

PET/ECDP 仿毛纤维结晶动力学研究

屠天民 金惠芬 吴俊

(中国纺织大学)

赖朝生

(浙江合成纤维总厂)

【摘要】 本文采用热分析法(DSC)测定了 PET等温冷结晶过程和 PET、ECDP 熔体结晶过程的结晶速率和 Avrami 参数。探讨了 PET 分子改性后结晶行为的变化。在相同等温熔体结晶温度下, ECDP 的结晶速率比 PET 低。熔体骤冷样品升温结晶峰温度 ECDP 比 PET 低 4.5°C 左右。

近年来, 化学纤维织物多功能性方面已做了大量研究, 如防静电、阻燃、抗起球、透气吸湿、染色性好等。其中涤纶纤维分子改性方法已取得了较为良好的效果。ECDP 是一种常压型阳离子染料可染改性涤纶, 它是在 PET 中加入第三单体 SIPM 和第四单体(如 PEG)而得到的共聚物, 由于磺酸基团和醚基的加入, 使得 ECDP 具有比 PET 好的吸湿、染色、抗静电和抗起球性能, 尤其是可进行常压下沸染, 且色泽鲜艳, 染色牢度好, 所以 ECDP 是制造仿毛纤维的理想原料。

对于结晶高聚物, 其物理和机械性能、电性能、光性能在相当程度上受结晶性能的影响, 而高聚物的结晶性能又与它自身的大分子链结构及外界条件(如温度)有关。因此研究高聚物的结晶性能, 对于纤维的加工过程和成品性能具有重要的意义。关于聚合物结晶动力学的研究, 已经有一些文献作了报道^[1~6]。结合仿毛纤维的研究, PET 和 ECDP 的结晶行为进行对比研究, 分析这两种聚合物的结构和外界条件对结晶参数的影响, 为 PET/ECDP 混纤仿毛纤维的生产工艺提供结晶动力学参数具有实际意义。因此本文采用差示扫描量热法(DSC)研究了 PET、ECDP 的结晶行为, 探讨了这两种高聚物结晶动力学差别的结构因素。

一、实验

1. 试样: PET 切片(熔点 264°C), ECDP

切片(熔点 241°C, 辽阳石化公司生产)。

2. 仪器: Du Pont 9900 热分析仪。

3. 测试方法: 将样品粉碎, 试样量 5~10 毫克, 氮气 25ml/min。

(1) 熔体等温结晶曲线: 先将装有样品的坩锅放在 290°C 下使试样熔融, 并保温 5 分钟, 消除试样原有的热历史影响, 然后快速将坩锅放入已设定好温度的 DSC 炉内, 进行测试。

(2) 冷结晶等温曲线: 先将样品于 290°C 熔融, 保温 5 分钟后, 投入液氮中骤冷, 然后放入已设定好温度的 DSC 炉内进行测试。

二、结果与讨论

高聚物的结晶过程是取决于晶核生成和结晶生长两个因素的综合过程, 温度对这两个因素的影响是不同的。在 $T_g \sim T_m$ 之间结晶速率有一个倒钟形分布。因此, 为了选择合适的结晶温度, 先做了骤冷样品在升温过程中的结晶曲线和熔体样品在降温过程中的结晶曲线(10°C/min), 根据这些过程中样品的结晶温度范围和仪器的响应速度, 选择作等温结晶测试的温度范围如下:

PET: 128~136°C(冷结晶); 224~280°C(熔体结晶)。

ECDP: 216~224°C(熔体结晶); ECDP 冷结晶过程可能因分子链规整性较差, 不能准确测得。

根据 DSC 等温结晶曲线(图 1~3), 可计算出试样在结晶过程中的相对结晶度 X_t 。

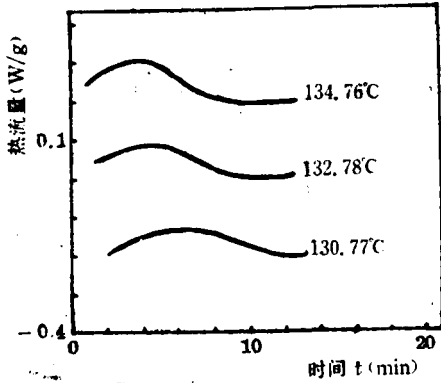


图 1 PET 冷结晶等温曲线

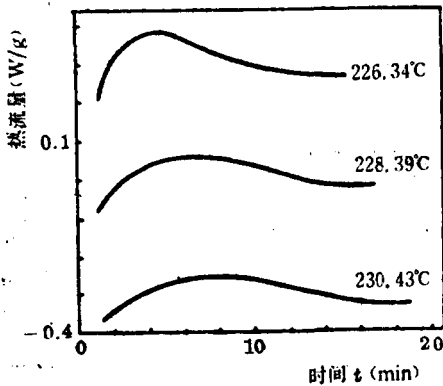


图 2 PET 熔体结晶等温曲线

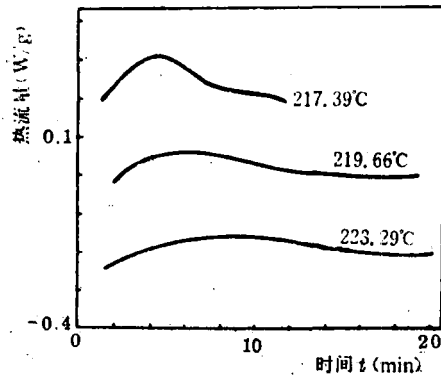


图 3 ECDP 熔体结晶等温曲线

冷结晶过程为例, 见图 4。取结晶曲线中部斜率最大处进行结晶速率的比较, 见表 1。

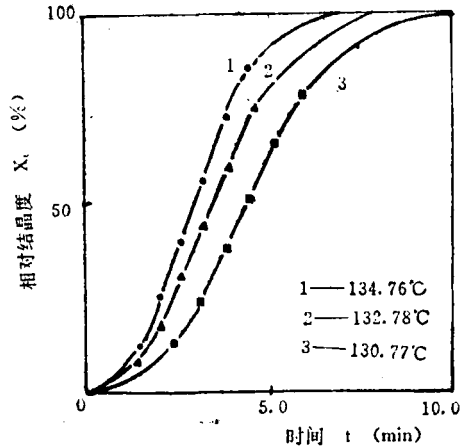


图 4 PET 冷结晶过程的 $X_t \sim t$ 关系曲线

表 1 结晶温度和结晶速率的关系

结晶过程	温度(°C)	结晶速率 $V_c(\text{min}^{-1})$
PET 冷结晶	130.77	0.20
	132.78	0.22
	134.76	0.25
PET 熔体结晶	226.34	0.30
	228.39	0.12
	230.43	0.10
ECDP 熔体结晶	217.39	0.25
	219.66	0.14
	223.29	0.095

从上述图和表中可以看到, PET 冷结晶过程随着温度升高, $X_t \sim t$ 曲线变陡, 结晶速率提高; 而 PET, ECDP 的熔融结晶过程随着温度升高, $X_t \sim t$ 曲线的斜率变小趋向平坦, 结晶时间变长, 结晶速率减小。这同高聚物结晶过程中晶核生成和晶体生长两个因素造成的结晶速率呈倒钟形分布是一致的。

根据 Avrami 方程式:

$$\theta_t = 1 - X_t = \exp(-kt^n) \quad (2)$$

式中: k 为结晶速率常数(与成核浓度和结晶生长速度有关); n 为 Avrami 指数(与成核类型和结晶生长几何特性有关)。若将(2)式两边取两次对数:

$$\lg[-\ln(\theta_t)] = \lg k + n \lg t \quad (3)$$

以 $\lg[-\ln(\theta_t)]$ 对 $\lg t$ 作图, 得一组直线,

$$X_t = \int_0^t (dH/dt) dt / \int_0^\infty (dH/dt) dt = A_t/A \quad (1)$$

式中: dH/dt 为结晶放热速率; A_t 为 t 时间前的结晶热; A 为 $t \rightarrow \infty$ 时的结晶热, 即整个结晶峰下的热量。

根据(1)式, 以 X_t 对 t 作图, 曲线的各点斜率即为该时间 t 时的结晶速率 V_c , 以 PET

再从直线的截距求得 k ，从斜率求得 n ，以 PET 冷结晶过程为例，见图 5。计算得到的数据见表 2。

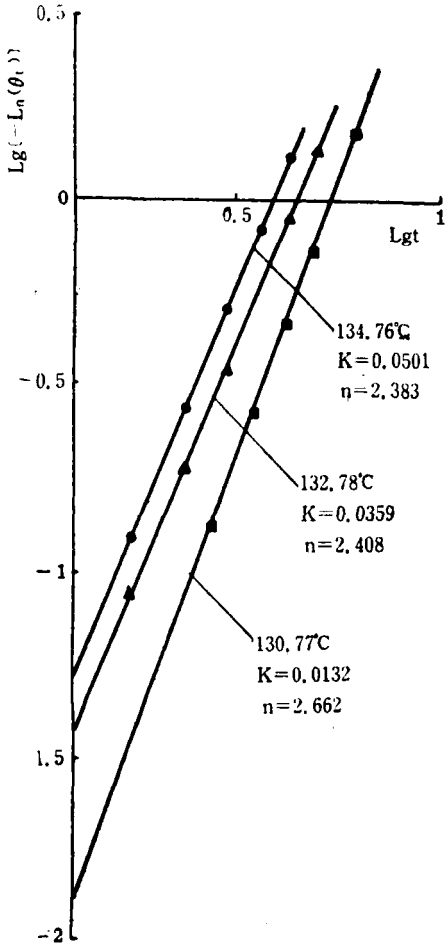


图 5 PET 冷结晶过程的 $\lg[-\ln(\theta_t)]$ 对 lgt 关系曲线

表 2 PET 和 ECDP 在各温度下的 Avrami 参数

结晶过程	温度(°C)	k	n
PET 冷结晶	130.77	0.0132	2.66
	132.78	0.0359	2.41
	134.76	0.0501	2.38
PET 熔体结晶	226.34	0.0589	1.90
	228.39	0.0209	2.04
	230.43	0.0096	2.22
ECDP 熔体结晶	217.39	0.0661	2.09
	219.66	0.0184	2.10
	223.29	0.0072	2.23

3. PET、ECDP 结晶性能比较

根据已有的报道，一般认为 PET 类聚酯在通常条件下结晶是生成球晶。球晶的生长是由在球晶中心生成的核开始的。如用 G 表示球晶的线生长速度，则有：

$$G = G_0 [\exp(-E/RT) \exp(-\Delta F/RT)] \quad (4)$$

式中： G_0 为几乎与温度无关的常数； E 为球晶在生长过程中链段越过固液界面向球晶表面输送时的扩散活化能； ΔF 为在球晶表面上为了生成稳定的晶核所必要的自由能。(4) 式中：

$$\begin{aligned} \Delta F &= (K \cdot T_m) / [\Delta H_u \cdot (T_m - T_c)] \\ &= (K \cdot T_m) / (\Delta H_u \cdot \Delta T) \end{aligned} \quad (5)$$

式中： K 为常数； T_m 为熔点 (K)； ΔH_u 为链重复单位的熔融热 (J/g)； ΔT 为过冷程度 (K)； T_c 为结晶温度 (K)。

球晶的生长速度在温度较低(冷结晶)的情况下，取决于链段的扩散过程，即(4)式中 E 起决定作用， G 随温度 T 的升高而增大，这样 Avrami 方程中的结晶速率常数 k 也相应增大；在温度较高(熔体结晶)的情况下，结晶速率主要由 ΔF 决定， ΔF 又与过冷程度 ΔT 成反比关系，所以同一试样，结晶温度越高， ΔT 就越小， G 也就越小，结晶速率常数 k 也就下降。本文测得的 k 值与理论分析相符。Avrami 指数 n 几乎全为非整数，这与高聚物的非均相成核有关。

PET 大分子具有较高的规整性，砌入晶格中的结构单元长度几乎与处于伸直状态的计算值相同，苯环与锯齿形碳链部分处于同一平面，一个大分子的羰基部分正好嵌入相邻大分子的凹入部分。因此，PET 大分子之间即使相互以范德华力作用，也具有很高的分子致集密度。

ECDP 是 PET 分子链中加入第三单体 SIPM、第四单体 PEG 的共聚物，当 PET 大分子链中引入具有较大侧基 $-SO_3Na$ 后，PET 原有的大分子链规整性被破坏，磺酸基团阻碍了共聚酯大分子链砌入晶格，使之不容易结晶。但另一方面，聚乙二醇的醚键引入后，虽

然无规共聚使得原来的大分子链规整性降低,但是醚链增大了大分子链的柔性,使大分子链的活动能力增大,一定程度上使共聚物变得容易结晶。ECDP的结晶行为正是由于这两方面的影响而与PET有显著的差异。根据表2的数据,用插值法计算出熔体结晶过程中 $k=0.01$ 和 $k=0.05$ 时的等温结晶温度,见表3。

表3 PET, ECDP在 $k=0.01$ 和 $k=0.05$ 时的熔体结晶温度

试 样	温度 $^{\circ}\text{C}$ ($k=0.010$)	温度 $^{\circ}\text{C}$ ($k=0.050$)
PET	230.35	226.82
ECDP	222.39	218.16

从表中可以看到在结晶速率常数相同的条件下, ECDP温度比PET低 $7\sim 8^{\circ}\text{C}$ 。根据变化的趋势可以认为在这个温度范围内在同一温度下, ECDP的结晶速率比PET低,这是因为第三、四单体引入,使ECDP大分子链规整性变差, T_m 下降引起过冷度减少造成的。另外从骤冷试样升温过程结晶曲线的结晶峰温度来看, PET是 151.07°C , ECDP是 146.60°C , ECDP比PET低 4.5°C 左右。这些结果表明,虽然引入了第三、四单体,破坏了原有分子链的规整性,但是柔性单体(PEG)增加了大分子链的柔性,使得ECDP在较低温度下的冷

结晶过程中大分子链活动能力提高,因此可以在比ECDP更低的温度下结晶。

三、结论

1. PET在等温冷结晶过程中结晶速率随温度升高而增大; PET和ECDP在熔体等温结晶过程中结晶速率随温度升高而减小。

2. ECDP在熔体等温结晶过程中, 结晶速率常数 $k=0.01\sim 0.05$ 范围内, 结晶温度比PET低 $7\sim 8^{\circ}\text{C}$, 在同一结晶温度下结晶速率比PET低。

3. 在熔体骤冷试样升温过程中, 由于柔性链段的作用ECDP结晶峰温度比PET低 4.5°C 左右。

参考资料

- [1] P. C. Vilanova et al, Polymer, 1985, Vol. 26, No. 3, p. 423~438.
- [2] M. Gilbert and F. J. Hyhart, Polymer, 1972, Vol. 13, No. 7, p. 327~332.
- [3] J. Appl. Polym. Sci., 1975, Vol. 19, No. 3, p. 637~644.
- [4] J. N. Hay and P. J. Mills, Polymer, 1983, Vol. 23, p. 1380~1384.
- [5] V. G. Barahov, J. Polym. Sci., Part C, 1970, No. 30, p. 271~282.
- [6] 《合成纤维》, 1988, No. 4, p. 25~29.