

PET/粘土纳米复合材料加工条件下结晶行为的研究^{*}

王亚明¹ 石 军² 曾伟丽³ 申长雨¹

(1. 郑州大学橡塑模具国家工程研究中心, 郑州 450002; 2. 郑州大学材料工程学院, 郑州 450002;

3. 北京燕化公司聚酯事业部, 北京 102500)

摘要 采用 DSC 手段测试了 PET、PET/粘土纳米复合材料熔体降温时的结晶行为。结果表明, 在 PET 中引入纳米粘土可提高 PET 基体的降温结晶峰峰温, 并使结晶速率提高 1 倍以上。PET 及 PET/粘土纳米复合材料的结晶峰峰温随降温速率的增大而移向低温, 半结晶时间及结晶度随降温速率的增大而减小。基于 Avrami 方程的动力学分析表明, PET/粘土纳米复合材料的非等温结晶过程是带有异相成核的三维增长过程。

关键词 PET 粘土 纳米复合材料 非等温结晶

聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 价格便宜、性能优异, 已被广泛应用于纤维、包装等领域。但 PET 的结晶速率较慢, 使其在注塑制品方面的应用受到限制。在 PET 中加入成核剂 (如 CaCO_3) 可有效提高结晶速率, 但往往会导致其冲击性能降低、密度增大。PET/粘土纳米复合材料^[1] 是近几年开发的新材料, 其强度、弹性模量和热变形温度都比 PET 有显著提高。为了确立 PET/粘土纳米复合材料在成型加工时的工艺条件, 了解结构与性能的关系, 研究 PET/粘土纳米复合材料在加工条件下的结晶行为十分必要。由于大多数成型 (如注塑、挤出) 过程都是在非等温条件下进行的, 因此, 笔者着重研究 PET 及其粘土纳米复合材料熔体降温时的结晶行为。

1 实验部分

1.1 原料及试样制备

PET: 粒料, 特性粘度为 0.65 dL/g, 北京燕山石化公司;

PET/粘土纳米复合材料: 纳米粘土质量分数为 1.5%, 特性粘度为 0.61 dL/g, 北京燕山石化公司;

将 PET 及其纳米复合材料粒料烘干后在 280℃ 下压制厚度约 0.2 mm 的片材, 剪成圆形试样, 供 DSC 测试使用。

1.2 测试条件与方法

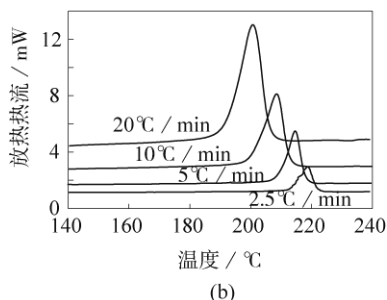
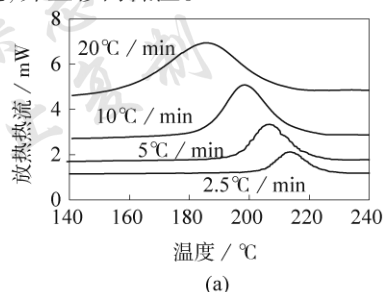
使用 TA 2920 型 DSC 在高纯 N_2 保护下进行测试; 用高纯钢校正仪器温度。样品重为 5.2 ~ 5.5 mg。将样品从室温升至 280℃ 保持 10 min, 然后恒速降温测量。所选的降温速率分别为 2.5、5、10、20℃/min。每个样品只使用 1 次。

2 结果与讨论

2.1 非等温结晶放热曲线的特征值

图 1 是 PET 及 PET/粘土纳米复合材料以不同

速率降温时的 DSC 曲线。从图 1 可以看出, PET 及其粘土纳米复合材料的放热曲线均随降温速率的增大而变宽, 并且移向低温。



a—PET; b—PET/粘土纳米复合材料

图 1 PET 及其粘土纳米复合材料在不同降温速率下的非等温结晶 DSC 曲线

从图 1 可得结晶峰的峰温 (T_p) 见表 1。由表 1 可见, 在给定的降温速率 Φ 下, PET/粘土纳米复合材料的 T_p 比 PET 的高。这意味着纳米粘土在 PET 基体中起成核剂的作用, 使 PET 在较高的温度下进行结晶; PET 的 T_p 从 2.5℃/min 的 213.29℃ 降到 20℃/min 的 185.53℃, 降幅达 27.76℃; 而 PET/粘土纳米复合材料的 T_p 从 2.5℃/min 的 218.63℃ 速

^{*} 河南省高校青年骨干教师项目 (2001) 及河南省教育厅自然科学研究项目 (20014300017)

降到20℃/min的200.74℃,降幅为17.89℃。这表明降温速率对PET的 T_p 的影响比对PET/粘土纳米复合材料的 T_p 的影响大,也就是说,在PET中引入纳米粘土减弱了PET的结晶峰峰温对降温速率的依赖性。根据图1还可计算得到放热曲线的结晶热焓 ΔH_c (见表1)。由表1可看出,PET及其粘土纳米复合材料的 ΔH_c 均随降温速率 Φ 的降低而增大,但降温速率对PET的影响比对PET/粘土纳米复合材料的影响大。由于PET的结晶度是 ΔH_c 与完整PET晶体总热焓值之比,所以结晶度的变化规律与 ΔH_c 类似。

表1 不同样品非等温结晶放热曲线的特征数据

样品	$\Phi /$ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_p / ^{\circ}\text{C}$	$t_{1/2}^{(1)} /$ min	$\Delta H_c /$ $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
PET	2.5	213.29	9.63	54.89
	5	206.74	5.34	54.36
	10	198.57	2.73	47.55
	20	185.53	1.86	38.63
PET/粘土 纳米复合 材料	2.5	218.63	4.23	49.96
	5	214.65	1.80	49.23
	10	208.54	1.31	47.30
	20	200.74	0.76	44.24

注:1) $t_{1/2}$ 表示从结晶开始到相对结晶度 $X(t)$ 达到50%时的时间。

对放热曲线进行积分,可得到相对结晶度 $X(t)$ 随温度 T 的变化,见(1)式^[2]:

$$X(t) = \frac{\int_{T_0}^T (\frac{dH_c}{dt}) dT}{\int_{T_0}^{T_{\infty}} (\frac{dH_c}{dt}) dT} \tag{1}$$

式中: T_0 ——结晶开始温度;
 T_{∞} ——结晶终止温度;
 t ——结晶时间;
 dH_c ——在无限小温度区间 dT 所释放的结晶热。

由图1得到PET及其纳米复合材料的相对结晶度-温度曲线,见图2。

对于恒速降温的非等温结晶过程,结晶温度与结晶时间 t 构成(2)式的关系:

$$t = (T_0 - T) / \Phi \tag{2}$$

式中: T ——对应于结晶时间 t 时的温度,℃。

这样,可通过(2)式将图2所示的相对结晶度-温度的关系转换成相对结晶度-时间的关系,见图3。

从图3可以直接得到表征结晶速率快慢的半结晶时间 $t_{1/2}$,见表1。由表1可以看出,降温速率越快,完成结晶所需的时间越短。在给定的降温速率下,PET的 $t_{1/2}$ 均为PET/粘土纳米复合材料 $t_{1/2}$ 的2

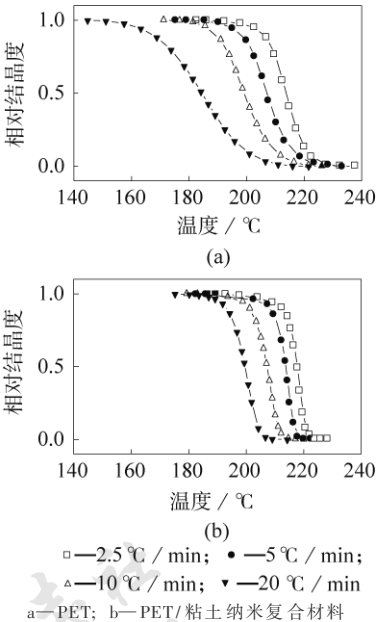


图2 PET及其粘土纳米复合材料在不同降温速率下的

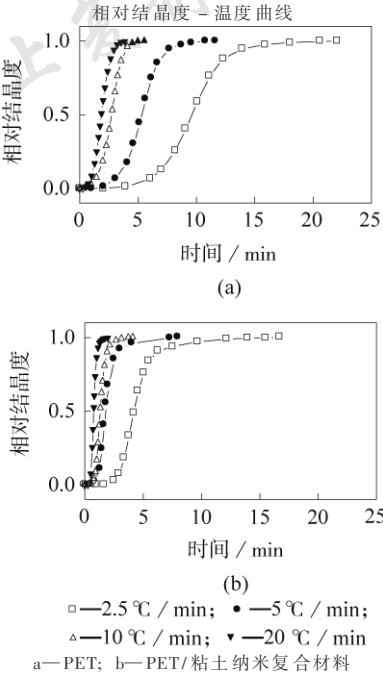


图3 PET及其粘土纳米复合材料在不同降温速率下的

倍以上。这意味着纳米粘土在PET基体中起到成核剂的作用,提高了PET的结晶速率。

2.2 非等温结晶动力学

最常用的分析等温结晶动力学的理论方法是Avrami方程^[3],见(3)式:

$$1 - X(t) = \exp(-Zt^n) \tag{3}$$

式中: n ——Avrami指数;

Z ——结晶速率常数。

Avrami 方程也可以用于分析等速变温的 DSC 曲线。考虑到降温速率的影响,可用(4)式对 Z 进行校正:

$$\log Z_c = (\log Z) / \Phi \tag{4}$$

图 4 是 PET 及其粘土纳米复合材料在不同降温速率下的 $\log\{-\ln[1-X(t)]\}-\log t$ 曲线。从图 4 看出, 每条曲线结晶初期都有一个线性部分, 其中多数在较长的时间区域伴有较明显的偏离。通常认为偏离的原因在于结晶后期球晶碰撞造成的二次结晶。表 2 列出对图 4 中结晶初期线性部分的分析结果。PET 的 n 值为 3.23 ~4.74; 而 PET/粘土纳米复合材料的 n 值为 4.21 ~5.98。大致说来, 在给定的降温速率 Φ 下, PET/粘土纳米复合材料的 n 值比

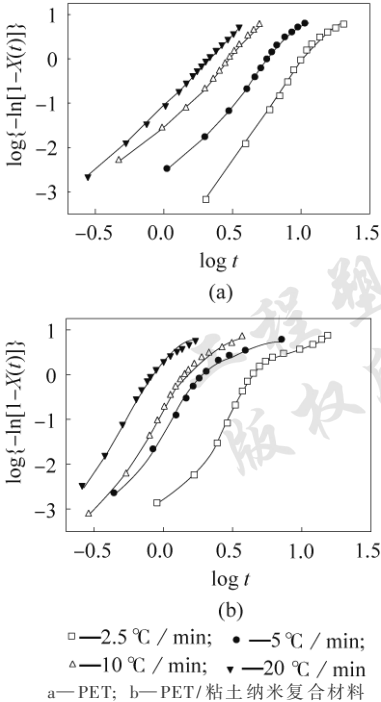


图 4 PET 及其粘土纳米复合材料在不同降温速率下的 $\log\{-\ln[1-X(t)]\}-\log t$ 曲线

表 2 基于 Avrami 方程的非等温结晶动力学分析结果

样品	$\Phi/^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	n	Z_c
PET	2.5	4.74	0.012
	5	4.40	0.213
	10	3.72	0.663
	20	3.23	0.887
PET/粘土 纳米复合材料	2.5	5.98	0.028
	5	4.21	0.556
	10	5.47	0.832
	20	5.07	1.059

PET 的大,这预示着 PET/粘土纳米复合材料的非等温结晶过程是带有异相成核的三维增长过程。与所期望的一样,在给定的降温速率下, PET/粘土纳米复合材料的结晶速率常数 Z_c 均比 PET 的大。

3 结论

(1) 在 PET 中引入纳米粘土制得的 PET 纳米复合材料提高了 PET 基体的降温结晶峰峰温,并使结晶速率提高 1 倍以上,同时,减弱了结晶峰温及结晶度对降温速率的依赖性。

(2) PET 及其粘土纳米复合材料的结晶峰峰温随降温速率的增大而移向低温,半结晶时间及结晶度随降温速率的增大而减小。

(3) 基于 Avrami 方程的动力学分析表明, PET/粘土纳米复合材料的非等温结晶过程是带有异相成核的三维增长过程。

参考文献

1 Ke Y, Long C, Qi Z. Crystallization, properties and nanoscale morphology of PET-clay nanocomposites. J Appl Polym Sci, 1999, 71: 1139

2 Xu W, Ge M, He P. Nonisothermal crystallization kinetics of polyoxymethylene/montmorillonite nanocomposite. J Appl Polym Sci, 2001, 82: 2281

3 殷敬华,莫志深. 现代高分子物理学(上册). 北京: 科学出版社, 2001.

STUDY ON THE CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF PET/CLAY NANO-COMPOSITE UNDER THE PROCESSING CONDITION

Wang Yaming¹, Shi Jun², Zeng Weili³, Shen Changyu¹

(1. APPT NERC, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China; 2. Materials Engineering College, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China; 3. Polyesters Department, Beijing Yanshan Petrochemical Co. Ltd., Beijing 102500, China)

ABSTRACT The crystallization behavior of PET and PET/clay nanocomposite under the different cooling rates was studied by DSC. Results showed that, at a given cooling rate, the exotherms peak temperature of PET/clay nano-composite was higher than that of PET, and the crystallization rate of PET/clay nano-composite was one time faster than that of PET. For both PET and PET/clay nano-composite, with the increasing of cooling rates, the exotherms peak temperatures moved to lower temperature, meanwhile, the values of half-time and crystallization degree decreased. The kinetics analysis based on Avrami equation suggested that the nonisothermal crystallization of PET/clay nano-composites corresponded to a tridimensional growth with heterogeneous nucleation.

KEYWORDS poly(ethylene terephthalate), clay, nano-composite, nonisothermal crystallization