

PTT 的等温与非等温结晶动力学研究

王学火^{1,2} 孙朝阳¹ 吕 珏¹ 关士友² 吴梓新^{1*}

(1. 上海华谊集团技术研究院, 上海 200241; 2. 华东理工大学材料科学与工程学院, 上海 200237)

摘要 采用 DSC 方法对聚对苯二甲酸丙二酯进行等温与非等温结晶动力学研究, 利用不同动力学模型对其结晶过程进行分析。结果表明, 在等温结晶过程中, Avrami 指数 n 和半结晶时间随着结晶温度的升高而增大, 结晶速率常数 k 随着结晶温度的升高而减小; 在非等温结晶的过程中, 结晶动力学常数 Z_c 和相对过冷度 ΔT_c 随着降温速率的提高而上升, Avrami 指数 n 和半结晶时间随着降温速率的提高而下降。

关键词 聚对苯二甲酸丙二酯 等温结晶 非等温结晶 动力学

聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)是近年才获得工业化生产的一种性能优异的新型热塑性聚酯, 可以利用对苯二甲酸(PTA)和 1,3-丙二醇(PDO)进行缩聚得到^[1]。PTT 既保持了聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的一些优良性能, 又有更好的柔软性、染色性及拉伸回弹性。众所周知, 聚合物的结晶性能对其加工过程和制品性能具有非常重要的影响。聚合物等温结晶过程相对较简单, 一般用 Avrami 方程来描述^[2]。而实际加工过程(如挤出、注射、吹塑等)常常是在非等温条件下进行的, 得到的非等温结晶动力学参数对 PTT 的加工和性能评价具有指导意义。很多学者利用基于等温结晶动力学的假设, 对 Avrami 动力学方程进行了校正, 如 Jeziorny 法^[3]、Ozawa 法^[4]和莫志深法^[5]等, 这些方法可以很好地描述聚合物非等温结晶动力学过程。笔者利用差示扫描量热(DSC)仪对 PTT 的等温结晶和非等温结晶动力学进行研究, 采用 Avrami、Jeziorny 和莫志深方程得出不同条件下 PTT 的结晶动力学参数(如半结晶时间、Avrami 指数、相对过冷度等)。

1 实验部分

1.1 原材料

PTT: 熔点 226℃, 相对密度 1.35 (20℃), 特性粘度 $[\eta]$ 为 0.90 dL/g (以质量比为 3:2 的苯酚-四氯乙烷为溶剂, 用乌式粘度计在 (30 ± 0.1) ℃ 的恒温槽中测定)^[6], 美国杜邦公司。

1.2 仪器、设备

DSC 仪: DSC-7 型, 美国 Perkin Elmer 公司。

1.3 测试方法及条件

等温结晶: 将 15 mg 样品以 30℃/min 的升温速率升温至 260℃后停留 5 min, 再以 100℃/min 的降温速率迅速降温至预先设定的等温结晶温度

(T_c), 在此温度下恒温一定时间保证充分结晶。

非等温结晶: 将 15 mg 样品以 30℃/min 的升温速率升温至 260℃后停留 5 min, 再分别以 5、10、20、40℃/min 的降温速率降至 60℃, 考察结晶过程。

通过计算机对结晶峰进行积分处理, 可以得到不同结晶时间 t 所对应的相对结晶度(X_t), 然后进行分析处理。在整个测试过程中用氮气保护, 以避免试样氧化降解, 用纯钢(In)和纯锌(Zn)标定, 参比物为 Al_2O_3 。

2 结果与讨论

2.1 等温结晶动力学分析

(1) 相对结晶度随结晶时间的变化曲线

相对结晶度 X_t 是计算聚合物等温结晶参数的重要指标, 它可以由 t 时刻试样结晶放出的热量与其完全结晶时所放出热量的比值计算得到。在不同结晶温度下, 利用试样的 X_t 对等温结晶时间 t 作图, 结果见图 1。

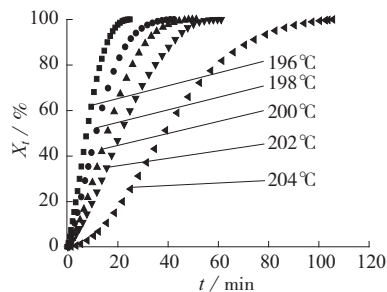


图1 不同等温结晶温度下 PTT 相对结晶度 X_t 与时间 t 的关系

由图 1 可看出, 所有曲线均呈 S 形, 试样的相对结晶度随时间延长先是迅速增加, 然后以缓慢的

* 通讯作者

收稿日期: 2011-08-26

速度增加到最大值。同时还可看出,随着结晶温度的提高,试样达到完全结晶所用的时间明显变长,表明结晶速度变慢。

(2) Avrami 方程计算曲线

聚合物等温结晶过程与小分子等温结晶相似,也可以用 Avrami 方程^[7]来描述,见式(1)。

$$1-X_t=\exp(-kt^n) \quad (1)$$

式中: k ——结晶速率常数;

n ——Avrami 指数,与成核的方式及晶体生长维数有关。

将式(1)两边取对数,得式(2)。

$$\lg[-\ln(1-X_t)]=\lg k+n\lg t \quad (2)$$

在某一结晶温度下,以 $\lg[-\ln(1-X_t)]$ 对 $\lg t$ 作图(见图2),从直线的斜率和截距可分别求得 n 和 k 值。

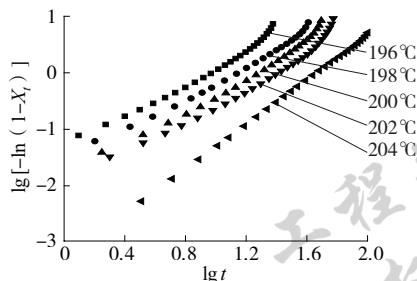


图2 PTT在不同等温结晶温度下 $\lg[-\ln(1-X_t)]$ 对 $\lg t$ 的关系

从图2可看到,在比较大的时间范围内,PTT的 $\lg[-\ln(1-X_t)]$ 对 $\lg t$ 都有着良好的线性关系,表明它们的等温结晶行为符合 Avrami 方程。在结晶的后期,数据都有所偏离直线,这种现象是因为结晶过程中同时存在一次结晶和二次结晶,Avrami 方程只考虑了晶体的碰撞,而没考虑晶体内部由于二次结晶阶段生长中的球晶相互挤压而影响生长,因此,聚合物的结晶过程比 Avrami 模型复杂得多^[8]。

结晶速度一般可用结晶化程度为50%时的时间即半结晶时间($t_{1/2}$)来表示, $t_{1/2}$ 越小,表明结晶速度越大。将 $X_t=50\%$ 代入式(1)后两边取对数,可得到半结晶时间公式:

$$t_{1/2}=(\ln 2/k)^{1/n} \quad (3)$$

利用半结晶时间对结晶温度作图,结果见图3。从图3可看到,PTT的半结晶时间与结晶温度的关系曲线呈向上凹型关系,结晶温度越高,半结晶时间越长,结晶速度越慢。这是其晶核生长速度和晶粒生长速度存在不同温度依赖性的共同作用的结果^[9]。成核过程的温度依赖性与成核方式有关,异

相成核可以在较高温度下发生,而均相成核易于在稍低的温度下发生。因为结晶温度的升高使得大分子热运动趋于剧烈,晶核不易形成,已形成的晶核也不稳定,易被分子热运动所破坏,从而使得结晶时间延长。

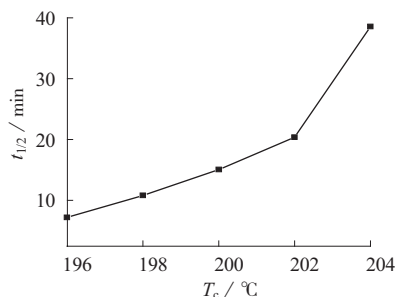


图3 PTT等温结晶 $t_{1/2}$ 对 T_c 的关系

表1列出根据 Avrami 方程求出的 PTT 的等温结晶动力学参数。由表1可以看出,随结晶温度从 196°C 增加到 204°C,PTT 的 Avrami 指数 n 从 1.41 升至 1.99。在所研究的温度范围内,计算得出的 n 值均不为整数,原因可能是由于结晶过程的复杂性,成核过程不可能完全按一种方式进行,晶体形态也不一定按一种均一的形态生长,在晶核的形成和晶体生长过程中,晶核或晶体相互之间可能发生叠加^[10],同时大分子从熔融状态进行结晶时,分子链不可能像小分子结晶一样产生大规模的扩散和调整,再加上分子链之间的缠结,还有在某一等温结晶过程中可能同时存在两种不同的结晶机理,因而 Avrami 指数不恒为整数,多为小数,此时 n 值只有平均、统计的意义。

表1 PTT 的等温结晶动力学参数

$T_c / ^\circ\text{C}$	n	k	$t_{1/2}^{\text{a})} / \text{min}$	$t_{1/2}^{\text{b})} / \text{min}$
196	1.41	43.16×10^{-3}	7.47	7.21
198	1.43	23.12×10^{-3}	11.22	10.83
200	1.54	10.60×10^{-3}	15.70	15.08
202	1.47	8.13×10^{-3}	21.02	20.39
204	1.99	0.49×10^{-3}	38.46	38.56

注:a)通过图1得到; b)通过式(3)计算得到。

从表1还可看出,随着结晶温度 T_c 的升高,PTT 的结晶速率常数 k 变小,结晶速率降低,半结晶时间 $t_{1/2}$ 增加。通过图1得到的 $t_{1/2}$ 与通过式(3)计算得到的 $t_{1/2}$ 一致,说明采用 Avrami 方程能够很好地模拟 PTT 的等温结晶过程。

2.2 非等温结晶动力学分析

目前,对于各种材料的等温结晶动力学研究已经趋于完善,Avrami 方程已经得到公认,但是,在实际的生产中,特别是在聚合物的加工过程中,通

常是在非等温条件下进行的,因此,对材料的非等温结晶的研究更具有实际意义。然而,由于非等温结晶要综合考虑温度与时间的关系,其结晶过程也非常复杂。迄今为止,已有多种有关非等温结晶动力学数据的处理方法,包括 Jeriorny 法、Ozawa 法、莫志深法、Ziabicki 法^[11]等。笔者采用较为常用的 Jeriorny 法和莫志深法对 PTT 的非等温结晶动力学进行研究。

(1) 不同降温速率下的 DSC 曲线

将 PTT 加热到熔点以上,然后以不同的降温速率 R 进行降温,则可以得到相应的一系列形状类似的非等温结晶曲线,见图 4。有关数据列于表 2。

从图 4 可以看出,随着降温速率 R 的提高,PTT 的结晶初始温度 T_0 、结晶峰温度 T_p 和结晶结束时温度 T_f 都向低温方向移动,这表明 PTT 在较低温度下更容易结晶。同时,结晶放热峰也逐渐由窄变宽,这表明结晶温度范围在加大,这是由于随着降温速率的提高,结晶时间变短,致使 PTT 链段的有序排列变得困难,在短时间来不及完全结晶,使得聚合物在结晶后致密度不高,结晶的完善程度差异也变大^[12]。

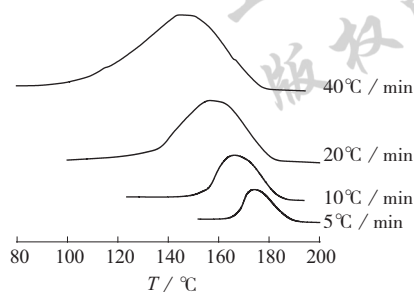


图 4 不同降温速率下 PTT 的 DSC 曲线

表 2 降温速率对 PTT 非等温结晶的影响

$R / ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	$T_0 / ^\circ\text{C}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$T_f / ^\circ\text{C}$	$\Delta T_c / ^\circ\text{C}$
5	187.7	174.4	159.8	69.6
10	183.5	166.5	137.4	77.5
20	180.3	156.9	110.0	87.1
40	174.1	146.2	82.8	97.8

从表 2 可以看到,对应不同的降温速率, T_0 有着明显的差异,即降温速率越快,相应的 T_p 和 T_f 越低。说明在非等温结晶条件下,聚合物熔融结晶的 T_0 、 T_f 和结晶温度区间 $T_0 \sim T_f$ 依赖于降温速率,即降温速率越大,结晶温度区间越大。从结晶驱动力分析,当降温速率较慢时,相对过冷度 ΔT_c 比较小,聚合物在较高的温度下有足够的时间形成晶核,晶核生长并进行有序排列,所以在较高的温度下发生初始结晶,结晶过程在较高的温度区间完成。当降温

速率较快时,相对过冷度 ΔT_c 较大,高温聚合物熔体来不及成核,只能在低温区间成核,出现成核滞后现象,从而推迟初始结晶,使初始结晶温度向低温方向移动,但结晶驱动力的增大使结晶速率大大增加,因而结晶在较短的时间和较低的温度区间内完成。

(2) 相对结晶度与温度和时间的关系曲线

图 5 给出了 PTT 在不同的降温速率下相对结晶度与温度的关系曲线。由图 5 看出,整个曲线呈现比较完整的反 S 形。

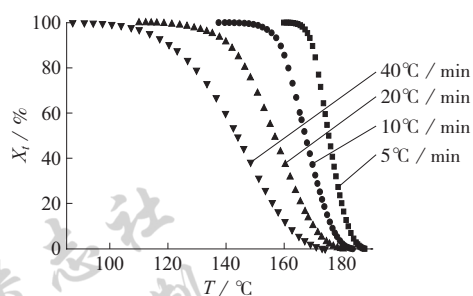


图 5 不同降温速率下 PTT 相对结晶度与结晶温度的关系

对于同一体系,在降温(或升温)速率为 R 时,利用公式 $t = (T_0 - T) / R$ 进行时温转化,将图 5 中 $X_t - T$ 曲线转变为 $X_t - t$ 曲线,见图 6。由图 6 可见,降温速率越快,完全结晶所需的时间越短,结晶速率也越快。

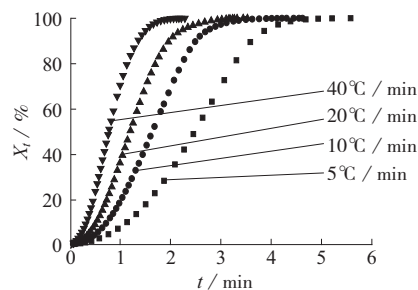


图 6 不同降温速率下 PTT 相对结晶度与结晶时间的关系

(3) 用 Jeziorny 法处理的 PTT 结晶动力学

处理聚合物的等温结晶过程,常用 Avrami 方程,而对于非等温结晶过程的处理较为复杂,Jeziorny 在假定当降温速率不变时,结晶温度也不发生变化的前提下,聚合物非等温结晶过程的初级结晶阶段也可用修正的 Avrami 方程来处理。对 Avrami 动力学方程进行修正^[13]可得到:

$$\lg [-\ln (1-X_t)] = \lg Z_c + n \lg t \quad (4)$$

上式中, $\lg Z_c = (\lg Z_t) / R$, Z_c 是考虑降温速率 R 后对 Avrami 等温结晶动力速率常数 Z_t 进行的修正。

在不同降温速率下,以 $\lg [-\ln (1-X_t)]$ 对 $\lg t$

作图,结果见图7。通过直线的斜率与截距就可求得 n 、速率常数 Z_t 和 Z_c ,列于表3。图8为PTT非等温结晶下结晶速率常数、半结晶时间与降温速率的关系。

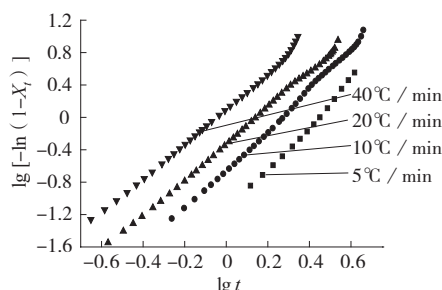


图7 PTT在不同降温速率下 $\lg[-\ln(1-X_t)]$ 与 $\lg t$ 的关系

表3 Jeziorny法得到的PTT非等温结晶动力学参数

$R / ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	n	Z_t	Z_c	$t_{1/2} / \text{min}$
5	2.63	0.066	0.581	2.49
10	2.39	0.221	0.860	1.63
20	2.27	0.479	0.963	1.19
40	2.14	1.246	1.005	0.76

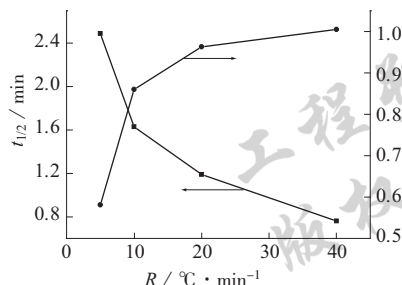


图8 PTT非等温结晶下结晶速率常数、半结晶时间与降温速率的关系

从表3、图8可以看到,随着降温速率的增大,Avrami指数 n 逐渐减小,表明PTT冷结晶的异相成核越来越多。另外, n 越小,表明结晶越不完善。同时,随着降温速率的增大,结晶动力学速率常数 Z_t 和 Z_c 增大, $t_{1/2}$ 减小,结晶时间缩短。这是因为当降温速率增加时,降温较快,分子链在低温下来不及作规则排列,高分子链在较短的时间内活动能力大幅度下降,使得样品在较短的时间内即可结晶。

(4)用莫志深法处理的PTT结晶动力学

为了正确描述聚合物的非等温结晶过程,莫志深等^[5]提出了解析结晶动力学参数的新方法,该方法已成功用于多种聚合物的非等温结晶过程的处理。将Avrami方程与Ozawa方程相结合,得到如下方程:

$$\lg R = \lg F(T) - b \lg t \quad (5)$$

上式中, $F(T) = [K(t)/Z_t]^{1/m}$, $b = n/m$ 。

$F(T)$ 的物理意义是对某一聚合物结晶体系在单位时间内,要达到某一结晶度必须选取的降温速率值。 $F(T)$ 表示结晶速率的快慢,其值越大,体系的结晶速率越低。

在不同相对结晶度 X_t 下,以 $\lg R$ 对 $\lg t$ 作图,结果见图9。由图9可知, $\lg R$ 与 $\lg t$ 之间均呈良好的线性关系,说明莫志深方程适合于描述PTT的非等温结晶动力学。通过对图9直线的斜率与截距进行计算就可分别求得 $F(T)$ 和 b ,见表4。

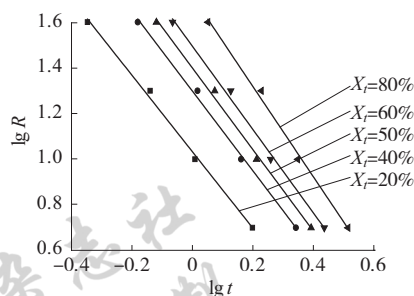


图9 PTT在不同相对结晶度下 $F(T)$ 对 $\lg t$ 的关系

从表4可以看到,相对结晶度越大, $F(T)$ 就越大,表明单位结晶时间内,要得到较高的结晶度,必须加快降温速率。同时,随着相对结晶度的增大, b 缓慢增加。

表4 莫志深法得到的PTT在不同相对结晶度下 $F(T)$ 和 b 参数

$X_t / \%$	20	40	50	60	80
$F(T)$	10.79	19.93	25.18	31.39	52.08
b	1.68	1.75	1.79	1.83	1.98

3 结论

(1) PTT的等温结晶行为具有很强的温度依赖性,随结晶温度的提高,半结晶时间延长,结晶速率常数 k 变小,结晶速率降低。

(2)在不同的降温速率下,非等温结晶曲线形状类似,但随着降温速率的增加,结晶峰峰温随降温速率的增大向低温方向移动,结晶放热峰也逐渐由窄变宽。

(3)随着PTT降温速率的提高,结晶动力学常数增大,半结晶时间缩短,结晶速率加快。Avrami指数随着降温速率的加快而减小,表明体系的结晶完善程度下降。

(4)采用Avrami方程、Jeziorny法和莫志深法可以较好的描述PTT的等温与非等温结晶动力学过程。

参考文献

- [1] Karayannidis G P, Roupakias C P, Bikiaris D N, et al. Study of various catalysts in the synthesis of poly(propylene terephthalate) and mathematical modeling of the esterification reaction [J].

- Polymer, 2003, 44 (4) : 931-942.
- [2] Krutphun P, Supaphol P. Thermal and crystallization characteristics of poly (trimethylene terephthalate) / poly (ethylene naphthalate) blends [J]. European polymer journal, 2005, 41 (7) : 1561-1568.
- [3] Wang H L, Shi T J, Yang S Z, et al. Crystallization behavior of PA6 / SiO₂ organic-inorganic hybrid material [J]. Materials Research Bulletin, 2006, 41 (2) : 298-306.
- [4] Sajkiewicz P, Carpaneto L, Wasiak A. Application of the Ozawa model to non-isothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate) [J]. Polymer, 2001, 42 (12) : 5365-5370.
- [5] 莫志深. 一种研究聚合物非等温结晶动力学的方法 [J]. 高分子学报, 2008 (7) : 656-661.
- [6] Chuah H H, Lin-Vien D, Soni U. Poly (trimethylene terephthalate) molecular weight and Mark-Houwink equation [J]. Polymer, 2001, 42 (16) : 7137-7139.
- [7] Lorenzo A T, Arnal M L, Albuérne J, et al. DSC isothermal polymer crystallization kinetics measurements and the use of the Avrami equation to fit the data : Guidelines to avoid common problems [J]. Polymer Testing, 2007, 26 (2) : 222-231.
- [8] Bianchi O, Oliveira R V B, Fiorio R, et al. Assessment of Avrami, Ozawa and Avrami-Ozawa equations for determination of EVA crosslinking kinetics from DSC measurements [J]. Polymer Testing, 2008, 27 (6) : 722-729.
- [9] Huang J M, Chang F C. Crystallization kinetics of poly (trimethylene terephthalate) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 38 (7) : 934-941.
- [10] Huang X, Li C, Guan G, et al. Crystallization kinetics, melting behavior, and morphologies of poly (butylene succinate) and poly (butylene succinate) - block - poly (propylene glycol) segmented copolyester [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 118 (4) : 2225-2235.
- [11] Joo Y L, Sun J, Smith M D, et al. Two-dimensional numerical analysis of non-isothermal melt spinning with and without phase transition [J]. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 2002, 102 (1) : 37-70.
- [12] Chen X, Hou G, Chen Y, et al. Effect of molecular weight on crystallization, melting behavior and morphology of poly (trimethylene terephthalate) [J]. Polymer Testing, 2007, 26 (2) : 144-153.
- [13] Ke Y, Wu T, Xia Y. The nucleation, crystallization and dispersion behavior of PET-monodisperse SiO₂ composites [J]. Polymer, 2007, 48 (11) : 3324-3336.

ISOTHERMAL AND NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION KINETICS OF PTT

Wang Xuehuo^{1,2}, Sun Zhaoyang¹, Lü Jue¹, Guan Shiyou², Wu Zixin¹

(1. Technology Research Institute of Shanghai Huayi Group, Shanghai 200241, China ;

2. Institute of Materials Science and Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT The isothermal and non-isothermal crystallization kinetics of PTT was studied by DSC, and different dynamic models were used to analyze its crystallization process. The results indicated that in the isothermal crystallization process the Avrami index (n) and half-time of crystallization ($t_{1/2}$) increased with the crystallization temperature increasing, while the crystallization rate constant (k) decreased with the enhancement of crystallization temperature. In the non-isothermal crystallization process the kinetic constant of crystallization (Z_c) and relative undercooling degree (ΔT_c) increased with the enhancement of cooling rate, and the Avrami index (n) and half-time of crystallization ($t_{1/2}$) decreased with the cooling rate increasing.

KEYWORDS poly (trimethylene terephthalate), isothermal crystallization, non-isothermal crystallization, kinetics

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在5000字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!

投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址:济南市天桥区田庄东路3号 邮编:250031

电话:0531-85878057 85878278 传真:0531-85947355 E-mail:epa@epa1973.com