

离聚物单体结构对 PET 非等温熔融结晶过程的影响*

许乾慰^{1, 2} 蒋 中² 刘 波² 吕 静³

(1. 先进土木工程材料教育部重点实验室, 上海 200092; 2. 同济大学材料科学与工程学院, 上海 200092;

3. 上海虹权新材料科技有限公司, 上海 201700)

摘要 利用差示扫描量热仪、扫描电子显微镜、偏光显微镜等方法研究了不同单体结构的乙烯甲基丙烯酸离聚物(Surlyn)、乙烯基丙烯酸离聚物(Aclyn)及苯乙烯基丙烯酸离聚物(SAA)对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)非等温熔融结晶过程的影响。结果表明,加入离聚物后PET的结晶速率常数 K 由0.35提高到1.00~2.37,提高结晶速率的能力为Aclyn>Surlyn>SAA。SAA中苯环的强位阻效应使其自聚集能力下降, Surlyn中羧酸钠基团上的甲基也产生了较大的位阻,降低了其自聚集能力, Aclyn分子链中没有多余基团干扰,其自聚集能力最强。

关键词 聚对苯二甲酸乙二醇酯 离聚物 非等温结晶

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)由于其出色的理化性能已被广泛应用于薄膜和工程塑料。但其结晶速率比较缓慢,限制了其在工程塑料中的应用。为提高PET的结晶速率,添加结晶成核剂是一种常用的方法。PET结晶成核剂主要有三类:无机物质(如碳酸钙,滑石粉等),碱芳香族羧酸金属盐、碱脂肪族羧酸金属盐等有机物,以及聚乙烯基丙烯酸和聚苯乙烯基丙烯酸等高分子离聚物。无机成核剂由无机粒子提供异相成核中心降低PET的成核自由能而促进PET结晶,而有机成核剂则与PET发生化学反应而生成PET羧酸盐,通过PET羧酸盐的聚集,结晶析出促进PET的成核结晶,但反应会造成PET的降解,对其物理性能影响较大。离子聚合物在PET熔体中通过自聚集作用形成离子簇,诱导PET结晶,与PET间几乎不发生化学反应,并且由于自身也是高分子,因此对PET的分子量影响很小,是具有发展前景的一类成核剂。

田东等^[1-3]对乙烯甲基丙烯酸离聚物(Surlyn)的研究发现, Surlyn不仅起到成核剂作用,还有增韧作用。辛忠等^[4]则发现乙烯基丙烯酸离聚物(Aclyn)和苯乙烯基丙烯酸离聚物(SAA)在PET中都起到了异相成核作用,其等温结晶动力学研究表明,两种离聚物不改变PET球晶的生长维数, SAA中苯环的存在降低了其自聚集能力,使SAA与PET间的相容性增加。除了作为PET的成核剂, Surlyn也被用来改性其它聚合物如聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)^[5], 高密度聚乙烯(HDPE)^[6], 尼龙(PA)6/聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)^[7]等,而Aclyn用于改性PET^[8], (丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)^[9], 聚苯二甲酸乙二酯(PEN)^[10]等也已有文

献报道,但离聚物单体结构的不同对聚合物结晶成核影响的系统研究成果还未见报道。笔者研究了Surlyn、Aclyn及SAA三种具有不同单体结构的离聚物对PET非等温熔融结晶过程的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PET: 中国石化仪征化纤股份有限公司;

Surlyn: 美国杜邦公司;

SAA: 华东理工大学化工学院;

Aclyn: 美国Honey Well公司。

1.2 仪器、设备

Haake流变仪: RC-90型, 德国Haake公司;

差示量热扫描(DSC)仪: MDSC-Q100型, 美国TA公司;

扫描电子显微镜(SEM): XL-30ESEM型, 荷兰Philips公司;

偏光显微镜(POM): DMLP型, 德国Leica公司。

1.3 试样制备

将PET粒料及离聚物在120℃下真空干燥12 h, 将纯PET记为1[#]试样, 分别与质量分数为1.0%的SAA、Surlyn、Aclyn在流变仪中共混制备2[#]、3[#]、4[#]试样, 加工温度为270℃, 时间为8 min。

1.4 性能测试与表征

DSC测试: 在氮气保护下, 试样先快速升温至300℃, 恒温5 min消除热历史影响, 然后从300℃以10℃/min降温至50℃, 再以10℃/min的速率升温至300℃;

SEM分析: 将PET试样用液氮淬断并于表面喷

* 青浦区-同济大学科技合作专项资金项目

收稿日期: 2010-08-20

了使等温结晶动力学方程能够应用于非等温过程, 必须把相对结晶度转化为时间 t 的函数, 而对于恒速降温过程, 当降温速率为 θ 时, 其关系如式 (3) 所示。

$$t = \frac{T_0 - T}{\theta}$$

(3)

相对结晶度 $X(T)$ 就被转化为 t 的函数 $X(t)$ 。图 4 是相对结晶度 $X(t)$ 与时间 t 的关系曲线。由图 4 可以直接得到一个重要的结晶性能参数半结晶时间 $t_{0.5}$, 加入 Aclyn 后的 $t_{0.5}$ 最小为 0.59, 而加入 SAA 后 $t_{0.5}$ 最大为 0.81, 与纯 PET 的 1.17 相比下降程度较大, 3[#] 试样的 $t_{0.5}$ 为 0.79, 略好于 2[#] 试样。 $t_{0.5}$ 的变化与离聚物的自聚集能力一致, Aclyn 的自聚集能力最强, 最易形成异相成核中心, 其 $t_{0.5}$ 最小; SAA 中苯环位阻最大, 自聚集能力最弱, $t_{0.5}$ 也最大; Surlyn 中甲基位阻较小, 其自聚集能力略好于 SAA, $t_{0.5}$ 也略小于 SAA。

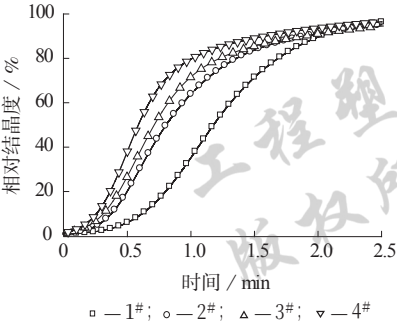


图 4 PET/离聚物的时间与相对结晶度的关系曲线

为了得到动力学参数 K 和 n , 可对式 (1) 求二次对数得到如下方程:

$$\log\{-\ln[1-X(t)]\} = \log t + n \log t \quad (4)$$

图 5 是 $\log\{-\ln[1-X(t)]\}$ 对 $\log t$ 作图得到的曲线。由图 5 可以看出, 加入离聚物的 PET 非等温熔融结晶过程中曲线的斜率分为两段, 而纯 PET 的曲线基本呈一条直线。产生这种差异的原因可能是加入成核剂后, 一方面使 PET 的结晶速率得到很大

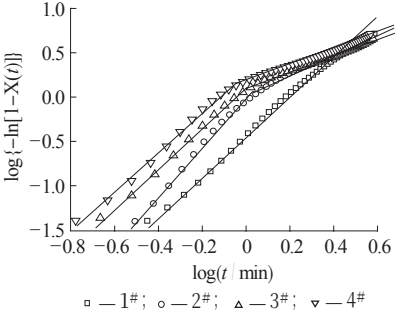


图 5 PET/离聚物的 $\log\{-\ln[1-X(t)]\}$ 与 $\log t$ 的关系曲线

的提高, 另一方面, PET 晶核变得不完善, 并且在结晶中期晶核之间开始接触碰撞, 造成 PET 晶核生长方式和生长维数的变化。

表 2 列出由图 5 曲线分析得到的 PET 试样的非等温熔融结晶动力学常数 K 和 Avrami 常数 n 。由表 2 可知, 纯 PET 的 Avrami 常数 n 为 2.1, 加入离聚物后 PET 的 n 值在 2.5 左右, 说明离聚物的加入使 PET 的成核生长维数略有提高, 但离聚物单体结构的不同并没有对 PET 的成核生长维数产生很大影响, 这主要是因为 PET 结晶过程中离聚物只是提供成核粒子, 没有参与 PET 球晶的生长过程。

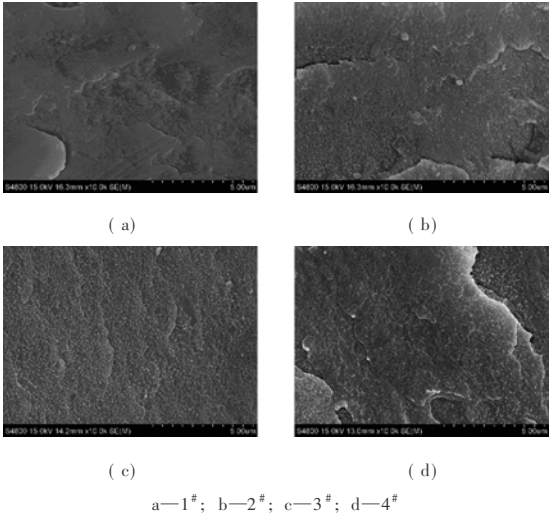
加入离聚物后 PET 的结晶动力学常数均有所提高, 纯 PET 的结晶速率常数 K 为 0.35, 而 2[#] 为 1.00, 3[#] 为 1.34, 4[#] 为 2.37, 其变化规律与离聚物的自聚集能力一致, 这也证明离聚物单体结构的不同将导致其自聚集能力不同, 进而影响其对 PET 成核效率。

表 2 PET/离聚物的非等温熔融结晶动力学参数

试样	K_1	n_1	r_1^2	K_2	n_2	r_2^2	$t_{0.5}/\text{min}$
1 [#]	0.35	2.1	0.9961				1.17
2 [#]	1.00	2.8	0.9990	1.00	1.1	0.9971	0.81
3 [#]	1.34	2.3	0.9989	1.22	0.9	0.9965	0.71
4 [#]	2.37	2.5	0.9996	1.48	0.8	0.9992	0.59

2.2 不同单体结构离聚物在 PET 中的自聚集能力

离聚物是通过离子基团聚集形成离子簇诱导 PET 结晶, 因此离聚物的自聚集能力是影响其成核效果的主要因素。图 6 为纯 PET 和经离聚物 SAA、Surlyn 和 Aclyn 改性后的 PET 的 SEM 照片。



a—1[#]; b—2[#]; c—3[#]; d—4[#]

图 6 PET/离聚物的 SEM 照片

从图 6b 中可以观察到紧紧粘附于 PET 表面的白色颗粒, 与图 6a 相比可知, 这些白色颗粒是离聚

物 SAA。图 6c 中也有白色小颗粒并且出现小块状的凹陷区, 形成这种小块状凹陷的原因是 Surlyn 自聚集能力比 SAA 好, 较多的 Surlyn 形成块状自聚集, 因而在 3[#] 试样断面留下块状凹陷。图 6d 中表面凹陷区域更大, 这种现象在 Aclyn 的添加量更高时尤为明显^[4], 说明 Aclyn 在 PET 中的自聚集能力最好。因此, 三种离聚物在 PET 中的自聚集能力为 Aclyn > Surlyn > SAA。结合动力学分析结果可以发现, 结晶速率 Aclyn > Surlyn > SAA, 自聚集能力大小是影响离聚物对 PET 成核效果的主要因素。

2.3 离聚物结构对 PET 结晶形态的影响

图 7 是纯 PET 和加入离聚物后的 PET 以 10℃/min 的降温速率从熔融降至常温得到的 POM 照片。图 7a 中, PET 的球晶粒径及间距较大, 而加入离聚物后 PET 球晶均明显改变。由图 7b~图 7d 可知, 相对于 Surlyn 和 SAA, 加入 Aclyn 后 PET 的球晶更小, 且更密集。加入三种离聚物后的 PET 均产生更多的球晶, 球晶间距更小, 相互间更容易接触碰撞而导致球晶成长方式发生变化, 造成 PET 动力学分析曲线斜率的变化。

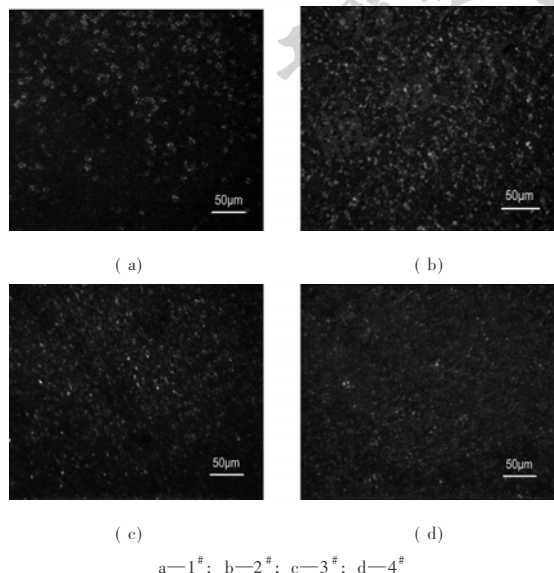


图 7 PET/离聚物降温后得到的 POM 照片

3 结论

(1) 离聚物依靠自身离子间作用力聚集成羧酸盐离子簇后诱导 PET 结晶, 离聚物单体结构的不同影响其对 PET 的成核效率。SAA 带有强位阻效应的苯环导致离聚物自聚集能力较差, 使其对 PET 的成核效率不如 Surlyn 和 Aclyn, 结晶速率常数 K 为 1.00, 半结晶时间 $t_{0.5}$ 为 0.81 min。

(2) Surlyn 分子链中羧酸钠基团上的甲基产生了较大的位阻, 降低其自聚集能力, 对 PET 的成核效率略好于 SAA, 结晶速率常数 K 为 1.34, 半结晶时间 $t_{0.5}$ 为 0.71 min。

(3) Aclyn 分子链中没有多余基团干扰, 其自聚集能力最强, 成核效率最高, 结晶速率常数 K 为 2.37, 半结晶时间 $t_{0.5}$ 为 0.59 min。

参考文献

- [1] 田东, 卜海山. Surlyn 与聚对苯二甲酸乙二酯的反应[J]. 复旦学报: 自然科学版, 1992, 32(2): 213-220.
- [2] 田东, 卜海山. 乙烯甲基丙烯酸共聚物离聚体在聚对苯二甲酸乙二酯中的相分离行为[J]. 高分子学报, 1992(5): 624-627.
- [3] 田东, 卜海山, 胡家伦. Surlyn 对聚对苯二甲酸乙二酯的结晶行为和形态的影响[J]. 复旦学报: 自然科学版, 1992, 31(4): 441-449.
- [4] Tang Shidong, Xin Zhong. Structural effects of ionomers on the morphology, isothermal crystallization kinetics and melting behaviors of PET/ionomers[J]. Polymer, 2009, 50: 1054-1061.
- [5] 刘佑习, 张有勇. 离聚物 Surlyn 对 PBT 结构与性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 1999, 15(2): 55-58.
- [6] 于黎, 赵文伟, 钟晓光, 等. HDPE/Surlyn 共混体系的热学行为及相转变研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1994, (6): 47-50.
- [7] 颜琳琳, 李文刚, 陈志强. 离聚物 Surlyn 对 PTT/PA6 共混物相容性的影响[J]. 塑料, 2005, 34(6): 14-17.
- [8] 姜润喜, 孟家明, 梁伯润, 等. PET/离聚物共混体系的结晶行为研究[J]. 合成技术及应用, 1997, 12(4): 1-5.
- [9] 刘忠宾. Aclyn 低相对分子质量离聚物的特性和应用[J]. 塑料助剂, 2004, 44(2): 21-24.
- [10] Gao Xia, Liu Ruigang, Yu Ying, et al. Crystallization and morphology of poly(ethylene 2, 6-naphthalene dicarboxylate) containing additives[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2003, 288: 372-379.

EFFECT OF STRUCTURE OF IONOMER MONOMER ON NONISOTHERMAL MELT CRYSTALLIZATION OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

Xu Qianwei^{1,2}, Jiang Zhong², Liu Bo², Lü Jing³

(1. Key Laboratory of Advanced Civil Engineering Materials, Ministry of Education, Shanghai 200092, China;

2. School of Materials Science and Engineering, Tongji University, Shanghai 200092, China;

3. Shanghai Hong Quan New Material Technology Co. Ltd., Shanghai 200092, China)

ABSTRACT Effects of Surlyn, Aclyn and SAA with different structure of ionomer monomer on the nonisothermal melt crystalli-

zation of poly(ethylene terephthalate) (PET) were investigated by DSC, SEM, POM. The results showed that the crystallization rate constant of PET increased from 0.35 to 1.00–2.37 when it was modified by ionomers. The crystallization rate constant of PET/ionomers could be sort as Aclyn > Surlyn > SAA, that may because of the ionic interaction of ionomer itself could aggregate carboxylate ion to cluster to induce the crystallization of PET, and the self aggregation of ionomers could be sort as Aclyn > Surlyn > SAA. The benzene in the molecular chain of SAA led strong steric hindrance effect, and the self aggregation of SAA was the weakest. The methyl group also did harm to the self aggregation of Surlyn. The self aggregation of Aclyn was the best because no other group in its chain.

KEYWORDS PET, ionomer, nonisothermal crystallization

全球高分子复合材料需求增加

Lucintel 公司最新发布的报告预计,未来推动高分子复合材料增长的主要行业有建筑、汽车、航空和风能利用。在汽车制造业中,高分子复合材料正成为取代传统材料的首选材料。

Lucintel 预计,到 2014 年北美地区高分子复合材料市场值将达到 15.81 亿美元,年增长率为 4%。2009~2014 年间,欧洲汽车产量将继续快速增长,复合材料市场需求预计将以 6.87% 的年均速度增长,2014 年将达到 18.249 亿美元。巴西复合材料协会 (ABMACO) 公布的数据,至 2010 年底,巴西复合材料市场值可达 13 亿美元,较 2006 年增长 11%;需求量将达到约 21 万 t,比 2009 年的 18.3 万 t 增加 14.7%。未来印度和我国将在全球价值 190 亿美元高分子

复合材料市场中发挥更大作用,在过去 5 年中,亚洲复合材料市场得到快速成长,按出货量考虑,亚洲在 2008 年已取代北美成为世界上最大的需求市场,我国和印度的经济增长及基础设施建设将进一步推动亚洲高分子复合材料市场的增长。

高分子复合材料与传统材料相比,具有更高的比强度、耐化学药品和耐热冲击性,以及更大的设计灵活性。汽车原始设备制造商为了进一步提高燃油经济性,正努力寻找新的方法来降低汽车总质量。高分子复合材料在汽车生产中的应用范围越来越广,最初只是用于汽车的外部结构,现已扩大到所有的汽车构件,包括内部零件和引擎罩下零部件。聚丙烯基复合材料将成为推动复合材料在汽车行业中应用的主要动力。

(辛)

优惠销售 2000~2010 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000~2010 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 11 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,尤其突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析,应对 REACH、RoHS 的对策等行业规则、政策。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》,优惠价 280 元/套,单册价格如下:

《2010 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 371 页,50 元/册;

《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,45 元/册;

《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,40 元/册;

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 343 页,35 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 346 页,含中国工程塑料工业“十一五”发展规划,30 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 338 页,25 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,

论文 100 篇,正文 337 页,20 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 105 篇,正文 373 页,20 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 351 页,20 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》,论文 80 篇,正文 270 页,20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100 篇,正文 339 页,20 元/册。

2. 论文集光盘,优惠价 190 元/盘。

本光盘除收录上述 11 本《论文集》的全部内容外,还包括约 2200 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者,请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878057

银行汇款

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>