

PET/LCP 反应性共混物的非等温结晶动力学*

周崇福 马敬红 梁伯润**

(东华大学纤维材料改性国家重点实验室 上海 200051)

姜润喜 任夕娟

(仪征化纤股份有限公司产品技术开发中心 江苏 211900)

摘 要 采用 DSC 方法研究了聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和热致性液晶共聚酯 60PHB/PET (LCP)体系在少量扩链剂双(2-噁唑啉)(BOZ)存在下形成的反应性共混物的非等温结晶动力学.结果表明反应性共混物的 Avrami 指数均在 3.0~4.5 之间,BOZ 的加入使反应共混物中 PET 组分的结晶速率降低;表明 BOZ 对酯交换的促进作用,使所生成的共聚酯中 PET 嵌段的数均序列长度变短,而使结晶在某种程度上较为困难,但对体系的成核和结晶生长机理无明显影响.结果还表明,随冷却速率的增大结晶峰向低温方向移动.

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯,热致性液晶共聚酯,双(2-噁唑啉),非等温结晶动力学

有关 PET 与热致性液晶共聚酯 60PHB/PET (LCP)的原位复合材料的研究曾受到人们极大的关注^[1~6].结果表明,60PHB/PET 与 PET 存在一定的相容性,但相界面结合仍较差,因而对强度的提高并不明显.最近,Nakano 等^[4]以双噁唑啉类化合物为扩链剂来改善相容性,从而使力学性能明显改善.刘森林等^[7]对这类扩链剂存在下的 PET/PBT 体系的反应性共混研究表明,扩链剂的加入对 PET/PBT 之间的酯交换反应具有一定的促进作用,从而对 PET/PBT 反应性共混物的结晶与熔融性能有显著的影响.我们也研究了双噁唑啉类化合物(BOZ)对 PET/LCP 的熔融结晶行为的影响,将在另文报道.

何小军等^[8]曾对 PET 与 60PHB/PET 体系的非等温结晶动力学作了研究,但对这类体系的反应性共混物的非等温结晶动力学迄今鲜见报道.本文中,我们将进一步对 PET 与 60PHB/PET(质量比为 70/30)体系在少量扩链剂(BOZ)作用下形成的共混物进行非等温结晶动力学的研究.

1 实验部分

1.1 原料

PET 为东洋纺公司的产品, $[\eta] = 0.675 \text{ dL/g}$; 60PHB/40PET 参照文献[9]合成,比浓粘度为 0.45 dL/g ;扩链剂 BOZ,用乙二酸乙二酯和乙醇胺等^[10]自制.

1.2 反应性共混物的制备

PET 和 LCP 在 120°C 的真空条件下干燥 12 h.将质量比 70/30 的 PET/LCP 与 1.5 wt% 的 BOZ 在 Haake 流变仪上 280°C 进行反应性共混,螺杆转速为 40 r/min ,每隔 5 min 取样,在冰水浴中骤冷.试样制备条件与编号如表 1.

Table 1 The preparation conditions of the reactive blends

PET/LCP/BOZ	BOZ(wt%)	Blending time(min)
8005	0	5
8b05	1.5	5
8b10	1.5	10

1.3 DSC 测定

试样的 DSC 曲线在 Perkin-Elmer DSC-7 仪器上测定.在氮气保护下,以 10 K/min 的升温速度从 25°C 升温到 280°C ,停留 3 min 后分别以 1.25、2.5、5、10、15 K/min 的冷却速度降温到 100°C ,热量和温度均用钢加以校正.由(1)式来计算共混物中 PET 的结晶百分数^[3]:

$$X_c = (\Delta H_c / \Delta H_{\text{PET}}) \quad (1)$$

式中 X_c 为共混物中 PET 的结晶百分数, ΔH_c 为共混物中 PET 组分的结晶热, $\Delta H_{\text{PET}} = 125.9 \text{ J/g}$ ^[11],为纯 PET100%结晶的熔融热.

1.4 数据处理方法

聚合物等温结晶的过程可用 Avrami 方程描述:

* 2000-10-08 收稿,2000-12-15 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 29774023);** 通讯联系人

$$1 - X(T) = \exp(-Z_i t^n)$$

式中 $X(T)$ 是 t 时刻的结晶度, Z_i 为动力学速率常数, t 为结晶时间, n 为 Avrami 指数.

聚合物的非等温结晶过程常用 Ozawa 方程描述:

$$1 - C(T) = \exp[-K(T)/R^m]$$

式中 $C(T)$ 是温度 T 时的结晶度, $K(T)$ 是动力学常数, m 为 Ozawa 指数, R 为冷却速率.

刘结平等^[12]假设在非等温结晶过程中, 时间 t 与温度 T 有如下的关系:

$$t = \frac{T_i - T}{R}$$

式中 t 表示结晶时间, T_i 、 T 分别表示冷却结晶时的起始温度和某时刻的结晶温度, R 表示冷却速率, 并将 Avrami 方程和 Ozawa 方程结合得出在某一给定的结晶度存在以下关系:

$$\lg Z_i + n \lg t = \lg K(T) - m \lg R$$

$$\lg R = \frac{1}{m} \lg [K(T)/Z_i] - \frac{n}{m} \lg t$$

$$\lg R = \lg F(T) - a \lg t$$

式中 $F(T) = [K(T)/Z_i]^{\frac{1}{m}}$, $a = \frac{n}{m}$, 其中 $F(T)$ 的物理意义是, 当结晶时间为 1 min 或 1 s 所测定体

系的达到某一定结晶度必须选取的冷却速率值.

2 结果与讨论

图 1 分别为 8005、8b05、8b10 三试样在不同冷却速率结晶的 DSC 曲线. 从图可见, 随冷却速率的提高, 结晶峰向低温移动, 表明结晶过程受成核控制. 因为在较低的冷却速率下, 相对地有较充分的时间在较高的温度形成晶核, 因而最大结晶速率出现在较高的温区. 这与何小军等^[8]对 PET 与 60PHB/PET 体系所报道的结果是一致的. 但在相同的冷却速率下, 结晶峰的温度存在 8005 > 8b05 > 8b10 的顺序. 这表明 BOZ 对酯交换的促进作用, 导致 PET 嵌段的数均序列长度变短, 从而使结晶需在更大的过冷度条件下才能形成. 另外, 从表 2 的结晶度数据也可看到, 在相同冷却速率下, 含 BOZ 的试样 8b05 和 8b10 的结晶度较不含 BOZ 的试样低; 但 8b05 与 8b10 两试样制备条件的差异似乎对结晶度的影响尚不显著.

将试样的 DSC 曲线放热峰部分的面积进行归一化处理求得 $C(T)$, 然后对不同冷却速率的无定型分数 $1 - C(T)$ 对结晶温度作图, 得图 2 的一组曲线.

将 $\lg | - \ln[1 - C(T)] |$ 对 $\lg t$ 作图, 得图 3 的

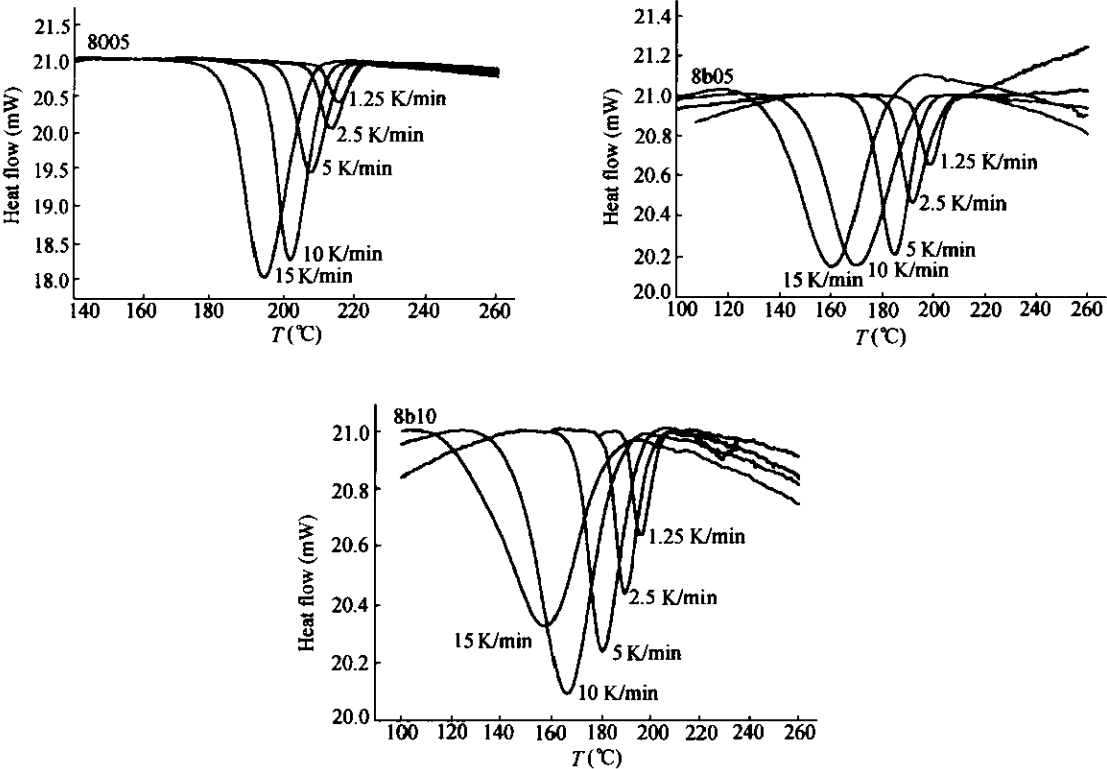


Fig. 1 DSC thermograms of 8005, 8b05, 8b10 at various cooling rate

一组直线,从直线的斜率及截距可得到 n 及 Z_t 的值.由于非等温结晶的特点,Jeziorny^[13] 认为在特

定的冷却速率下,速率常数 Z_t 可用冷却速率来校正: $\lg Z_c = \lg Z_t / R$.

Table 2 Crystallization data of the reactive blends at various cooling rate

Sample		1.25(K/min)	2.5(K/min)	5(K/min)	10(K/min)	15(K/min)
8005	$T_c(^{\circ}\text{C})$	214.8	212.9	207.3	202.0	194.4
	Crystallinity(%)	38.5	39.0	38.0	39.2	38.3
8b05	$T_c(^{\circ}\text{C})$	198.7	192.1	185.2	170.3	160.9
	Crystallinity(%)	34.2	33.8	30.7	28.3	21.9
8b10	$T_c(^{\circ}\text{C})$	196.6	190.0	181.2	166.6	157.9
	Crystallinity(%)	30.1	32.2	31.6	30.7	20.9

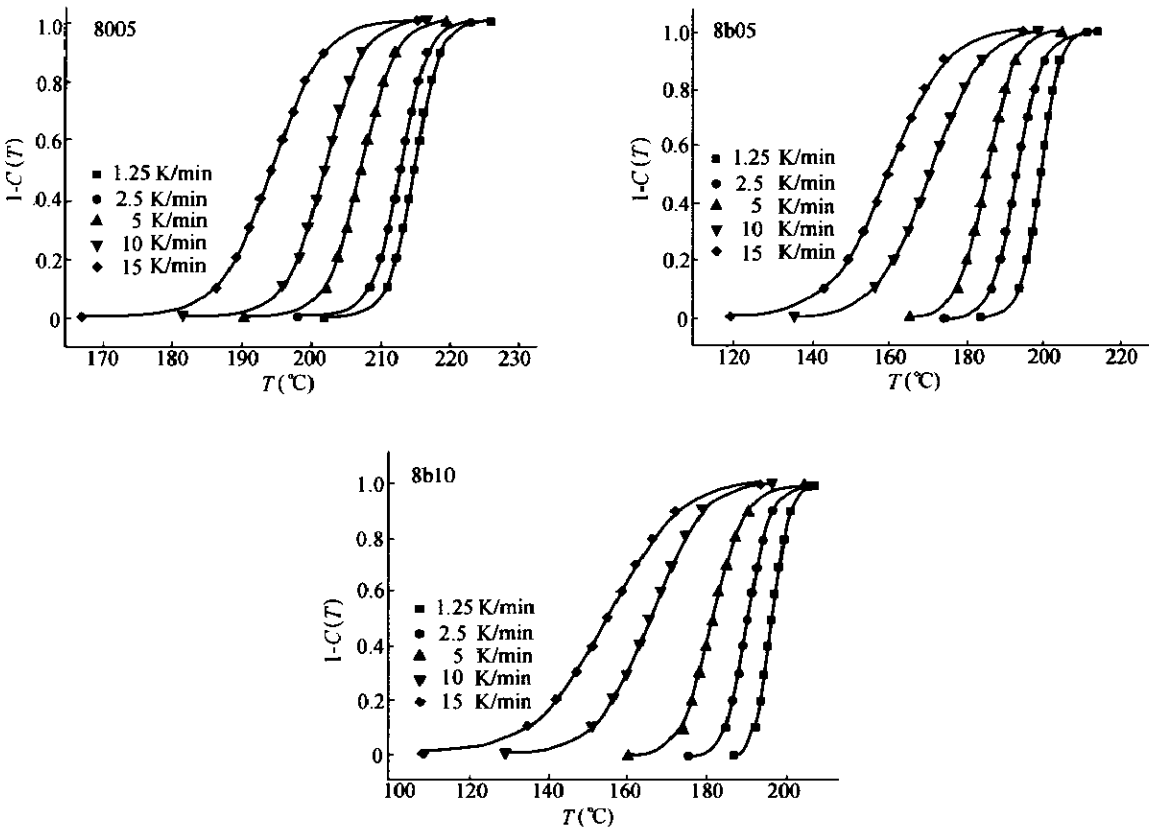


Fig. 2 Plots of amorphous fraction against temperature for 8005,8b05 and 8b10

表 3 列出了速率常数 Z_c 和 Avrami 指数 n , 以及半结晶时间 $t_{1/2}$.从表 3 可以看出,速率常数 Z_c 随冷却速率的提高而增加,而半结晶时间 $t_{1/2}$ 则缩短,表明体系的结晶速率增大.不含 BOZ 的体系 8005 的 Z_c 大于含 BOZ 的体系 8b05、8b10, 且半结晶时间相对较短,表明体系在 BOZ 的作用下,PET 与 LCP 之间的酯交换反应加强,导致 PET 的数均序列长度变短,结晶成核困难,而使结晶速率降低.一般认为 n 值与成核方式及晶体增长维数有关.对 PET/LCP 的共混体系而言,PET 组分呈

现更复杂的结晶成核和增长机理.OU 等^[14] 认为 PET/LCP 体系是二维扩散控制生长的异相成核结晶,在等温结晶过程中 n 值介于 1~3 之间.从表 3 可见,虽然各体系的 Avrami 指数 n 有些变化,但均在 3.0~4.5 之间.这说明 PET/LCP 的等温结晶过程和非等温结晶过程的成核与生长方式是不同的.在本反应性共混体系中,可能均相和异相成核都存在,而且生长方式也存在二维及三维两种不同的方式.

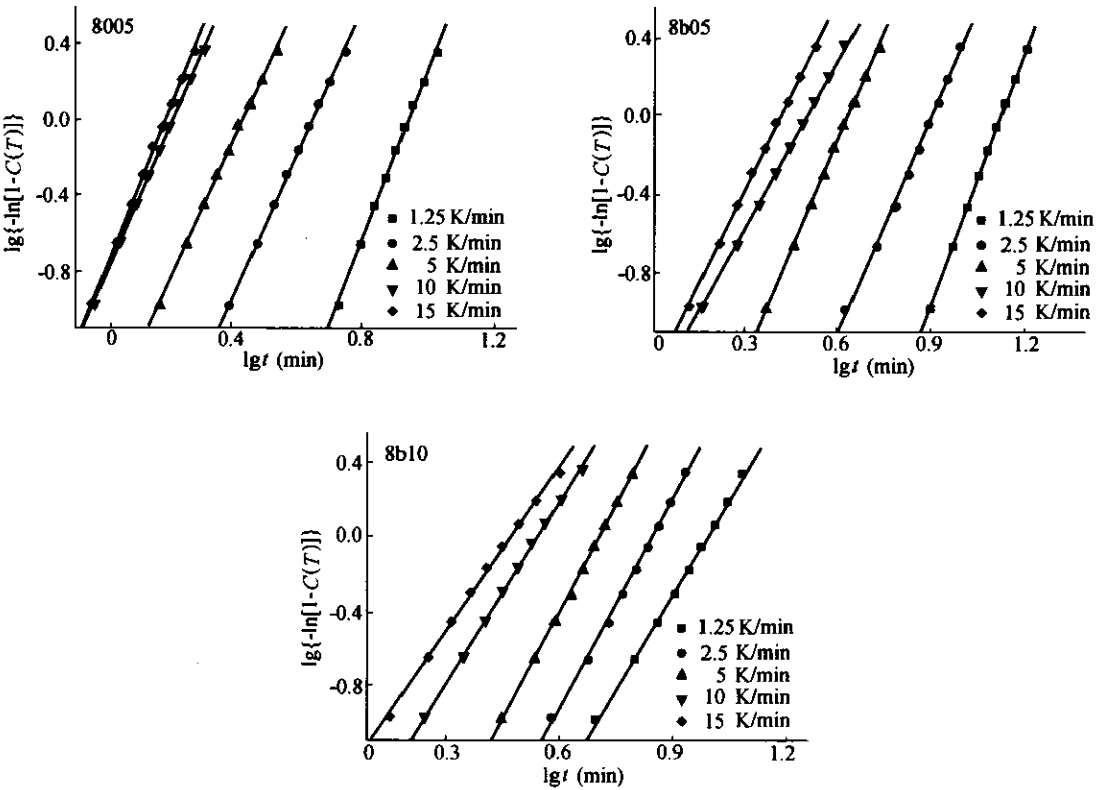


Fig. 3 Plots of $\lg\{-\ln[1-C(T)]\}$ against $\lg R$ for 8005,8b05,8b10

Table 3 Values of Z_c , n and $t_{1/2}$ at various cooling rate for PET/LCP reactive blends

Sample	R (K/min)	Z_c	n	$t_{1/2}$ (min)
8005	1.25	0.0004	4.31	5.57
	2.5	0.1031	3.70	1.67
	5	0.4815	3.61	1.11
	10	0.8288	3.87	0.95
	15	0.8877	4.14	0.94
8b05	1.25	0.0001	4.43	7.26
	2.5	0.0439	3.77	2.08
	5	0.3252	3.87	1.22
	10	0.7120	3.00	0.99
	15	0.8095	3.33	0.95
8b10	1.25	0.0017	3.53	5.49
	2.5	0.0491	3.90	1.97
	5	0.2773	3.99	1.26
	10	0.6610	3.34	1.01
	15	0.8028	3.07	0.95

由于结晶度 $C(T)$ 与冷却速率、温度及时间有关,因此可以建立在某一定 $C(T)$ 下的冷却速率与时间的关系式,将 $\lg R$ 对 $\lg t$ 作图,得到图 4 的一组直线,斜率为 $-a$,截距为 $\lg F(T)$,所得值列于表 4.

从表 4 可知, $F(T)$ 随结晶度 $C(T)$ 的增大而增大,表明反应性共混体系要达到一定的结晶度越来越困难.在相同结晶度的情况下,含 BOZ 的体系 8b05、8b10 比不含 BOZ 的 8005 的 $F(T)$ 大,表明 8b05、8b10 比 8005 更不易结晶,这与前面的结论一致.从 8b05、8b10 可知,共混时间对体系的影响也较明显.这是因为 BOZ 的加入与共混时间的延长都会加速共混物酯交换,阻碍了可结晶的 PET 链段规则地砌入晶格.

Table 4 Values of $F(T)$ and a for PET/LCP reactive blends at various blending time

PET/LCP	8005				8b05				8b10			
$C(T)$	0.2	0.4	0.7	0.9	0.2	0.4	0.7	0.9	0.2	0.4	0.7	0.9
$F(T)$	12.52	16.42	22.10	28.74	25.44	37.60	58.97	86.76	48.75	79.50	150.81	290.81
a	1.28	1.29	1.30	1.31	1.37	1.43	1.50	1.55	1.94	1.97	2.07	2.22

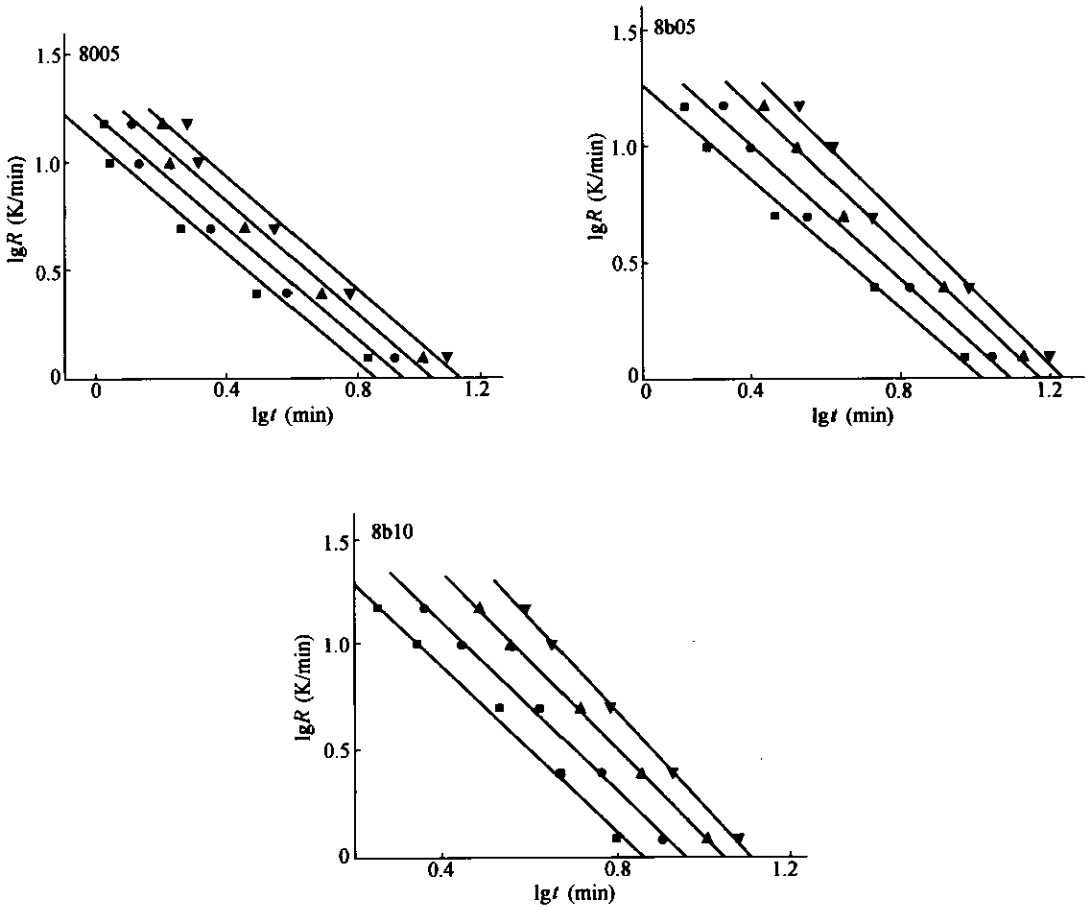


Fig. 4 Plot of $\lg R$ against $\lg t$ for PET/LCP reactive blends of various $C(T)$

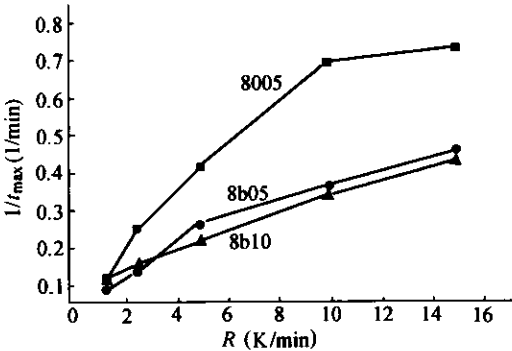


Fig. 5 The rate of non-isothermal crystallization against cooling rate for 8005, 8b05, 8b10

为了进一步研究冷却速率与结晶速度的关系,也可用 $1/t_{\max}$ 来表征非等温结晶速率^[15], $t_{\max}$ 表示从结晶开始到结晶峰顶出现的时间段.图 5 为非等温结晶速率与冷却速率的关系曲线,由图可以看出,结晶速率随冷却速率的提高而增加,与 Li 等^[15] 研究结果一致.从图也可知,在相同的冷却速率 ($> 4 \text{ K/min}$) 下,含扩链剂的体系 8b05、8b10 比不含扩链剂的体系 8005 的结晶速率小,而且 8b10 比 8b05 低,这与前面的结论基本一致.

REFERENCES

1 Chin H C, Chang F C. *Polymer*, 1997, 38(12): 2947 ~ 2956
2 Chin H C, Chiou K C, Chang F C. *J Appl Polym Sci*, 1996, 60: 2503 ~ 2516
3 Hong S M, Hwang S S, Seo Y, Chung I J, Kim K U. *Polym Eng Sci*, 1997, 37(3): 646 ~ 652
4 Nakano Y, Makino M, Yamane H, Kimura Y, Kitao T. *Kobunshi Ronbunshu*, 1992, 49(8): 635 ~ 643

- 5 Bruggman A, Tinnemans A H A. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71: 1107 ~ 1123
- 6 Bruggman A, Tinnemans A H A. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71: 1125 ~ 1131
- 7 Lin S, Li W, Liang B, Yu Y. *European Polymer Journal*, 2000, 36: 2159 ~ 2165
- 8 He Xiaojun(何小军), Liang Borun(梁伯润), Chen Xi(陈希), Qu Fengzhen(屈凤珍), Pan Lihua(潘利华). *Polymer Materials Science & Engineering(高分子材料科学与工程)*, 1997, 13(5): 73 ~ 78
- 9 Jackson W J, Kuhfuss H F. *J Polym Sci, Pt A-1*, 1976, 14(8): 2043 ~ 2058
- 10 Chen Yujun(陈玉君), Yang Shikun(杨始堃), You Feiyue(游飞越), Pan Jianyuan(潘鉴元). *Ju Zhi Gong Ye(聚酯工业)*, 1996, 3: 15 ~ 19
- 11 Li H M, Wong A H. *MMIB Press Symp SER (Vol 2)*. New York: Harwood Academic, 1982. 395 ~ 398
- 12 Liu Jieping(刘结平), Mo Zhishen(莫志深), Qi Yuchen(秦玉臣), Zhang Hongfang(张宏放), Chen Donglin(陈东霖). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1993, (1): 1 ~ 6
- 13 Jeziorny A. *Polymer*, 1978, 19: 1142 ~ 1144
- 14 OU C F, Lin C C. *J Appl Polym Sci*, 1994, 54: 1223 ~ 1231
- 15 Li B, Yu J, Lee S, Ree M. *Polymer*, 1999, 40: 5371 ~ 5375

NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION KINETICS OF PET/LCP REACTIVE BLENDS

ZHOU Chongfu, MA Jinghong, LIANG Borun

(State Key Lab for Modification of Chemical Fiber & Material, Donghua University, Shanghai 200051)

JIANG Runxi, REN Xijuan

(Product & Technology Development Center, Yi Zheng Chemical Fiber Ltd. Co., Jiangsu 211900)

Abstract The non-isothermal crystallization kinetics of reactive blends of poly(ethylene terephthalate) (PET)/copoly(oxybenzoate-*p*-terephthalate) at molar ratio 60/40 (LCP) (70/30 by weight) with addition of bis(2-oxazoline)(BOZ) was studied by using differential scanning calorimetry (DSC). PET and LCP were blended at 280 °C with 1.5 wt% BOZ in a twin extruder for 5 min or 10 min and then put into ice water bath, respectively. The DSC results show that the Avrami exponent of the PET/LCP reactive blends is in a range of 3.0 to 4.5, which is different from the results of isothermal crystallization of PET/LCP, and the crystallization rate increases with increasing cooling rate. BOZ could promote the transesterification between PET and LCP, resulting in a decrease of the number average sequence length of PET. Therefore, It is demonstrated that, compared to the blends without addition of BOZ, the crystallization rate of the PET in the reactive blends with BOZ decreases, and the crystallinity decreases, too. The peak temperature of crystallization of reactive blends shifts to lower temperature, but the crystallization mechanism of the reactive blends isn't affected by bis(2-oxazoline) significantly.

Key words Poly(ethylene terephthalate), Liquid crystal polymer, Non-isothermal crystallization, Bis(2-oxazoline)