

磷酸三苯酯对聚对苯二甲酸乙二醇酯 结晶速率的影响*

关家玉 孙春荣** 崔士俊*** 徐 懋

(中国科学院化学研究所)

摘 要

用光学退偏振法和 DSC 方法研究了聚合过程的助剂磷酸三苯酯 (TPP) 对聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 结晶速率的影响。用熔融混入办法将磷酸三苯酯加入 PET 中, 不能降低 PET 在靠近 T_g 的低温结晶区的结晶速率。TPP 对 PET 结晶速率影响的特点表明它不是 PET 的成核剂, 而是一个增塑剂。加入 TPP 后样品的结晶速率可根据 T_m 和 T_g 的移动, 从纯 PET 的结晶速率来预测。

聚对苯二甲酸乙二醇酯 PET 的结晶特性对其纤维和薄膜的加工行为和使用性能都有很大的影响。影响结晶特性的因素很多, 不少工作中研究了分子量、温度、拉伸取向等对 PET 结晶速率的影响^[1-7]。树脂中其它组分的存在也对结晶速率有很大影响, 曾发现少量的(千分之几)滑石粉、二氧化钛等填料或一些金属粒子的存在都能起到成核剂作用而加快 PET 的结晶速率^[8-10]。关于聚合过程所用助剂(催化剂、稳定剂等)对 PET 结晶的影响报道较少。Jackson 等曾提到选用不溶的催化体系可得到结晶速率较快的树脂^[11]。最近 Weigel 和 Zimmermann^[12] 在研究催化体系对结晶速率的影响时指出, 在聚合过程中增加作为稳定剂用的磷酸三苯酯 (TPP) 的用量可以大大降低所得树脂在靠近玻璃化温度的低温区结晶的速率。他们认为所用催化剂在反应过程中生成的二次产物有加速结晶的作用, 而 TPP 的存在可能在反应过程中生成金属磷酸盐, 随着 TPP 用量的增加, 抑制结晶的作用越大, 从而避免了结晶的加速。为了进一步认识这一现象的本质和了解聚合时助剂的存在对 PET 结晶的影响, 我们在已合成的 PET 树脂中混入不同量的 TPP, 观察并研究用混入 TPP 的方法对 PET 结晶速率的影响。

实 验 部 分

1. 样品制备

所用 PET 树脂是上海化工厂提供的非晶态原片, 由 25℃ 时在苯酚/四氯乙烷 (1:1

* 1980 年 11 月 24 日收到;

** 现在中国科学院长春应用化学研究所工作;

*** 纺织工业部纺织科学研究院测试中心。

重量比)中的特性粘数得出其粘均分子量为 18400^[43], 将一定量的 PET 细小颗粒与 TPP 放在盖玻片之间, 在 $300^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的条件下熔融混合均匀, 快速移到冰水中淬火, 然后擦干备用. TPP 的浓度用 TPP 与 PET 的重量比表示.

2. 实验方法

采用光学退偏振性和 DSC 方法表征样品的结晶速度. 光学退偏振法及所用设备已有报道^[44]. 在靠近玻璃化温度 T_g 的低温区结晶时, 可将制备好的淬火试样直接插入恒温的油浴中进行测试. 在靠近熔点 T_m 的高温区结晶时, 试样先在 $300^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的热炉中处理 90 秒, 然后迅速转移到恒温的油浴中测试, 结晶油浴的温度起伏在 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 之内.

DSC 测量中使用了 Perkin-Elmer DSC II 型仪器, 试样用量约 5 毫克, 热量量程为 5 毫卡/秒, 以铂杯为参比, 升降温速度分别为 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 和 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$. 测量过程中通入氮气保护. 以金属钽作为标准物质进行温度和热量标定. 用升降温过程中结晶峰的位置来表征结晶速率的变化.

用核磁共振 ^1H 谱来考察 TPP 的混入情况. 所用仪器是 XL-100 型核磁共振仪, 溶剂是氘代三氟醋酸.

结 果 和 讨 论

为了与 Weigel 等的结果比较, 我们用退偏振透过光强法测定了试样在 T_g 附近的等温结晶过程, 典型的结果如图 1 所示.

用结晶半时间 $t_{1/2}$ 来表征试样结晶速率的大小, 在低温结晶区时试样的 $t_{1/2}$ 与 TPP 含量间的关系见图 2. 在这些温度条件下结晶速率随 TPP 含量的增加而明显变快. 这一

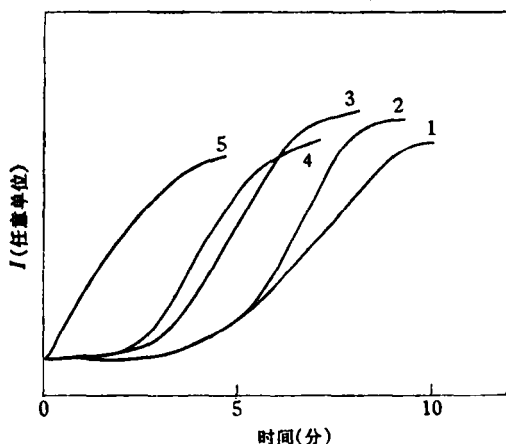


图 1 不同 TPP 含量的 PET 试样在 117°C 时的等温结晶曲线

TPP 含量分别为: 1, 0; 2, 1×10^{-4} ; 3, 1.8×10^{-4} ; 4, 4.4×10^{-4} ; 5, 1.2×10^{-3} .

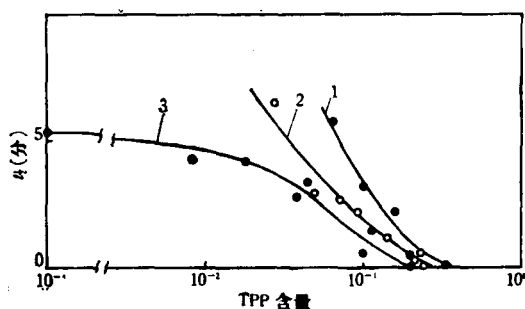


图 2 低温区等温结晶时 $t_{1/2}$ 与 TPP 含量的依赖关系

1, $\circ$ — $T = 112^{\circ}\text{C}$; 2, $\square$ — $T = 114^{\circ}\text{C}$;
3, $\odot$ — $T = 117^{\circ}\text{C}$.

结论同样表现在 DSC 的测量结果上, 从室温等速升温时出现的低温结晶峰的位置随 TPP 含量的增加而向低温移动(图 3).

我们看到的这些现象和 Weigel 等的结果是相反的, 这表明在聚合过程中加入 TPP

和聚合后加入 TPP 对 PET 结晶速率的影响是不一样的。由核磁共振结果表明, 以熔融方法将 TPP 混入 PET 时, TPP 基本上未发生反应而保留在试样中, 所以 Weigel 等看到的结晶速率下降, 不可能是聚合后残存的 TPP 的作用, 而应是 TPP 在聚合过程中参与了某种反应的结果。至于具体是何种反应和如何能起到抑制结晶的作用还有待更细致的研究。

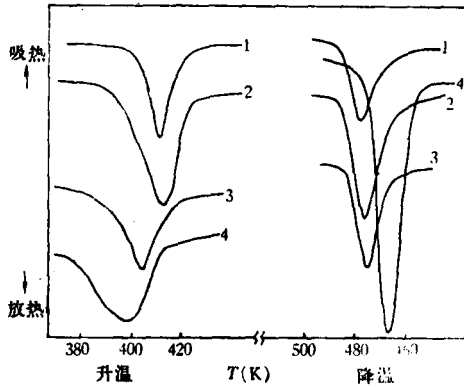


图3 升温和降温过程中 DSC 曲线上的结晶峰

曲线对应的 TPP 含量分别为: 1, 0; 2, 7.3×10^{-3} ; 3, 5.2×10^{-2} ; 4, 1.8×10^{-1} 。

为了进一步弄清聚合后混入的 TPP 对 PET 结晶影响的特点, 进而研究了这些试样从熔体状态出发在高温区结晶时的行为。图 4 是高温下等温结晶过程的退偏振光强度的结果。与在低温结晶时相反, 在高温结晶时等温结晶过程的速率随 TPP 含量的增加而明显下降 (图 5)。图 3 中降温过程的 DSC 曲线上高温结晶峰的移动情况也显示了相似的结果。这一现象表明 TPP 的存在对 PET 结晶速率的影响不属于一般成核剂的类型, 因为成核剂的作用不管在什么温度下都使结晶加快^[8,9]。

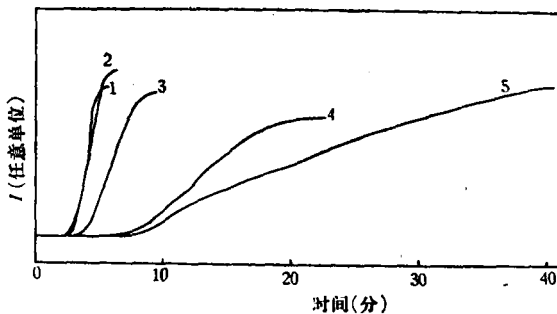


图4 不同 TPP 含量的 PET 试样在 231.5°C 时的等温结晶曲线

TPP 含量分别为: 1, 0; 2, 6.0×10^{-2} ; 3, 3.8×10^{-2} ; 4, 2.4×10^{-1} ; 5, 4.3×10^{-1} 。

考虑到上述对结晶速率影响的特有规律性以及这些影响都在 TPP 含量较大 ($\sim 10^{-2}$) 时才容易察觉的特点, 我们设想 TPP 的存在对 PET 结晶速率的影响具有增塑剂的性质。用 DSC 方法测定各试样的 T_g 和 T_m , 发现 TPP 确能起到增塑的作用, 使体系的 T_g 、 T_m 下降 (图 6)。这样在高温区同一温度下结晶时, TPP 含量较高的试样因为 T_m

较低,所以是在过冷程度较低条件下结晶的,因此结晶速率较低。与之相反,在低温区同一温度下相比时,TPP 含量较高的样品,因 T_g 较低,所以是在高出 T_g 更多的条件下结晶的,因此有较高的结晶速率。

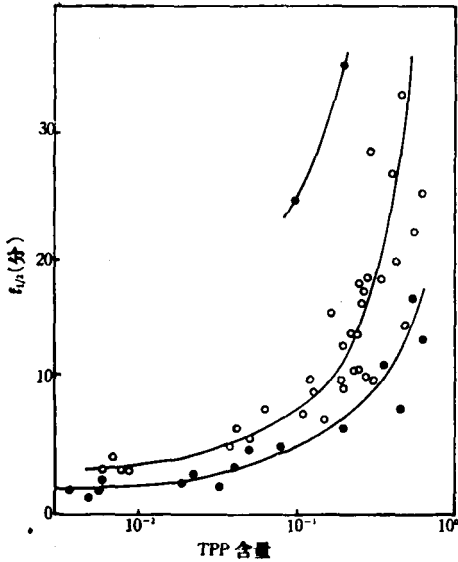


图5 高温区等温结晶时 $t_{1/2}$ 对 TPP 含量的依赖关系

● $T = 229^\circ\text{C}$; ○ $T = 231.5^\circ\text{C}$; ⊙ $T = 240^\circ\text{C}$.

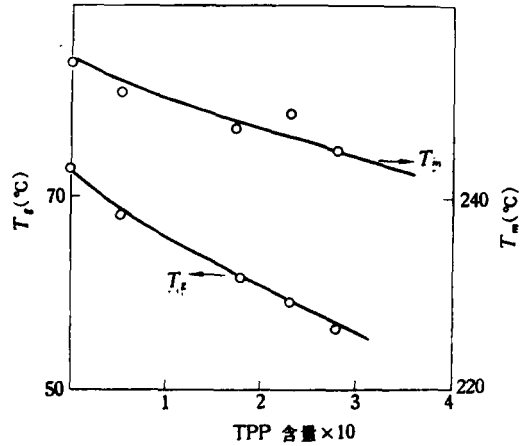


图6 T_g 、 T_m 对 TPP 含量的依赖关系

图7给出了 $t_{1/2}$ 对结晶温度的依赖关系,原始 PET 试样和加入 1×10^{-1} TPP 的试样结晶速率有明显差别。根据图6的数据,TPP 含量为 1×10^{-1} 时, $\Delta T_g = 7^\circ\text{C}$, $\Delta T_m = 4^\circ\text{C}$,若将图7中 TPP 含量为 1×10^{-1} 试样的数据相应地往高温平移,移动量分别为 ΔT_g (低温区) 和 ΔT_m (高温区),则两个样品的数据可以用同一条光滑的曲线来描述。

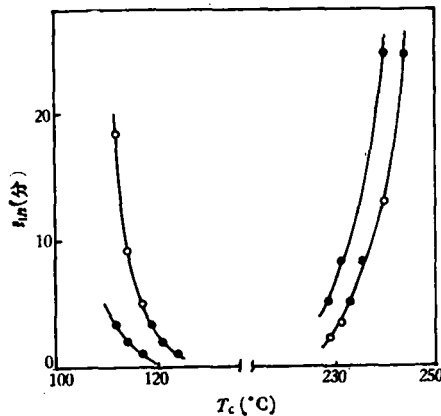


图7 $t_{1/2}$ ——结晶温度依赖关系

○ 纯PET; ● TPP 含量 1×10^{-1} ; ⊙ TPP 含量 1×10^{-1} 经 ΔT_g 、 ΔT_m 平移

类似的结果曾在由二甘醇内增塑的 PET 试样的结晶研究中被观察到^[43]。这表明对这样一个增塑体系, 在靠近 T_g 和 T_m 的区域内, 结晶速率主要是由试样的 T_g 和 T_m 决定的, 只要知道了增塑试样的 T_g 和 T_m 值就可以根据原始试样的结果预言其结晶速率。

致谢 作者感谢上海化工厂提供了 PET 试样, 陈寿羲同志为进行光学退偏振测量提供了方便条件。

参 考 文 献

- [1] Cobbs, Jr., W. H. Burton, R. L., *J. Polym. Sci.*, **10**, 275(1953).
- [2] Mayhan, K. G., James, W. J., Boseh, W., *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 3605(1965).
- [3] Miller, B., *J. Appl. Polym. Sci.*, **11**, 2343(1967).
- [4] Fielding-Russel, G. S., Pillai, P. S., *Makromol. Chem.*, **135**, 263(1970).
- [5] Smith, F. S., Steward, R. P., *Polymer*, **15**, 283(1974).
- [6] Alfonso, G. C., Verdoni, M. P., Wasiak, A., *Polymer*, **19**, 711(1978).
- [7] van Antwerpen, F., van Krevelen, D. W., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **10**, 2423(1972).
- [8] Goeninx, G., Berghmans, H., Overbergh, N., Smets, G., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **12**, 303(1974).
- [9] Przygocki, W., Wlochowicz, A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **19**, 2683(1975).
- [10] Gutzow, I., Dochev, V., Pancheva, E., Dimov, K., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **16**, 1155(1978).
- [11] Jackson, J. B., Longman, G. W., *Polymer*, **10**, 873(1969).
- [12] Weigel, P., Zimmermann, H., *Acta Polym.*, **30**, 5, 297(1979).
- [13] Conix, A., *Makromol. Chem.*, **26**, 226(1958).
- [14] 徐振森, 陈寿羲, 高分子通讯 (3), 129(1979).
- [15] Frank, W. P., Zachmann, H. G., *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **62**, 88(1977).

INFLUENCE OF TRIPHENYL PHOSPHATE ON THE CRYSTALLIZATION RATE OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

Guan Jiayu, Sun Chunrong, Cui Shijun and Xu Mao

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The influence of a polycondensation additive, triphenyl phosphate, on the overall crystallization rate of PET has been studied by means of depolarized light intensity method and differential scanning calorimetry. The crystallization rate of PET in the low temperature region near T_g does not decrease, when TPP is added into PET by mixing in the melt state. The characteristics of the effect of TPP on the crystallization of PET indicate that TPP is a plasticizer of PET, but not a nucleating agent. The crystallization rate of PET samples added with TPP could be predicted from that of the pure PET according to their depression in T_g and T_m .