

单轴取向聚对苯二甲酸乙二酯非等温结晶动力学研究*

任敏巧 张志英** 赵家森 吴世臻

(天津工业大学材料科学与化学工程学院 天津 300160)

摘 要 采用等速升温 DSC 方法对单轴取向聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的结晶过程进行了研究,发现单轴取向 PET 的冷结晶峰表现为多重结晶峰.等温 DSC 方法的研究结果进一步证实结晶重峰的存在.为此,本文提出了一种依据非等温 DSC 曲线解析高聚物结晶动力学参数的新方法.对单轴取向 PET 的研究结果表明,与其他方法相比较,由新方法计算出的理论曲线与实验数据能更好地吻合.单轴取向 PET 的总的结晶过程由三个子结晶过程组成.根据不同拉伸比,各个子过程的 Avrami 指数和质量分数的变化,对结晶机理进行了解释.与各向同性 PET 样品相比,单轴取向 PET 在低温部分的结晶速率明显增快.

关键词 单轴取向聚对苯二甲酸乙二酯, 结晶动力学, 非等温结晶, 动力学参数

单轴取向高聚物的结晶过程是一个值得重视的问题.结晶过程中的取向和应力在很大程度上改变了传统的结晶动力学^[1].对于单轴取向高聚物结晶动力学的定量研究大多限于等温条件^[2,3].在非等温条件下,目前仅发现有采用非等温结晶动力学方程^[4,5]或引进取向参数的一级动力学方程^[6]对单轴取向高聚物的结晶过程进行研究.然而,研究发现,这些方程均不能满意地描述单轴取向高聚物的结晶过程^[4,7,8],原因之一是现有的方程只是针对某一种结晶形态(如球晶、棒晶),而没有考虑多种结晶形态共存的情况^[4].仅就单轴取向聚对苯二甲酸乙二酯(PET)而言,研究结果表明,单轴取向 PET 中同时存在有束状晶体和折叠链晶体两种晶体形态^[9,10].因此无法根据现有的方程获得合理的表征结晶过程的动力学参数.本文对单轴取向 PET 的结晶过程进行了较为深入地研究,并就如何依据复杂非等温 DSC 结晶曲线更为准确地解析单轴取向 PET 结晶动力学参数问题进行了探讨.

1 理论部分

高聚物非等温结晶动力学过程的微分方程^[11]如下式:

$$\frac{da}{dt} = K(T)[- \ln(1 - a)]^m(1 - a) \quad (1)$$

式中, t 为时间; a 为时刻 t 时的相对结晶度; m 为表征结晶及成核机理的参数,与 Avrami 指数 n 的

关系为 $m = (n - 1)/n$; $K(T)$ 是温度的函数,在一定温度下为常数,通常称为结晶速率常数.对于等速升温 DSC 测试过程,可假定结晶过程主要受链段的扩散控制, $K(T)$ 可写成:

$$K(T) = K_0 \exp(-\frac{E_d}{RT}) \quad (2)$$

式中, K_0 为指数前因子,近似为常数; E_d 为聚合物链段跨越液-固相界的活化能; R 是气体常数.

将式(1)变形,可得到从高聚物结晶动力学参数计算结晶度的方程如下式:

$$\alpha = 1 - \exp\{-[\frac{K_0}{n\beta} \int_{T_0}^T \exp(-\frac{E_d}{RT}) dT]^n\} \quad (3)$$

取近似表达式^[12]:

$$\int_{T_0}^T \exp(-\frac{E_d}{RT}) dT = (\frac{RT^2}{E_d}) \cdot (\exp(-\frac{E_d}{RT})) \cdot (1 - \frac{2RT}{E_d}) \quad (4)$$

将式(4)代入式(3)中,得到某一温度 T 下相对结晶度 α 的表达式如下:

$$\alpha = 1 - \exp\{-[\frac{K_0}{n\beta} \cdot (\frac{RT^2}{E_d}) \cdot (\exp(-\frac{E_d}{RT})) \cdot (1 - \frac{2RT}{E_d})]^n\} \quad (5)$$

对于单轴取向 PET,由于结晶过程比较复杂,假定其存在几个不同的结晶机理,则单轴取向 PET 总的结晶过程可看做是几个不同结晶过程的叠加,相对结晶度 α 用下式表示:

* 2002-03-11 收稿, 2002-05-12 修稿; 天津市高等学校科技发展基金资助项目(基金号 990716); ** 通讯联系人

$$\alpha = \sum_{i=1}^k \omega_i \alpha_i \quad (6)$$

式中, k 代表结晶机理个数, 取值为 1, 2, 3..., 可视 DSC 结晶曲线上结晶峰的个数而定; ω_i 为每个结晶过程所占的重量分数, 且 $\sum_{i=1}^k \omega_i = 1$; α_i 代表每个结晶过程的相对结晶度. 当 $k = 1$ 时, 式(6)表示为具有单一结晶机理的结晶动力学过程; 当 $k = 2$ 时, 式(6)变为 Velisaris 和 Seferis^[13] 提出的具有双重结晶机理的结晶动力学过程. 同时, k 也可以取 3, 4 等, 每个结晶过程均可用下式表示:

$$\alpha_i = 1 - \exp\left\{-\left[\frac{K_{0i}}{n_i\beta} \cdot \left(\frac{RT^2}{E_{di}}\right) \cdot \left(\exp\left(-\frac{E_{di}}{RT}\right)\right) \cdot \left(1 - \frac{2RT}{E_{di}}\right)\right]^{n_i}\right\} \quad (7)$$

式中, 下标 i 表示第 i 个结晶过程. 将式(6)和式(7)相结合, 可得到某一温度 T 下单轴取向 PET 总结晶过程的相对结晶度 α 的表达式.

2 实验与计算方法

2.1 实验部分

将 PET 初生纤维束(特性粘度: 0.643 dL/g)在水槽浴中拉伸, 拉伸温度为 40℃, 拉伸比 λ 分别选取 1.886、2.314、2.771. 将不同拉伸比的试样分别剪成小于 0.5 mm 的碎段, 用 Perkin-Elmer 公司 DSC-7 型差示扫描量热仪对试样进行测试, 非等温条件测试时升温速率为 20 K/min, 氮气保护. 等温条件测试时将试样以 80 K/min 的速率迅速升温至指定温度.

X-射线研究在日本理学 Rigaku D/max-RA 型 X-射线衍射仪上进行, 证明所得单轴取向 PET 试样无明显结晶.

2.2 计算方法

2.2.1 分峰法 将单轴取向 PET 非等温 DSC 结晶曲线进行分解, 并对每个结晶单峰分别采用非等温结晶动力学方程处理, 可获得每个结晶过程的动力学参数. 结晶单峰的特征函数采用 Gaussian 函数.

2.2.2 整体拟合法 根据式(6)和式(7), 由实验得到的 α 与 T 的关系, 通过拟合可获得每个过程的结晶动力学参数 K_{0i} 、 n_i 和 E_{di} 及重量分数 ω_i 的值, 采用图解法可验证结果的正确性.

2.2.3 综合分峰和整体拟合的方法 将分峰法获得的每个结晶过程的重量分数 ω_i 做为常量

用于整体拟合法中, 这样可减少变量个数, 同时将获得的结晶动力学参数 K_{0i} 、 n_i 和 E_{di} 代入式(2)中, 可计算出每个结晶过程在一定温度范围的结晶速率常数 K_i 值.

3 结果与讨论

3.1 单轴取向 PET 的 DSC 结晶曲线

图 1 为不同拉伸比的 PET 纤维的非等温 DSC 结晶曲线, 图 2 为拉伸比为 2.314 的 PET 纤维的等温 DSC 结晶曲线. 由图 1 可知, 与各向同性 PET 相比, 单轴取向 PET 的结晶温度已明显向低温方向移动, 冷结晶峰表现为多重结晶峰. 由图 2 可以看出, 单轴取向 PET 在 120℃ 和 130℃ 结晶时, DSC 曲线也同样有结晶重峰现象出现. 这说明单轴取向 PET 的结晶过程存在两重或多重结晶机理. 因此, 在对单轴取向 PET 进行结晶动力学研究时, 传统的结晶方程已不再适应, 必须探索适合这种复杂结晶过程的新的动力学方程, 通过数据处理才能获得合理的表征结晶过程的动力学参数.

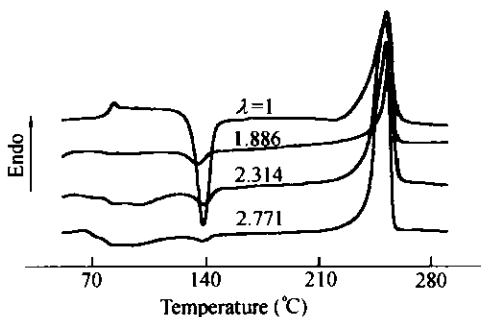


Fig. 1 The non-isothermal DSC curves of PET fibers at different draw ratios

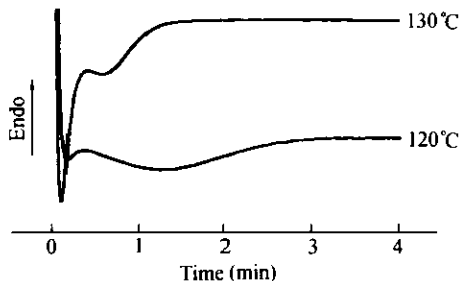


Fig. 2 The isothermal DSC curves of PET fiber at draw ratio 2.314

3.2 单轴取向 PET 结晶动力学参数的解析

根据图 1 中的 DSC 结晶曲线, 采用部分积分软件可得到相对结晶度 α 与温度 T 或时间 t 的关系, 将 α 对 t 求导数可得到 $d\alpha/dt$ 与 t 的关系, 如

图 3 所示.可以看出图 3 中的曲线是转化后的 DSC 结晶曲线,在曲线中可明显发现有 3 个结晶峰存在.因此,可将单轴取向 PET 的结晶过程看做是由不同温度范围内三重结晶机理的结晶过程的叠加,将图 3 中的曲线分解为 3 个结晶峰.根据分峰结果可知,单轴取向 PET 的各个峰的峰值点对应的温度大致相同,拉伸比为 2.314 的 PET 纤维

的三个峰的峰值点温度分别为 354.80 K、371.40 K、410.16 K,拉伸比为 2.771 的 PET 纤维的三个峰的峰值点温度分别为 352.92 K、370.44 K、408.36 K.这说明 PET 纤维在不同拉伸比条件下不同有序结构在纤维中所占重量分数不同,但在热扫描过程中每一种有序结构在某一固定温度范围内的结晶机理是一致的.

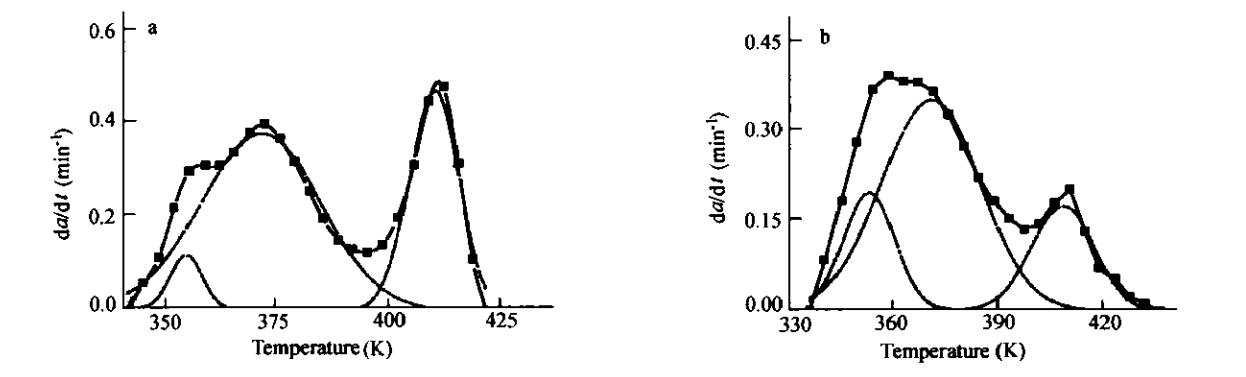


Fig. 3 The graphic multipeak resolution results of PET fibers
Dots were experimental data obtained from DSC curves; Dashed line were resolved peaks and solid line were predicted data.
a) PET fiber at draw ratio 2.314; b)PET fiber at draw ratio 2.771

采用综合分峰和整体拟合的方法对单轴取向 PET 非等温结晶过程的数据进行处理,结果如图

4 和表 1 所示.

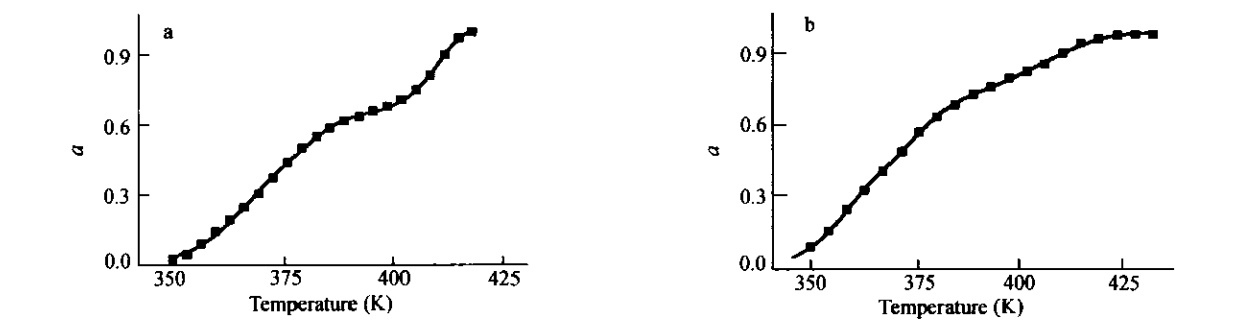


Fig. 4 Relative degree of crystallinity as a function of temperature for the nonisothermal crystallization of PET fibers
Dots were experimental data obtained from DSC curves; Solid line were predicated data.
a) PET fiber at draw ratio 2.314; b)PET fiber at draw ratio 2.771

Table 1 The kinetic parameters of nonisothermal crystallization of PET fibers at different draw ratios obtained by the new method

Draw ratios	Parameters	Process 1	Process 2	Process 3
2.314	$K_0(\text{min}^{-1})$	1.1×10^{18}	3.9×10^{15}	2.0×10^{14}
	n	4.22	0.80	3.14
	$E_a/R(\text{K})$	1.4×10^4	1.3×10^4	1.3×10^4
	ω	0.05	0.63	0.32
	$K_0(\text{min}^{-1})$	7.1×10^{15}	2.4×10^{14}	9.2×10^{13}
2.771	n	2.02	0.80	1.76
	$E_a/R(\text{K})$	1.3×10^4	1.2×10^4	1.3×10^4
	ω	0.18	0.62	0.20

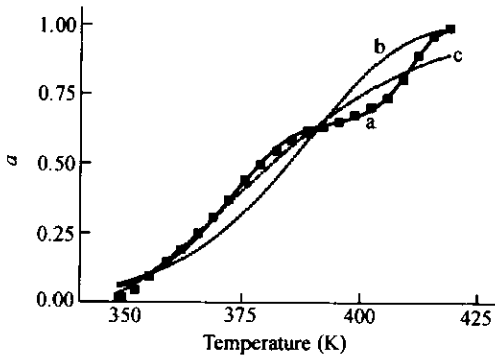


Fig. 5 The calculated curves of nonisothermal crystallization of of PET fiber at draw ratio 2.314 obtained by different methods. Dots were experimental data obtained from DSC curve; Lines were predicted data.
a) The new method; b) The literature^[4] method; c) The literature^[14] method

3.3 与其他方法的比较

将本文提出的综合分峰和整体拟合的方法与 其它文献方法^[4,14] 进行比较,结果如图 5 所示. 可以发现文献方法均采用一个结晶机理的模型,理论曲线在实验点两侧偏离,而根据本文提出的多重结晶机理的结晶模型,计算出的理论曲线与实验点能更好地吻合.

3.4 结晶机理与结晶速率常数

由表 1 发现,第二个结晶过程是结晶的主体,占结晶总量的 60% 以上. 第二个结晶过程的 Avrami 指数值均为 0.8,接近于 1,表明这个过程为一维生长过程,生成束状晶体.第一个结晶过程和第三个结晶过程与拉伸比有关,拉伸比增加, Avrami 指数降低.第一个结晶过程,只占结晶总量的较少部分,且随拉伸比增加而提高,并发生在

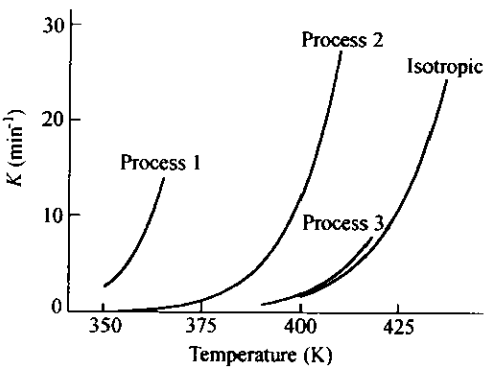


Fig. 6 The temperature dependence of the rate constant of crystallization of PET fiber at draw ratio 2.314 and isotropic PET fiber

结晶的初期.根据 Avrami 值推断,该过程应属于拉伸产生的有序结构直接向晶体转化的过程,其产生的晶体形态,也应该属于束状晶体,因为晶体在多维空间形成,而不是一维增长,故 Avrami 值较高.第三个结晶过程发生在结晶的后期,占结晶总量的 20% 以上,且随拉伸比的增加而降低,因而推测该结晶过程与各项同性分子链的链折叠有关.这个过程主要生成球晶或变形球晶.

把表 1 计算出的单轴取向 PET 3 个结晶过程的结晶速率常数与各向同性 PET 纤维的结晶速率常数进行比较,结果如图 6 所示.从图 6 可以看出,第一个过程的结晶速率很快.作为结晶主体的第二个结晶过程的结晶速率也明显高于各向同性试样.而取向纤维的各项同性部分与各项同性试样的结晶速率接近.这表明,取向纤维在低温阶段的结晶速率明显增快,这与文献^[4]报道是一致的.

REFERENCES

1 Desai P, Abhiraman A S. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1985, (23): 653 ~ 674
2 Gupta R K, Auyeung K F. Polym Eng Sci, 1989, 29: 1147 ~ 1156
3 Lu X F, Hay J N. Polymer, 2001, 42: 8055 ~ 8067
4 Zhang Zhiying (张志英), Zhao Jiasen (赵家森). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1996, (3): 374 ~ 377
5 Zhao Jiasen (赵家森), Qu Dongmei (渠冬梅). Synthetic Fiber Industry (合成纤维工业), 1998, 21(3): 14 ~ 17
6 Ziabicki A. Colloid Polym Sci, 1974, 252: 207 ~ 221
7 Alfonso G C, Verdona M P, Wasiak A. Polymer, 1978, 19: 711 ~ 716
8 Wasiak A. Colloid Polym Sci, 1981, 259: 135 ~ 145
9 Holdsworth P J, Jones A T. Polymer, 1971, 12: 195 ~ 208
10 Zhang Zhiying (张志英), Cao Zhenlin (曹振林), Mu Xiangqi (穆祥祺), Hu Hengliang (胡恒亮), Dong Sizhong (董思忠). Polymeric Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程), 1988, (6): 75 ~ 81

- 11 Zhang Z. Chinese J Polym Sci, 1994, 12(3): 256 ~ 267
- 12 Chen Jinghong(陈镜泓), Li Chuanru(李传儒). Thermal Analysis and Its Application(热分析及其应用). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 1985. 267
- 13 Velisaris C N, Seferis J C. Polym Eng Sci, 1986, 26: 1574 ~ 1581
- 14 Jeziorny A. Polymer, 1978, 19: 1142 ~ 1144

KINETICS OF NONISOTHERMAL CRYSTALLIZATION OF UNIAXIALLY ORIENTED POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

REN Minqiao, ZHANG Zhiying, ZHAO Jiasen, WU Shizhen

(School of Materials Science and Chemistry Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160)

Abstract The crystallization process of uniaxially oriented poly(ethylene terephthalate) (PET) was investigated by using DSC with a constant heating rate. The cold crystallization thermograms of uniaxially oriented PET exhibit multiple-overlapping peaks. This phenomenon was also confirmed by the isothermal DSC studies. A new method was proposed to obtain the crystallization kinetic parameters of polymers from the complicated DSC curves. The result indicated that the theoretical curve calculated from the new method shows a better agreement with the experimental data than that from the other methods. The crystallization process of uniaxially oriented PET was analyzed by using a model that involved three different crystallization mechanisms depending on different temperature ranges. The whole crystallization process of uniaxially oriented PET consists of three sub-processes. Crystallization mechanism was explained based on the change of the Avrami exponent and mass fraction of every sub-process with draw ratio.

Key words Uniaxially oriented poly(ethylene terephthalate), Crystallization kinetics, Nonisothermal crystallization, Kinetic parameter