2$  大于纯体系, PBT 的结

晶性能明显改善. 说明该抑制剂起到了很好的抑制 PBT 和 PC 间酯交换反应的作用. 可见, 采用 DSC 很好地表征了 PBT 和 PC 之间的酯交换反应程度, 并且为选择抑制剂种类提供了很好的技术支持.

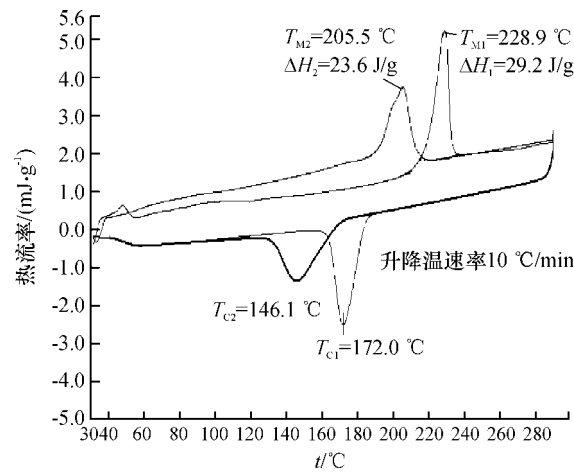


图 1 纯 PBT/PC 体系在 2 次升降温过程的 DSC 曲线

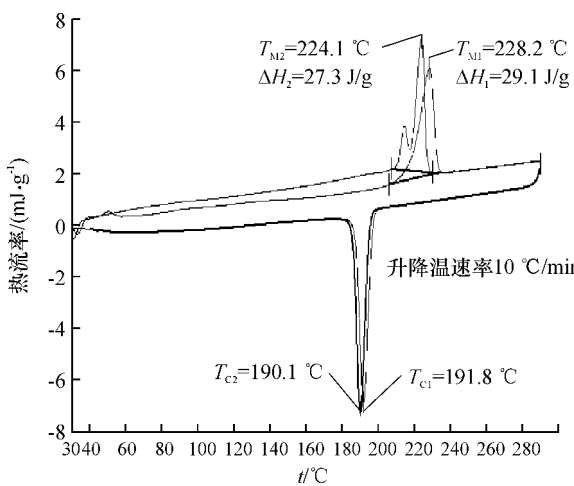


图 2 含有抑制剂 PBT/PC 体系在 2 次升降温过程的 DSC 曲线

表 1 纯 PBT/PC 和含有抑制剂体系样品的 DSC 数据

| 样品          | $T_{M1}$<br>/℃ | $T_{M2}$<br>/℃ | $\Delta T_M$<br>/℃ | $\Delta H_1$<br>/(J·g <sup>-1</sup> ) | $\Delta H_2$<br>/(J·g <sup>-1</sup> ) | $T_{C1}$<br>/℃ | $T_{C2}$<br>/℃ | $\Delta T_C$<br>/℃ |
|-------------|----------------|----------------|--------------------|---------------------------------------|---------------------------------------|----------------|----------------|--------------------|
| 纯 PBT/PC    | 228.9          | 205.5          | 23.4               | 29.2                                  | 23.6                                  | 172.0          | 146.1          | 25.9               |
| 有抑制剂 PBT/PC | 228.2          | 224.1          | 4.1                | 29.1                                  | 27.3                                  | 191.8          | 190.1          | 1.7                |

2 3 PBT/PET 体系中酯交换反应的研究

图 3 给出了 PBT/PET 共混体系在 DSC 2 次扫描过程中的 DSC 曲线, 可见, 在第 1 次扫描过程中, PBT 和 PET 二者属于晶相不相容体系<sup>[6]</sup>, 因此在 DSC 曲线中分别呈现各自的熔点, 而又由于 2 组分结晶温度接近, 因此在 DSC 曲线中只出现 1 个结晶峰. 在第 2 次扫描过程中, 发现只出现 1 个熔融峰在

220.8℃, 在 211.5℃小峰是由于在第 1 次降温过程中形成的一些新的晶体再熔融时形成的<sup>[5]</sup>. 可见, 在 2 次扫描过程中 PBT 和 PET 之间发生进一步酯交换反应, 生成了只呈现 1 个熔点的共聚物, 同时结晶温度进一步降低. 图 4 是含有抑制剂体系的 DSC 曲线, 与图 3 不同的是在第 2 次扫描时呈现 2 个分别属于 PET 和 PBT 的熔融峰, 而且结晶温度明显提高. 具体数据见表 2 由表 2 可见, 含有抑制剂体系的第 1 次扫描结晶温度比纯体系提高了 3.2℃, 2 次扫描结晶温度差低于纯体系, 第 1 次扫描过程的两熔点峰值温度高于纯体系对应的熔点峰值温度, 第 2 次扫描过程的两熔点峰值温度高于纯体系 2 次扫描过程的单熔点峰值温度, 而且第 1 次扫描过程的分别属于 PET 和 PBT 的热焓大于纯体系对应的热焓. 说明抑制剂在 PBT/PET 体系中起到了有效的抑制酯交换反应的作用, 不只对 PBT/PET 共混

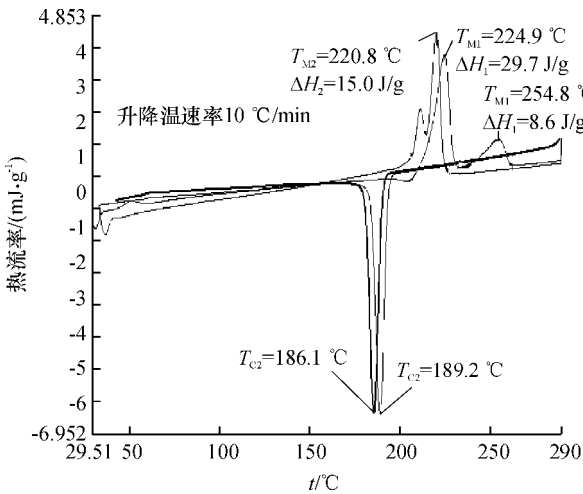


图 3 纯 PBT/PET 体系在 2 次升降温过程的 DSC 曲线

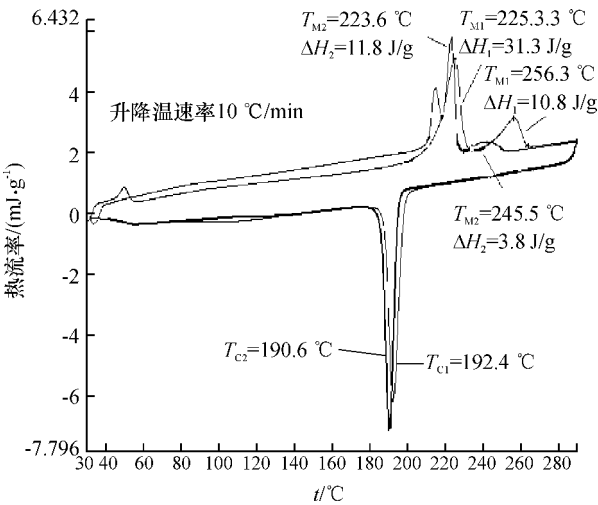


图 4 含有抑制剂 PBT/PET 体系在 2 次升降温过程的 DSC 曲线

过程酯交换反应具有抑制作用, 而且还可有效地抑制 PBT/PET 在 DSC 循环受热过程的酯交换反应.

表 2 PBT/PET 和含有抑制剂体系样品的 DSC 数据

| 样品           | $T_{M1}$ | $\Delta H_1$           | $T_{M2}$ | $\Delta H_2$           | $T_{C1}$ | $T_{C2}$ | $\Delta T_C$ |
|--------------|----------|------------------------|----------|------------------------|----------|----------|--------------|
|              | /℃       | J/(g·g <sup>-1</sup> ) | /℃       | J/(g·g <sup>-1</sup> ) | /℃       | /℃       | /℃           |
| 纯 PBT/PET    |          |                        |          |                        |          |          |              |
| PET 峰        | 254.8    | 8.6                    | 220.8    | 15.0                   | 189.2    | 186.1    | 3.1          |
| PBT 峰        | 224.9    | 29.7                   |          |                        |          |          |              |
| 有抑制剂 PBT/PET |          |                        |          |                        |          |          |              |
| PET 峰        | 256.3    | 10.8                   | 242.5    | 3.8                    | 192.4    | 190.6    | 1.8          |
| PBT 峰        | 225.3    | 31.3                   | 223.6    | 11.8                   |          |          |              |

3 结束语

由以上结果可见, 采用 DSC 方便地表征了 PBT/PC 和 PBT/PET 两体系在共混过程和在 DSC 循环扫描受热过程的酯交换反应, 而且采用该方法方便地表征了酯交换反应抑制剂的抑制效果, 从而为抑制剂的选用提供了有力的技术支持. 通常, 核磁共振 (NMR) 常用于表征共混体系的酯交换反应<sup>[7]</sup>, 但明显可见, DSC 由于制样简单, 更具有一定的应用优势.

参考文献:

[1] 王培铭, 许乾慰. 材料研究方法 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.

[2] Devaux J, Godard P, Mercier J P. Bisphenol-a polycarbonate-poly (butylene terephthalate) transesterification [J]. J Polym Sci Polym Phys 1982, 20(10): 1875-1881.

[3] Santos JM, R C A, Guthrie J T. Polymer blends the PC-PBT case [J]. Journal of Materials Chemistry, 2006, 16(1): 237-245.

[4] Kinura M, Salee G, Porter R S. Blends of poly (ethylene terephthalate) and a polyarylate before and after transesterification [J]. J Appl Polym Sci 1984, 29(5): 1629-1638.

[5] Hsiao B S, Gardner K H, Wu D Q, et al. Time-resolved x-ray studies of poly (aryl ether ether ketone) crystallization and melting behavior. Part 2: melting [J]. Polymer, 1993, 34(19): 3996-4003.

[6] 钟伟宏, 孙航. PET/PBT 共混体系的相容性及结晶行为研究 [J]. 合成技术及应用, 1998, 13(2): 7-13.

[7] Devaux J, Godard P, Mercier J P. Bisphenol A Polycarbonate Poly (butylene terephthalate) transesterification. II Structure analysis of the reaction products by <sup>13</sup>C and <sup>1</sup>H NMR [J]. Polym Eng and Sci 1982, 20: 1881-1894.

(下转第 74 页)

## Concentration Variation Characteristics and Time-frequency Analysis of PM<sub>10</sub> in Zhanjiang

Zhang Yu<sup>1,2</sup>, Ni Sheng-jie<sup>1</sup>, Yu Hua-yang<sup>1</sup>

( 1. Key Laboratory of Atmospheric Physics & Environment CMA, Nanjing 210044, China

2. Zhanjiang Meteorological Bureau, Zhanjiang 524001, China)

**Abstract** Concentration Variation characteristics of PM<sub>10</sub> in Zhanjiang during 2001 ~ 2007 were analyzed by means of the numerical statement method and time-frequency analysis. The results show that the PM<sub>10</sub> concentration in Zhanjiang varies obviously from day to day and fits the peak type, which indicates a right asymmetric distribution shape with great decline. The variance and annual spans appear to have decreased these years. The mean value and variance of PM<sub>10</sub> are great in winter and spring while small in the other two seasons. The frequency of variation signals shows the wave property of annual PM<sub>10</sub> Oscillation with detail coefficient decreasing from low levels to high levels of Wavelet Decomposition. The remarkable peak and value of amplitude of pseudo Wigner-Ville distribution mainly appear in winter and spring with the frequency between 0 ~ 0.05 and 0.45 ~ 0.5. By means of Hough transform of pseudo Wigner-Ville distribution, it finds that the most 3 remarkable break signals and the highest values of amplitude in each year have similar position and different intensity.

**Key words** PM<sub>10</sub>; numerical statement; time-frequency analysis

(上接第 64 页)

## Application of DSC in the Studies of Transesterification Reaction in Polymer Blends

Lei Caifeng<sup>1</sup>, Gou Yuhui<sup>2</sup>

( 1. Faculty of Materials and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China

2. Guangzhou Kingfa Sci and Tech Company, Guangzhou 510520, China)

**Abstract** The application of the differential scanning calorimetry in the studies of the transesterification reaction in PBT/PC and PBT/PET alloys was researched. The effects of reaction inhibitor on the transesterification reaction were compared with those of the pure system. The results show that by observing the difference of the melting and crystallization temperature during the heating and cooling cycles in DSC, the degree of the transesterification reaction can be judged. Based on this, the kinds of inhibitor can be chosen. It enlarges the functions of DSC and strengthens its application in the field of polymer alloys.

**Key words** differential scanning calorimetry; transesterification reaction; inhibitor; polymer blend