

阻燃 PET 的结晶性能研究

江海红¹⁾ 姜志国¹⁾ 周亨近¹⁾ 金日光¹⁾ 古连宝²⁾ 韩树强²⁾ 毛志华²⁾

(1) 北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029; 2) 北京燕山石化公司树脂应用研究所, 北京 102500)

摘 要: 将含卤磷酸酯(A)、芳香族溴化物(B)以及含溴聚合物阻燃剂(C)与 PET 共混, 制成阻燃型 PET。应用差示扫描量热仪(DSC)法研究了这三种新型阻燃剂的加入对 PET 结晶性能的影响。结果表明, 阻燃样品的玻璃化转变温度 T_g 、冷结晶温度 T_{gc} 、熔点 T_m 以及熔融结晶温度 T_{mc} 均比纯 PET 下降。阻燃剂的加入使 PET 的冷结晶容易进行, 而从熔融态降温时的结晶过程变难。
关键词: 阻燃; PET; 结晶性能
中图分类号: TQ 340.471; TQ 342.2

聚酯(PET)纤维因其性能优异, 用途日益广泛。但聚酯纤维作为熔融性可燃纤维需要进行阻燃处理。采用共混添加法制备阻燃 PET 并进一步制成阻燃纤维是一个重要的研究方向^[1, 2]。PET 是一种熔点较高的结晶性聚合物, 其结晶性能对聚酯的加工和纺丝性能密切相关。本文研究了阻燃 PET 的结晶性能, 并探讨各种阻燃剂的加入对 PET 结晶性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料及设备

纺丝级聚酯切片, 北京燕山石化公司聚酯厂; 含卤磷酸酯(阻燃剂 A), 国产; 芳香族溴化物(阻燃剂 B), 国产; 含溴聚合物阻燃剂(阻燃剂 C), 进口。PLD - 651 型塑化仪(德国 Brabender 公司); DSC - 型差示扫描量热仪(美国 Perkin-Elmer 公司)。

1.2 样品制备

聚酯切片及阻燃剂分别按表 1 配比预混合后放入真空干燥箱中干燥, 真空度为 0.101 3 GPa, 温度为 110 , 连续干燥 24 h。干燥后挤出牵条切粒, 制成阻燃样品。用差示扫描量热仪测定样品的熔融结晶参数。先以 10 K/min 的速度由室温升至 573 K, 记录升温 DSC 曲线, 再以同样速度降至室温, 记录降温 DSC 曲线。

表 1 阻燃样品中的阻燃剂含量

Table 1 Contents of flame retardant samples

样品编号	阻燃剂	w(阻燃剂)/ %
PET	—	0
A - 2	含卤磷酸酯	5
A - 4	含卤磷酸酯	10
A - 5	含卤磷酸酯	15
B - 2	芳香族溴化物	5
B - 4	芳香族溴化物	10
B - 5	芳香族溴化物	15
C - 2	含溴聚合物	5
C - 4	含溴聚合物	10
C - 5	含溴聚合物	15

2 结果与讨论

2.1 阻燃 PET 的熔融、结晶行为及相应的特征温度变化

图 1 为纯 PET 的等速升、降温 DSC 曲线。在升温过程中, PET 在 353 K 出现玻璃化转变, 冷结晶峰温为 409 K, 继续升温到 530 K 结晶熔融; 从 573 K 等速降温, 到 490 K 时开始出现结晶放热, 峰温 478 K, 460 K 时结晶放热结束。

聚酯是具有对称性芳环结构的线型大分子, 没有长大的支链, 大分子易于沿着拉伸方向平行排列, 当聚酯熔体迅速冷却时就形成无定型态, 分子链呈顺式构象(a), 聚酯结晶时分子链即转变为反式构象(b)。

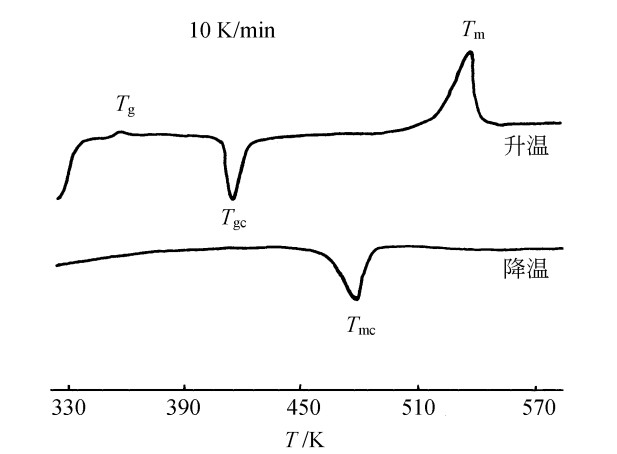
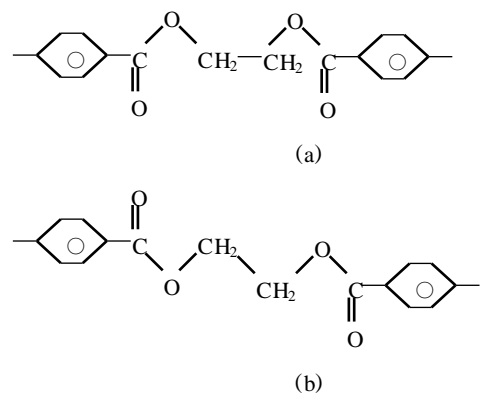


图 1 纯 PET 的等速升、降温 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of untreated PET with the same heating and cooling speed



所有阻燃样品的等速升、降温过程也经历与纯 PET 相同的几种变化,只是变化的区域及峰温比纯样品稍有提前或错后。纯 PET 及各阻燃样品的 DSC 基本特征峰温数据列于表 2。由表 2 可以看出,阻燃样品的特征温度 T_g 、 T_{gc} 、 T_m 、 T_{mc} 均比纯 PET 低。说明阻燃剂分子的加入,无定型态增加了 PET 分子链的相对柔顺性,在低于纯 PET 的 T_g 时,某些阻燃剂分子已经可以开始运动,使体系的玻璃化转变提前,而当 PET 分子链段由顺式构象转变为反式构象,反式构象链段之间相互调整、凹凸交错,准备紧密堆砌,排入晶格进行冷结晶过程时,有些阻燃剂分子可能会起到成核剂的作用,提早诱发结晶。另外,活性性较大的阻燃剂分子也可能率先填充进构象间的空隙,体系提早达到了结晶所要求的紧密排列程度,使得在较低的温度下就发生了冷结晶过程,但这种结晶的结构是不完善的。阻燃剂的加入,使冷结晶提前,增加了结晶的不完善程度,温度再升高但低于正常熔点结晶开始

表 2 阻燃 PET 的 DSC 曲线数据

Table 2 DSC data on flame retarded and untreated PET						
样品编号	T_g /K	T_{gc} /K	T_m /K	T_{mc} /K	$T_{\text{过热}}$ /K	$T_{\text{过冷}}$ /K
PET	349.8	409.3	529.6	477.8	59.5	51.8
A - 2	344.3	398.3	528.7	460.8	54.0	67.9
A - 4	344.8	393.6	528.0	457.9	48.8	70.1
A - 5	345.2	389.8	527.6	454.9	44.6	72.7
B - 2	344.1	395.1	526.3	468.2	51.0	58.1
B - 4	344.9	394.7	525.3	465.0	49.8	60.3
B - 5	345.4	393.6	525.1	462.4	48.2	62.7
C - 2	347.4	395.4	529.5	469.5	48.0	60.0
C - 4	348.0	394.5	529.0	468.1	46.5	60.9
C - 5	349.1	393.2	528.1	466.0	44.1	62.1

熔融。当从熔体中进行结晶时,阻燃剂分子又会阻碍聚酯大分子链排入晶格,使结晶温度降低。但是不同阻燃剂对 PET 特征温度的降低程度不同。含阻燃剂样品的 C 组 DSC 曲线所示的 T_m 和 T_{mc} 与纯 PET 的偏差最小。表明在三种阻燃剂中,含溴聚合物阻燃剂 C 对 PET 熔融、结晶过程的影响程度最小。芳香族溴化物阻燃剂 B 对 PET 的熔点降低程度比溴化磷酸酯阻燃剂 A 大,但结晶温度的降低程度比溴化磷酸酯小,芳香族溴化物使 PET 结晶的不完善性增大,但对熔体结晶时的阻碍作用比溴化磷酸酯小,这可能与它们的分子结构有关。对于添加同一种阻燃剂的阻燃样品,随着阻燃剂含量的增加, T_{gc} 、 T_m 、 T_{mc} 都有降低趋势。各样品的 T_g 变化不大, T_{gc} 和 T_{mc} 明显降低。随阻燃剂含量的增大,各样品的熔点虽也有下降趋势,但下降程度不大。反映出阻燃剂添加量的大小,对 PET 结晶过程的影响比熔融过程大。

2.2 阻燃 PET 的结晶度

由等速升温 DSC 曲线得到各样品的冷结晶热 (H_{gc}) 和结晶熔融热 (H_m) (见表 3), 由此可计算样品的冷结晶前结晶度 (X_c) 及冷结晶时所产生的结晶度 (X_{gc}):

$$X_c = \frac{H_m - H_{gc}}{H_0} \times 100 \%$$
$$X_{gc} = \frac{H_{gc}}{H_0} \times 100 \%$$

式中 H_0 为全结晶熔融热, PET 的 H_0 为 - 126

J/g^[3]。

由等速降温 DSC 曲线测定的降温结晶热 (H_{mc}), 可计算出降温结晶度 (X_{mc}):

$$X_{mc} = \frac{H_{mc}}{H_0} \times 100\%$$

按上述公式计算的结果列于表 3。由熔融热计算得到的冷结晶前的结晶度, 反映了样品初始状态的结晶情况, 由于受到样品热历史的影响较大, 所以规律性不太明显, 而冷结晶度和降温结晶度在本实验条件下, 热历史的影响相对较小, 显示出一定的规律性。

表 3 阻燃样品的熔融热、结晶热和结晶度

Table 3 Melting heat, crystallization heat and crystallinity of various flame retarded samples

样品编号	H_g /(J g ⁻¹)	X_g /%	H_m /(J g ⁻¹)	X_c /%	H_{mc} /(J g ⁻¹)	X_{mc} /%
PET	10.58	8.4	43.47	26.1	43.68	34.1
A-2	20.66	16.4	45.95	20.1	37.04	29.4
A-4	23.73	18.8	54.01	24.0	32.26	25.6
A-5	28.01	22.2	51.95	19.0	31.33	24.9
B-2	23.56	18.7	47.29	19.8	41.08	32.6
B-4	19.82	15.7	45.36	20.3	39.06	31.0
B-5	17.72	14.1	54.47	29.2	35.91	28.5
C-2	18.90	15.0	43.43	19.5	39.73	31.5
C-4	14.95	12.2	45.15	23.7	36.83	29.2
C-5	15.25	12.1	42.97	22.0	35.03	27.8

阻燃剂的加入使样品的冷结晶度比纯 PET 大、降温结晶度减小。随着阻燃剂含量的增加, 阻燃样品的冷结晶度呈增大趋势, 而 B 组及 C 组样品的冷结晶度减小, 随阻燃剂添加量的增加, 三种阻燃剂样品的 X_{mc} 均降低, 其中 A 组样品降低程度最大, B 组样品降低最小。

阻燃剂的加入使 PET 的冷结晶能力增强, 而从熔融状态降温时的结晶能力减弱。结晶度随阻燃剂含量的变化而发生变化则与阻燃剂本身的结构密切相关。从 PET 的纺丝工艺角度看, 切片的结晶能力过强, 结晶速度过快, 不利于拉伸工艺控制。但就切片的可纺性而言, 工业纺丝经验表明 X_{mc} 在 20%~40%, X_c 在 10%~35% 范围内的切片都有一定的可纺性。

2.3 用过冷温度、过热温度评价阻燃 PET 的结晶难易程度

通过 DSC 曲线的特征峰温度可计算出各样品

的过热温度(或过热程度)^[4] $T_{\text{过热}} = T_{gc} - T_g$ 和过冷温度(或过冷程度) $T_{\text{过冷}} = T_m - T_{mc}$ 。可以用来评价聚合物在变温过程中的结晶难易程度。 $T_{\text{过热}}$ 表明了低温阶段进行重结晶(即冷结晶)的难易程度, 其值越小, 意味着在 T_g 以后较低的温度就可发生结晶, 即易于冷结晶; $T_{\text{过冷}}$ 越小, 表明熔体在降温时易于形成晶核, 容易结晶。

阻燃样品的 $T_{\text{过热}}$ 、 $T_{\text{过冷}}$ 数据见表 2。可明显看到各阻燃样品的 $T_{\text{过热}}$ 均低于纯 PET 的, 且随阻燃剂添加量增大有减小趋势; 阻燃样品的 $T_{\text{过冷}}$ 都高于纯 PET 的, 且有随阻燃剂含量的增加而增大的趋势, 其中含 A 组样品增加最为明显。说明阻燃剂的加入使 PET 的冷结晶变得容易, 而使从熔融态降温时的结晶变得困难。冷结晶时链段的扩散迁移运动受到了僵硬的大分子链的限制, 使得纯 PET 的较高的过热温度, 冷结晶过程相对较难发生, 而活动性的阻燃剂分子的加入, 使链段构象调整和链段迁移的位阻降低, 而且可能形成新的成核中心, 使发生冷结晶的难度降低, $T_{\text{过冷}}$ 变小。当从高温熔融状态降温结晶时, 进行结晶的运动单元是整个高分子链。在较高温度下, 阻燃剂分子就会起阻碍作用, 并且阻燃剂含量越高, 阻碍作用越大, 所以 $T_{\text{过冷}}$ 变大。

3 结 论

(1) 阻燃样品的特征温度 T_g 、 T_{gc} 、 T_m 以及 T_{mc} 均比纯 PET 低。聚合型含溴阻燃剂对 PET 的熔融、结晶过程的影响程度最小。对于添加同一种阻燃剂的阻燃样品, 随着阻燃剂含量的增加, T_{gc} 、 T_m 、 T_{mc} 都有降低趋势。

(2) 阻燃剂的加入使 PET 的冷结晶容易进行, 而降温结晶变难; 冷结晶度变大, 降温结晶度减小。

参 考 文 献

- [1] Bodnas M E, Day M. Combustion and pyrolysis of PET. J Appl Polym Sci, 1981, 99(5): 277~289
- [2] Robert W S. Flame retardant polyester. US 3987008. 1976-10-19
- [3] 睦伟民. 涤纶阻燃技术. 纺织特品技术, 1984, 6(1): 1~8
- [4] 周亨近, 江海红. 溴化磷酸酯阻燃 PET 纤维的研制及其性能研究. 北京化工大学学报, 1997, 24(3): 16

(下转第 32 页)

的孔所占比例少于 8 %。低于或高于此温度时,前者比例下降,后者比例上升。此结果源于活化过程中炭化与活化反应的共同作用。

3 结 论

(1) 随着活化温度的提高(700 至 800),活性炭纤维的孔径变小,而后(850 至 950)变大;孔径分布先变窄而后变宽。

(2) 在相同最终活化温度下(900),通入水蒸气温度的不同导致活性炭纤维的孔结构发生变化。本实验中,于 500 通入水蒸气所得产品性能最好。

(3) 该工艺下制得活性炭纤维的孔径主要分布在 0.44 ~ 0.70 nm 之间。

参 考 文 献

- [1] Suzuki M. Activated carbon fiber: Fundamentals and applications. Carbon, 1994, 32(4): 577
- [2] Sing K S W, Everett D H, Haul R A W, et al. Reporting physisorption data for gas/ solid systems with special reference to determination of surface area and porosity. Pure and Applied Chem, 1985, 57(4): 603
- [3] 池上繁, 岛崎贤司. 活性炭纤维‘ファイナガード’的技术和用途. JETI, 1986, 34(11): 73
- [4] Lippents B C, de Boer J H. Study on pore system in catalysis V: The t method. J Cat, 1965, 4(3): 319
- [5] Horvath G, Kawazoe K. Method for the calculation of effective pore size distribution in molecular sieve carbon. J Chem Eng Japan, 1983, 16(8): 470

Pore structure changes of pitch-based oxidized fiber during preparation of activated carbon fiber

SHEN Zeng-min ZHANG Xue-jun

(Institute of Carbon Fiber and Composites, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Pitch-based activated carbon fiber was produced by different activation parameters from oxidized fiber of isotropic pitch, and the effect of parameters on the specific surface area and pore structure (volume, pore size and its distribution) was discussed. The results indicated that pore diameter became larger and its distribution became wider with the increase of activation temperatures from 850 to 950. Although the final activation temperature(900) was kept unchanged, pore structure varied with steam-inlet temperature.

Key words: pitch-based activated carbon fiber; pore structure; specific surface area; activation

(上接第 28 页)

Studies on the crystallization behavior of flame retarded PET

JIANG Hai-hong¹⁾ JIANG Zhi-guo¹⁾ ZHOU Heng-jin¹⁾ JIN Ri-guang¹⁾
GU Lian-bao²⁾ HAN Shu-qiang²⁾ MAO Zhi-hua²⁾

(1) College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2) Resin Application Research institute, Beijing Yanshan Petrochemical Industry Corporation, Beijing 102500, China)

Abstract: Three kinds of flame retardants were added into PET chips with different contents and the mixtures were melt blended. Crystallization behavior of flame-retarded PET was studied by using DSC measurement. The results indicate that T_g , T_{gc} , T_m , T_{mc} of flame retarded samples reduce with the presence of flame retardants. Those also make the crystallization of PET easier in the low temperature range, but more difficult in the high temperature range.

Key words: flame retardancy; poly(ethylene terephthalate); crystallization