

PET 溶剂诱导结晶研究

IV 浊度法研究结晶动力学⁽²⁰⁾

杨始堃 钟俊文 陈玉君

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘 要 PET 溶剂诱导结晶过程总体上可分为溶剂渗透扩散过程和 PET 被溶剂增塑后的结晶过程二个阶段. 由于后一过程快于前一过程, 所以可用结晶度的变化来表征渗透扩散过程. 提出应用浊度测定溶剂诱导结晶过程中结晶过程的动力学方法, 研究了代表性的数种溶剂对 PET 的溶剂诱导结晶动力学.

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯, 溶剂诱导结晶, 动力学

分类号 O 643. 133

溶剂对 PET 的诱导结晶过程可分为先后二个阶段: 溶剂的扩散渗透过程和已为溶剂增塑的 PET 的结晶过程. 由于增塑的 PET 的玻璃化转变温度 (T_g) 下降, 所以结晶过程可在较低温度下进行, 同时, 由于这个结晶过程通常比渗透扩散过程要快许多, 所以溶剂诱导结晶过程的总体动力学受溶剂渗透扩散速度所控制. 文献上对此进行过不少的研究^[1~5], 但实质上只是得到了以结晶程度变化表征的溶剂扩散渗透动力学, 而真正的属于结晶过程的动力学却研究得很少. 本文试图在这方面进行探讨.

1 实验部分

1.1 试 样

PET 切片为岳阳石化总公司涤纶厂提供, 熔融压制成无定型薄膜 (膜的密度 $d = 1.335 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 用质量比 1: 1 的苯酚和四氯乙烷混合溶剂, 于 25°C 测得特性粘度 $[\eta] = 0.624 \text{ dL} \cdot \text{g}^{-1}$.

1.2 密度测定

用密度梯度管法 (四氯化碳-二甲苯体系) 在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 测定. 结晶度 (W_c) 按下式计算

$$W_c = (d - d_a) / (d_c - d_a)$$

式中, d , d_a 和 d_c 分别为试样的, 无定形的和完全结晶的密度.

1.3 X 射线衍射

用日本 Shimaduz 公司产 XD-3A 型 X 射线衍射仪作宽角 X 射线衍射测定, 从结晶面衍射峰的面积 (S_c) 和无定形部分衍射的面积 (S_a) 计算结晶度 ($W_{x.c}$)

$$W_{x,c} = S_c'' / (S_c + S_r)$$

1. 4 浊度测定

用 72型分光光度计改装成的可记录浊度变化的浊度仪进行.

2 结果和讨论

2. 1 密度、结晶度与处理时间和温度

用环氧氯丙烷、二氧六圆、丙酮、苯和 DMF 的液体或其饱和蒸气对 90μm 厚的 PET 无定型膜进行处理, 定时取出试样, 然后在室温和 2. 6×10³ Pa 条件下干燥 12 h, 用密度法或 X 射线衍射法测定密度或结晶度. 结果如图 1, 2

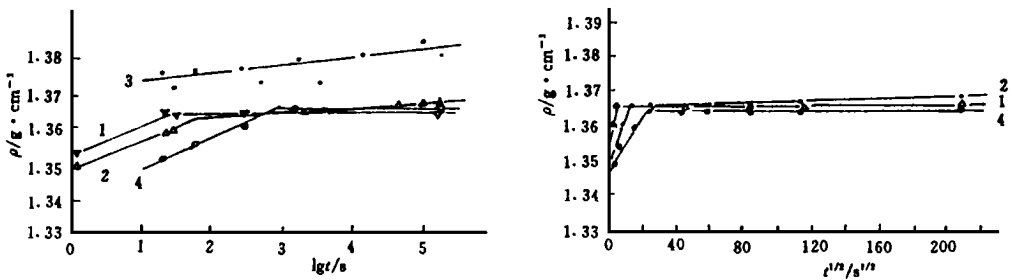


图 1 试样密度与溶剂处理时间
1 DMF, 2 1,4-二氧六圆, 3 α-环氧氯丙烷, 4 丙酮

可以看到随处理时间增加, 试样密度或结晶度增加, 而且经过一定时间后趋于一个恒定值.

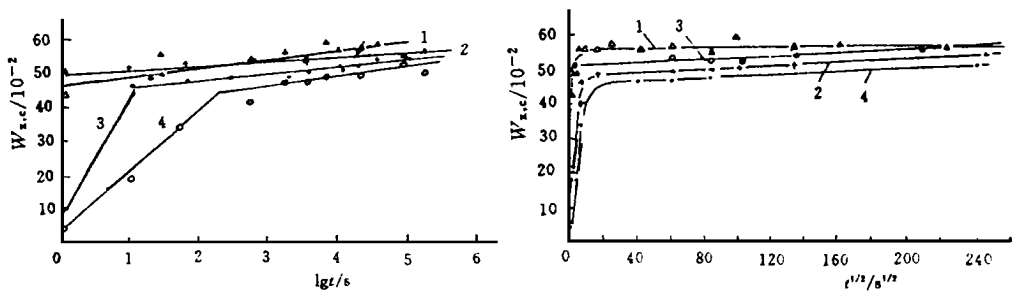


图 2 试样结晶度与溶剂处理时间
1 DMF, 2 1,4-二氧六圆, 3 α-环氧氯丙烷, 4 丙酮

在增长阶段, 密度与结晶度与时间 t^{1/2}成直线关系, 符合 Fick 扩散动力学, 表明厚度 90μm 时诱导结晶的总过程仍是扩散为主要控制过程.

图 3 是饱和溶剂蒸气处理的实验结果. 它与液体的结果有所不同, 不遵循 Fick 方程, 所达到的结晶度亦较低, 作者^[6]曾用 DSC 研究过溶剂蒸气对 PET 的作用, 若将其中得到的冷结晶峰面积变化对 t^{1/2}作图, 其结果亦有与 Fick 方程不符的. 看来, 溶剂蒸气对 PET 诱导结晶的总体过程不是单一的渗透扩散过程所控制, 可能还得考虑蒸气的吸附和凝聚过程等

的影响作用, 其机理有待深入研究.

考察处理温度的影响, 如图 4, 随温度的变化与随时间的有些类似, 温度高时结晶度增高, 但本质上两者还是不同的. 因为温度升高不仅加快扩散, 如延长时间一样使已诱导结晶的区域扩大, 从而在总效果上呈现结晶度上升, 同时, 相对于 PET 溶剂体系的 T_g 来说, 升温是增大了过热程度. 过热程度的增加不仅结晶速度加快, 而且在一定程度上使可能达到的结晶度提高. 图 4所示的变化便是这一效应的反映.

2.2 诱导结晶动力学过程的浊度法研究

作者曾用偏光显微镜研究 PET溶剂诱导

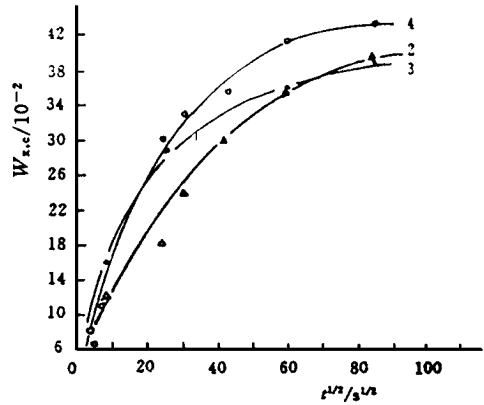


图 3 试样结晶度与溶剂蒸气处理时间
1 DMF, 2 1.4二氧六圆,
3 α-环氧氯丙烷, 4 丙酮

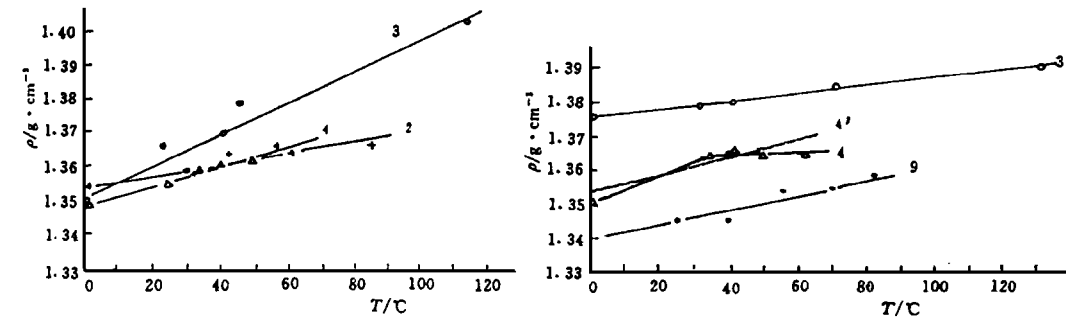


图 4 试样密度与溶剂或溶剂蒸气处理温度 (处理时间为 300 s)
(4 丙酮蒸气, ◯ 苯, 其它同图 1)

结晶的增长动力学^[7],表明溶剂诱导结晶与热结晶一样,有诱导期 有成核和增长两个过程, 并且大多数的溶剂, 其诱导结晶过程时间很短, 在 10^2 s数量级以下, 为能较定量和连续地测定这个我们称之为真正的溶剂诱导结晶的动力学,根据结晶将导致试样浊度增加的事实, 以浊度作为结晶度变化的表征函数, 设计了浊度检测结晶动力学的方法, 图 5是对丙酮作用 PET的测定结果, 可见曲线可划分为 4个过程:

- I 时间从 $0 \rightarrow 1$ min, 浊度增长很快, 这过程对应溶剂在 PET试样表层的渗透扩散以及晶核的形成, 称为诱导期. 光密度的增加是因为表层与溶剂作用结果改变了表层的折光率和它原有的均匀分布状态, 以及结晶使表面变粗, 从而使光散射的缘故.
- II $1 \rightarrow 4$ min, 表层形成球晶并增长.
- III $4 \rightarrow 6$ min, 表层球晶增长到与测定光波长相当的尺寸, 并趋于完全复盖表层.
- IV 表层结晶已基本完全.

对几种溶剂的诱导结晶过程测定结果如图 6所示, 按浊度增长的快慢和达到的浊度大小我们可以排出这些溶剂对 PET诱导结晶速度由快到慢的次序为: 二氯乙烷 > DMF > 二氧六圆 > 环氧氯丙烷 > 丙酮 > 乙酸乙酯 > 甲醛, 结果与密度和 X 射线衍射法得到的总体诱

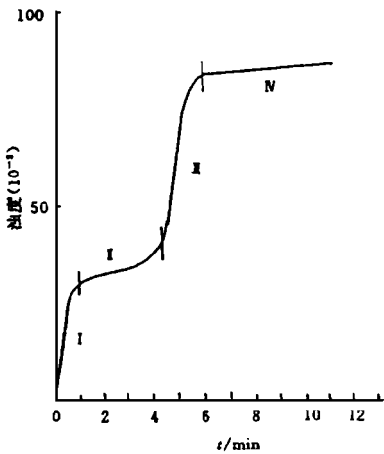


图 5 PET试样用丙酮浸渍时，
浊度随时间变化曲线
(温度 14℃，样品厚度 77 μm)

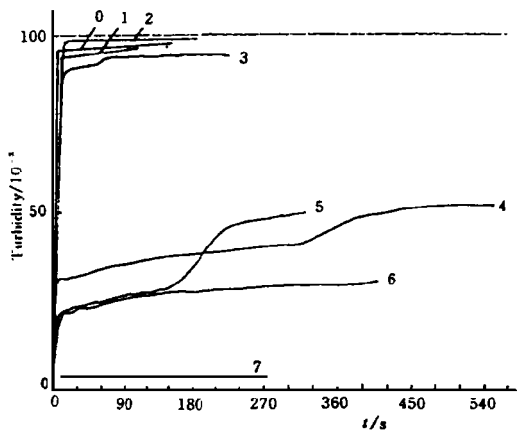


图 6 PET试样用不同溶剂浸渍时，
浊度随时间变化曲线
(0 二氯乙烷，1 2-丁酮，
2 乙酸乙酯，3 甲醛，其它同图 1)

导结晶的快慢一致. 已有研究表明乙酸乙酯对 PET的增塑作用甚微, 它不诱导 PET结晶, 图 6中其浊度的变化不是诱导结晶产生的, 而是表面层折光性变化的结果, 所以其浊度变化曲线也没有阶段III.

溶剂诱导结晶都有一个诱导期, 其长短视不同的溶剂和不同的温度而不同. 图 7是用浊度法测得的结果, 与文献^[8]的结果基本一致: 随温度降低, 诱导期延长, 在接近 0℃时迅速加长. 而 0~ 20℃范围两曲线不重合, 除方法和实验误差的原因外, 可能还与所用试样本身的结晶行为有关, 如图 7中“+”实验点便是另一试样的缘故, 而与 PET- 1所得的曲线有偏离, 却与文献^[13]的接近.

作者关于 PET 溶剂体系的 T_g 等研究表明溶剂诱导结晶作用的强弱与溶剂的溶度参数 (W) 有关, 当其处于与 PET的苯环和脂肪基团 W 相应的“溶胀双峰”^[11]中时, 将有较强的降低 T_g 和诱导结晶作用. 表 1 列出了本浊度法得到的结晶完成时间, 它可用来表征诱导结晶过程的快慢, 从中可看到诱导结晶作用强的, 如二氯乙烷, DMF等, 大约 1 min左右便达到终止时间 (其浊度很快上升到接近 100%), 而作用稍次的, 如丙酮、丁酮等, 完成时间为 3~ 5 min, 浊度在 50%~ 80%左右 (这可能与其诱导结晶形成的结晶尺寸大小有关). 它们都有一个共同点, 便是 W 均处于“溶胀双峰”范围, 在室温下便能诱导结晶, 因此可以说本测定结果, 即从结晶动力学过程的快慢与溶剂的 W 对应, 为上述观点又提供了一个新论据.

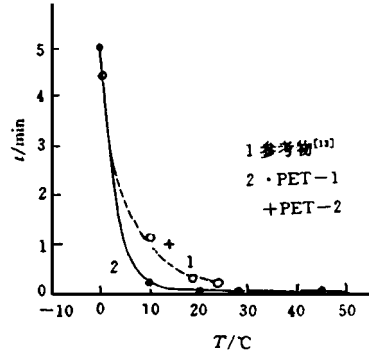


图 7 诱导期与温度

表 1 不同 PET 溶剂的溶剂诱导结晶的完成时间 (*t*)

溶剂 (W/M J° m ⁻³) ^{1/2}	<i>t</i> /s	溶剂 (W/M J° m ⁻³) ^{1/2}	<i>t</i> /s
二氯乙烷 (20.0)	11	α 环氧氯丙烷 (21.9)	72
DM F (24.4)	15	2- 丁酮 (19.0)	200
1, 4二氧己圆 (20.2)	23	丙酮 (20.4)	400

参 考 文 献

1 Moore W R, Sheldon R P. The crystallization of polyethylene terephthalate by organic liquids. Polymer, 1961, 2, 315

2 Lin S- B, Koenig J. Spectroscopic characterization of solvent- induced crystallization of PET. J Polym Sci Polym Phys Edi, 1983, 21 1539

3 Durning C J, Rebenfeld I, Russel W B, et al. Solvent induced crystallization I. Crystallization kinetics. J Polym Sci (Part B) Polym Phys, 1986, 24 1321

4 Durning C J, Rebenfeld I, Russel W B, et al. Solvent induced crystallization II. Morphology. J Polym Sci (Part B), Polym Phys, 1986, 24 1341

5 吕美娟, 马蓉. PET溶剂诱导结晶过程的研究. 合成纤维工业, 1988, 11 (1): 30

6 杨始堃, 杨桦, 吴云东, 等. 溶剂蒸气对聚对苯二甲酸乙二酯作用的差示扫描量热研究. 高分子学报, 1989, (1): 1

7 陈玉君, 杨始堃, 关德炽, 等. 溶剂对 PET的诱导结晶作用. 合成纤维工业, 1992, 15 (4), 30

8 Lawton E L, Cates D M. Liquia- induced crystallization of poly (ethylene terephthalate). J Appl Polym Sci, 1969, 13 899

Studies of Solvent Induced Crystallization of PET
Ⅳ. Study on the Crystallization Kinetics by Turbidity

Yang Shikun* Zhong Junwer Chen Yujun

Abstract The total process of solvent induced crystallization (SINC) includes two steps: the permeation- diffusion of solvent in PET and the crystallization of PET plasticized with solvent. The permeation - diffusion kinetics can be characterized by change of crystallinity, since the crystallization rate is quicker than permeation- diffusion rate. In this paper, the change of sample turbidity is used in determination of crystallization kinetics of PET plasticized with solvent. The results have been discussed

Keywords poly (ethylene terephthalate) (PET), solvent induced crystallization, kinetics