

改性PET结晶动力学研究

叶强, 曾科

(奥瑞金包装股份有限公司 上海分公司, 上海 200940)

摘要: 采用差示扫描量热法探讨了改性PET的结晶速率与结晶温度的依赖关系, 并用Avrami方程进行了量化分析。研究表明: 在实验温度范围内, 3种改性PET树脂随着温度的升高, 其结晶程度逐步增加; 随着温度的升高, 3种改性PET的 K 值不断增大, $t_{1/2}$ 值不断减小; 较多的改性单体含量降低了PET的结晶速率。

关键词: 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 差示扫描量热法; 结晶速率; 结晶温度

中图分类号: TB487

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2011)04-0051-06

Analysis of Crystallization Kinetics of Modified PET Resin

Ye Qiang, Zeng Ke

(Shanghai Branch, O.R.G. Packaging Co., Ltd., Shanghai 200940, China)

Abstract: The relationship between the crystallization speed and the crystallization temperature of the modified PET resin was obtained, and further calculated by Avrami equation. Among the three tested samples, the crystallization degree increased with the increasing temperature. Furthermore, with the increasing temperature, the K value increased while the $t_{1/2}$ value decreased. The more modified monomer used, the more crystallization speed decreased.

Key words: polyethylene terephthalate; DSC; crystallization speed; crystallization temperature

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (polyethylene terephthalate, PET) 在包装材料中具有广泛的应用, 如用于生产各种包装袋、瓶等。材料的结晶动力学研究是在工业生产中保证以最优的工艺条件获得较好产品性能的有效手段, 改性PET的结晶动力学参数是其材料加工及使用的重要依据。因此, 笔者根据已有PET结晶动力学方面的研究报道^[1-5], 拟采用差示扫描量热法 (differential scanning calorimetry, DSC) 探讨改性PET的结晶速率与结晶温度间的依赖关系, 并用Avrami方程进行量化分析, 以得到其线性关系, 从而为PET的生产实践提供参考依据。

1 实验材料及方法

1) 材料及处理。共聚改性对苯二甲酸乙二醇酯, 自制。样品A为经质量分数为10%的改性单体改性后再添加20%二氧化钛的改性聚对苯二甲酸乙二醇酯; 样品B为经质量分数为10%的改性单体改性后的聚对苯二甲酸乙二醇酯; 样品C为经质量分数为16%的改性单体改性后的聚对苯二甲酸乙二醇酯。即B,C样品均为自制大有光树脂切片, A为B树脂添加20%二氧化钛共混后制得的树脂切片。因A, B, C改性聚酯均为同种改性单体, 所以所制备树脂的特性黏数为0.65。

收稿日期: 2011-08-10

作者简介: 叶强(1982-), 男, 湖南怀化人, 奥瑞金包装股份有限公司助理工程师, 主要研究方向为高分子材料成型加工,

E-mail: zk@orgpackaging.com

2) 方法。先将所制备的各样品在真空干燥箱中室温干燥 72 h, 再以 DSC 测试样品在不同温度下的结晶度。具体的操作方法为把样品升温到 250 °C, 保持 2 min, 然后迅速降温到 0 °C, 再直接升温到实验温度, 开始运行实验。本次实验均采用等温冷结晶方式。

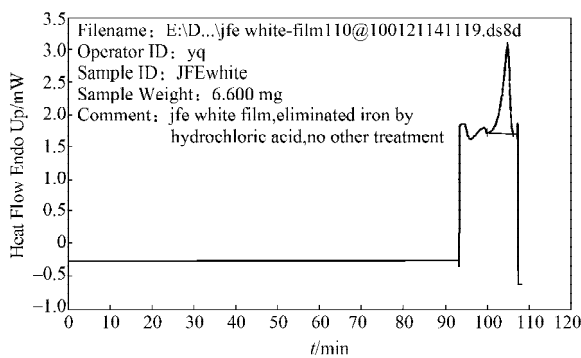
2 结果与讨论

2.1 改性 PET 等温结晶热力学分析

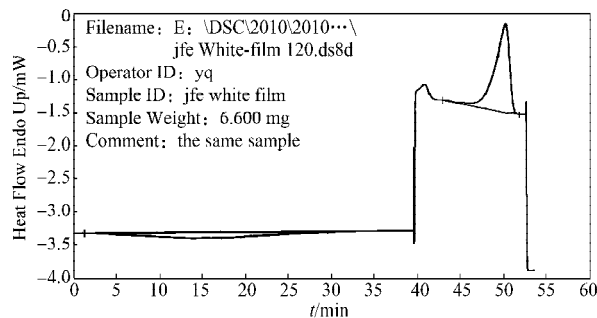
图 1~3 为 A, B, C 树脂在不同温度下的等温结晶曲线, 且各曲线所示的处理过程中, 升温时均保持 10 °C/min 的升温速度。

图 1 中各曲线的实验过程为: 图 a) 在 110 °C 处恒温 93 min 后升温, 至 250 °C 后恒温 1 min; 图 b) 在 120 °C 处恒温 40 min 后升温, 至 250 °C 后恒温 1 min; 图 c) 在 130 °C 处恒温 14 min 后升温, 至 250 °C 后恒温 1.5 min; 图 d) 在 140 °C 处恒温 10 min 后升温, 至 250 °C 后恒温 1.0 min; 图 e) 在 150 °C 处恒温 6 min 后升温, 至 250 °C 后恒温 1.0 min。

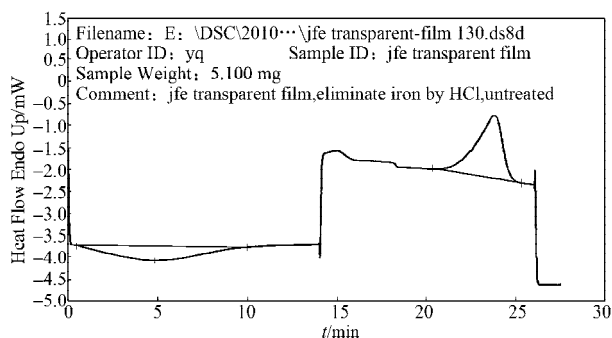
图 2 中各曲线的实验过程为: 图 a) 在 110 °C 处恒温 200 min 后再升温, 至 250 °C 后恒温 1 min; 图 b) 在 120 °C 处恒温 42 min 后升温, 至 250 °C 后恒温 1 min; 图 c) 在 130 °C 处恒温 14 min 后升温, 至 250 °C 后恒温 1.5 min; 图 d) 在 140 °C 处恒温 6 min 后升温, 至 250 °C 后恒温 0.1 min; 图 e) 在 150 °C 处恒温 7 min 后升温, 至 250 °C 后恒温 1 min。



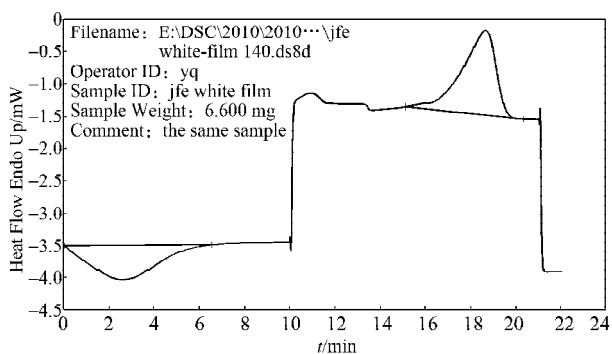
a) 110 °C



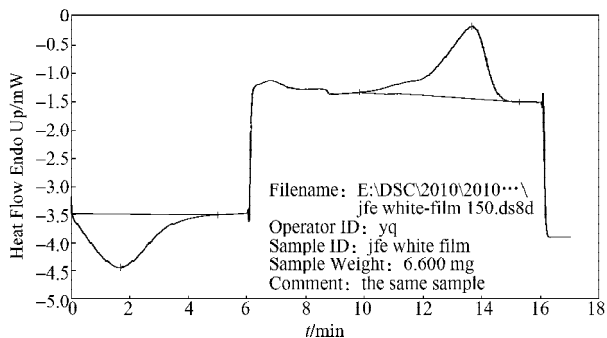
b) 120 °C



c) 130 °C



d) 140 °C

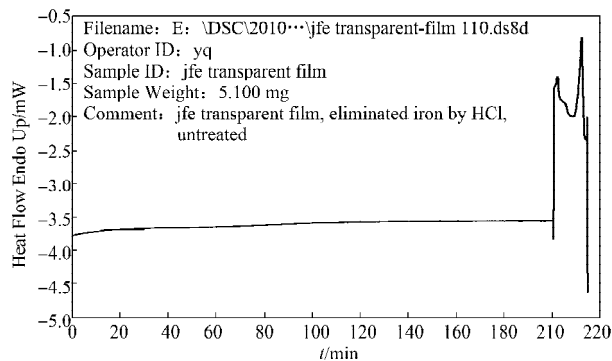


e) 150 °C

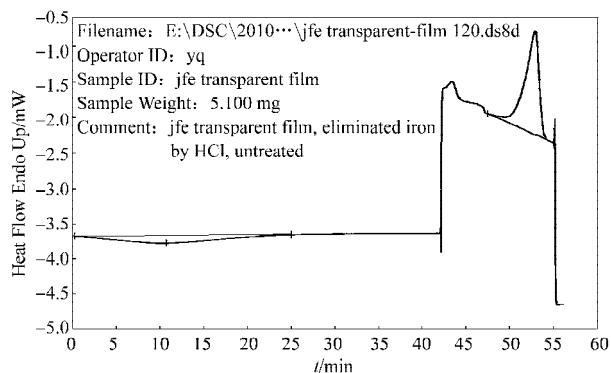
图 1 A 树脂在不同温度下的等温结晶 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of A type resin with different temperature

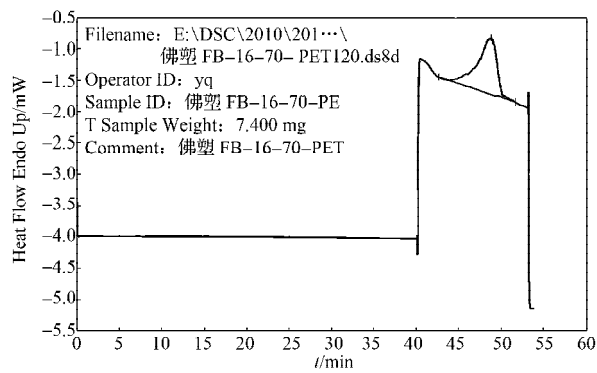
图 3 中图 a) 在 120 °C 处恒温 40 min 后升温, 图 b) 在 130 °C 处恒温 40 min 后升温, 图 c) 在 140 °C 处恒温 30 min 后升温, 图 d) 在 150 °C 处恒温 30 min 后升温: 各条件下升温至 250 °C 后均恒温 1 min。



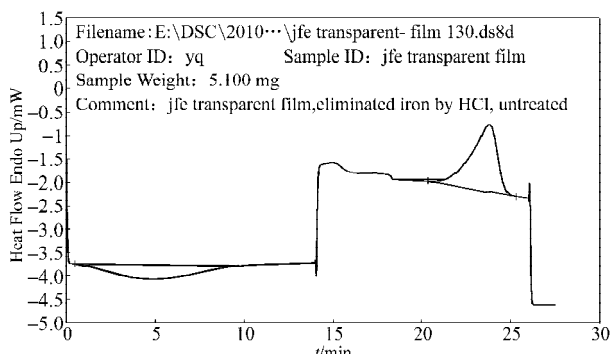
a) 110 °C



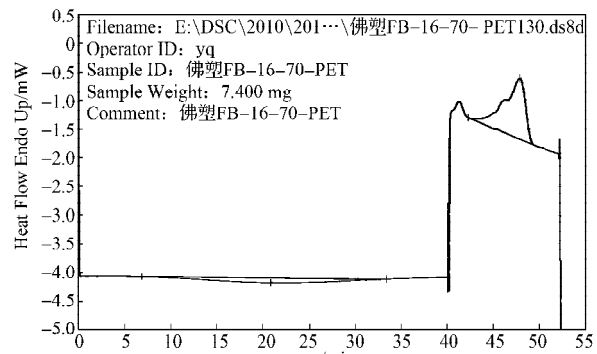
b) 120 °C



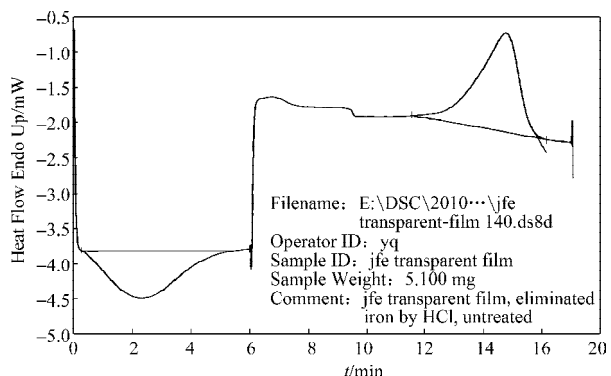
a) 120 °C



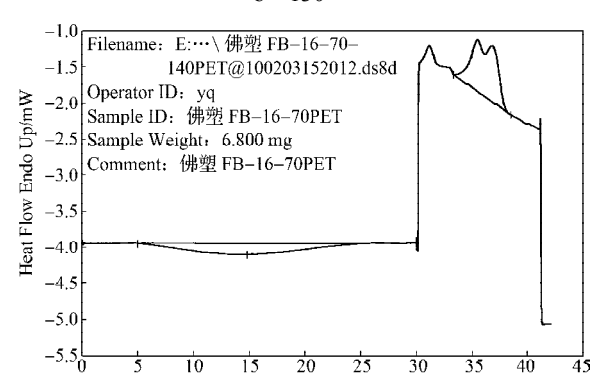
c) 130 °C



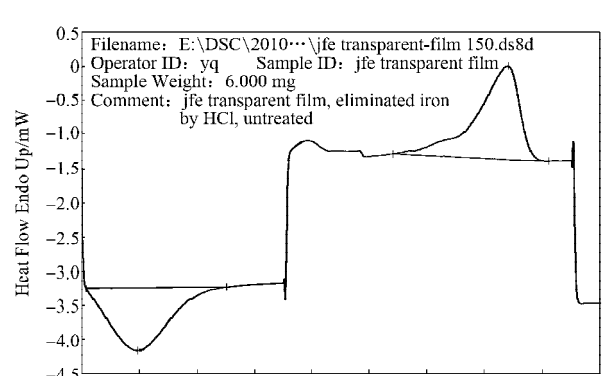
b) 130 °C



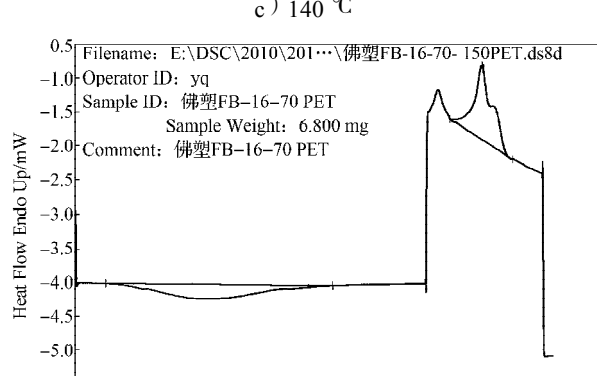
d) 140 °C



c) 140 °C



e) 150 °C



d) 150 °C

图2 B在不同温度下的等温结晶 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of B type resin with different temperature

图3 C在不同温度下的等温结晶 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of C type resin with different temperature

从图1~3中可以看出:随着结晶温度的升高,各树脂样品的DSC曲线的放热峰明显增强,峰形变尖。也就是说,随着结晶温度的不断升高,试样的结晶完成时间逐渐缩短。这是因为:较高的结晶温度会使得大分子运动变得更容易,这有利于晶体生长,从而使得结晶时间减少。在本实验温度范围内,结晶时间一直呈缩小趋势,这说明在该温度范围内尚没有达到最大结晶温度,即样品树脂达到最大结晶速度的温度在150℃以上。

110℃条件下,树脂A和B在较长时间内(90 min)均未出现结晶放热峰,如图1和图2中的a)图;但是,它们在120℃条件下都出现了明显的结晶放热峰,这一现象说明,这2种树脂的起始结晶温度均在110~120℃之间。树脂C则在120℃条件下也没有出现结晶放热峰(参见图3中的a)图),而其在130℃时出现了结晶放热峰,表明该树脂的结晶起始温度在120~130℃之间。

利用DSC曲线中的结晶热焓值(ΔH_1)和熔融热焓值(ΔH_2)计算样品的结晶程度,已有很多相关报道。本实验中也采用该方法,所记录的相关数值如表1所示。

表1 PET在不同温度下的 ΔH_1 , ΔH_2 及其比值

Table 1 The ΔH_1 , ΔH_2 and their ratio of PET with different temperature

样品	温度/℃	ΔH_1	ΔH_2	$\Delta H_1/\Delta H_2$
A	120	-16.171 8	32.325 1	0.500 286
	125	-19.239 2	31.292 0	0.614 828
	130	-19.542 7	28.912 1	0.675 935
	135	-20.270 9	27.753 4	0.730 393
	140	-20.968 9	27.741 1	0.755 878
B	150	-18.736 6	21.175 4	0.884 829
	120	-11.907 9	24.077 0	0.494 576
	125	-14.196 7	23.203 3	0.611 840
	130	-16.587 6	22.682 2	0.731 305
	135	-16.480 1	21.889 6	0.752 874
C	140	-16.074 5	20.663 1	0.777 933
	150	-18.924 2	20.804 9	0.909 603
	130	-11.093 4	22.571 0	0.491 489
C	140	-14.763 6	17.471 1	0.845 030
	150	-18.365 7	17.372 1	—

从表1中可看出,随着温度的增加,各种改性PET的玻璃态结晶峰的 ΔH_1 值不断增加,熔融 ΔH_2 值不断减小,两者的比值不断增大。其中树脂A、B在120, 150℃时的 $\Delta H_1/\Delta H_2$ 分别为0.500 286, 0.884 829和0.494 576, 0.909 603,这说明树脂A和B的性质没有太大差别。树脂C在130℃时的 $\Delta H_1/\Delta H_2$ 为0.491 489,而在150℃的 ΔH_1 比 ΔH_2 大,这可能是因为DSC基

线偏离。

在等温结晶过程中,聚合物的相对结晶度 X_t 可以通过DSC曲线中 t 时刻的结晶放热峰面积与结晶完成时整个结晶峰面积之比求得,具体算式为:

$$X_t = \frac{\int_0^t (dH_c/dt)/dt}{\int_0^{t_c} (dH_c/dt)/dt}$$

图4为PET的相对结晶度(X_t)对等温结晶时间的曲线图。

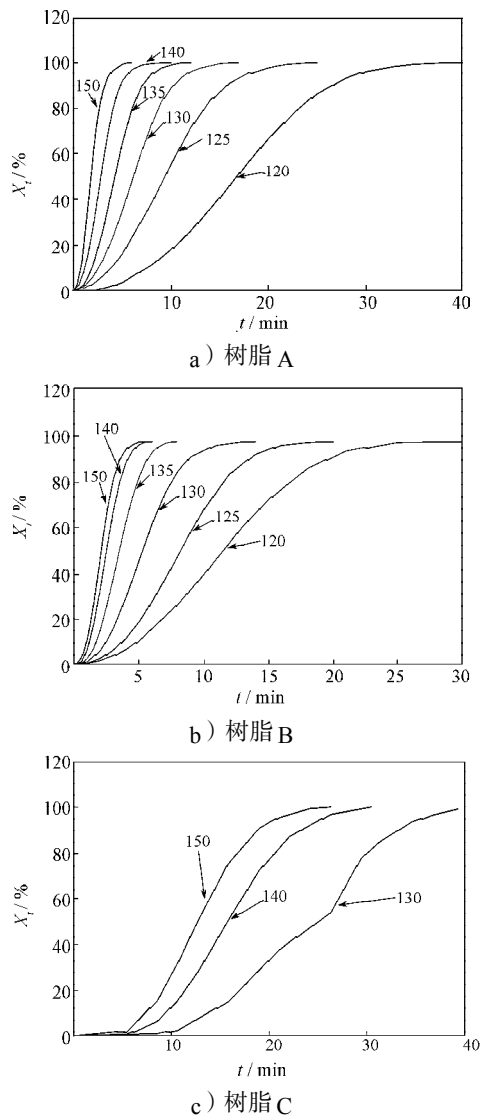


图4 不同温度下树脂的 X_t 随 t 变化曲线图

Fig. 4 Curves between X_t and t of modified resin under different temperature

从图4中可看出,图a)和图b)中的曲线均呈S形,这表明不同结晶温度下试样的晶体生长大致可分为3个阶段:首先是结晶诱导初期,该阶段树脂的相对结晶度未发生明显变化;然后是结晶中期,此阶段树脂的相对结晶度随着时间的延长迅速增长;最后是结晶后期,该阶段树脂的结晶速度明显变慢,直

至达最大值。同时也可看出,随着结晶温度的提高,试样完全结晶所用的时间减少。

2.2 改性PET等温结晶过程的Avrami方程处理

聚合物等温结晶过程可以用如下Avrami方程进行量化分析:

$$1-X_t = \exp(-K \cdot t^n) \quad (1)$$

式中: X_t 为聚合物在 t 时刻的结晶度;

K 为结晶速率常数;

n 为Avrami指数,其值与成核的机理和晶体的生长方式有关,为晶体生长的空间维数和成核过程的时间维数之和。Mogrna最早提出了Avrami的指数取值为1, 2, 3, 4, 主要区别于成核及其生长过程,对于纤维(一维)生长, n 为1或2;对于盘状(圆板)二维生长, n 为2或3;对于球晶三维生长, n 为3或4。

以 $\ln[-\ln(1-X)]$ 对 $\ln t$ 作图,可得斜率为 n , 截距为 $\ln K$ 的直线,如图5所示。

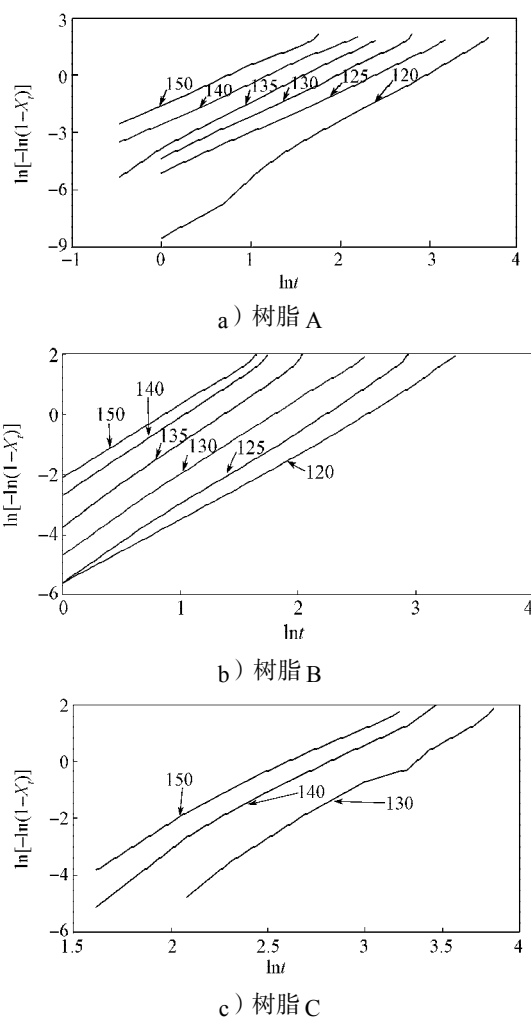


图5 不同结晶温度下树脂的 $\ln[-\ln(1-X)]$ 对 $\ln t$ 等温曲线

Fig. 5 Curves between $\ln[-\ln(1-X)]$ and $\ln t$ of modified resin under different temperature

当 $X_t = 1/2$ 时,便可以得到各改性树脂的半结晶时间,即:

$$t_{1/2} = (\ln 2/k)^{1/n}$$

由图5可以看出:在不同的结晶温度下,3种改性PET样品的 $\ln[-\ln(1-X)]$ 对 $\ln t$ 均具有较好的线性关系,这一结果表明其等温结晶行为符合Avrami方程。

对图5中的曲线进行线性拟合,并计算,得到如表2所示的PET等温结晶动力学参数。

表2 不同温度下改性PET的结晶动力学参数

Table 2 Crystallization kinetics of modified PET resin under different temperature

样品	温度/°C	K	n	$T_{1/2}/\text{min}$
A	120	0.000 274	2.784	16.696 337 0
	125	0.005 673	2.181	9.055 218 0
	130	0.012 046	2.264	5.989 259 6
	135	0.018 761	2.461	4.334 797 8
	140	0.079 500	2.101	2.803 009 1
	150	0.220 469	2.002	1.772 110 8
B	120	0.003 159	2.256	10.908 885 0
	125	0.003 735	2.527	7.901 641 1
	130	0.010 379	2.534	5.249 041 1
	135	0.018 206	2.921	3.476 315 5
	140	0.063 482	2.651	2.463 862 7
C	150	0.117 773	2.466	2.051 908 0
	130	2.873 44E-06	3.960	22.866 397 0
	140	1.921 15E-05	3.840	15.374 018 0
	150	1.162 23E-04	3.430	12.610 683 0

从表2中可以看出:A树脂的Avrami数 n 值在2.002~2.784之间;B树脂的 n 值在2.256~2.921之间;C树脂的 n 值在3.430~3.960之间。

一般来说,树脂的 n 值为1~4之间的整数。对于三维生长的球状晶体,均相成核时 $n=4$;异相成核时,由于晶核是由体系中的杂质所形成的,结晶的自由度减小,故 $n=3$ 。但在实际实验过程中,经常存在一些复杂的因素,使得所测得的实验结果为非整数。 n 值接近4,表明PET样品等温结晶时倾向于均相成核,以球晶形式三维生长。而 n 值不为整数,可能是由于大分子从熔融状态进行结晶时,分子链不可能像小分子结晶一样产生大规模的扩散和调整,再加上分子链之间的缠结,晶体的生长维数不可能正好是整数。另外,在某一等温结晶过程中,可能同时存在不同的结晶机理,此时的 n 值只具平均和统计意义。

由表2还可以看出:随着各树脂结晶温度的升高,结晶速率 K 值增大,半结晶时间 $t_{1/2}$ 降低,这表

明本实验选用的等温结晶温度 T_c 较低, 处于 PET 最快结晶温度 T_{cmax} 之下。当聚合物的结晶温度升高时, 分子链的热运动更加剧烈, 使得大分子链段容易移动, 有利于晶体生长, 从而导致 K 值增加, 半结晶时间 $t_{1/2}$ 提高, 这一结论也同 DSC 曲线反映的变化趋势相符。

3 结论

通过采用 DSC 对 3 种改性 PET 树脂等温结晶动力学所进行的研究, 可得如下结论:

1) 在实验温度范围内, 随着温度的升高, 3 种改性 PET 的结晶程度逐步增加。树脂 A 由于添加了二氧化钛, 其结晶速率相对于 B 稍微变大, 但是结晶程度略小于 B, 这是因为二氧化钛增加了树脂的成核数目, 从而有利于晶体的生长, 但是较多的晶核数目降低了晶体的有序程度。

2) 3 种树脂的 avrami 指数 n 和速率常数 K , $t_{1/2}$ 的计算结果表明, 在本实验温度范围内, 随着温度的升高, 3 种改性 PET 的 K 值不断增大, $t_{1/2}$ 值不断减小。这说明实验选取的最高温度在最大结晶速率 T_{cmax} 以下。

3) 树脂 C 的 K 值较 A, B 的小, 在 120, 130, 150 °C 的等温结晶后的熔融峰出现分裂, 而在较高温度下可以达到较高的结晶度 (150 °C 时接近 100%), 这是因为较多的改性单体含量虽然降低了 PET 的结晶速率, 但是其改性单体质量分数高达 16% 时, 可以形成对位结构和间位结构的混合晶体。

参考文献:

- [1] 张海云, 李发学, 王妮, 等. 聚丁二酸丁二醇酯的等温结晶动力学研究[J]. 合成纤维, 2006(1): 13-15.
Zhang Haiyun, Li Faxue, Wang Ni, et al. Study on Isothermal Crystallization of Poly(Butylene Succinate)[J]. Synthetic Fiber in China, 2006(1): 13-15.
- [2] 孙伟华. 高分子多组分体系及高分子溶液流变、结晶性能的研究[D]. 淮北: 淮北师范大学, 2010.
Sun Weihua. Research on Multi-Component System and Solution Rheological, Crystallization Properties of Polymer [D]. Huaibei: Huaibei Normal University, 2010.
- [3] 张新峰. 聚丁二酸丁二醇酯(PBS)的合成表征、共混改性及降解性能研究[D]. 上海: 东华大学, 2007.
Zhang Xinfeng. Research on Synthetic Representation, Blending Modified and Degrade the Performance of PBS [D]. Shanghai: Donghua University, 2007.
- [4] 侯少华, 吴丝竹, 吴刚. 新型聚酯PMT等温结晶动力学研究[J]. 化工新型材料, 2004, 32(10): 37-40.
Hou Shaohua, Wu Sizhu, Wu Gang. Study on Isothermal Crystallization Kinetics of a New Polyester: PMT[J]. New Chemical Materials, 2004, 32(10): 37-40.
- [5] 许新建, 李发学, 余燕平, 等. 聚丁二酸丁二醇-共-对苯二甲酸丁二酯等温结晶性能[J]. 合成纤维, 2007(5): 27-29, 32.
Xu Xinjian, Li Faxue, Yu Yanping, et al. Isothermal Crystallization Kinetics of Biodegradable Poly(Butylene Succinate-Co-Butylene Terephthalate)[J]. Synthetic Fiber in China, 2007(5): 27-29, 32.

(责任编辑: 廖友媛)