

· 研究简报 ·

取向聚对苯二甲酸乙二酯纤维的 非等温结晶动力学*

张 志 英 赵 家 森

(天津纺织工学院材料科学系 天津 300160)

关键词 取向高聚物, 聚对苯二甲酸乙二酯, 非等温结晶, 结晶动力学

研究高聚物结晶动力学常用的等温方法有光透射法、密度法、显微镜法、X-射线衍射法、差示扫描量热法(DSC)等。用这些方法测量玻璃态高聚物试样的等温结晶过程时,在试样达到指定的温度之前,结晶可能已经开始,致使结晶的起始点难以确定。例如,用等温 DSC 法测试玻璃态的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的结晶过程时,尽管其结晶速率并不很快,如果温度选取不当,仍会出现这种情况^[1, 2]。对于单轴取向的非晶高聚物试样,因为结晶初期的结晶速率较快,等温法测试不能得到可靠的结果^[3]。为此本文探讨了从取向 PET 纤维的非等温 DSC 结晶曲线解析结晶动力学参数的新方法。

1 理论基础

高聚物非等温结晶动力学微分方程的一般形式为^[1]

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

式中, α 表示 t 时的相对结晶度; m 是与成核机理和结晶生长机理有关的参数,它与常用的 Avrami 指数 n 的关系为 $m=(n-1)/n$; $K(T)$ 是结晶速率常数,与晶体的线生长速率成正比,仅是温度的函数,可用下式描述^[4]

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT} - \frac{\psi T_m^{02}}{T^2(T_m^0 - T)}\right) \quad (2)$$

式中, K_0 近似为常数; E_d 为结晶单元跨越相界的扩散活化能; R 是气体常数; ψ 称为成核参数,与生成晶体的表面自由能、熔融热等因素有关; T_m^0 为高聚物的平衡熔融温度。对于等速升温 DSC 测试过程,若假定结晶过程主要受链段的扩散控制,式(2)的结晶速率常数可写成

$$K = K_0 \exp\left(-\frac{E_d}{RT}\right) \quad (3)$$

把(3)式代入(1)式整理得

$$\ln \left[\frac{1}{(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^m} \cdot \frac{d\alpha}{dt} \right] = \ln K_0 - \frac{E_d}{RT} \quad (4)$$

* 1994-12-16 收稿; 天津市自然科学基金资助项目

从等速升温 DSC 结晶曲线可得到 α 和 dx/dt ($dx/dt = \beta \, d\alpha/dT$, β 为升温速率) 与温度的对应关系, 对(4)式进行拟合可求出 m 、 E_d 和 K_0 , 再代回(3)式就可计算出一定温度范围的结晶速率常数 K 值。

2 计算方法

令(4)式等号左端等于 y , $x = 1/T$, 则(4)式可化成下面的线性形式

$$y = b_0 + b_1 x \tag{5}$$

式中, $b_0 = \ln K_0$; $b_1 = E_d/R$. 对于给定的一组 x 值和 y 值, 不同的 m 值, 用最小二乘法可计算出不同的 b_0 和 b_1 . 在 $m = 0 \sim 3/4$ 的范围内, 用 0.618 法追踪拟合误差最小时的 $m^{[3]}$, 此时计算出的 b_0 和 b_1 做为最终的结果。

3 试样与实验条件

用传统酯交换、缩聚两步法合成 PET 试样^[6]. 把聚合得到的聚酯丝条剪碎, 真空干燥, 使树脂的含水率小于 0.02%. 把干燥后的树脂在小型螺杆挤压纺丝机上熔融纺丝. 熔体温度 543.2K, 卷绕速度 430 m/min. 拉伸速率 152.7 m/min, 拉伸比 4.023, 热盘温度 343.2K, 无热定型. X-射线研究分别在日本平板 X-射线衍射相机和日本理学 Regaku D/max-r A X-射线衍射仪上进行, 证明所得取向 PET 纤维无明显结晶, 热分析在 Perkin-Elmer DSC-2C 上进行, 升温速率 20K/min, N_2 气氛, 试样为小于 0.5mm 的碎段。

4 结晶速率

以(4)式右端对 $1/T$ 回归可得到近似的线性图象, 如图 1 所示. 计算出的结晶动力学参数为 $m=0$ 、 $\ln K_0=26.24$ 和 $E_d=84.52$ kJ/mol. 把指数前因子 K_0 和结晶扩散活化能 E_d 代回(3)式可计算出结晶速率常数, 如图 2 所示. 取向 PET 纤维结晶峰的起始结晶温度和终止结晶温度分别是 340.4K 和 419.0K, 而各向同性 PET 试样结晶峰的起始结晶温度和终止结晶温度分别是 387.2K 和 416.2K. 取向试样结晶峰的终止温度稍高于各向同性试样, 而起始结晶温度明显低于各向同性试样. 也就是说, 取向高聚物试样的结晶峰表现为弥散的宽峰, 反映在结晶速率常数上的变化是取向试样在较低温度下的结晶

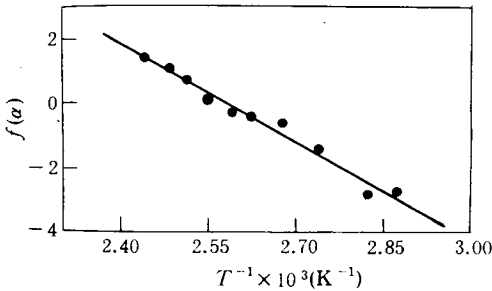


Fig.1 Plot of $f(\alpha)$ vs $1/T$, where $f(\alpha)$ is the equal of the left content of eqn (4)

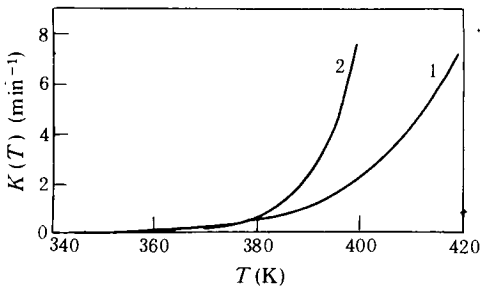


Fig.2 Temperature dependence of the rate constant of crystallization of PET
1-Oriented PET fibers; 2-isotropic PET (calculated according to the results in ref.^[6] and the method proposed in ref.^[1])

速率快于各向同性试样,而在较高的温度部分反而变慢。

5 结晶机理

通过对(4)式的模拟得到取向 PET 纤维的 m 值为 0, 相当于 Avrami 指数等于 1; 可见, 高倍数拉伸的纤维在松弛条件下的结晶动力学过程可以用一级动力学模型来近似。这表明高聚物发生取向后, 晶体在空间的生长维数发生变化, 从多维空间转向一维空间; 这与我们前文得出的高倍拉伸的 PET 纤维在较低温度下热定型主要生成束状微晶的结论是一致的^[7]。把取向 PET 纤维的 DSC 结晶曲线在微机放大, 发现弥散的结晶峰是由多重结晶峰迭加而成。这表明取向高聚物在松弛条件下的结晶机理十分复杂, 不能用单一的机理模式来解释。国内外不少学者均发现 PET 的结晶双峰。三石幸夫和池田守男对 PET 纤维的研究结果表明, 低温峰与形成束状微晶的结晶相对应, 高温峰与形成折叠链微晶的结晶相对应^[8]。高倍拉伸的 PET 纤维在 DSC 热扫描时, 除生成束状微晶外, 还可生成少量的折叠链微晶。多重结晶峰的出现是在 DSC 热扫描时, 两种不同形态的晶体的形成与取向非晶态的解取向^[9]相互竞争的结果。

6 拟合误差与 m 的关系

本文提出的 0.618 法追踪拟合误差 ε 最小时的 m , 也就是把拟合误差看成是 m 的函数即 $\varepsilon(m)$, 求一个点 m^* 使得 $\varepsilon(m^*)$ 在区间 $[0, 3/4]$ 上最小。这里, 假定了 $\varepsilon(m)$ 在限定区间上只有一个极小值, 否则不能保证求出的极小值就是最小值。为了验证 $\varepsilon(m)$ 的极值点情况, 我们用密集取点法, 求出了 ε 随 m 的变化曲线, 如图 3 所示。可以看出, 在给定的 m 区间上, ε 随 m 单调升高。相关系数也随着 m 的增加而下降。因此本文提出的从升温 DSC 曲线解析结晶动力学参数的方法是可行的。

7 从动力学参数计算结晶度

根据求出的动力学参数, 进一步可计算出试样在等速升温过程中相对结晶度或结晶度的变化 ($X_c = \alpha X_\infty$; X_c 是试样的结晶度; α 为试样的相对结晶度; X_∞ 为结晶结束时的平衡结晶度)。选取温度做为变量, 方程(1)可化成如下形式

$$-\ln(1-\alpha) = \left[\frac{1}{n\beta} \int_{T_0}^T K(T) dT \right]^n \quad (6)$$

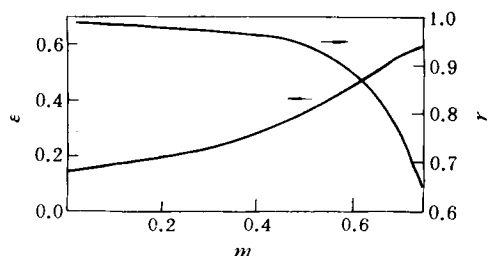


Fig.3 Plots of fitted error and correlation coefficient vs. m

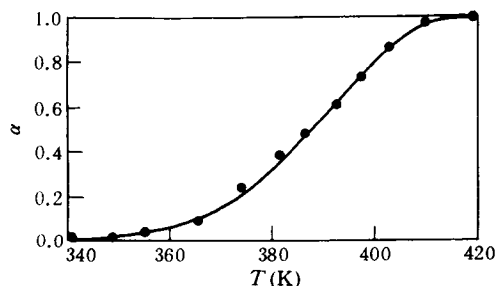


Fig.4 Plot of the relative crystallinity vs. temperature
(●) Experimental data;
(—) Calculated in terms of eqn (7)

式中, n 为 Avrami 指数; β 为升温速率; T_0 为结晶的起始温度. 把(3)式代入(6)式整理得

$$\alpha = 1 - \exp \left\{ - \left[\frac{K_0}{n\beta} \int_{T_0}^T \exp \left(- \frac{E_d}{RT} \right) dT \right]^n \right\} \quad (7)$$

把求出的结晶动力学参数代入上式即可求出不同时间或温度的相对结晶度, 计算结果示于图 4.

参 考 文 献

- [1] Zhang Z Y. *Chinese J Polym Sci*, 1994, **12**: 256
- [2] 张志英, 朱兆付. 高分子材料科学与工程, 1994, **10**(6): 80
- [3] Sun T, Pereira J, Porter R S. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1984, **22**: 1163
- [4] 张志英, 谷国利. 高分子学报, 1992, (5): 557
- [5] 郑慧晓, 官士鸿. 微型计算机实用数值方法, 北京: 科学出版社, 1992, 150
- [6] Zhang Z Y, Wu S Z, Du Y H, et al. *Chinese J Polym Sci*, 1991, **9**: 318
- [7] 张志英, 曹振林, 穆祥祺等. 高分子材料科学与工程, 1988, **4**(6): 75
- [8] 三石幸夫, 池田守男. 高分子化学, 1966, **23**: 310 (日)
- [9] Desai P, Abhiraman A S. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1985, **23**: 653

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

ZHANG Zhiying, ZHAO Jiasen

(Department of Material Science, Tianjin Institute of Textile
Science and Technology, Tianjin 300160)

Abstract A method for deriving the kinetic parameters of crystallization was proposed from a DSC heating curve and was applied to investigation on kinetics of nonisothermal crystallization of oriented poly (ethylene terephthalate) fibers. The parameters characterizing the rate and the mechanism of crystallization were obtained. The results indicate the crystallization kinetics of oriented PET fibers can be approximatively described by the first order kinetic model.

Key words Oriented polymer, Poly (ethylene terephthalate), Nonisothermal crystallization, Crystallization kinetics