

ABS/PET/PETG 合金非等温 结晶动力学

王美琳, 刘玉东, 刘晓丽, 李志英, 刘凤岐
(吉林大学化学学院, 麦克德尔米德实验室, 长春 130012)

摘要 以聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯(PETG)作为丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)/聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)合金的增容剂,探讨了PETG用量对合金力学性能的影响,并通过差示扫描量热(DSC)仪研究了PET, ABS/PET和ABS/PET/PETG的非等温结晶动力学过程,使用Jeziorny法对合金的非等温动力学数据进行分析,计算得到相应动力学参数.研究表明,随着PETG加入量的增多,合金的冲击性能和断裂伸长率明显增加,拉伸强度和弯曲强度稍有降低,结晶度降低,结晶速率稍有降低.

关键词 非等温结晶; 差示扫描量热法; 复合材料; 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯/聚对苯二甲酸乙二醇酯; 聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯

中图分类号 O631 文献标志码 A

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是半结晶性工程塑料,广泛应用于软饮料瓶和透明膜等方面,具有相当好的机械性能,但PET具有不稳定性,在加工过程中会发生降解,不能循环使用,产生大量浪费,对环境造成了压力,因此,回收PET受到了工业界的重视^[1,2]. 丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS)是具有耐热性好、化学稳定性高、低温冲击性优异的非极性热塑性弹性体^[3,4]. 因此,将ABS与PET共混不仅有效利用了PET,而且可得到性能优异的合金.但由于两者的化学极性、结晶性、韧性及溶度参数不同,导致其相容性较差,力学性能反而降低,需加入第三种组分^[5-7]. 聚对苯二甲酸乙二醇酯-1,4-环己烷二甲醇酯(PETG)为非结晶性共聚酯,由于其与PET的化学结构相似,因此二者具有很好的相容性^[8],并与ABS有一定的相容性^[9],可作为ABS/PET的增容剂,使合金的相容性增加的同时冲击强度有所提高.但目前PETG对合金的增韧研究不深入,因此可利用非等温结晶讨论PETG的加入是否使合金中PET的结晶性发生改变,从而使ABS/PET合金的相容性发生改变.

非等温结晶过程是指在变化的温度场下的结晶过程.与等温结晶相比,非等温结晶更接近实际生产过程,加工过程的结晶行为与材料的性能密切相关,更具有研究意义,在实验上较容易实现,理论上可获得较多信息^[10,11]. 但非等温结晶动力学过程复杂,目前理论及数据处理方法已有许多种^[12,13],如Ozawa方法^[14]、Jeziorny方法^[15]、Kissinger方法^[16]及Mo方法^[17]等.这些方法基本上都是从Avrami方程出发,每种方法都有一定的适用范围和局限性.本文主要利用差示扫描量热(DSC)法研究ABS/PET/PETG合金的非等温结晶行为,并采用Jeziorny法^[18,19]对实验数据进行动力学处理,为实际生产提供理论指导.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

ABS树脂,型号PA-757,台湾奇美公司;PET树脂,型号SBG801,南亚塑胶工业股份有限公司;PETG树脂,型号K2012,上海联模化工有限公司;HT-30型双螺杆挤出机,南京橡塑机械厂制造;

收稿日期: 2017-12-20. 网络出版日期: 2018-04-04.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 21174053)资助.

联系人简介: 刘晓丽,女,博士,副教授,主要从事ABS/PET树脂复合新材料研究. E-mail: liuxiaol@jlu.edu.cn

Shimadzu AG-I 型万能试验机, 日本岛津公司; XJU-22 悬臂梁冲击强度测量仪, 承德试验机责任有限公司; TA Q20 型差示扫描量热 (DSC) 仪, 美国 TA 公司.

1.2 实验过程

将 ABS, PET 和 PETG 原始粒料在 80 °C 真空干燥箱中干燥 12 h. ABS 和聚酯总质量 (即 PET 与 PETG 的总质量) 比为 5/5, 将 ABS, PET 和 PETG 的共混物以一定的比例在双螺杆挤出机中进行熔融共混挤出, 在各区温度 (230~240 °C) 之间挤出、水冷、造粒、干燥, 样品具体配比见表 1.

Table 1 Mass ratio of the samples

Sample	I	II	III	IV	V	VI	VII
ABS	0	50	50	50	50	50	50
PET	100	50	45	40	35	30	25
PETG	0	0	5	10	15	20	25

用 DSC 测试非等温结晶过程, 样品的质量在 3~5 mg 之间, 以 10 °C/min 升温速度从 50 °C 升温到 280 °C, 保温 5 min 以确保样品完全熔融, 然后以不同的降温速率从 280 °C 降温至 50 °C, 降温速率分别为 5, 10, 20, 30 和 40 °C/min, 记录结晶放热过程.

2 结果与讨论

2.1 PETG 对 ABS/PET 合金体系力学性能的影响

PETG 对 ABS/PET 力学性能影响列于表 2. 从表 2 可以看出, 随着 PETG 用量的增加, 合金的冲击强度和断裂伸率先增加后降低, 当 PETG 的质量分数为 15% 时, 合金的冲击强度从初始的 1.5 kJ/m² 增加到 5.0 kJ/m², 提高了 233%, 断裂伸长率从 11.3% 增加到 21.8%, 增加了 93%. 这可能是因为, PETG 为非结晶性热塑性弹性体, PET 为半结晶性聚酯, 并且 PETG 与 PET 的化学结构相似, PETG 的加入阻碍了 PET 的结晶, 同时 ABS 与 PETG 也有一定的相容性. 因此, 加入一定量 PETG 可以使 ABS 与 PET 的相容性增加, 但加入过多会使其相容性有所降低. 合金的拉伸强度和弯曲强度会随 PETG 用量的增加稍有降低, 这是由于 PETG 较 PET 的韧性好, PETG 的替代量较多, 因此使拉伸强度和弯曲强度降低.

Table 2 Effect of PETG on the mechanical properties of ABS/PET blends

Sample	Izod impact strength/(kJ · m ⁻²)	Tensile strength/MPa	Extension at break (%)	Flexural strength/MPa
I	2.0	44.8	5.5	73.5
II	1.5	54.0	11.3	71.5
III	2.6	53.2	14.8	70.2
IV	3.5	53.2	17.0	69.4
V	5.0	52.6	21.8	67.8
VI	3.6	51.7	20.3	65.7
VII	2.5	51.6	11.3	64.4

2.2 PETG 对 ABS/PET 合金体系结晶行为的影响

图 1 为样品 I, II, III 和 IV 在不同速率下的降温 DSC 曲线, 降温速率分别为 5, 10, 20, 30 和 40 °C/min. 样品 V 和 VI 也具有类似的曲线, 样品 VII 无结晶峰出现. 所有样品的初始结晶温度 (T_0)、结晶峰温度 (T_p)、结晶焓 (ΔH) 和相对结晶度 (X_c) 等参数列于表 3.

由图 1 可知, 随着降温速率的增加, 样品的结晶温度、结晶初始温度及结晶结束温度均向低温方向移动, 说明较大的冷却速率不利于聚合物分子链的折叠调整, 使进入晶格的速度低于温度的下降速度, 导致结晶时过冷程度增加, 结晶过程受阻, 即结晶温度、结晶初始温度及结晶结束温度降低. 同时, 随着降温速率的增加, 样品分子链活动性变差, 结晶的完善程度降低, 结晶峰变宽.

从表 3 可以看出, 随着 PETG 加入量的增加, ABS/PET/PETG 合金的 T_0 和 T_p 向低温方向移动, X_c 降低, 进一步增加 PETG 的量, 无结晶峰存在, 说明 PETG 的加入没有起到成核剂的作用, 并对 PET 的结晶起到一定的抑制作用.

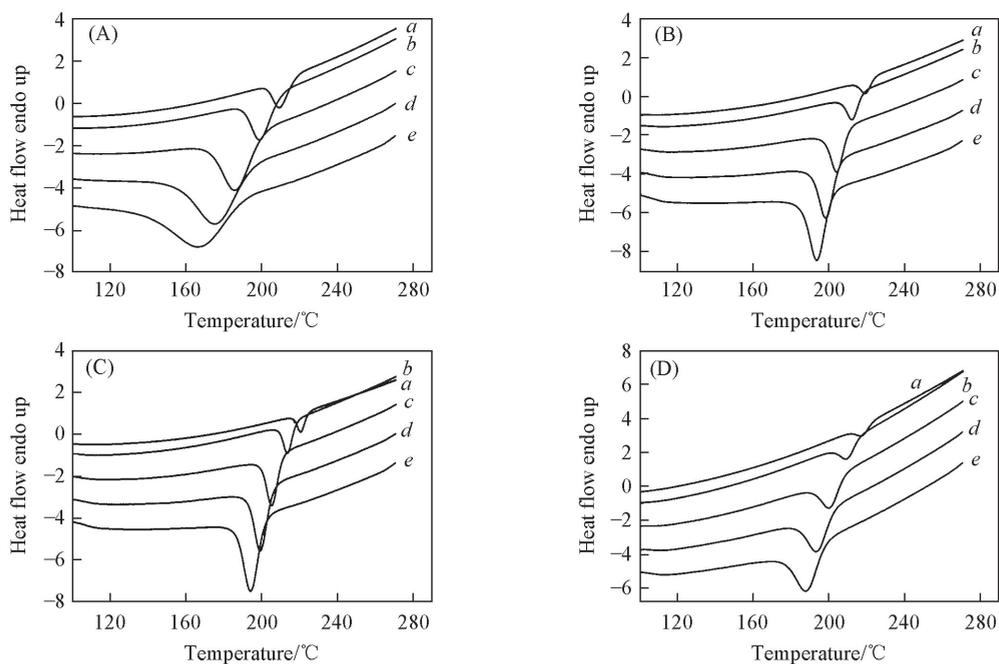


Fig.1 DSC curves of sample I (A), sample II (B), sample III (C) and sample IV (D) at various cooling rates $\phi/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$: a. 5; b. 10; c. 20; d. 30; e. 40.

Table 3 Parameters of the non-isothermal crystallization kinetics for samples

Sample	$\phi/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_0/\text{°C}$	$T_p/\text{°C}$	$t_{1/2}/\text{min}$	$\Delta H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$X_c(\%)$
I	5	216.21	209.80	2.06	36.26	28.92
	10	209.44	199.02	1.46	36.83	29.37
	20	200.08	186.05	0.90	31.71	25.29
	30	194.40	175.85	0.91	32.45	25.88
	40	190.66	168.10	0.76	23.71	18.91
II	5	223.81	219.38	1.43	13.52	10.78
	10	217.82	212.37	0.98	14.97	11.94
	20	210.89	204.19	0.57	14.23	11.35
	30	205.83	198.42	0.49	14.83	11.83
	40	201.59	193.37	0.36	13.94	11.12
III	5	223.98	220.65	1.30	15.91	12.69
	10	218.04	213.62	0.82	15.62	12.46
	20	210.94	205.28	0.49	15.44	12.31
	30	205.79	199.03	0.38	15.40	12.28
	40	201.68	194.10	0.40	16.08	12.82
IV	5	222.54	217.61	1.69	12.16	9.70
	10	216.38	209.68	0.93	11.71	9.34
	20	208.66	200.44	0.64	13.01	10.37
	30	202.97	193.84	0.50	13.04	10.40
	40	198.36	187.97	0.45	13.70	10.93
V	5	219.13	213.03	1.69	11.90	9.49
	10	211.15	203.84	1.05	11.65	9.29
	20	202.53	192.90	0.73	12.93	10.31
	30	196.31	184.51	0.58	12.63	10.07
	40	191.76	177.65	0.57	13.71	10.93
VI	5	213.45	207.65	1.73	10.42	8.31
	10	204.88	197.12	1.29	11.71	9.34
	20	194.84	183.98	0.81	11.04	8.80
	30	187.20	173.80	0.69	10.59	8.44
	40	180.20	163.97	0.52	7.68	6.12

从 DSC 曲线可求得在不同冷却速率下的相对结晶度, 温度 T 与相对结晶度 X_c 的关系如下:

$$X_c(T) = \frac{\int_{T_0}^T (dH_c/dT) dT}{\int_{T_0}^{T_\infty} (dH_c/dT) dT} \quad (1)$$

式中: T_0 为初始温度; T 和 T_∞ 为任意结晶时间 t 和结晶结束时温度; H_c 为热焓; dH_c/dT 为热流. 图 2 为根据 DSC 曲线及式(1)得到样品在不同降温速率下的相对结晶度 X_c 与结晶温度 T 的关系曲线, 结晶曲线为反 S 型.

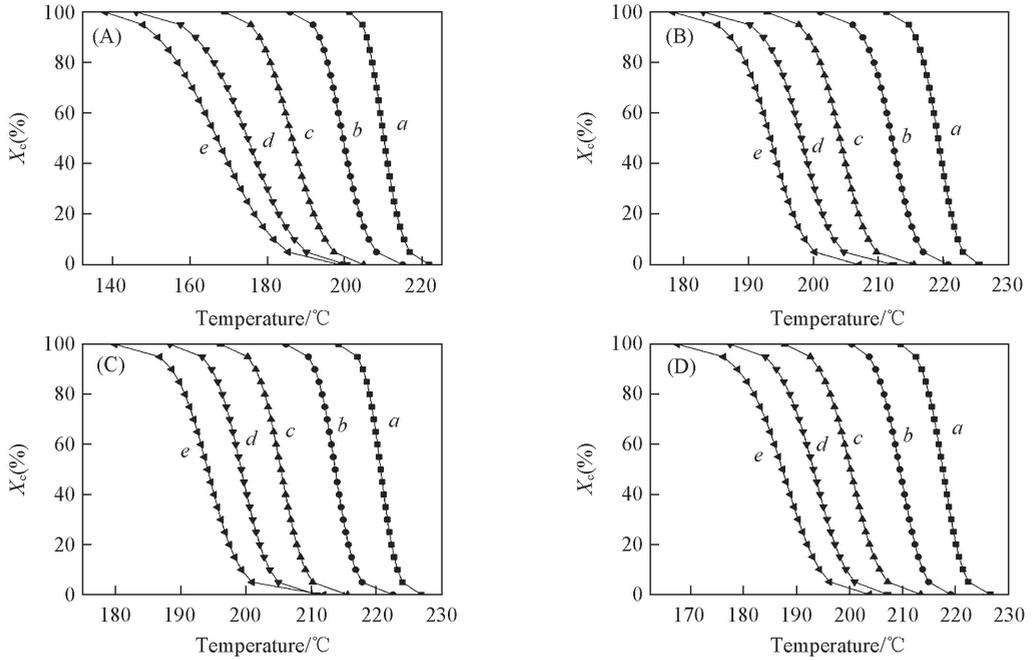


Fig.2 X_c - T curves of sample I (A), sample II (B), sample III (C) and sample IV (D) at various cooling rates $\phi/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$: a. 5; b. 10; c. 20; d. 30; e. 40.

高聚物在非等温结晶的条件下, 结晶时间(t)与结晶温度(T)的关系如下:

$$t = (T_0 - T)/\phi \quad (2)$$

式中, ϕ 为样品的降温速率. 根据式(1)和式(2), 得到各样品在不同降温速率时相对结晶度 X_c 与结晶时间 t 的关系曲线(图 3), 可见结晶曲线呈 S 型. 由图 3 可以得到结晶度为 50% 时的结晶时间即半结晶时间 $t_{1/2}$, 具体数值见表 3, 从表 3 可以看出, 同一个样品 $t_{1/2}$ 随着降温速率的增加而降低, 结晶速率增加. 在同一降温速率下, 不同样品随着 PETG 加入量的增加, $t_{1/2}$ 增加, 结晶速率降低, 表明 PETG 的加入对结晶速率有影响.

2.3 非等温结晶动力学分析

根据 DSC 曲线出现的结晶放热峰, 对其进行动力学处理, Avrami 方程如下:

$$1 - X_c = \exp(-Kt^n) \quad (3)$$

式中, K 为结晶速率常数; n 为 Avrami 指数(与成核和生长机理有关的参数). 对式(3)两边取对数得:

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

根据式(4), 以 $\lg[-\ln(1 - X_c)]$ 对 $\lg t$ 作图, 由直线的斜率和截距可得到 n 和 K .

Jeziorny 认为, 考虑到非等温结晶过程中温度的变化, 结晶速率常数可用降温速率 ϕ 修正:

$$\lg K_c = \lg K/\phi \quad (5)$$

式中, K_c 为修正后得到的结晶速率常数.

图 4 为样品的 $\lg[-\ln(1 - X_c)] - \lg t$ 关系曲线. 由图 4 可以看出, 结晶过程呈明显的线性关系, 根据直线的斜率和截距分别得到 Avrami 指数 n , 结晶速率常数 K 及修正后的结晶速率常数 K_c , 数据见表 3.

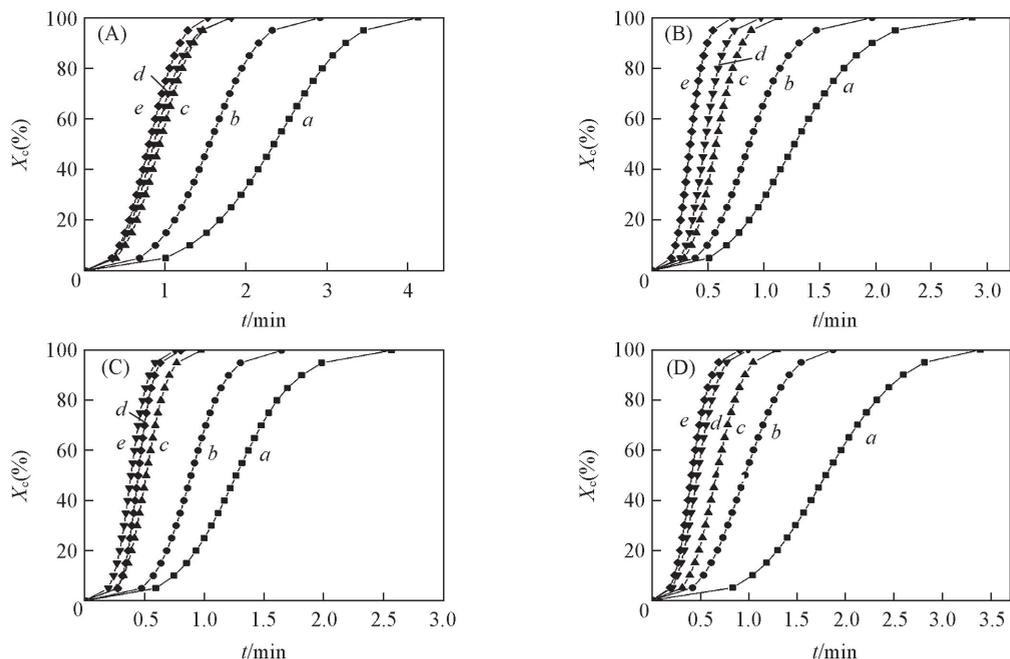


Fig.3 X_c - t curves of sample I (A), sample II (B), sample III (C) and sample IV (D) at various cooling rates

$\phi/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$: a. 5; b. 10; c. 20; d. 30; e. 40.

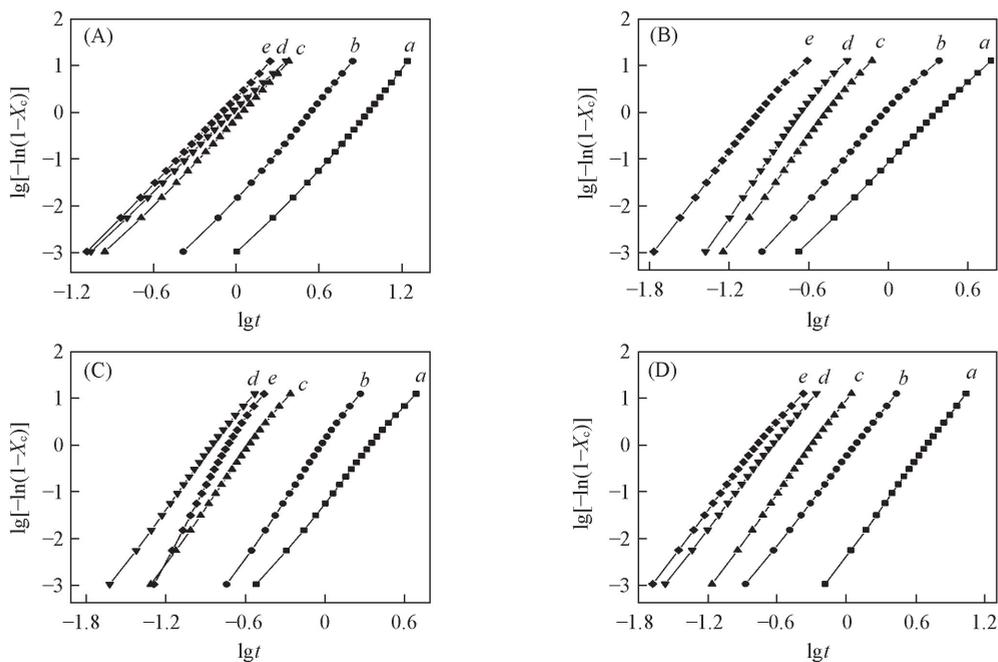


Fig.4 $\lg[-\ln(1-X_c)]$ - $\lg t$ curves of sample I (A), sample II (B), sample III (C) and sample IV (D) at various cooling rates

$\phi/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$: a. 5; b. 10; c. 20; d. 30; e. 40.

从图4可以看出,在不同降温速率下, $\lg[-\ln(1-X_c)]$ 与 $\lg t$ 具有很好的线性关系. 根据表4可知, Avrami 指数不为整数, 主要是受杂质等因素的影响, 结晶过程比较复杂, 成核方式不能完全按一种方式进行, 晶体形态也不完全按一种均一的形态生长. 所有样品的 n 值几乎都在 3.1~4.1 之间, 表明结晶过程中均相成核与异相成核共存, 以均相成核为主, 并且 PETG 的加入对 PET 的成核方式和生长方式几乎没有影响. 在同一样品中, K 值随着降温速率的增加而增大, 表明降温速率越大, 体系的结晶速率就越大, 在同一个降温速率下, 当只加 ABS 时, K 值明显降低, 而用 PETG 部分替代 PET 后, K 值明

显增加,但随着 PETG 的替换量增加 K 值有所降低,说明 ABS 的加入更易降低结晶速率,PETG 的用量越大,成核数量降低,结晶速率越慢。从表 4 还可以看出, K_c 的变化趋势与 K 相同,并且在降温速率为 10, 20, 30 和 40 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时, K_c 值均趋近于 1,可以看作常数,而在降温速率为 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,稍有偏离。Jeziorny 法适用于非等温结晶,与适用于等温结晶的 Avrami 相比,更适用于本实验。由实验数据可知,Jeziorny 法在较高降温速率下对合金的非等温结晶动力学描述更好,这是因为结晶速率在低降温速率下由晶核形成快慢控制,高降温速率下由晶体生长的速度控制。

Table 4 Non-isothermal crystallization kinetics parameters of the samples based on Feziorny

Sample	$\phi/(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	n	K	K_c	Sample	$\phi/(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	n	K	K_c
I	5	3.339	0.042	0.530	IV	5	3.373	0.095	0.625
	10	3.389	0.164	0.835		10	3.145	0.782	0.976
	20	3.090	0.888	0.994		20	3.429	2.751	1.052
	30	2.914	1.089	1.003		30	3.159	7.469	1.069
	40	3.066	1.389	1.008		40	3.176	11.262	1.062
II	5	2.852	0.342	0.807	V	5	3.073	0.136	0.671
	10	3.146	1.034	1.003		10	3.332	0.458	0.925
	20	3.717	5.346	1.087		20	2.934	2.046	1.036
	30	3.932	12.526	1.088		30	3.799	3.799	1.045
	40	3.606	31.782	1.090		40	3.090	4.396	1.038
III	5	3.488	1.281	1.051	VI	5	3.132	0.117	0.651
	10	4.161	1.110	1.010		10	3.148	0.364	0.904
	20	3.971	9.530	1.119		20	3.212	1.296	1.013
	30	3.831	25.646	1.114		30	3.227	1.976	1.023
	40	5.041	38.050	1.095		40	2.680	4.407	1.038

3 结 论

随着 PETG 加入量的增加,ABS/PET 合金的冲击强度和断裂伸长率先增加后降低,当 PETG 的质量分数为 15% 时达到最大值,合金的冲击强度提高了 233%,断裂伸长率增加了 93%,同时结晶放热焓降低,结晶度减小,这说明 PETG 对 PET 的结晶有一定的阻碍作用,使 ABS 与 PET 的相容性增加,但加入过多 PETG 导致 PET 不结晶,使冲击强度和断裂伸长率降低;拉伸强度和弯曲强度随 PETG 加入量的增加稍有降低;并且所有样品随着降温速率增加,结晶初始温度和结晶峰温度向低温方向移动,结晶速率增加;Jeziorny 法可以很好地分析样品的非等温结晶动力学,表明 PETG 的加入对于 PET 结晶成核方式和生长方式几乎没有影响。

参 考 文 献

- [1] Delgado-Bolton R., Giammarile F., Tatsch K., Eschner W., *Eur. J. Nucl. Med. Mol. Imaging*, **2015**, 42, 328—354
- [2] Jia J. N., He X. F., Xu M. L., Qin G., *New Chemical Materials*, **2017**, 45(4), 1—3(贾剑楠, 何小芳, 许明路, 秦刚. 化工新型材料, **2017**, 45(4), 1—3)
- [3] Li Y. C., Wu X. L., Song J. F., Li J. F., Shao Q., Cao N., Lu N., Guo Z. H., *Polymer*, **2017**, 124(25), 41—47
- [4] Hu J. M., *Polymer Materials Science and Engineering*, **2012**, 28(6), 155—158(胡俊梅. 高分子材料科学与工程, **2012**, 28(6), 155—158)
- [5] Soheila L., Aref A. A., Somayeh L., Somayeh M. G., *Plastics Engineers*, **2010**, 16(04), 236—253
- [6] Zhao G. D., Pan Z. L., Wang J., Guo Q., Gai X. F., *Journal of Macromolecular Science, Part B*, **2011**, 50, 821—830
- [7] Wang H., Qian Q. R., Jiang X., Liu X. P., Xiao L. R., Huang B. Q., Chen Q. H., *Journal of Applied Polymer Science*, **2012**, 126, 265—271
- [8] Christina P. P., Nikos K. K., *Polymer*, **1997**, 38(3), 631—634
- [9] Li B., Zhang X. L., Zhang Q., *Journal of Applied Polymer Science*, **2009**, 113(2), 1207—1215
- [10] Li G. J., Xu X. D., Xu X. L., Yu B. J., Li Y., Zhou E. L., *Chem. J. Chinese Universities*, **2006**, 27(6), 1173—1177(李桂娟, 徐晓多, 徐雪丽, 于宝洁, 李祎, 周恩乐. 高等学校化学学报, **2006**, 27(6), 1173—1177)
- [11] Shi H. C., Li B., *Polymer Materials Science and Engineering*, **2008**, 24(4), 121—124(石恒冲, 李斌. 高分子材料科学与工程, **2008**, 24(4), 121—124)

- [12] Zhang F., Peng X. C., Yan W. B., Peng Z. Y., Shen Y. Q., *Polymer Physics*, **2011**, 49, 1381—1388
- [13] Zhu M., Li Y. P., Tang J., Wang S. W., Wang J. Y., *Chem. J. Chinese Universities*, **2010**, 3(31), 601—611(祝明, 李亚鹏, 汤军, 王书唯, 王静媛. 高等学校化学学报, **2010**, 3(31), 601—611)
- [14] Yoo J. E., Kim C. K., *Polymer*, **2004**, 45(1), 287—293
- [15] Liu G., Lei J., Wang F., *Polymer Engineering Science*, **2013**, 53(12), 2536—2540
- [16] Jeziorny A., *Polymer*, **1978**, 19, 1142—1144
- [17] Shi J., Chen Y. M., Chen Y., *China Petroleum Process and Petrochemical Technology*, **2010**, 12(2), 63—67
- [18] Zang Z. H., Feng L., He H. L., Yan C. M., Li Y. D., *Plastics*, **2014**, 43(3), 103—106(张忠厚, 冯丽, 何领好, 闫春绵, 李亚东. 塑料, **2014**, 43(3), 103—106)
- [19] Xu W. B., Ge M. L., He P. S., *Acta Polymer Sinica*, **2001**, (5), 584—588(徐卫兵, 戈明亮, 何平笙. 高分子学报, **2001**, (5), 584—588)

Nonisothermal Crystallization Kinetics of ABS/PET/PETG Alloy[†]

WANG Meilin, LIU Yudong, LIU Xiaoli*, LI Zhiying, LIU Fengqi

(Alan. G. Macdiarmid Institute, College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract Acrylonitrile-butadiene-styrene(ABS)/polyethylene terephthalate(PET) alloy were compatibilized by polyethylene terephthalate-1,4-cyclohexanedimethanol(PETG). The effects of the amount of PETG on the mechanical properties were investigated. The nonisothermal crystallization kinetics of PET, ABS/PET and ABS/PET/PETG were studied *via* different scanning calorimeter(DSC). The Jeziorny method was employed to analyze the nonisothermal kinetics of alloys, and the corresponding kinetic parameters were obtained by calculation. The results showed that the impact strength and elongation at break were increased significantly along with the amount of PETG. But the tensile strength and flexural strength were slightly lower. The crystallinity decreased and the crystallization rate decreased slightly with the amount of PETG increased.

Keywords Nonisothermal crystallization; Differential scanning calorimetry; Composite material; Acrylonitrile-butadiene-styrene/polyethylene terephthalate; Polyethylene terephthalate-1,4-cyclohexanedimethanol

(Ed.: W, Z)

[†] Supported by the National Natural Science Foundation of China(No.21174053).