

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.03.013

含氟 PET 的非等温结晶动力学

梅婷, 从艳, 李欣, 柏至伟, 王标兵

(常州大学材料科学与工程学院, 江苏常州 213164)

摘要: 通过分子设计, 在聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 大分子主链上同时引入耐热性的芳杂酰亚胺环和含氟基团。以六氟二酐和氨基十一酸为原料, 通过热环化反应合成酰亚胺二酸, 再用制备的酰亚胺二酸单体按照不同配比和对苯二甲酸二甲酯、乙二醇按一定比例调节投料比进行酯化缩聚反应, 合成一系列含氟 PET。利用差示扫描量热 (DSC) 法研究了聚合物非等温结晶行为, 发现纯 PET 的结晶能力最强, 随着含氟量的增加, 结晶能力减弱。采用 Jeziorny 法分析了纯 PET 和含氟 PET 的非等温结晶动力学, 发现结晶速率常数随着含氟链段的加入而减小, 表明含氟链段的加入降低了 PET 的结晶能力。

关键词: 含氟聚对苯二甲酸乙二酯; 非等温结晶动力学; 差示扫描量热

中图分类号: TQ322.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)03-0059-05

Nonisothermal Crystallization Kinetics of Fluorine-Containing Polyethylene Terephthalate

Mei Ting, Cong Yan, Li Xin, Bai Zhiwei, Wang Biaobing

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract : The heat-resistant aromatic imide ring and fluorine-containing group were introduced into the macromolecular main chain of polyethylene terephthalate via molecular design. Diimide diacid monomer (DIDA) was synthesized through thermal cyclization reaction using 6FDA and 11-aminoundecanoic acid as raw materials. Fluorine-containing polyethylene terephthalate were prepared through esterification polycondensation among the as-synthesized DIDA, dimethyl terephthalate (DMT) and ethylene glycol (EG). The non-isothermal crystallization behaviors of the polyesters were tested by differential scanning calorimetry (DSC), and the results show that pure PET has the highest crystallization ability, which is decreased with the increasing fluoride content. Non-isothermal crystallization kinetics of the polyesters are analyzed by the Jeziorny method. The kinetics datas indicate that the crystallization rate constant decreases with the increasing fluoride chain segment, and the crystallization ability of PET is reduced with the incorporation of the fluoride segment.

Keywords : fluorine-containing polyethylene terephthalate ; non-isothermal crystallization kinetics ; DSC

聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 为半结晶性热塑性聚酯, 由于该聚合物具有耐热性好、电绝缘性好、开发性能优良以及力学性能好等优点^[1-3], 广泛应用于工程塑料和纤维。含氟聚酯在聚酯优良性能的基础上同时增加了疏水性、介电性、透光性和溶解性, 使其突出更优良的性能^[4-9]。其合成工艺及基本性质已有文献报道^[10-13], 但非等温结晶动力学的研究尚属少见。而在实际生产加工中, 大多工艺在非等温条件下完成, 因此有必要对其进行非等温结晶动力学研究。笔者采用酯化缩聚的方法在基于对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 的单体中混入部分六氟二酐 (6FDA) 单体来合成聚酯, 从而引入含氟基团, 再通过非等温结晶动力学来研究氟的引入对于聚酯结晶性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

六氟二酐 (6FDA) : 分析纯, 常州阳光药业有限公司;

11-氨基十一烷酸: 工业级, 重结晶提纯后使用, 市售;

冰醋酸: 分析纯, 上海申博化工有限公司;

对苯二甲酸二甲酯 (DMT)、醋酸钴、三氧化二铋: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

乙二醇: 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司;

联系人: 王标兵, 教授, 博导, 主要从事高性能和功能性高分子材料的研究

收稿日期: 2016-12-10

磷酸三甲酯:98%,阿拉丁控股集团。

1.2 主要仪器及设备

数显恒温盐浴锅:JXT-SY-1型,金坛市良友仪器有限公司;

真空干燥箱:DHG-9036A型,上海圣欣科学仪器有限公司;

循环水式真空泵:SHZ型,巩义市予华仪器有限公司;

真空油泵:2XZ型,上海阿法帕真空设备有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC8000型,美国PE公司。

1.3 单体合成

在带有机机械搅拌装置的100 mL三口圆底烧瓶中按照11-氨基十一烷酸(8.454 8 g,0.042 mol),6FDA(8.884 8 g,0.02 mol)和冰醋酸(25 mL)的配比加料,其中冰醋酸为催化剂和化学脱水剂,在氮气氛围下加热到回流温度117℃,直到球形冷凝管有明显的回流现象保温7 h。反应结束后,减压蒸馏抽走适量乙酸,然后趁热倒入带有磁子搅拌的浓盐酸中盐析,得到白色粘稠物,120℃真空烘干,得到淡黄色透明的含氟酰亚胺二酸单体(DIDA-6FDA,8.319 4 g),产率为47.98%。合成反应式见图1。

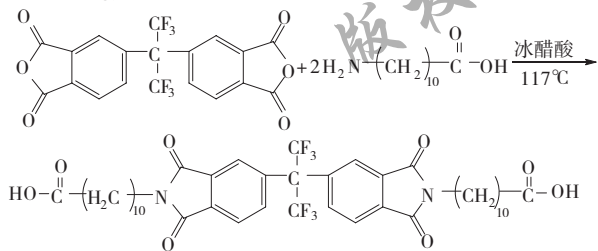


图1 DIDA-6FDA合成反应式

1.4 PET及含氟PET的合成

将DMT和含氟二酸单体(DIDA-6FDA)按照一定比例,与乙二醇以及混合催化剂醋酸钴、醋酸锰加入到带有机机械搅拌的密封性良好的四口烧瓶(250 mL)中,在氮气保护下,常压进行酯交换反应,反应温度由150℃阶梯升温到215℃,保持约15℃/h的升温速率,乙二醇回流冷凝并有副产物甲醇馏出,酯交换反应时间约为4 h,以达到甲醇馏出量理论值的80%为酯化反应的终点。随后更换反应装置,加装分水器并加入催化剂三氧化二锑和热稳定剂磷酸三甲酯(TMP),进行减压缩聚反应,通过分水器收集馏出的乙二醇。控制反应体系在1.5 h内由215℃阶梯升温至280℃,升温完成后,更换油泵,

使得反应体系在280℃下保持高真空度(60 Pa以下)反应1 h,乙二醇仍会有少量馏出,反应过程中随着体系黏度的增大,会出现爬杆现象。反应结束后将产物在氮气保护下,冷却至常温。然后将产物研磨成粉末,过筛,并用甲醇洗涤,在通风处自然风干后放入85℃的真空烘箱中烘干,得到最终产物聚酯。按照不同的DMT/DIDA-6FDA投料比(100/0.99/1和95/5)分别记为PET,PET-F1和PET-F5。

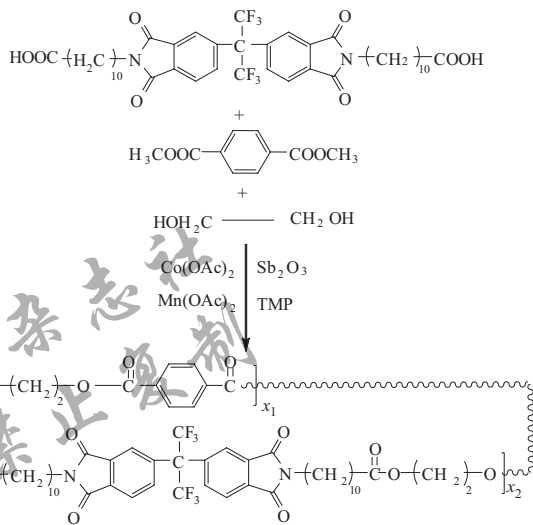


图2 含氟PET合成反应方程式

1.5 测试与表征

采用DSC研究PET,PET-F1,PET-F5的结晶过程:首先称取5~8 mg干燥过的样品,先以100℃/min的速率升温至290℃,保温5 min,消除热历史,然后以150℃/min的速率骤冷至50℃,保温1 min,后分别以2.5,5,10,20℃/min的速率从50℃升温至290℃,整个过程用氮气保护,以避免试样的氧化降解。

2 结果与讨论

2.1 不同升温速率对PET及含氟PET非等温结晶行为影响

图3~图5分别示出PET,PET-F1和PET-F5的非等温冷却结晶曲线,相应的非等温结晶过程中的动力学参数分别列于表1~表3。可以看出,随着升温速率(Φ)的增大,PET及含氟PET的玻璃化转变温度(T_g)和冷结晶峰温度(T_c)向高温方向移动,且峰型逐渐变宽。此外, T_c 的升温幅度要大于 T_g 。这是由于聚合物高分子链的 T_g 主要是受大分子链末端链段运动能力的影响,而末端链段的运动能力受温度的影响不大; T_c 主要受整个大分子链的运动能

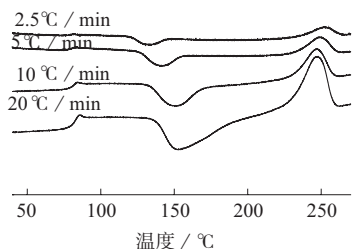


图3 PET 的非等温冷结晶曲线

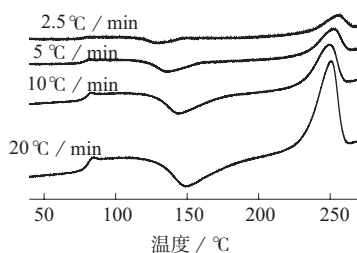


图4 PET-F1 的非等温冷结晶曲线

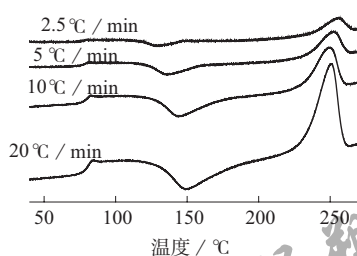


图5 PET-F5 的非等温冷结晶曲线

力影响,而整个分子链的运动能力受温度的影响较大。因此当升温速率提高后整个分子链必须在更高的温度下才能够堆砌进入晶格,从而 T_c 升高的程度更为明显。从表 1~表 3 还可以看出,在相同升温速率下,PET 的结晶焓 (ΔH_c) 随着氟的引入而降低,说明 PET 的结晶能力强于含氟 PET,含氟甲酯链段引入后,PET 结晶能力下降。所有样品的结晶焓总体呈现先上升后下降的趋势,这是因为随着升温速率的增加,冷结晶终止温度向高温区移动,逐渐逼近熔融温度,最终和熔融温度区域相交,致使晶体冷结晶过程还未完全就已经开始部分熔融,导致其结晶焓下降,结晶度下降。

表 1 PET 非等温结晶过程中的动力学参数

$\Phi / (^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_0 / ^{\circ}\text{C}$	$T_f / ^{\circ}\text{C}$	$T_p / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
2.5	128.33	134.74	130.55	27.4678
5	129.93	152.46	140.19	28.8434
10	135.17	162.18	148.94	28.8903
20	139.24	181.43	151.19	22.2790

表 2 PET-F1 非等温结晶过程中的动力学参数

$\Phi / (^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_0 / ^{\circ}\text{C}$	$T_f / ^{\circ}\text{C}$	$T_p / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
2.5	119.70	138.35	127.48	20.6908
5	111.14	159.21	135.30	21.3287
10	132.73	158.08	143.51	22.2209
20	139.24	170.50	148.64	14.3522

表 3 PET-F5 非等温结晶过程中的动力学参数

$\Phi / (^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_0 / ^{\circ}\text{C}$	$T_f / ^{\circ}\text{C}$	$T_p / ^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_c / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
2.5	131.34	139.79	133.80	21.6546
5	133.18	154.07	143.80	21.2918
10	146.20	169.08	156.22	14.2494
20	146.61	186.98	173.56	12.4322

注: T_0 为 PET 的结晶初始温度; T_f 为 PET 的结晶完成温度; T_p 为 PET 的结晶峰值温度。

2.2 Jeziorny 法研究非等温结晶动力学

图 6~图 8 分别给出了 PET 和共聚酯相对结晶度 $X(t)$ 对时间 (t) 的曲线,图中曲线显示为 S 型,这与晶体的成核和生长过程是一致的^[14-15]。

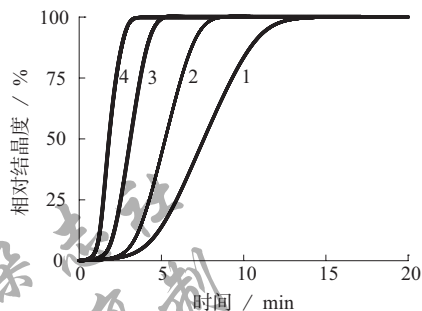


图6 PET 相对结晶度与时间的关系

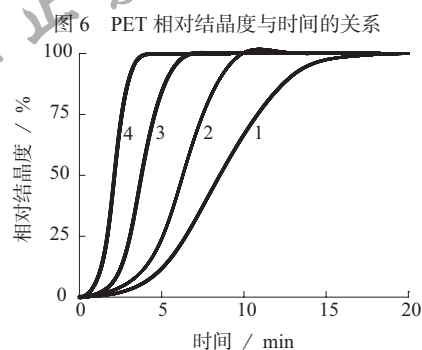


图7 PET-F1 相对结晶度与时间的关系

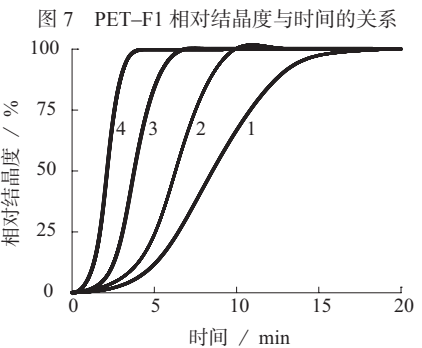


图8 PET-F5 相对结晶度与时间的关系

从图中可以看出,随着升温速率的增加,曲线斜率增加明显,这表明 PET 和共聚酯的冷结晶速率随升温速率的增加而增加。

Avrami 方程广泛应用于等温结晶动力学,其表现形式为:

$$1 - X(t) = e^{-kt^n}$$

式中: $X(t)$ —— t 时刻的相对结晶度;

k ——常数;

n ——Avrami 指数。

本研究非等温冷结晶动力学得到的 Avrami 指数 n 被称为表观 Avrami 指数。Jeziorny^[16] 认为, 将非等温结晶过程看成等温结晶过程来处理需要用 Φ 来修正结晶速率常数 (Z_c):

$$1 - X(t) = e^{-Z_c t^n}$$

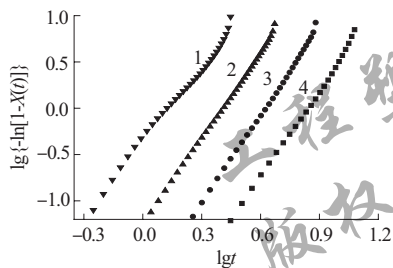
$$\lg Z_c = \lg z_c / \Phi$$

式中: Z_c ——经温度变化速率修正后得到的表征非等温结晶过程中的动力学参数。

对方程取对数后:

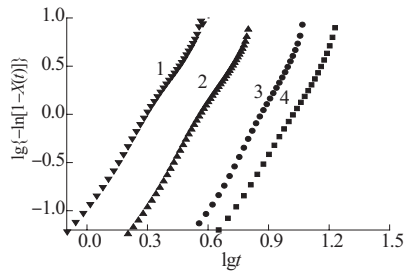
$$\lg \{-\ln[1 - X(t)]\} = n \lg t + \lg z_c$$

根据 Jeziorny 法以 $\lg \{-\ln[1 - X(t)]\}$ 对 $\lg t$ 作图, 得到图 9~图 11。这些曲线都具有良好的线性关系, 拟合曲线得到表观 Avrami 指数 n 和结晶速率常数 Z_c 见表 4~表 6。



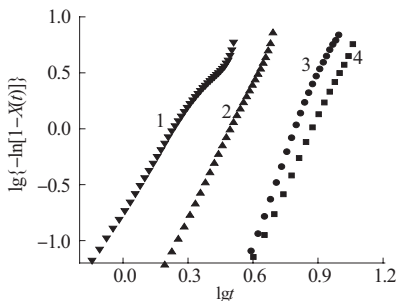
1—20 °C / min; 2—10 °C / min; 3—5 °C / min; 4—2.5 °C / min

图 9 PET 在不同升温速率下 $\lg \{-\ln[1 - X(t)]\}$ 对 $\lg t$ 曲线拟合图



1—20 °C / min; 2—10 °C / min; 3—5 °C / min; 4—2.5 °C / min

图 10 PET-F1 在不同升温速率下 $\lg \{-\ln[1 - X(t)]\}$ 对 $\lg t$ 曲线拟合图



1—20 °C / min; 2—10 °C / min; 3—5 °C / min; 4—2.5 °C / min

图 11 PET-F5 在不同升温速率下 $\lg \{-\ln[1 - X(t)]\}$ 对 $\lg t$ 曲线拟合图

表 4 PET 非等温冷结晶动力学参数

$\Phi / (^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	n_1	Z_1	Z_c	$t_{1/2} / \text{min}$
2.5	3.121 7	0.002 42	0.089 8	1.967
5	3.154 2	0.010 90	0.404 1	1.186
10	3.034 9	0.058 20	0.752 5	0.973
20	2.614 0	0.453 00	1.040 4	0.881

表 5 PET-F1 非等温冷结晶动力学参数

$\Phi / (^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	n_1	Z_1	Z_c	$t_{1/2} / \text{min}$
2.5	3.630 3	0.000 201 9	0.0332 7	2.308 0
5	3.977 1	0.003 648	0.205 3	1.357 9
10	3.510 7	0.009 886	0.630 2	1.027 4
20	3.368 0	0.097 70	0.890 2	0.928 4

表 6 PET-F5 非等温冷结晶动力学参数

$\Phi / (^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	n_1	Z_1	Z_c	$t_{1/2} / \text{min}$
2.5	3.653 7	0.000 222	0.034 55	2.056 0
5	4.830	0.000 128 8	0.168 2	1.341
10	4.065	0.009 397	0.627 0	1.025 0
20	2.870	0.191 0	0.920 6	0.855 4

从表 4~表 6 可以看出, Z_c 随升温速率的增大而增大, 半结晶时间 $t_{1/2}$ 随升温速率的增大而减小, 说明升温速率增大有利于加快结晶, 但是此时分子链没有充足的时间更好的堆砌而使结晶不完善, 结晶能力下降。从表 4~表 6 的纵向对比可以看出随着含氟甲酯的加入 Z_c 减小, 半结晶时间 $t_{1/2}$ 增大, 说明含氟甲酯的加入不利于结晶, 使聚酯结晶能力下降。

PET, PET-F1 和 PET-F5 3 种聚酯中, 含氟甲酯的共聚比例逐渐递增, 通常情况下, 在聚合物结构中引入含氟基团, 会由于较大位阻, 以及其较强的电负性降低聚合物结晶性能。因此结晶性能为 PET > PET-F1 > PET-F5。这可能是由于含氟基团— CF_3 会增加链与链之间的距离, 增大自由体积, 降低链与链之间的相互作用, 随着含氟量的增大, 链之间的距离被推开, 聚合物形成过程中, 阻碍链与链之间的规整堆砌, 从而影响结晶。综合看, 当含氟量为 0 时, PET 链段具有一定的规整性, 使聚合物形成半结晶型聚合物; 引入 1% 的含氟甲酯结构后, 主链的链柔性有所下降, 降低其结晶能力, 这是由于— CF_3 的接入, 增加了链之间的空间阻力, 因而一定程度上降低了结晶能力; 而当含氟量继续增加时, 含氟甲酯结构的引入量达到 5%, — CF_3 对链之间相互作用力的影响继续增大, 其对结晶的抑制程度大大提高, 导致其结晶能力进一步下降, 这就解释了 3 种聚酯的结晶性能 PET > PET-F1 > PET-F5 的原因。

3 结论

(1) DSC 结果分析表明, 纯 PET, PET-F1 和

PET-F5 均具备结晶能力。在相同的升温速率下, PET-F1 和 PET-F5 结晶放热焓和结晶度均低于纯 PET。

(2) Jeziorny 法可较好地应用于计算纯 PET 及共聚酯的非等温结晶动力学参数。Jeziorny 法表明冷结晶速率随升温速率的增加而增加,升温速率增大有利于加快结晶,但结晶能力会下降。

(3) 含氟链段的加入破坏了纯 PET 的链段结构规整性,从而降低了 PET 的结晶能力。

参考文献

- [1] 刘海明,王向东,刘伟,等.聚对苯二甲酸乙二醇酯扩链体系的结晶动力学[J].塑料,2014,43(1):41-48.
Liu Haiming, Wang Xiangdong, Liu Wei, et al. Crystallization kinetic of chain extended poly(ethylene terephthalate)[J]. Plastics, 2014,43(1):41-48.
- [2] 张忠厚,冯丽,何领好,等. PBT/PET 阻燃材料的非等温结晶动力学[J].塑料,2014,43(3):103-106.
Zhang Zhonghou, Feng Li, He Linghao, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of PBT / PET flame retardant materials[J]. Plastics, 2014,43(3):103-106.
- [3] Yoshida S, Hiraga K, Takehana T, et al. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate)[J]. Science, 2016, 351(6301):1196-1199.
- [4] Xiong J, Jin Y, Shentu B, et al. Preparation and fluorine enrichment behavior of fluorinated polyester[J]. Journal of Coatings Technology & Research, 2013, 10(5):621-629.
- [5] 孟楷,翟丽鹏,胡兆麟.含氟改性聚酯的合成及应用前景[J].合成技术及应用,2015,30(4):34-38.
Meng Kai, Zhai Lipeng, Hu Zhaolin. Advance in synthesis and applications of fluorinated polyesters[J]. Synthetic Technology and Application, 2015, 30(4):34-38.
- [6] Gu Zixu, Zhang Mingzu, He Jinlin, et al. Surface energy and surface reorganization of perfluorohexylethyl methacrylate / n-alkyl(meth)acrylate copolymers[J]. Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects, 2016, 502:159-167.
- [7] Yao Wenqiang, Li Yongjun, Huang Xiaoyu. Fluorinated poly(meth)acrylate: Synthesis and properties[J]. Polymer, 2014, 55(24):6197-6211.
- [8] Ni Bo, Dong Xuehui, Chen Ziran, et al. "Clicking" fluorinated polyhedral oligomeric silsesquioxane onto polymers: A modular approach toward shape amphiphiles with fluorinated molecular clusters[J]. Polym Chem, 2014, 5(11):3588-3597.
- [9] Zhang Junping, Wang Aiqin, Seeger S. Nepenthes pitcher inspired anti-wetting silicone nanofilaments coatings: preparation, unique anti-wetting and self-cleaning behaviors[J]. Advanced Functional Materials, 2014, 24(8):1074-1080.
- [10] Smirnov P V, 张文光. 对苯二甲酸二甲酯与乙二醇的酯交换反应[J]. 国外纺织技术, 1985(4):18-20.
Smirnov P V, Zhang Wenguang. Transesterification of dimethyl terephthalate with ethylene glycol[J]. Foreign Textile Technology, 1985(4):18-20.
- [11] 何正锋. 新型共聚酯(PARSTER®)的连续聚合生产技术[J]. 合成纤维, 2014, 43(8):12-14.
He Zhengfeng. Continuous polymerization technology of new co-polyester (PARSTER®)[J]. Synthetic Fiber in China, 2014, 43(8):12-14.
- [12] Wei Peng, Cakmak M, Chen Yuwei, et al. The influence of bisphenol AF unit on thermal behavior of thermotropic liquid crystal copolyesters[J]. Thermochimica Acta, 2014, 586(8):45-51.
- [13] 刘伯林, 金剑. 聚对苯二甲酸乙二醇酯共聚酯及其制备方法. CN, 104629027A[P]. 2015-05-20.
Liu Bolin, Jin Jian. Preparation of poly(ethylene terephthalate) copolymer: CN, 104629027A[P]. 2015-05-20.
- [14] Jiang Zhaohui, Jin Jian, Xiao Changfa, et al. Effect of high content of carbon black on non-isothermal crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate)[J]. Polymer Bulletin, 2011, 67(8):1633-1648.
- [15] 姜涛, 王菲, 吴全才. 改性 PET 共聚酯的非等温结晶行为[J]. 塑料, 2015, 44(5):101-104.
Jiang Tao, Wang Fei, Wu Quancai. Non-isothermal crystallization behavior of modified PET copolyester[J]. Plastics, 2015, 44(5):101-104.
- [16] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC[J]. Polymer, 1978, 19(10):1142-1144.

(上接第 13 页)

- ties of a-MWNTs@PANI / sulfonated poly(aryl ether ketone) composites[J]. Acta Materialia Composita Sinica, 2013, 30(S1):134-137.
- [12] Li Xiaohu, Du Zhongjie, Zhang Chen, et al. Preparation of polyaniline grafted multiwalled carbon nanotubes and conductive application in polyetherimide[J]. Polymers Advanced Technologies, 2013, 24(2):151-156.
- [13] 朱隰磊. 导电 / 抗静电聚合物纳米复合材料的制备及其性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2013.
Zhu Yilei. Preparation and properties of conductive / anti-static

- polymer nanocomposites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [14] Zhang Jintao, Zhao X S. Conducting polymers directly coated on reduced graphene oxide sheets as high-performance supercapacitor electrodes[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(9):5420-5426.
- [15] Mamunya Y, Boudenne A, Lebovka N, et al. Electrical and thermophysical behaviour of PVC-MWCNT nanocomposites[J]. Composites Science and Technology, 2008, 68(9):1981-1988.
- [16] Bauhofer W, Kovacs J Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites[J]. Composites Science and Technology, 2009, 69(10):1486-1498.