

·研究简报·

## 用 DSC 研究阻燃 PET 的结晶性和结晶动力学\*

王玉忠 吴大诚

郑长义

(成都科技大学纺织学院,成都,邮政编码: 610065)

(四川大学化学系,成都,邮政编码: 610064)

**关键词** DSC、阻燃 PET、结晶性、结晶动力学

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是一种熔点较高的结晶性聚合物,其结晶性和结晶动力学已得到了广泛的研究<sup>[1-4]</sup>. 我们最近合成的一种含磷聚合物(或齐聚物)聚苯基磷酸二苯砷酯(PSPPP),可作为 PET 纺丝较为理想的阻燃剂. 当 PET 中添加5wt%的这种阻燃剂时,其极限氧指数可达到30<sup>[5]</sup>. 然而,有关这种阻燃剂的加入对 PET 结晶特性的影响方面的研究鲜见报道. 本文用 DSC 方法研究了阻燃剂添加量的多少对 PET 结晶程度的影响,并且对纺制阻燃 PET 纤维的实用添加量5wt%的试样进行了结晶动力学研究.

### 1. 试样

PET 切片,  $[\eta] = 0.65$  (苯酚:四氯乙烷=1:1, 25℃测定)

PSPPP 阻燃剂, 自制,  $M_n = 8200$

阻燃剂添加量为0.5、10和15wt%的 PET 试样  $S_0$ 、 $S_5$ 、 $S_{10}$  和  $S_{15}$  的制备方法见文献 [5]. 称取干燥好的各试样  $15 \pm 0.1$  mg 分别装入 DSC 试样池中,在氮气保护下于563K 的电热板上熔融3分钟,以消除热历史,然后淬火于冰块上(注意勿与水接触),制得非晶态试样. 将该试样置于干燥器中,待做 DSC 之用.

### 2. DSC 测试

DSC 测试是在 Du Pont 1090 差示扫描量热仪上进行的. 参比为空铂铂锅,氮气气氛,温标和能量用标准物质铟校正. 将以上制好的非晶态试样  $S_0$ 、 $S_5$ 、 $S_{10}$  和  $S_{15}$  以10K/min 的升温速度升至573K, 然后以同样的速度降至室温,以获得升降温 DSC 曲线. 对于非晶试样  $S_0$  和  $S_5$ , 还分别以5、10、20和40K/min 的速度升温,测定 DSC 曲线.

### 3. 阻燃剂对 PET 结晶的影响

图1为  $S_5$  的等速升降温 DSC 曲线呈现的玻璃化转变温度  $T_g$ 、冷结晶峰温  $T_{gc}$ 、熔融峰温  $T_m$  和熔体自573K 降温时出现的结晶放热峰温  $T_{mc}$ . 其它试样的 DSC 曲线特征转变温度列于表1.

根据聚合物结晶原理,我们可以通过 DSC 谱得到的特征峰计算的过热程度  $\Delta T_{in}$  ( $= T_{gc} - T_g$ ) 和过冷程度  $\Delta T_{ic}$  ( $= T_m - T_{mc}$ ) 评价聚合物在变温过程中的结晶难易程度.  $\Delta T_{in}$  小,意味着在  $T_g$  以后较低的温度就可结晶,即易于结晶.  $\Delta T_{ic}$  小,意味着熔体在降温时易

\* 1992年7月4日收到;山东省自然科学基金资助课题

于形成晶核,即也容易结晶.图2给出了各种试样的  $\Delta T_{\Delta}$  和  $\Delta T_{\Delta}$  与阻燃剂含量的关系.

Tab. 1 DSC results of flame-retardant PET's

Sample	$T_g$ (K)	$T_{\Delta}$ (K)	$T_m$ (K)	$T_{\Delta}$ (K)
S <sub>0</sub>	352.5	409.9	531.2	478.5
S <sub>5</sub>	351.5	404.3	525.2	476.4
S <sub>10</sub>	350.5	410.2	516.8	459.0
S <sub>15</sub>	350.0	419.9	512.0	454.5

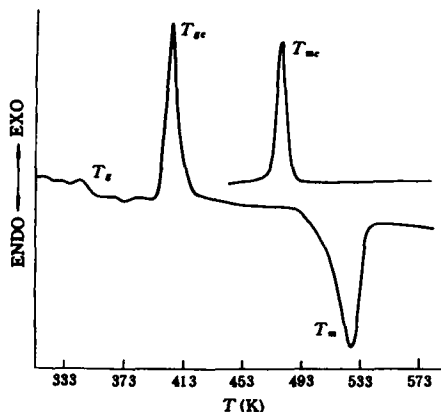


Fig. 1 DSC curve for PET containing 5wt% of flame retardants

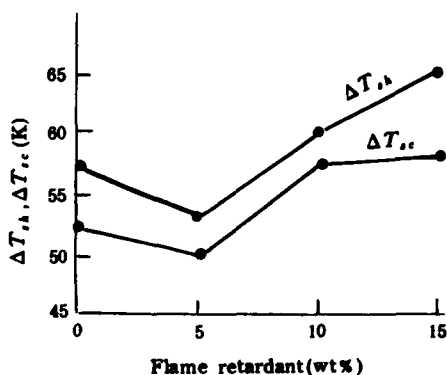


Fig. 2  $\Delta T_{\Delta}$  and  $\Delta T_{\Delta}$  as a function of contents of flame retardants in PET

由图2可以看出,过热或过冷程度随试样中阻燃剂含量的变化而变化,这说明阻燃剂的加入影响了PET的结晶难易程度.值得注意的是,阻燃剂含量为5wt%的试样具有最小的  $\Delta T_{\Delta}$  和  $\Delta T_{\Delta}$ ,而另外两个含阻燃剂的试样 S<sub>10</sub> 和 S<sub>15</sub> 的  $\Delta T_{\Delta}$  和  $\Delta T_{\Delta}$  都比不含阻燃剂的试样 S<sub>0</sub> 大,并且其大小似乎有随阻燃剂含量的增大而增大的趋势.这种现象的产生,可能是由于适量(如5wt%)阻燃剂的加入对PET起到诱导结晶的作用,使其比“纯”PET更容易结晶.当阻燃剂含量过高时(如大于10wt%),较大程度地稀释了PET,使PET大分子链段排入晶格的几率变小,从而降低了PET的结晶能力.有关上述现象,尚有待于做更深入的研究进行验证.

#### 4. 阻燃PET的结晶动力学

从等温 Avrami 方程可以推导出等速升温的非等温结晶动力学方程:

$$1 - C_r(T) = \exp[-F(T)/\beta^n] \quad (1)$$

式中,

$$F(T) = n \int_{T_0}^T K(T)(T - T_0)^{n-1} dT \quad (2)$$

以上各式中,  $C_r$  为  $t$  时的相对结晶度;  $K(T)$  为温度  $T$  时的复合结晶速度常数;  $n$  为 Avrami 指数;  $\beta$  为升温速度.

图3为根据试样 S<sub>0</sub> 和 S<sub>5</sub> 的升温 DSC 曲线绘出的相对结晶分数  $[1 - C_r(T)]$  随温度的

变化曲线. 在某一温度下, 以  $\ln[-\ln(1-C_r)]$  对  $\ln\beta$  作图如图4所示. 由图4可见,  $\ln[-\ln(1-C_r)] \sim \ln\beta$  为线性关系. 由方程(1)可知, 直线的斜率为  $-n$ , 截距为  $\ln F(T)$ .

如方程(2)所示,  $F(T)$  是结晶速度的函数, 随温度而变化. 图5是试样  $S_0$  和  $S_5$  的  $\ln F(T)$  与温度的关系曲线. 由该曲线可以看出, 除了最后一个点外, 其它点都处于一条直线上, 由此可得两种试样的线性回归方程:

$$S_0: \ln F(T) = 0.1700T - 63.56 \quad (3a)$$

$$S_5: \ln F(T) = 0.1333T - 50.12 \quad (3b)$$

由方程(3)可求得  $S_0$  和  $S_5$  的  $F(T)$  对  $T$  的导数  $dF(T)/dT$ , 然后把  $S_0$  和  $S_5$  各自的  $T_0$  和在不同温度下求得的  $n$  和  $dF(T)/dT$  代入方程(2)对  $t$  的微分

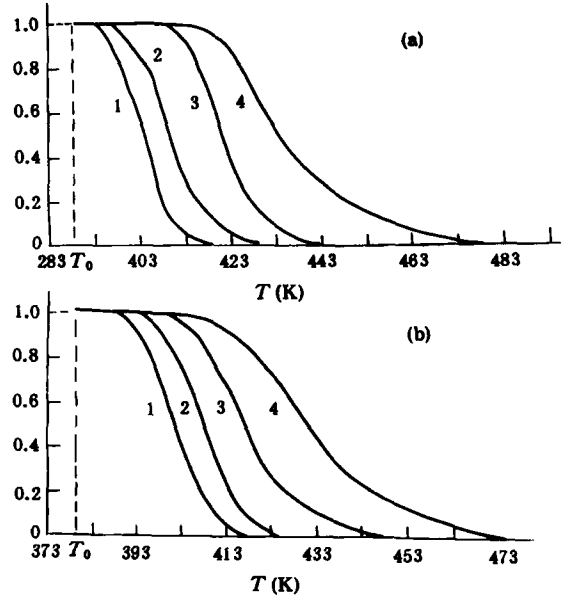


Fig. 3 Crystallization curves of  $S_0$ (a) and  $S_5$ (b) at different heating rates

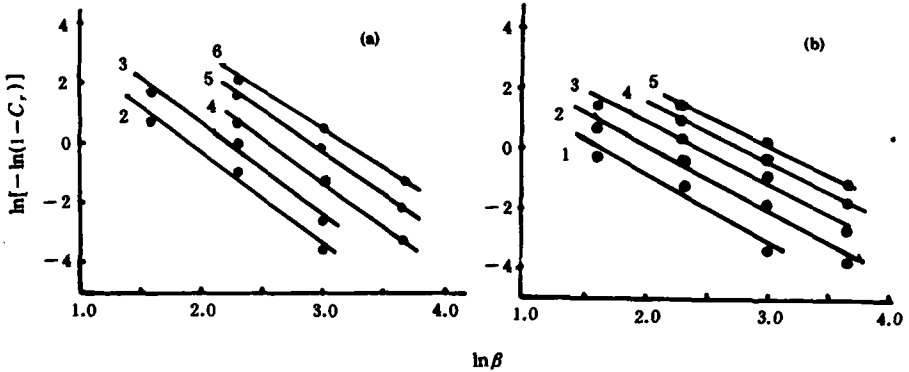


Fig. 4  $\ln[-\ln(1-C_r)]$  vs.  $\ln\beta$  for  $S_0$ (a) and  $S_5$ (b) at different temperatures  
1-403K; 2-408K; 3-413K; 4-418K; 5-423K; 6-428K

式中, 可求得相应的  $K(T)$ , 再由 Avrami 方程可求得结晶半衰期  $t_{1/2}(T)$ . 图6为试样  $S_0$  和  $S_5$  的复合结晶速度常数和结晶半衰期与温度的关系.

由图6可以看出, 不含阻燃剂的 PET 试样  $S_0$  与含阻燃剂 5wt% 的 PET 试样  $S_5$  相比, 在一定的温度下, 前者的  $t_{1/2}$  值大于后者, 而其  $K$  值则小于后者. 我们知道,  $t_{1/2}$  和  $K$  的大小可以用以表征结晶速度的快慢. 因此, 可以说, 含阻燃剂 5wt% 的 PET 试样的结晶速度要比“纯”PET 的大, 这与前一部分的结论相一致. 如果注意到 Avrami 方程中的 Avrami 指数  $n$  的意义, 也许我们可以探知一些阻燃 PET 的结晶信息. 从图4可以看出, 两种试样的直线斜率存在着一定的差别. 对于试样  $S_0$ , 各温度下的直线斜率在  $3.0 \pm 0.2$  之间(可视为常数); 对于试样  $S_5$ , 各温度下的直线斜率在  $2.1 \pm 0.2$  之间(也可视为常数), 即是说, 两者的  $n$  值不同.  $n$  值与结晶的成核和生长机理有关. 尽管用 DSC 方法确定的  $n$  值可能会

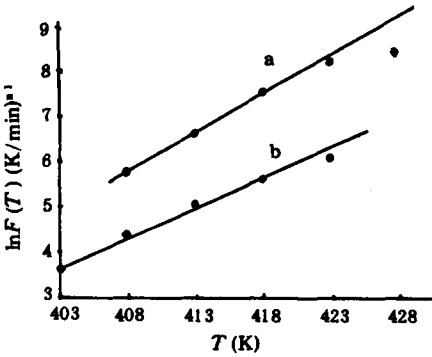


Fig. 5  $\ln F(T)$  as a function of temperature for  $S_0$ (a) and  $S_5$ (b)

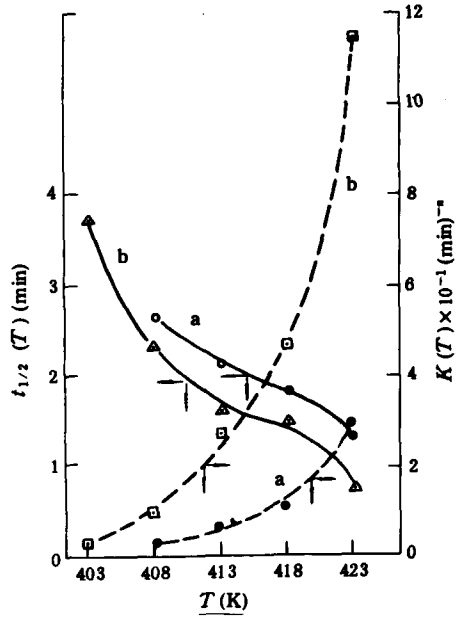


Fig. 6 Dependence of the half life of crystallization (—) and the crystallization rate constant (---) on temperature for  $S_0$ (a) and  $S_5$ (b)

与其它方法存在着差异,因而有较弱的可比性,但是在相同的结晶条件下,同用 DSC 方法得到的各试样的  $n$  值无疑存在着可比性. 所以,  $S_0$  和  $S_5$  两种试样的  $n$  值差别,表明阻燃剂的添加影响了 PET 结晶的成核和/或生长机理.

参 考 文 献

- [1] Ozawa, T., *Polymer*, **1971**, 12, 150
- [2] Jeziorny, A., *Polymer*, **1978**, 19, 1142
- [3] 张志英、杜莹华, *合成纤维工业*, **1990**, (2), 41
- [4] 张志英, *合成纤维工业*, **1990**, (6), 33
- [5] 王玉忠、李文福、夏延致、孙红, *聚酯工业*, **1992**, (1), 12

## STUDIES ON THE CRYSTALLIZABILITY AND CRYSTALLIZATION KINETICS OF FLAME-RETARDANT PET BY DSC

WANG Yuzhong, WU Dacheng

(Textile College, Chengdu University of Science and Technology, Chengdu, Post code: 610065)

ZHENG Changyi

(Chemical Department, Sichuan University, Chengdu, Post code: 610064)

### ABSTRACT

Both super-cooling ( $\Delta T_c$ ) and super-heating ( $\Delta T_h$ ) temperatures of polyethylene terephthalate (PET) containing 0, 5, 10 and 15 weight percent flame retardants have been determined by DSC curves. PET with 5 wt% flame retardant has the smallest  $\Delta T_c$  and  $\Delta T_h$ , which means that it has stronger crystallizability than the others. Avrami equation for the isothermal crystallization has been extended to the non-isothermal process of the constant heating rates so that the parameters characterizing crystallization kinetics, such as Avrami exponent  $n$ , the half life of crystallization  $t_{1/2}$  and the crystallization rate constant  $K$ , which are usually obtained from Avrami equation, can be calculated from the extended equation for non-isothermal crystallization. This method has been applied into the investigation of crystallization kinetics of PET and PET with 5 wt% of flame retardant. The results show that the value of  $t_{1/2}$  of PET with 5 wt% of flame retardant is smaller than that of pure PET, and that the value of  $n$  of the former is about 1 less than that of the latter.

**Key words** DSC, Flame-retardant PET, Crystallizability, Crystallization kinetics