

文章编号 :1671 - 6833(2002)03 - 0091 - 03

用 DSC 评价 PET/粘土纳米复合材料的结晶性能

白晓丽,王亚明,李 倩,申长雨

(郑州大学橡塑模具国家工程研究中心,河南 郑州 450002)

摘 要:利用差示扫描量热法测试了 PET、PET/粘土纳米复合材料、增粘 PET/粘土纳米复合材料的一些结晶性能,对其冷结晶峰、过冷度和结晶温度范围分别进行对比。结果表明:PET/粘土纳米复合材料的冷结晶起始温度较 PET 低;PET、PET/粘土纳米复合材料、增粘 PET/粘土纳米复合材料相同条件下过冷度 $t_m - t'_m$ 大小顺序为 PET/粘土纳米复合材料 < 增粘 PET/粘土纳米复合材料 < PET;而其结晶温度范围的大小顺序为:PET/粘土纳米复合材料 > 增粘 PET/粘土纳米复合材料 > PET。这表明粘土纳米片层在 PET 中的分散,使 PET 结晶倾向变大,结晶变得容易,而增粘则使其结晶变得困难。

关键词:差示扫描量热法;聚对苯二甲酸乙二醇酯;粘土;纳米复合材料;结晶

中图分类号:O 631.13 文献标识码:A

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是一种具有优良物理机械性能的结晶性塑料。但由于热变形温度和模量不够高,结晶速率较慢,故而限制了其在模塑制品方面的应用^[1]。PET/粘土纳米复合材料是由 PET 和经过有机改性的粘土复合制备出的强度、模量和热性能较之 PET 都有显著提高的聚合物/粘土纳米复合材料。有资料表明,PET 与纳米尺寸的粘土片层具有良好的界面粘结作用^[2],由于 PET 是一种结晶性聚合物,无机纳米粒子的引入及其与 PET 基体之间大的界面和粘结力必将影响到 PET 的结晶行为,进而影响复合材料的最终性能。一般情况下,PET 树脂加工时的模温的确定主要是看其冷结晶温度范围,太低,制品结晶不完全,结晶时间长;太高,则工艺上实现有困难^[1]。因此以常规 PET 材料为参比,研究 PET/粘土纳米复合材料及增粘 PET/粘土纳米复合材料的结晶性能特征具有重要的意义。

俞强从结晶动力学的角度分析了其结晶行为^[2]。本文的目的是通过 DSC 所测的各种热参数来直接评价 PET/粘土纳米复合材料的结晶行为,并在此基础上分析了 PET 在分散在其中的粘土纳米层片及增粘的双重作用下的结晶行为。

1 实验部分

1.1 样品

原料来源:燕山石化厂产品。

1# 样品:PET 树脂, $\eta = 0.65$; 2# 样品:PET/粘土纳米复合材料, $\eta = 0.61$, 粘土含量 1.5%(质量分数); 3# 样品:增粘 PET/粘土纳米复合材料, $\eta = 0.82$, 粘土含量 1.5%(质量分数)。

1.2 DSC 扫描

设备:使用 TA-2920 型示差扫描量热计测量,该仪器是一种热流型差示扫描量热仪器。结晶测试条件:高纯氮气保护,氮气流量为 50 mL/min。用高纯钨以 10 °C/min 的升温速率进行仪器校正。

试样重量:1# 样品为 5.62 mg; 2# 样品为 4.74 mg; 3# 样品为 6.66 mg。

实验 A:首先将原始样品以 40 °C/min 速率升温到 290 °C,恒温 10 min,然后以 2 °C/min 的降温速率降至 100 °C。

实验 B:将 A 实验后的样品以 40 °C/min 速率升温到 290 °C,恒温 10 min,消除热历史的影响,然后以 2 °C/min 的降温速率降至 100 °C,再以 20 °C/min 升至 290 °C。

2 结果与讨论

用冷结晶峰温可比较上述三种材料的结晶快慢^[3]。图 1 为实验 A 中以 40 °C/min 的升温速率升温过程中用 DSC 测得的原始试样的冷结晶情况。

收稿日期:2002-03-27;修订日期:2002-06-07

基金项目:河南省高校青年骨干教师资助项目

作者简介:白晓丽(1977-),女,河南省襄城县人,郑州大学硕士研究生,主要从事复合材料方面的研究。

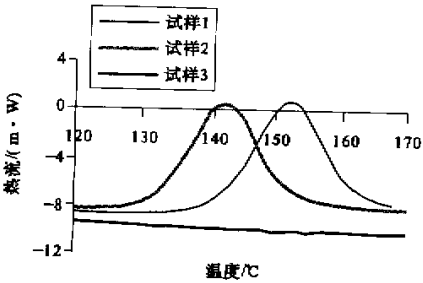


图 1 原始样品升温过程中的热流 - 温度曲线

Fig.1 Heat flow vs. temperature curves of the samples original during heating

由图 1 可知 ,PET、PET/粘土纳米复合材料的冷结晶峰温度 t_c 分别为 152.48 °C ,142.61 °C .从这个指标情况来看 ,2# 试样比 1# 试样的冷结晶峰温要低 ,其冷结晶发生得较早 ,故 PET/粘土纳米复合材料成型时模温低 ,工艺上实现起来较简单 .而增粘 PET/粘土纳米复合材料如图 1 所示 ,没有呈现出明显的冷结晶峰(即熔体升温过程中发生的结晶) ,这大概由于在可能的冷结晶温度范围下 ,由于增粘 PET/粘土纳米复合材料粘度较大 ,分子内摩擦力大 ,分子链移动困难 ,故其冷结晶没有出现 .

结晶放热峰的大小、形状也可体现出材料结晶的一些情况 .图 2 为实验 A 中测得的原始试样升温至 290 °C ,以 2 °C/min 的降温速率降温过程中观察到的结晶情况 .

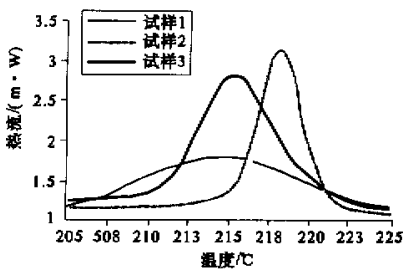


图 2 原始样品由熔体降温过程中的热流 - 温度曲线

Fig.2 Heat flow vs. temperature curves of melt of the samples original during cooling

如图 2 所示 ,试样 2、试样 3 的熔融结晶峰的形状、大小都差别不大 ,只是前者较之后者的峰形较为尖锐 ,结晶终止温度较高 ,而试样 1 较之二者覆盖的温度范围要宽得多 ,且其峰形要平缓得多 ,总之 ,三种试样中 PET/粘土纳米复合材料试样的峰形最为尖锐 ,而 PET 峰形最为平缓 ,说明其结晶速率很快达到最大值 ,而 PET 结晶最慢^[4] ,在分子链段运动比较容易 ,晶体生长很快的情况下 ,粘土片层在 PET 及增粘 PET 中的分布确实起到异相晶核的作用 ,使其晶核的生成、晶体的长大这两个结晶二要素都能够很好的满足 ,使尼龙 6 的结晶速率提高 ,宏观上表现为很快结晶完毕 .这与前边的结论是一致的 .

一般情况下 ,如果熔体冷却结晶的起始温度和峰温高 ,而其冷结晶温度低(从玻璃态结晶) ,即两个结晶峰的温差大的树脂 ,其表观结晶温度范围就大 ,结晶倾向也就较大^[3] .由图 1、图 2 可以看出 ,样品 1#、2# 的 $t'_c - t_c$ 即表观结晶温度分别为 62.17 °C、75.9 °C .相同条件下 1#、2#、3# 样品的 $\Delta H'_c$,即熔体降温结晶热分别为 :43.54 J/g、49.51 J/g、48.43 J/g .这表明纳米级粘土片层在 PET 中的分散使其表观结晶温度范围变宽 ,使其结晶倾向变大 ,而增粘 PET/粘土纳米复合材料的结晶倾向也较大 ,但略微小于 PET/粘土纳米复合材料 .PET/粘土纳米复合材料的 $\Delta H'_c$ 也较 PET 大 ,这说明在相同的条件下 ,PET/粘土纳米复合材料生成的结晶较多或生成的结晶较完善 .而增粘的 3# 样品 ,由于其熔体粘度较大 ,分子链运动阻力增大 ,使其晶体生长受阻 ,其晶体完善程度变差 ,故其相同条件下 $\Delta H'_c$ 的又有所减小 .

表 1 为实验 B 得到的样品在相同条件下的有关热参数 .其中过冷程度的大小 ,即 $\Delta t_{\text{过冷}} = t_m - t'_c$ (如表 1 所示) ,可用以评价 PET 在变温过程中的结晶难易程度 , $\Delta t_{\text{过冷}}$ 愈大 ,结晶愈难 ,反之 ,结晶较易^[5] .

表 1 样品非等温结晶有关热参数的平均值

Tab.1 Average value of some nonisothermal crystallization paramers of the samples

项目	$T_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_f/(\text{J/g})$	$t_m/^{\circ}\text{C}$	$t'_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H'_c/(\text{J/g})$	$\Delta t_{\text{过冷}}/^{\circ}\text{C}$
1# 样品	218.66	46.46	252.71	213.72	41.97	38.99
2# 样品	219.77	50.17	246.78	218.66	43.10	28.12
3# 样品	220.21	49.69	246.02	216.58	44.21	29.44

说明 : T_{onset} 为熔体降温起始结晶温度 ; ΔH_f 为熔融热 ; t_m 为熔融峰温度(熔点) ; t'_c 为熔体降温结晶峰温度(热结晶峰温度) ; $\Delta H'_c$ 为熔体降温结晶热 ; $\Delta t_{\text{过冷}} = t_m - t'_c$ 为过冷程度 ; $\Delta T_{\text{onset}} = t_m - T_{\text{onset}}$ 为起始过冷度 .

由表 1 可明显看出, PET/粘土纳米复合材料的 $\Delta t_{\text{过冷}}$ 较 PET 明显要小, 即其熔体冷却结晶可在较高温度下发生, 结晶较容易发生; 而增粘 PET/粘土纳米复合材料的 $\Delta t_{\text{过冷}}$ 则介于 PET 和 PET/粘土纳米复合材料之间, 作者认为这主要是由于增粘 PET/粘土纳米复合材料结晶过程的影响因素较之上述其他试样要复杂得多, 其粘土纳米复合起到异相结晶作用, 使其结晶变得较为容易, 而其增粘则使其熔体粘度增大, 分子链由熔体到晶核表面的移动, 即晶体长大过程受到限制, 这使其结晶变得较为困难, 增粘 PET/粘土纳米复合材料的结晶过程受到这两方面因素的影响, 故其结晶难易程度介于 PET 和 PET/粘土纳米复合材料之间^[6]。

可见, 纳米级粘土片层在 PET 中的分散使其结晶变得较容易。作者认为这可能是因为, 在冷却结晶过程中, 由结晶速度与温度的关系可知, 其结晶速度是由晶核生成速度和晶体生长速度的不同的温度依赖性所决定。而在冷却结晶的开始阶段, 其温度较高, 只要有晶核, 链段向晶核扩散和规整堆积容易进行, 故这个阶段结晶过程主要由成核过程来控制, 而异相成核可在较高的温度下发生, 而均相成核只有在稍低的温度下才能发生, 故纳米级粘土片层在聚合物中的分散起到了异相晶核的作用, 这使其结晶变得较容易。

3 结论

(1) PET/粘土纳米复合材料中, 纳米粘土层

片在 PET 中的分散使其表观结晶温度范围较之 PET 变宽, 结晶倾向变大, 这主要由于纳米粘土层片的异相晶核作用引起。

(2) 增粘 PET/粘土纳米复合材料的表观结晶温度范围介乎 PET 和 PET/粘土纳米复合材料之间, 这主要因为一方面粘土纳米层片的异相晶核作用促进了其异相成核, 另一方面 PET 的增粘又使其晶核长大过程受到某种程度的阻碍, 使结晶速度降低, 这两方面因素的综合作用造成了上述表观结果。

(3) 由实验结果分析可知: 三种材料的结晶倾向大小分别为 PET/粘土纳米复合材料 > 增粘 PET/粘土纳米复合材料 > PET。

参考文献:

- [1] 刘佑习. PET 共聚酯结晶性能的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1994(4): 79-82.
- [2] 俞强, 林明德, 赵晖, 等. PET/蒙脱土纳米复合材料的结晶行为[J]. 江苏石油化工学院学报, 1999, 11(1): 21-23.
- [3] 姜胶东, 张大省, 姚杰, 等. 用 DSC 评价 PET 的非等温结晶能力[J]. 北京服装学院院报, 1995, 15(2): 1-4.
- [4] 张卫东, 沈德言. 聚对苯二甲酸乙二醇酯的非等温结晶行为[J]. 高分子学报, 1999(4): 444-447.
- [5] 韩德昌, 张志英. PC/PET 共混物的非等温结晶动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 1994(4): 20-22.
- [6] 蔡红军, 宋青, 孙琳, 等. 增粘对 PET 结晶动力学的影响[J]. 合成纤维工业, 1999, 22(3): 1-5.

Assessment of Crystallizability of the PET/Clay Nanocomposites by DSC

BAI Xiao-li, WANG Ya-ming, LI Qian, SHEN Chang-yu

(National Engineering Research Center of Plastic and Rubber Mold & Die Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: The crystallization properties of the PET, PET/Clay nanocomposites and viscous PET/Clay nanocomposites are measured by DSC. The crystallization peaks during a heating process and the degree supercooled and the possible temperature range of crystallization are compared. The results show that the span of the degree supercooled is PET/clay nanocomposite < viscous PET/clay nanocomposite < PET, the sequence of temperature range for crystallizability has the opposite sequence. This shows that the introductions of clay layers make crystallizability of PET easier and the increase of viscosity make crystallizability of PET more difficult.

Key words: differential scanning calorimetry; PET; clay; nanocomposite; crystallizability