

PET 结晶行为研究进展

陈 俊, 陈剑玲, 刘正英, 殷 茜, 黄 锐^{*}
(四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065)

摘要:从二甘醇含量、催化剂、物理老化, 增强纤维等方面综述了影响 PET 结晶行为的研究进展, 并介绍了提高 PET 结晶速率的方法。

关键词:PET; 结晶; 物理老化; 二甘醇; 催化剂; 增强纤维; 成核剂

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是一种结晶性聚合物, 由于具有优异的成纤性能及机械强度、电绝缘性能、耐热性和耐化学药品性, 广泛应用于合成纤维、电器绝缘材料和胶片等领域。但作为工程塑料应用还非常有限, 这主要是由于 PET 较慢的结晶速率和过长的成型周期造成的。与其它结晶聚合物如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)相比, PET 的结晶速率非常低。PE 的最大球晶生长速率为 $5000\mu\text{m}/\text{min}$, 而 PET 的仅为 $10\mu\text{m}/\text{min}$ ^[1]。加之 PET 的结晶温度高, 其注塑模温达到 $120\sim 140^\circ\text{C}$, 故而经济性差。为此国内外学者深入研究了 PET 结晶机理、影响 PET 结晶的因素以找到提高 PET 结晶速率的方法。

1 结晶机理

高聚物的等温结晶过程可用 Avrami 方程描述:

$$(v_t - v_\infty)/(v_0 - v_\infty) = \exp(-kt^n)$$

式中 v_0 、 v_∞ 、 v_t 分别表示高聚物结晶起始、最终和 t 时刻的比容; k 是结晶速率常数; n 为 Avrami 指数, 它与成核机理和生长方式有关。

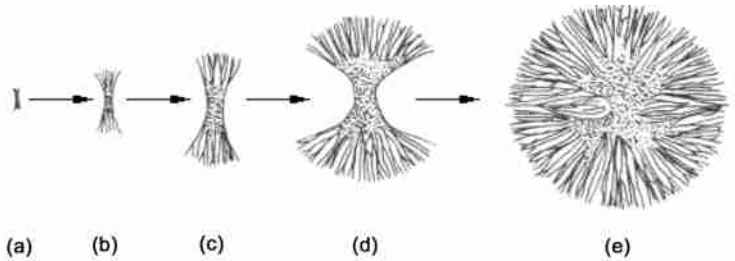


图 1 球晶各生长阶段示意图

Figure 1 Schematic presentation of PET spherical crystal

高聚物的结晶过程是由晶核的形成过程和随之而起的晶体生长过程所组成的。球晶的生长是从球晶中心生成的晶核开始的。如果形成的晶核进行三维生长, 则会生成球晶。球晶的成长过程见图 1。成核初始它只是一个多层片晶(图 1a)逐渐向外张开生长(图 1b、图 1c), 不断分叉生长(图 1d), 最后才形成填满空间的球状外形(图 1e), 进一步发展成更大的球晶。因而结晶总速度应是由成核速度和生长速度共同决定的。由于高聚物的结晶过程是一个热力学平衡过程, 要达到结晶完全需要很长的时间, 在实际应用中常采用结晶过程进行到一半所需时间 $t_{1/2}$ 的倒数作为结晶总速度, 由 Avrami 方程, 当 $(v_t - v_\infty)/(v_0 - v_\infty) = 1/2$ 时, $t_{1/2} = (\ln 2/k)^{1/n}$, 则 $k = \ln 2/t_{1/2}^n$ 。

基金项目:国家自然科学基金重点项目(29934070, 29434010);

作者简介:陈俊(1977—), 男, 博士, 主要从事高分子复合材料及材料加工的研究;

^{*} 通讯联系人: 028-85403513

式中 $t_{1/2}$ 称为半结晶期, $1/t_{1/2}$ 为结晶速度。几种高聚物在最佳结晶温度下的 $t_{1/2}$ 值见表 1^[2]。

表 1 几种高聚物在结晶最快的温度下的半结晶期
Table 1 Half-crystalline time of several polymer

高聚物	尼龙 66	等规聚丙烯	尼龙 6	PET
$t_{1/2}/s$	0.42	1.25	5.0	42.0

由表中数据可以看出 PET 的半结晶期比其他几种高聚物大得多,说明 PET 的结晶速度很慢。不同高聚物结晶速度各有差异是因为分子链扩散砌入晶格所需的活化能不同。通常,链的结构愈简单、对称性愈高,结晶速度就愈大。聚乙烯结构简单、对称性好,结晶速度快,即使在液态空气下骤冷也无法得到完全的无定形态。而 PET 的大分子链上有一 C—O—基使对称性下降,主链上还有苯环,使分子链的刚性增大,对链段运动起到了一定的阻碍作用,影响了分子链扩散的速度,因而 PET 结晶速度比 PE 慢得多。即使与同为聚酯的 PBT 相比,PET 的结晶速度也慢得多,这主要是因为 PBT 的分子链上比 PET 多了两个亚甲基,使 PBT 的柔性比 PET 好,因而结晶速度比 PET 快。

2 影响 PET 结晶速率的因素

聚合物的结晶与低分子的结晶有很多方面不同。聚合物结晶除了受本身结构的影响外,还要受很多外界因素的影响,比如温度、分子量及分子量分布、添加剂等。除此之外,PET 结晶还要受二甘醇含量、催化剂残余、物理老化、增强纤维等因素的影响。

2.1 二甘醇对 PET 结晶的影响

工业上使用对苯二甲酸二甲酯和乙二醇合成 PET 时,会发生一些副反应生成副产物二甘醇(DEG)。因此市售的 PET 基本上都是对苯二甲酸二甘醇酯和对苯二甲酸乙二醇酯的共聚物,其中 DEG 含量约为 2~4mol %^[3]。近期研究表明 DEG 的存在会影响 PET 的结晶行为:

Frank 等^[3]研究了有不同含量 DEG 的 PET 试样。结果表明,当结晶从熔体开始时,结晶速率会随着 DEG 含量的增大而减小,当结晶从玻璃态开始时,结晶速率会随 DEG 含量的增大而增大。他们认为这个差异主要是因为 DEG 含量的增加会导致 T_m 以及 T_g 的降低所致。

然而,Yu^[4]的研究与 Frank 的结果存在出入。他采用 DSC、小角散射以及偏光显微镜等方法研究了 DEG 含量对 PET 结晶行为的影响。结果显示,从熔体开始结晶时,结晶速率随着 DEG 含量的增加而减小,但是从玻璃态开始结晶时,PET 结晶速率与 DEG 含量无关。

Patkar 等的实验也证实了 Yu 的观点,从熔体开始结晶时,随着 DEG 含量的增加,结晶速率常数 k 值就越小,DEG 的存在破坏了 PET 链的规整性,从而降低了结晶速率,但是从玻璃态开始结晶时,DEG 对结晶的影响并不明显^[3]。

所以,许多研究者普遍认为,当等温结晶是从熔体开始时,增加 DEG 的含量会导致 PET 结晶速率的降低。

2.2 催化剂对 PET 结晶的影响

在工业合成 PET 时,一般都要使用催化剂,主要包含有 Mn、Zn、Pb、Cd、Mg、Ca、Ce、Co、Li、Na 和 Sb 等。PET 树脂内的残余催化剂也会影响 PET 的结晶行为^[5,6]。例如 Sb(锑)催化体系制得的 PET 就比钛催化体系的 PET 的结晶速率更快^[7]。这主要是由催化剂本身基质决定的,基质的熔融温度越高,作为 PET 异相成核剂的活性就越低。也就是说在 PET 熔体中,最低熔点的催化剂是最有活性的成核剂^[8]。

2.3 物理老化对 PET 结晶的影响

物理老化是指高分子材料在玻璃化温度以下退火处理或室温下长期存放而使其性能发生变化的过程。在这个过程中,材料的化学组成和基本结构并没有发生变化,但材料的力学性能、热性能及结晶性能等都有明显变化。因此,高分子材料的物理老化研究一直为高分子科学工作者所关注,研究对象也相当

广泛, 针对 PET, 则主要研究物理老化对其结晶性能的影响。Mcgonigle 等^[9]报道物理老化改变了 PET 的结晶速率。他认为在 PET 的物理老化过程中存在两个相互竞争的机理: 一个是分子的有序化, 另一个是分子链的活动性降低。因此, 短期物理老化可以加速 PET 的后结晶, 而长期物理老化则只起到反效果。

Harget 和 Siegmann^[10]采用小角散射研究了 PET 试样经过物理老化后的结构变化。发现经过物理老化后的试样, 再加热所生成的微晶比未受物理老化的试样排列得更紧密, 而且老化试样内的结晶也生长得更快。Vitloria 等^[11]也描述了玻璃态内存在的有序区域, 这个有序区域是由于物理老化形成的, 并在老化时间内生长。当 PET 再受热结晶时, 这个有序区域就能起到成核剂的作用^[12]。

然而 Hay 和他的同事坚持认为, 没有证据证明在物理老化过程中发展了上述有序区域。虽然物理老化会提高试样中的球晶数目, 但广角 X 衍射并没有发现能证明老化材料内存在有序区域的证据。相反, 有实验表明老化所引起分子结构的变化在受热后会回复, 即使存在那样的结构, 它们受热后也不稳定^[13, 14]。

总之, 在物理老化过程中, 玻璃态发生的构型和结构的变化仍然仅限于推测, 并存在矛盾, 有待于进一步研究证实。

2.4 纤维增强对 PET 结晶的影响

纤维增强是热塑性聚合物作为工程塑料应用的一个重要途径。已经有很多人研究了纤维增强热塑性聚合物对其结晶行为的影响。Gauthier 研究了连续玻纤(直径为 14 μ m)增强 PET 对其结晶速率的影响, 他观察到, 从玻璃态开始结晶, PET 的结晶速率增加^[15]。

其他学者对比了玻纤和聚芳香酰胺类纤维(kevlar)从熔体状态下对 PET 等温结晶的影响, 结果表明两类纤维都能增大 PET 的结晶速率, 而且 kevlar 纤维比玻纤提高得更多。这主要是因为纤维表面的就地成核造成的。对于 kevlar 纤维, 偏光显微镜观察发现成核位置密集地分布于纤维表面, 从而限制了聚合物只能表面线型增长。在纤维表面生长的晶体明显不同于聚合物本体结晶所获得的晶体, 而且纤维表面处理、所用的胶料也会影响 PET 的性能。研究发现 kevlar 纤维会降低 PET 的玻璃化温度, Reinsch 认为玻璃化温度的降低是由于胶料在 PET 基体中的分散以及胶料组分的增塑作用引起的。总之, 过去的研究表明, 纤维引入 PET 内既会影响结晶速率, 又会影响玻璃化温度, 前者主要是因为纤维表面提高了成核密度, 而后者则可能因胶料组分所起的增塑作用造成的^[16]。

值得注意的是虽然结晶速率由结晶温度、增强纤维的类型决定, 但是总的结晶度却不受增强纤维的影响^[17]。

3 提高 PET 结晶速率的方法

由于 PET 结晶速率太低, 为了适用于注塑加工, 一般都要在 PET 中加入一些结晶促进剂来改善它的结晶性能。

结晶促进剂通常由成核剂和增塑剂组成。成核剂的作用主要是在冷却时快速引发结晶, 而增塑剂的作用则是冷却至模温时使 PET 晶体仍然保持高速生长^[18]。

增塑剂的作用机理为: 通过提高聚合物链段的活性, 降低 PET 的 T_g , 从而使整体结晶速率提高。除了水具有增塑作用外, 其它如环氧大豆油、二苯乙二醇醚、邻苯二甲酸乙二醇以及碳氯化物也可以作为 PET 的增塑剂^[1]。

PET 结晶成核剂种类繁多, 大体上可划分为异相成核剂和均相成核剂两类。异相成核剂主要包括非离子型高分子化合物和低分子无机化合物; 均相成核剂主要有低分子有机羧酸盐和大分子羧酸盐。

3.1 异相成核剂

异相成核的机理目前还不十分清楚, 有人认为在成核过程中, 所形成的核为了达到其临界尺寸需要克服一定的自由能位垒, 而外来物质就可以降低这个自由能位垒。

Groeninckx 研究了几种无机填料对 PET 结晶性能的影响^[19], 结果表明这些无机填料使 PET 的半结晶时间($t_{1/2}$)缩短, 起到了成核剂的作用。其成核效果为: 滑石粉 > 高岭土 > SiO_2 > TiO_2 。电子显微镜观测

清楚地显示,起始结晶是在填料粒子表面形成,并伴随着层状结构的转移结晶及在粒子表面微小的横向扩散。

也有人研究了 PET/SiO₂ 体系的结晶,其结果是 SiO₂ 含量小于 2% 时,结晶温度 T_c 及 $1/t_{1/2}$ 均出现极大值。Turturro 结合 SiO₂ 表面结构与大分子链的作用解释为, SiO₂ 在低含量时,通过减小单位晶核表面形成的自由能,起异相成核作用。当 SiO₂ 含量超过 2% 后,大分子链与 SiO₂ 表面相互作用致使准交联作用增大,从而增大了迁移活化能,导致了结晶速度的降低^[20]。

弱碱氢氧化物的成核机理是通过脱水使邻近分子过冷成核。Aharoni 认为在 PET 加工温度范围内, Al(OH)₃ 释放出的水是有效的成核剂。一方面释放出的水使 PET 局部剧烈水解而加速结晶;另一方面,释放出的水对邻近的 PET 分子起过冷作用而形成晶核^[21]。

虽然异相成核剂能显著提高 PET 的结晶速率,但也存在其缺点。因为这些外加粒子可能成为应力集中点,引发裂纹,导致 PET 冲击强度的降低。为此,外加成核剂后都要由玻纤或其它材料增强^[22]。

3.2 均相成核剂

如果成核剂与 PET 发生了化学反应,通常就认为发生的是均相成核而不是异相成核。Legras 等^[23] 研究了间氯苯甲酸钠、苯甲酸钠、对苯酚甲酸钠等钠盐对 PET 结晶性能的影响。研究表明这些盐和熔融的聚酯间会发生化学反应,生成一种端基为离子基团的 PET 钠盐,这种 PET 钠盐才是 PET 真正有效的成核剂。光谱分析证实了上述观点^[24]。作为 PET 有效的成核剂,钠盐首先攻击酯基,使 PET 断链,从而使钠盐接在链的末端。

然而 Gilmer^[18] 认为这些钠盐作为成核剂的主要缺点是会与酯基作用,导致 PET 的降解。他的研究表明,一些以吡咯羧酸为基础的钠盐不但是 PET 有效的成核剂,而且还不会降低其分子量。另外,他还发现,虽然碱金属四苯基硼酸盐作为 PET 的成核剂效果并不明显,但是它作为 PET 的扩链剂却有非常好的效果。而且还可以与钠盐成核剂起协同效应,补偿 PET 分子量的损失。

除了钠盐成核剂外,其它化合物也可提高 PET 的结晶速率。Bonna 采用自制的氨基化合物(T2T)来提高 PET 的结晶速率^[22,25]。无论是直接添加还是与 PET 共聚,T2T 都是有效的成核剂,仅加入 0.1mol% 就可以使 PET 的结晶速率明显提高。

3.3 与其它聚合物共混

当 PET 与其它聚合物共混时,由于其它组分的引入,也会对影响 PET 的结晶性能。研究表明,选用合适的聚合物也可以提高 PET 的结晶速率。

聚氧化苯甲酸酯—P—三苯甲基—对苯二甲酸酯共聚物(T64)的含量在 1%(wt)~15%(wt)时,也可以提高 PET 的结晶速率,当 T64 的含量为 5% 时,PET 的结晶速率达到极大值^[26]。

据专利文献报道^[27],PET/LLDPE(线型低密度聚乙烯)/LCP(液晶聚酯)三元共混物突出地改善了 PET 的低温冲击性能和提高了结晶速度。当加入 LLDPE 3%(wt)、LCP 0.2%(wt)时,其结晶速率提高十几倍以上。

最近,也有研究表明在 PET 链节内引入刚性基团也可以改善 PET 的结晶行为。Xiao^[28] 合成了一系列新的聚合物——共聚酯酰亚胺(PETI),即在 PET 主链上引入少量的刚性二酰亚胺单元。这些少量竿状二酰亚胺单元只会轻微改变主链的化学结构,但它们在 PET 结晶时就能起到成核剂的作用。在 PETI 含有 0.2% 二酰亚胺单元时,其结晶速率就会显著提高,它的 K 值和 n 值分别为纯 PET 的 9.6 倍和 3.9 倍。Agarwal^[29] 通过一种固态化学改性方法,将氨基化合物引入 PET 中,发现可以有效地提高 PET 的结晶速率,从而代替异相成核剂滑石粉。

4 结语

PET 作为优良的包装材料、化纤及非纤用途塑料,在 21 世纪将会较大幅度的增长。针对 PET 结晶速度过慢的缺点,国外杜邦^[30]、帝人^[31] 等公司从研究 PET 的结晶机理及影响因素着手,竞相开发快速结晶的 PET 新品种,竞争十分激烈。在我国,虽然 PET 塑料工程化的研究也在进行,但大多尚处于探索性阶

段,真正实现工业化生产的厂家只有北京市化工研究院、上海涤纶厂等几家,并且生产规模小、品种少。鉴于 PET 在价格和性能上的优势,进一步研究和开发 PET 工程塑料不仅很有必要,而且非常迫切。

参考文献:

- [1] Xanthos M, Baltzis B C, Hsu P P. J Appl Polym Sci, 1997, 64, 1423~1435.
- [2] 何曼君,陈维孝,等,高分子物理,复旦大学出版社,2000,75.
- [3] Patkar M, Jabarin S A. J Appl Polym Sci, 1993, 47, 1749~1763.
- [4] Yu T, Chen B J, Hu J. Makromol Chem, 1986, 187, 2697~2709.
- [5] Fiore C D, Leone B, Rosa C D. J Appl Polym Sci, 1993, 48, 1997~2001.
- [6] Gumeher B, Zachmann H G. Polym, 1983, 24, 1008~1014.
- [7] Jabarin S A. J Appl Polym Sci, 1987, 34, 85~96.
- [8] Dobрева A, Alonso M, Gonzalez M. J Appl Polym Sci, 1997, 63, 349~353.
- [9] McGonigle E-A, Daly J H, Gallagher S. Polym, 1999, 40, 4977~4982.
- [10] Harget P J, Siegmman A. J Appl Phys, 1972, 43, 4357~4362.
- [11] Vittoria V, Petrillo E, Russo R I. J Macromol Sci Phys, 1996, B35, 147~155 .
- [12] Bove L, D'Aniello C, Gorrasi G. Polym Bull, 1997, 38, 579~585.
- [13] Aref-Azar A, Hay J N. Polym, 1982, 23, 1129~1133.
- [14] Lu X, Hay J N. Polym, 2000, 41, 7427~7436.
- [15] Gauthier C, Chailan J F. Makromol Chem, 1992, 193, 1001~1009.
- [16] Reinsch V, Rebenfeld L. Polym Compos, 1992, 13, 353~360.
- [17] Reinsch V, Rebenfeld L. J Appl Polym Sci, 1994, 52, 649~662.
- [18] Gilmer J W, Neu R P, Liu Y J. Polym Eng Sci, 1995, 35, 1407~1412.
- [19] Groeninckx G, Berghmans H, Overbergh N C. J Polym Sci, Polym Phys 1974, 12, 303~316.
- [20] Turturro G, Brown G R. Polym, 1984, 25, 659~663.
- [21] Aharoni S M. J Appl Polym Sci, 1984, 29, 853~865.
- [22] Bouma K, Gaymans R J. Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry, American Chemical Society, 1997, 38, 486~487 .
- [23] Legras R, Dekoninck J M, Zielegheem A V. Polym, 1986, 27, 109~117.
- [24] Dekoninck J M, Legras R, Mericier J P. Polym, 1989, 30, 910~913.
- [25] Bouma K, Gaymans R J. Polym Eng Sci, 2001, 41, 466~474.
- [26] Ou C F. J Polym Res, 2002, 9, 151~155.
- [27] 特开平 01-45455.
- [28] Xiao J, Zhang H L, Wan X H. Polym, 2002, 43, 3683~3690.
- [29] Agarwal U S, Wit G, Lemstra P J. Polym, 2002, 43, 5709~5712.
- [30] 全国塑料研究所技术情报协作网,中外树脂牌号大全,浙江:浙江科学技术小版社,1991, 1092~1095.
- [31] 全国塑料研究所技术情报协作网,中外树脂牌号大全,浙江:浙江科学技术山版社, 1991, 1107~1110.

Advances in Crystallization Behavior of Polyethylene Terephthalate

CHEN Jun, CHEN Jian-ling, LIU Zheng-ying, HUANG Rui

(College of Polymer Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Influencing factor of PET crystallization behavior are reviewed in this paper, including the content of diethylene glycol, catalysts, physical aging, and reinforcing fiber. And the ways of increasing crystallization rate of PET are discussed too.

Key words: PET; Crystallization; Diethylene glycol; Catalysts; Physical aging; Reinforcing fiber; Nucleating agents