

用膨胀计研究涤纶类聚酯的结晶动力学

潘鉴元 杨始堃 陈永来

(高分子研究所)

摘 要

用膨胀计研究了聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二酯、聚对苯二甲酸己二酯和聚对苯二甲酸癸二酯的等温结晶,得到了它们的半结晶时间($t_{1/2}$),作 $t_{1/2}$ 对过冷程度(ΔT)关系图,看到有二类曲线,PET为一类,其他聚酯为另一类,其性能可能与聚酯的主链刚性有关,把曲线向轴进行外推,获得了这些聚酯的具有最大结晶速度的温度(T_{\max})

涤纶本身的结晶动力学,已被许多工作者用各种方法,如红外法、密度法、热分析法、光学方法测定过,但对于涤纶类其它聚酯结晶动力学的研究并不多,Gilbert等^[1]用DSC法系统研究了该系列聚酯的半结晶期和过冷度关系,本文则用膨胀计法研究偶数甲撑基涤纶类聚酯的结晶动力学,得到一些不同于Gilbert等的结果。

一、实验部分

聚(对苯二甲酸丁二醇酯)(简称4T*),日本东丽公司生产;聚(对苯二甲酸己二醇酯)(6T)本实验室用熔融缩聚法合成。

所用膨胀计毛细管直径约0.6毫米,样品用量0.3克。

样品粘度在动力学实验完成后用等体积的苯酚和四氯化碳混合物溶剂在25℃测定,聚酯熔点用膨胀计法测定。

二、结果和讨论

图1是有代表性的一组动力学曲线,由这些动力学曲线可确定本文表征聚酯结晶速度的半结晶期 $t_{1/2}$,据此再作出半结晶期和过冷度 ΔT 的关系曲线,因半结晶期乃是物质由无定形态转变到晶态的过程中达到50%转化程度所需要的时间,所以它与结晶速度成反比。

本文1983年12月收到

●T代表聚酯链节中对苯二甲酸残基,T前的数字代表其中直链二醇的碳原子数。

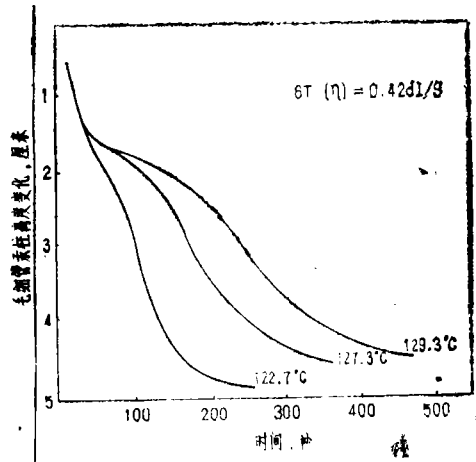


图1 6T的一组动力学曲线 结晶温度在图中标出, $[\eta] = 0.42$ 分升/克.

1. 不同特性粘度的4T和6T的结晶速度

不同特性粘度的4T和6T的 $t_{1/2} - \Delta T$ 曲线如图2所示, 其中曲线1、2、3表示6T, 曲线4、5表示4T的动力学行为。从图2可以看出, 不同特性粘度的4T(或6T)的曲线是大体平行的, 粘度增加, 曲线向右平移, 即结晶速度降低。随着过冷度的下降, 同种聚酯的结晶速度的差别越来越大, 表现为 $t_{1/2} - \Delta T$ 曲线斜率的上升。6T的三条曲线的平行性相当好, 相比之下, 4T的两条曲线的平行性较差, 原因是4T的实验点分布窄, 可能导致较大的作图误差。

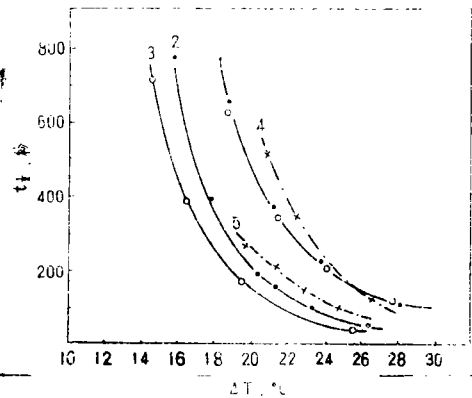


图2 4T和6T的半结晶期与过冷度关系
 $[\eta]$: 6T 1、0.58; 2、0.42; 3、0.27. 4T 4、0.43; 5、0.32.

曲线1上的两类点, 空心点和实心点,

代表同样粘度6T的两支膨胀计的实验结果, 由此说明本实验具有良好的重现性。

2. 涤纶类聚酯的结晶动力学

图3给出2T、4T、6T、10T等聚酯的 $t_{1/2} - \Delta T$ 曲线。4T和6T的曲线即图2的曲线4和2。2T和10T的数据各引自[6]及文献[2], 2T的测定方法与本文相同, 而10T则不同且没有可供直接比较的粘度或分子量数据, 但如前所述, 不同特性粘度的聚酯的 $t_{1/2} - \Delta T$ 曲线的形状大体相似, 所以可以进行下面的讨论。

从图3可见, 涤纶类聚酯的结晶动力学可分为两种类型, 2T为一类, 其余属另一类。2T的 $t_{1/2} - \Delta T$ 曲线斜率都比较小, 这表明在图示的过冷度范围内, 过冷度的变化对2T结晶速度的影响不大 (ΔT 由20到40°C, $t_{1/2}$ 约为50到400秒), 而对本系列其余聚酯的作用要大得多。4T以上高级成员的半结晶期与过冷度关系是十分相似的, 由4T到

(●) 杨始堃等, 1980年全国高分子会议论文

10T的曲线几乎可用平移其中任一条的方法得到。根据本实验的结果可以推断, 8T的曲线必定位于6T和10T两条曲线之间并且有相似的形状。由于上述两类聚酯的 $t_{1/2} - \Delta T$ 关系不同, 它们达到最大结晶速度所要求的过冷度和这一点的温度 T_{\max} 也是不同的。这方面的问题在下文还要进一步讨论。

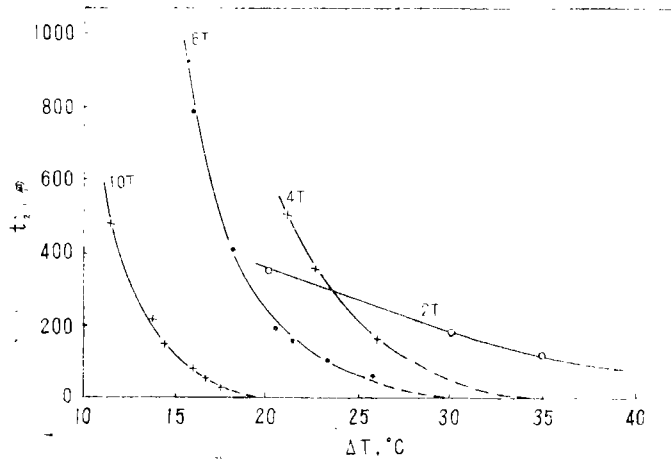


图3 涤纶类聚酯的半结晶期与过冷度关系

上述涤纶类聚酯的结晶速度与过冷度关系是由聚酯链节中甲撑基的数目决定的。两个甲撑基的2T分子链刚性较大, 而刚性分子的运动能力对温度改变不怎么敏感, 故在熔点到 T_{\max} 温度范围内温度的变化对结晶速度影响较小; 当聚酯链节中甲撑基数增加到四个时, 分子链的刚性与2T相比有大幅度下降, 因此温度的变化对结晶速度的影响增大; 甲撑基数继续增加对聚酯分子的刚性影响不大, 因此6T、10T等聚酯的 $t_{1/2} - \Delta T$ 依赖关系与4T相似。这系列化合物的这种情形和人们常见的有机物的同系物中前一、两个化合物的独特行为类似。

根据Gilbert等^[1]的结果, 2T、4T、6T等聚酯的半结晶期与过冷度曲线都是大体平行的。但本文说明2T具有独特的结晶行为, 只有4T以上涤纶类聚酯的 $t_{1/2} - \Delta T$ 曲线才有较好的平行性。这种差别显然是由于DSC法和膨胀计法的不同造成的。目前所用的DSC法不够灵敏, 检出器的敏感度为1毫卡/秒, 只能检出最大结晶速度约为3—150分钟的样品的热效应^[3]。对比实验表明, 膨胀计结晶曲线可延续到较高的转化率, 而此时的结晶速度很慢, 用DSC法无法检出。因此, 本文用膨胀计法得到的结果要比Gilbert等的结果更为可靠。

3. 涤纶类聚酯最大结晶速度时的温度 T_{\max}

晶体生长速度的表达式为

$$\ln v = \ln v_0 - \Delta G_n / (KT) - \Delta G^* / (KT)$$

后两项各代表迁移项和临界成核项。因为它们具有相反的温度依赖性, 所以结晶速度与过冷度关系曲线有如图4的一般形状, 其中的 T_{\max} 数值是一个重要的动力学参量。表1给出了由图3外推的数据和引自文献的2T的数据。这些数据说明, 2T和该系列其它聚酯达到最大结晶速度的参比温度 T_{\max} / T_m 有重大的区别。按照早先测定的2T熔点^{*}, 2T要在过冷度约90K才达到最大结晶速度, 而其它涤纶类聚酯相应的过冷度要低得多。这就进一步表明前述的涤纶类聚酯结晶动力学的分类是合理的。

精确测定晶体的 T_{max} 数值需要 T_{max} 两侧的动力学实验点。但已得到的 $4T$ 等聚酯的 $t_{1/2} - \Delta T$ 曲线的斜率很大,因此用外推法求得的 T_{max} 的误差是可以忽略的。

表1 涤纶类聚酯的熔点和 T_{max}

聚 酯	2T(°)	4T	6T	10T
$T_m(^{\circ}K)$	537	501	424	401
$T_{max}(^{\circ}K)$	449	466	394	381
T_{max}/T_m	0.84	0.93	0.93	0.95*

据文献[3]数据外推(据近年测定, 2T的平衡熔点为563°K.)

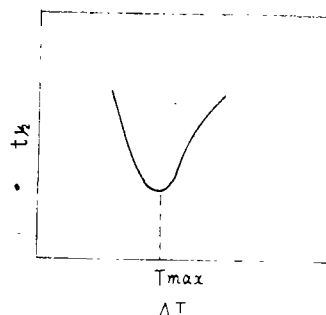


图4 物质结晶速度与过冷度关系曲线的一般形状

三、结 论

本文用膨胀计法测定偶数甲撑基涤纶类聚酯的结晶动力学,表明涤纶(2T)和本系列4T以上高级成员具有不同的结晶速度与过冷度依赖关系,达到最大结晶速度所要求的过冷度也不同。涤纶独特的动力学行为可归结于涤纶分子链节结构所导致的分子链的刚性。本文的结果说明,在目前的实验条件下,经典的膨胀计法得到的结晶动力学数据比DSC法更为可靠。本文又用外推法首次得到4T、6T、10T的 T_{max} 数值。

参 考 文 献

- [1] M.Gilbert et al., *Polymer*, 13 (1972) 327.
- [2] A.Sharpley et al., *Polymer*, 4 (1963), 119.
- [3] J.N.Hay et al., *Polymer*, 10 (1969), 203.
- [4] A.Conix et al, *J.Polymer Sci.*, 40 (1959), 521.
- [5] Bumhard wunderlich, *Macromolecnlar physics*, Vol.2, Chap.6.

Study of Crystallization Kinetics of Polyesters with Dilatometer

Pan Jianyuan

Yang Shikun

Chen Yongquan

Abstract

Crystallization isotherms of polyesters, including polyethylene terephthalate, polyhexamethylene terephthalate, and polydecamethylene terephthalate, were studied by dilatometers, and the half-Crystallization times were obtained thereby. Making plots of the half-crystallization times against degrees of supercooling, two types of curves were obtained, one type for PET, and the other for the rest of the polyesters. This behavior can be attributed to backbone-stiffness of the polyesters. The temperatures at which the polyesters get maximum rates of crystallization can be found by extrapolation.