

聚酯 非纤应用工艺 与技术

杨始堃 编著



聚酯：非纤应用工艺与技术

杨始堃 编著



机械工业出版社

聚对苯二甲酸乙二醇酯是年产量 5 000 万 t 级的高分子材料, 主要用作纤维, 科学技术的进步使它在聚酯瓶、聚酯薄膜、聚酯片材等非纤维应用中迅速发展, 对于国民经济的发展具有重要意义, 与人民的生活息息相关。本书在作者多年应用基础研究和生产实践的基础上编写而成, 主要内容有聚酯薄膜生产工艺技术及其应用的相关技术、聚酯片材应用、聚酯瓶生产工艺技术、聚酯工程塑料、聚酯回收应用等, 其中不少内容是对生产中提出问题的分析, 具有很强的实用性。

本书可供聚酯非纤应用产品开发、生产以及应用的工程技术人员使用, 还可供高等院校相关专业的师生参考。

图书在版编目 (CIP) 数据

聚酯: 非纤应用工艺与技术/杨始堃编著. —北京: 机械工业出版社, 2009. 12

ISBN 978-7-111-29425-2

I. 聚… II. 杨… III. 聚酯塑料—塑料薄膜—生产工艺
IV. TQ323.407.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 241299 号

机械工业出版社 (北京市百万庄大街 22 号 邮政编码 100037)

策划编辑: 赵晓峰 责任编辑: 曲彩云 版式设计: 霍永明

封面设计: 姚毅 责任校对: 张晓蓉 责任印制: 洪汉军

三河市国英印务有限公司印刷

2010 年 4 月第 1 版第 1 次印刷

184mm×260mm·9.5 印张·231 千字

0001—3000 册

标准书号: ISBN 978-7-111-29425-2

定价: 27.00 元

凡购本书, 如有缺页、倒页、脱页, 由本社发行部调换

电话服务

网络服务

社服务中心: (010)88361066

门户网: <http://www.cmpbook.com>

销售一部: (010)68326294

教材网: <http://www.cmpedu.com>

销售二部: (010)88379649

读者服务部: (010)68993821

封面无防伪标均为盗版

前 言

聚对苯二甲酸乙二醇酯是年产量 5 000 万 t 级的高分子材料，曾主要用做纤维，但科学技术的进步已使它在聚酯瓶、聚酯薄膜、聚酯片材等非纤维应用中迅速发展，对于国民经济具有重要意义，与人民的生活息息相关。

我国的聚酯非纤应用起步于 20 世纪 60 年代，并依靠自己的技术人员开发了聚酯薄膜生产技术。到 20 世纪 80 年代，随着生产线和技术的引进，我国的聚酯非纤应用进入了新阶段。相对于聚酯非纤应用的工业化发展，聚酯非纤应用的生产工艺技术和应用技术的论述，却只散见于一些相关专业的刊物或资料上，且往往因技术保密等原因，没能详细透彻地阐述。其后果，一方面是技术引进重复，或对引进技术的先进性难以评估，受国外公司的制约；另一方面是进行自主开发或技术改进时，难以找到参考资料。本人从事聚酯非纤应用的研究有 30 多年，在和生产实际结合中，对聚酯非纤应用的生产工艺技术和应用技术有些体验，在此整理出来与同行交流。

本书着重介绍或阐述的是工艺技术和应用，包括工艺技术的基本原理等，对于生产线和具体机械设备则不作介绍。具体内容有：聚酯薄膜生产工艺技术及质量问题分析、聚酯薄膜应用的相关技术、聚酯薄膜一些新产品的开发问题、聚酯片材应用、聚酯瓶生产工艺技术及问题分析、聚酯工程塑料、聚酯回收应用等。不少内容是结合生产中提出的问题所作的分析，具有实用性。

限于作者水平，书中若有不妥之处敬请读者指正，欢迎交流讨论。

杨始堃

目 录

前言

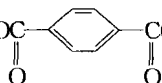
第1章 概述	1
1.1 聚酯非纤应用的类型	1
1.2 聚酯非纤应用技术与发展	1
1.3 聚酯非纤应用的研究和开发	3
第2章 聚酯的化学和物理基础	4
2.1 聚酯的化学性质	4
2.2 聚酯的结构和性能	8
2.2.1 结晶结构和结晶行为	8
2.2.2 热性能	13
2.2.3 力学性能	14
2.2.4 电性能	17
第3章 聚酯非纤应用成型基础	19
3.1 挤出成型	19
3.1.1 塑化挤出原理	19
3.1.2 挤出成型设备的选用	22
3.1.3 基本成型工艺参数	22
3.2 注塑成型	23
3.2.1 注塑成型工艺技术	23
3.2.2 注塑机的选用	23
3.2.3 基本成型工艺参数	24
3.3 中空成型	24
3.3.1 中空成型工艺技术	24
3.3.2 中空成型设备的选用	25
3.3.3 基本成型工艺参数	25
第4章 聚酯薄膜	26
4.1 聚酯薄膜的成型	26
4.1.1 生产流程	26
4.1.2 生产工艺	27
4.1.3 质量问题分析	51
4.2 聚酯薄膜的类型	64
4.2.1 包装用聚酯薄膜	64
4.2.2 电子、电气用聚酯薄膜	74
4.2.3 信息记录用聚酯薄膜	80
4.2.4 其他	85
4.3 聚酯收缩薄膜	86
4.3.1 收缩薄膜用聚酯树脂	86
4.3.2 收缩薄膜的拉制	86
4.3.3 收缩薄膜的应用	86
4.4 聚酯薄膜的表面性能和表面 改性方法	87
4.4.1 表面性能与加工应用	87
4.4.2 表面改性方法	87
4.4.3 在线涂布技术	88
4.4.4 表面粗化技术	91
4.5 共挤出复合、发泡及液晶反射板	92
4.5.1 共挤出复合	92
4.5.2 发泡	93
4.5.3 液晶反射板	94
第5章 聚酯片材	97
5.1 聚酯片材概述	97
5.1.1 分类	97
5.1.2 发展概况	97
5.2 聚酯片材的制造	98
5.2.1 生产工艺	98
5.2.2 质量问题分析	101
5.3 聚酯片材的吸塑成型和应用	101
5.3.1 吸塑(真空)成型	101
5.3.2 聚酯片材吸塑成型工艺	102
5.3.3 聚酯片材吸塑制品的应用	103
5.4 聚酯片材的其他应用	104
第6章 聚酯瓶	106
6.1 聚酯瓶的开发	106
6.1.1 瓶用聚酯树脂的改性	106
6.1.2 聚酯瓶的表面处理	108
6.1.3 多层聚酯瓶	109
6.1.4 聚酯瓶的耐热性	109
6.2 聚酯瓶的成型	110
6.2.1 瓶用聚酯树脂质量指标	110

6.2.2 聚酯瓶的成型工艺过程	111	7.1 聚酯工程塑料性能	128
6.3 聚酯瓶的性能、测试与质量问题 分析	114	7.2 聚酯工程塑料的类型与应用	128
6.3.1 聚酯瓶树脂的 $[\eta]$	114	7.3 聚酯工程塑料的制造	129
6.3.2 瓶用聚酯树脂的热性能和结晶 性能	114	7.3.1 共混、增韧	129
6.3.3 关于乙醛值 (AA 值)	119	7.3.2 玻璃纤维增强、填充	130
6.3.4 耐应力开裂试验的时间 (开裂时间)	120	7.3.3 共混设备	130
6.3.5 聚酯瓶收缩不达标的原因	123	7.3.4 配方设计及制造工艺	134
6.4 聚酯瓶的类型与应用	123	7.4 聚酯工程塑料技术指标	135
6.4.1 充气饮料包装瓶	123	7.5 聚酯工程塑料的注塑成型	137
6.4.2 普通饮料包装瓶	124	第 8 章 回收利用技术	139
6.4.3 食用油包装瓶	125	8.1 回收利用的价值	139
6.4.4 腌、酱、食品调料等的包装瓶 ..	125	8.2 生产中边角料的回收利用	139
6.4.5 医药品包装瓶	126	8.3 一次性用品的回收利用	140
6.4.6 其他用途聚酯瓶	126	8.3.1 多次使用问题	140
第 7 章 聚酯工程塑料	128	8.3.2 物理回收利用	140
		8.3.3 化学回收利用	141
		参考文献	143

第 1 章 概 述

1.1 聚酯非纤应用的类型

聚对苯二甲酸乙二醇酯，简称 PET 或聚酯，它是 1953 年工业化的，也是第一个工业化的饱和线性聚酯。其化学结构为：



聚酯是作为合成纤维问世的，因此用于其他领域时便被称为非纤应用，而今聚酯的非纤应用领域越来越宽，用量越来越大。

聚酯的非纤应用领域包括瓶子、薄膜、片材、工程塑料等，如图 1-1 所示。

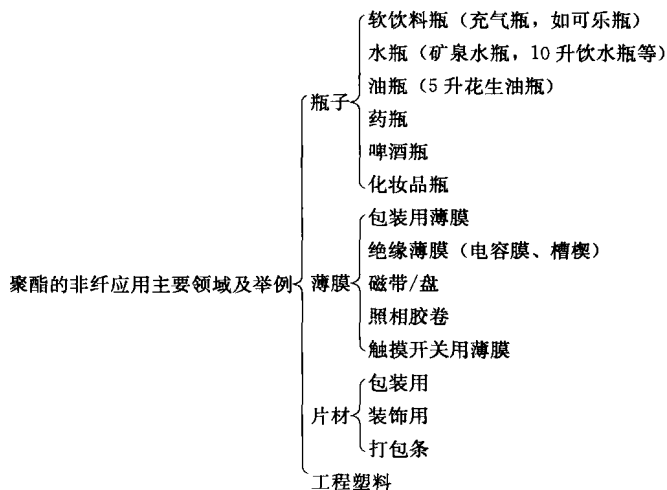


图 1-1 聚酯的非纤应用主要领域及举例

1.2 聚酯非纤应用技术与发展

近年聚酯的世界年产能和产量已上升到 5 000 多万 t（表 1-1）。

表 1-1 聚酯的世界产能和产量

（单位：万 t）

产 品	类 别	2000 年	2001 年	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年	年均增长率（%）
聚酯	产能	3 379	3 763	4 039	4 367	4 926	5 557	12.9
	产量	2 937	3 073	3 318	3 551	3 823	4 128	8.1
纤维用聚酯	产能	2 394	2 604	2 744	3 091	3 261	3 494	9.2
	产量	1 939	1 960	2 113	2 281	2 426		7.0
瓶用聚酯	产能	847	962	1 072	1 212	1 319	1 524	15.6
	产量	716	800	934	1 035	1 119	1 219	14.1

(续)

产 品	类 别	2000 年	2001 年	2002 年	2003 年	2004 年	2005 年	年均增长率 (%)
薄膜用聚酯	产能	180	184	186	192	218	256	8.4
	产量	141	143	147	148	148	153	1.7

聚酯是高分子材料中产量最高的一种。它在解决人们穿衣、用布方面具有不可磨灭的作用，而今在非纤应用方面，又为大家日常生活的丰富多彩和便利作出奉献。

聚酯各种应用的比例大致是纤维/非纤=2/1。即非纤应用占聚酯总用量的35%左右，其中瓶用为26%，薄膜用为6%，片材用为2%，其他用途为（包括工程塑料）1%。

国内一些研究所、高校在1957年前后开始研制，1958年沈阳化工研究院组织了协作攻关，生产出了首批的几吨聚酯树脂切片。与此同时，除进行纺丝工艺研究（在北京化工研究院）外，也开始考虑拉制薄膜的问题，于20世纪60年代初在某军工厂和常州绝缘材料厂相继建成了双向拉伸聚酯薄膜生产线，这是我国聚酯非纤应用的起程。

从20世纪60年代到70年代中期，我国的聚酯薄膜主要用作绝缘材料，年产量不到1000t，生产技术水平较低，间歇釜出法工艺及拉膜过程中频繁发生破膜，导致产品质量低下（连续生产的膜长度短，厚薄公差大，晶点等疵点多，热收缩不均等），成品率很低（小于50%），边角料回收困难。但这一时期的技术是靠我们自己开发的，从而也培育了一批技术人员，为以后聚酯薄膜的发展准备了条件。20世纪70年代中期在化工部的支持下，中科院化学所、中山大学高分子研究所与汕头公元厂、常州绝缘材料厂、第二胶片厂等协作进行双向拉伸聚酯薄膜的工艺技术研究。1979年轻工部在天津召开天津感光材料厂技术改造会议，这是国内第一次关于双向拉伸聚酯薄膜的技术交流和研讨的会议，出席会议的是国内多年从事双向拉伸聚酯薄膜开发研制和生产的工程技术专家，会上肯定了双机挤出、静态混合器等技术的作用和价值，也对树脂质量与成膜关系有了明确的认识，标志着我国双向拉伸聚酯薄膜的工艺技术达到了新的水平。随着经济的发展和与引进技术的结合，聚酯薄膜的应用技术从绝缘材料扩展到80年代的照相胶卷片基、磁带，再到90年代的包装行业、电子业等的广泛应用，构成了我国聚酯薄膜工业的体系。制膜技术从间歇釜出法工艺到挤出法工艺，又发展到连续釜出法工艺；单条生产线生产能力从百吨级到万吨级，车速从每分钟10~30m提高到230~350m；拉幅宽度从1.1m提高到6~10m；成品率因做到了边角料直接回用而几乎达到100%。

20世纪80年代初，北京燕山石化与广东顺德塑料一厂合作，用一步法注-拉-吹工艺开启了我国聚酯瓶的生产历史。随后珠海中富公司为深圳百事可乐公司配套，也开始了充气聚酯瓶的生产。中富公司很重视应用技术的开发，在20世纪80、90年代先后开发研制了无底托充气聚酯瓶、热灌装聚酯瓶、无垫瓶盖、聚丙烯膜的标签膜等。如今聚酯瓶已不仅用于可乐的灌装，也占领了饮用水的包装市场，拓展到食用油、酱料、医药等包装领域，成为聚酯非纤应用的大户。

1986年至1990年，“PBT/PET塑料合金研制”列入七五攻关项目，标志着聚酯工程塑料应用技术的到来。20世纪80年代末聚酯片材在广东等地投产。

我国聚酯工业的发展较一些先进工业国家稍迟，但近30年发展迅速，年产能（未计台湾）上升到近2000万t。非纤应用方面也相应得到提升，世界上已有的非纤应用的主要产

品也已有生产,产能达 300 多万t,占聚酯的 15%左右,与国际的 35%相比,我国聚酯非纤应用还有不小的空间。

1.3 聚酯非纤应用的研究和开发

聚酯非纤应用的快速发展是与其相应的技术研发和进步分不开的,例如,没有聚酯薄膜的印刷、蒸镀金属、涂布及复合等技术,聚酯薄膜便很难在包装行业得到应用;在注-拉-吹制瓶技术开发之后,聚酯瓶应用才实现了工业化。

聚酯非纤应用的研究和开发,除了现有应用方面的进一步提高和拓宽外,新的应用,如发泡聚酯材料、聚酯板材等,以及依环保要求改进产品和回收应用等,应是今后进行研究的课题和方向。

聚酯非纤应用是跨学科的,仅靠聚酯树脂生产行业专业人员或只是应用树脂的行业专业人员来研究和开发,是难以实行的。因为这不仅需要有关聚酯的知识,而且需要有关应用的专业知识,才能使聚酯非纤应用提高到新的水平和高度。

然而,至今有关聚酯非纤应用技术的专著甚缺,这可能是由于市场竞争较剧而不得不对技术加以保密所致。本着促进聚酯非纤应用进一步发展,加强技术交流是必要的理念,依据多年的研究和调查所获得的知识,结成此书,献给从事聚酯非纤应用的同行们。

第 2 章 聚酯的化学和物理基础

2.1 聚酯的化学性质

1. 摩尔质量及其分布

(1) 摩尔质量 摩尔质量是指分子的质量大小，通常用相对摩尔质量。高分子的摩尔质量不是均一的，故依据统计的单元分为数均相对摩尔质量 M_n 和重均相对摩尔质量 M_w 等。

相对摩尔质量与其特性粘度 $[\eta]$ 相关：

$$[\eta] = KM^\alpha$$

式中 K, α ——与测定温度、溶剂体系、标定方法有关的常数。

对于聚酯，一般以 1/1 的苯酚/四氯乙烷为溶剂，在 $(25.00 \pm 0.01)^\circ\text{C}$ 时测定，取 $K = 2.1 \times 10^{-4}$ ， $\alpha = 0.82$ 。

聚酯的不同应用，要求树脂的 $[\eta]$ 不同，见表 2-1。

表 2-1 聚酯应用与树脂的 $[\eta]$

$[\eta]/(\text{dl/g})$	主要用途
0.50~0.60	抗起球纤维
0.57~0.64	薄膜
0.62~0.68	短纤维，半强化膜
0.68~0.72	长纤维
0.72~0.76	瓶用（不充气）
0.78~0.82	瓶用（充气）
0.80~0.90	瓶用（充气），易拉杯，拉链，帘子线，塑料
0.90~1.10	工程塑料

(2) 摩尔质量分布 摩尔质量分布通常用重均相对摩尔质量 M_w /数均相对摩尔质量 M_n 表示。

由 P. J. Flory 理论得到：

$$M_w/M_n = 1 + p$$

式中 p ——反应程度。当 p 趋于 100% 时， M_w/M_n 趋于 2。

经证明聚酯的摩尔质量分布符合此理论，也就是说：

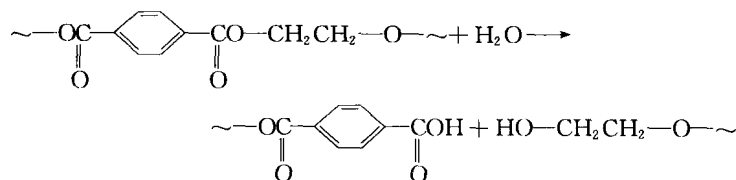
1) 一般情况下，不必考虑摩尔质量分布对聚酯加工和产品质量的影响；

2) 用凝胶渗透色谱 (GPC) 测定结果出现小于或大于 2 的原因，不是此理论不对，而是有其他的因素，如计算时对环状低聚体考虑多少、样品是否由不同平均相对摩尔质量的两种组分构成等。所以要考虑的是这些因素对聚酯加工和产品质量的影响。

2. 化学性质

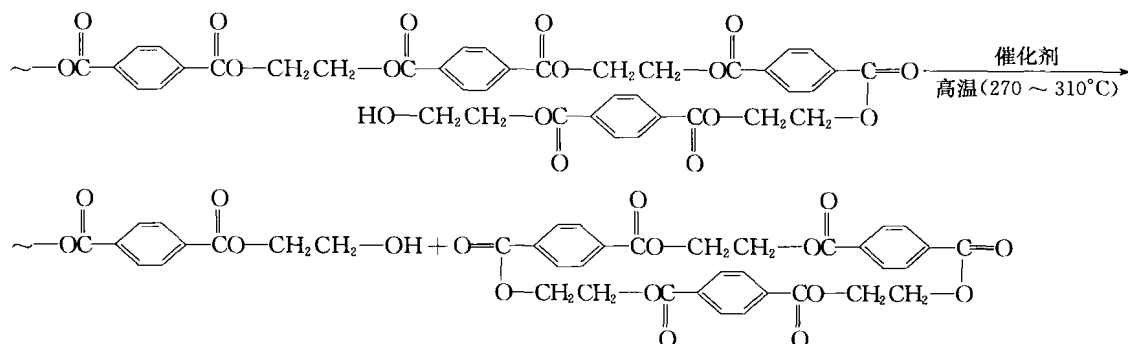
聚酯除含大量酯基外，还含有少量的羟基、羧基等端基，这些基团决定聚酯的主要化学性质，而与应用密切相关的化学性质主要有如下三个：

(1) 水解反应



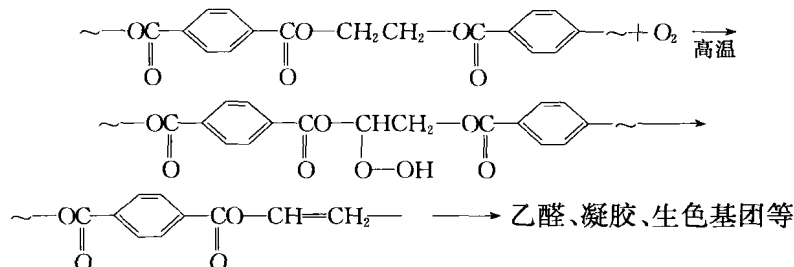
水解反应是醇酸缩合反应的逆反应, 已知这一平衡反应的平衡常数很小, 所以聚酯的水解反应是很易进行的, 即对水“很敏感”。

(2) 热降解反应



通过热降解前后相对摩尔质量分布的测定 (凝胶色谱法), 并通过纯气氛中热重-红外光谱联用分析等研究, 杨始堃等证明: 在加工成型的温度范围内 (270~310℃), 热降解反应主要是分子反应机理的环化降解, 生成环状三聚体为主要组分的低聚物, 环状三聚体的熔点为 316℃; 同时还证明环状三聚体不是环线平衡反应 (环化—开环平衡反应) 形成的。这个结果与以往文献中的不同, 在实际应用上具有重大意义。

(3) 热氧化降解反应 聚酯主链的碳氢基团有苯基和乙基, 在高温下易被氧化的是乙基。从热氧化降解反应生成物进行分析, 提出如下反应机理:



热重-红外光谱联用分析等证明: 在空气中, 在 190~200℃ 时开始热失重 (升温速度为 3℃/min), 即已发生热氧化降解反应。如处于熔融温度, 这个反应将更快进行, 故聚酯树脂熔体一旦接触空气即迅即发黄。

3. 高摩尔质量聚酯树脂的合成

鉴于高摩尔质量的聚酯在非纤应用中的重要性, 有必要把它的合成和制造技术: 固态缩聚 (SSP)、薄层反应和扩链剂法, 作为本书的一部分内容加以介绍。

(1) 固态缩聚 固态缩聚反应只是反应时聚酯树脂处于固体状态, 反应实际上是在液相 (非晶区) 而不是在固相 (晶区) 进行的, 所以国内有些人称之为固相缩聚, 是不大准确的。

由于反应实际上在液相（非晶区）进行，所以使更多的聚酯树脂处于液相，把处于固相的端羧基、羟基及酯基“释放”出来，是实现和利于固态缩聚的条件。这便是固态缩聚反应工艺温度一般设在 220℃ 以上的依据，也是采取逐步升高反应温度制造超高摩尔质量（ $[\eta]$ 达 2.0dl/g 或以上）聚酯树脂技术的依据。

1) 反应动力学。固态缩聚反应条件与摩尔质量的关系如表 2-2 所示，若取摩尔质量的倒数为归一化后的浓度，以相对于原树脂切片的浓度变化对时间（ t ）作图，如图 2-1 所示，可以看到每个温度各有一个斜率为 0 的值，即反应达到的平衡值，此值可视为该温度下能进行固态缩聚反应的有效浓度，显然随反应温度升高而增加，也就是说升高反应温度不仅加快反应速度，而且端羧基、羟基及酯基“释放”出来的量也多，利于固态缩聚制得较高摩尔质量的树脂。但温度高时降解等副反应也加快，所以可能出现反应温度进一步升高时，增粘树脂所能达到的摩尔质量反而下降的情况。

表 2-2 固态缩聚 PET 的反应条件与摩尔质量 ($\langle M \rangle / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)

温度 $T/^\circ\text{C}$	反应时间 t/h				
	0	2	4	6	8
210	18 410	18 900	19 850	20 010	20 200
220	18 410	18 800	20 990	21 700	22 520
230	18 410	22 920	24 000	24 600	27 900
240	18 410	23 280	25 100	26 000	29 900
250	18 410	21 940	24 620	23 500	24 660

从动力学测定结果求得反应活化能为 31.4kJ/mol，表明随反应温度的升高，反应速度的增加不明显。

2) 关于生产工艺的几个问题。固态缩聚的生产工艺有间歇法和连续法。它们对原料树脂的质量指标要求如下。

① $[\eta]$ ，工业生产中一般采用 0.56~0.62dl/g 的聚酯切片。近年开发了熔融缩聚-固态缩聚联用的技术，即从 $[\eta]$ 为 0.35~0.40dl/g 的熔体直接转到固态缩聚的生产工艺。

② 羧基值，采用 0.56~0.62dl/g 的聚酯切片进行固态缩聚的生产工艺时，聚酯树脂的羧基值以 $40 \times 10^{-6} \text{mol/g}$ 左右为宜。

③ 乙醛，最好低于 60×10^{-6} ，含量越少越好。在固态缩聚的工艺过程中，借助高温和真空或气流，一些低分子物，如乙醛，会挥发逸出，这使瓶料的低乙醛含量达到要求。

前面曾指出在空气中，开始热失重的温度，即开始发生氧化、降解等反应的温度在 190~200℃ 之间，所以要在无氧条件下进行，如真空或惰性气体保护均可。工业生产中，间歇法采用真空转鼓，连续法则多采用高纯氮气或加氢处理后的惰性气体保护。

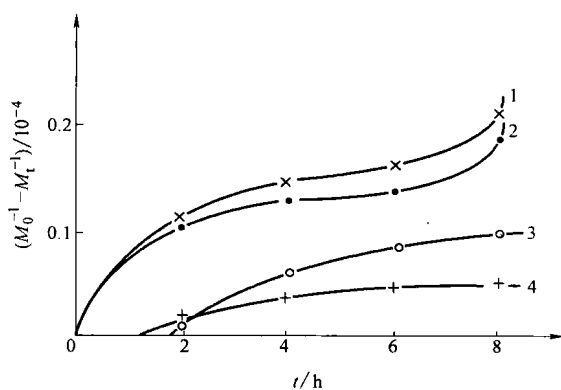


图 2-1 PET 固态缩聚反应动力学曲线
反应温度/℃: 1—210 2—220 3—230 4—240

生产中用来进行固态缩聚的聚酯树脂切片一般是非结晶状态的,且含有 $<0.4\%$ 的水,所以在进行固态缩聚前必须干燥和结晶,以防水解降解和结块。

(2) 薄层反应 编者曾做过如下试验:将对苯二甲酸乙二醇酯放在载玻片上,使其厚度为1mm左右,在 275°C ,高真空(1.5Pa左右)反应7~10min,其 $[\eta]$ 便可达0.70dl/g以上。证明薄层反应可使缩聚反应后期避免受传质过程控制,实现快速反应来达到高摩尔质量(高 $[\eta]$)的目的。这样的结果,不仅提高生产效率和节能,而且使直接从熔融缩聚过程中合成较高 $[\eta]$ (如 $[\eta]>0.80\text{dl/g}$)的树脂,直纺帘子线等能成为现实,并省去了固态缩聚工艺。虽然薄层反应的原理已在聚酯生产线终缩釜的设计中得到应用,如转盘式、鼠笼式等终缩釜的设计和应用,然而真正应用薄层反应的工艺技术直到近年才被提上工业化的议程。

瓶用树脂除要求较高 $[\eta]$ 外,对乙醛含量也有严格要求。虽然薄层反应是在后期(高温反应阶段)采用,但反应快,停留的时间短,生成的乙醛较少;同时反应物料厚度薄,利于乙醛挥发逸出,所以有可能做到瓶料要求的乙醛含量。

(3) 扩链剂法 扩链剂是一类带有两个能与聚酯羧基或羟基快速反应的活性基团的化合物。如近年来报导较多的有双噁唑啉化合物(与羧基反应)、苯四甲酸酐(与羟基反应)等。

国内杨始堃等于20世纪80年代便进行了较系统的研究,表明用双噁唑啉化合物与聚酯在熔融温度下反应,约3~5min, $[\eta]$ 增高到最大值,高的可达1.0dl/g左右,羧基值降低到 $10\times 10^{-6}\text{mol/g}$ 以下,如图2-2所示。由于扩链反应快速,因此有可能与挤出加工过程同时进行,但也带来如何与树脂充分混合均匀的问题,再加上双噁唑啉化合物熔融温度比树脂的低,而双噁唑啉化合物在熔融温度以上便会自聚,所以如何实现工业化是个待解的课题。

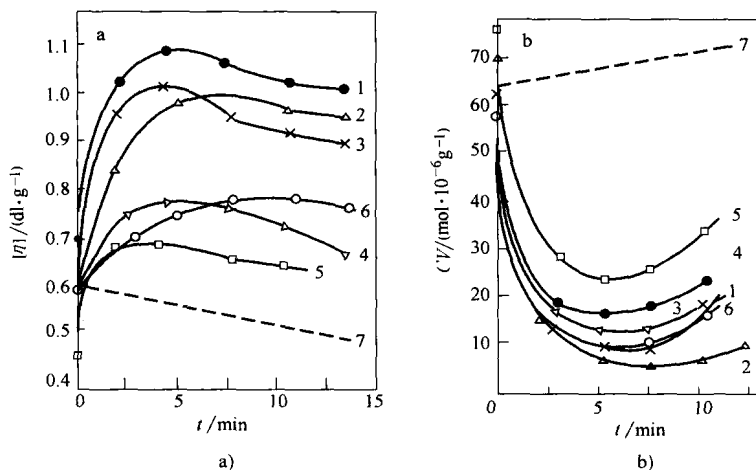


图 2-2 双噁唑啉化合物(BOZ-1)与聚酯(PET)扩链反应的动力学曲线

a) $[\eta]$ 随反应时间变化 b) 羧基值随反应时间变化

$w_{\text{BOZ-1}}$: 1—1.0 (%) 2—1.5 (%) 3—0.75 (%) 4—0.3 (%) 5—0.75 (%) (PET 未干燥)

$w_{\text{BOZ-2}}$: 6—1.0 (%) 7—未添加 BOZ

⊖ 指质量分数,全书同(特别说明的除外)。

此法在制造光纤护套用 PBT（聚对苯二甲酸丁二酯）中已获应用。

2.2 聚酯的结构和性能

2.2.1 结晶结构和结晶行为

聚酯属结晶性高聚物，是一定条件下能够结晶的高聚物。由于历史和环境不同，有非晶态和结晶态，同时，一般情况下不易得到百分之百的结晶，所以结晶态由结晶和非结晶两部分构成（两相模型）。近年有人提出结晶态还存在中间相，结晶态由三部分构成（三相结构模型）。不管怎样，高聚物结晶结构和结晶态具有许多与低分子结晶不同的特点，讨论高聚物结晶结构也就可以明白聚酯结晶结构的一些概貌。

1. 晶胞结构

高聚物结晶具有的特点来自其长链结构和分子化合物本质，因此其结晶是分子晶体，除少数以分子链球堆砌为晶体外（如一些蛋白质），基本上都是以链段构成结晶。表征晶体结构的参数与低分子结晶所用的很多方面是一样的，主要是晶胞参数（重复周期 a 、 b 、 c ，夹角 α 、 β 、 γ ）、空间群、单位晶胞内的链节（化学重复单元）数（ N ）及构象，以及与此相关的原子坐标和推导得到的结晶密度（ ρ_c ）等。同一种结晶高聚物在不同的条件下结晶，形成的结晶密度不同，有些结晶高聚物可形成不同晶系的结晶，如聚丙烯有 α 型结晶（单斜）和 β 型结晶（六方）等，或同一晶系而链节构象不同的结晶，如聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）的 α 和 β 型结晶。对于 α 型，4 个亚甲基序列的构象是 GGTGG（ -88° 、 -68° 、 180° 、 68° 、 88° ），而对于 β 型，4 个亚甲基序列的构象是 TSTST（ -179° 、 113° 、 180° 、 113° 、 179° ）。

表 2-3 列出了一些聚酯的结晶结构参数，由于不同的作者使用的试样往往是在不同条件下结晶得到的，所以文献报导值之间有差异，甚至相差在 5% 以上。杨始堃等研究这个问题的结果表明：晶胞参数在一定范围内是可变的，与结晶条件有关。

表 2-3 不同作者测得的 PET 晶胞参数

作 者	重复周期/ 10^{-10}m			夹角/ $^\circ$			$\rho_c/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
	a	b	c	α	β	γ	
Bunn	4.56	5.94	10.75	98.5	118	112	1.455
Astbury	5.54	4.14	10.86	107.1	112.4	92.4	1.471
Tomashpolski	4.52	5.98	10.77	101	118	111	1.479
Fakirov	4.48	5.85	10.75	99.5	118.4	111.2	1.515
Zxahn	4.5	5.9	10.76	100.3	118.7	110.8	1.501

2. 结晶态

高聚物结晶态的特点是具多重层次的超分子结构。如前面已提及的，无论是二相还是三相模型，结晶态均主要为结晶部分（相，区）和非结晶部分（相，区）构成。与非结晶部分相关的结构参数有构象、密度等，处于非结晶部分的高聚物分子链或链段，可分为两种状态：其一，是完全为非结晶的状态，如熔体、无定形玻璃体时的状态，对此状态的区域或相，称为自由非晶区（相），此时的分子链或链段只受到周围非结晶的分子链或链段的作用；其二，是处于晶区与晶区之间的分子链或链段，它们受到结晶的分子链或链段的作用。由于

未进入晶区的这部分链段虽属非晶部分，但受到晶区的“束缚”，因此把这部分非晶区域称为束缚非晶区。这两种非晶区的差别表现在分子链段的运动和相应的玻璃化转变温度等方面，束缚非晶区的玻璃化转变温度一般高于自由非晶区的，当结晶态中同时存在这两种非晶状态或区域时，一些半结晶高聚物，如聚对苯二甲酸乙二酯、尼龙6等便常出现这样的情况，在它们的动态力学粘弹谱中可观察到相应的两个 α 转变峰。与结晶部分相关的结构参数，有多重的层次。

(1) 晶粒尺寸 (L_{hkl}) 晶粒尺寸是表征晶区大小的一个参数。通常用宽角 X 射线衍射测得的晶面 (hkl) 衍射峰的半高宽 (β) 求得 (Scherrer 方程):

$$L_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

式中 λ ——入射 X 射线波长;

θ —— hkl 晶面的布拉格反射角;

k ——Scherrer 形状因子, 各种结晶高聚物的值不同, 如聚丙烯为 0.94, 聚对苯二甲酸乙二酯为 0.89。

由于在推导 Scherrer 方程时作了一些假定, 如 X 射线为单色和平行, 试样对 X 射线没吸收等, 而事实上不可能完全满足, 所以测定时常需进行校正。

(2) 片晶厚度 (l_c) 和长周期 (l) 从小角 X 射线测定, 可得到表征高聚物试样中电子密度分布的值, 由于结晶区的电子密度大于非晶区的电子密度, 在衍射图中可看到峰值, 按布拉格 (Bragg) 方程可得

$$2l \sin \theta = n\lambda \quad n=1, 2, \dots \text{(反射级次)}$$

在 θ 很小时:

$$2l\theta = n\lambda$$

式中 θ ——峰值对应的散射角。

据此可求得长周期 (l)。长周期是电子云密度最高到最高 (或最低到最低) 的平均距离, 按两相模型, 它是晶区厚度 (片晶厚度) 与非晶区厚度之和, 据此定义结晶度 (W_c):

$$W_c = l_c / l$$

l_c 也是表征晶区大小的一个参数, 在处理小角 X 射线衍射的数据中, 由于作了平行和垂直于片层 (这里是片晶) 表面尺寸比片层间的距离大许多等假定, 所以 l_c 是片晶的厚度, 一般取与分子链轴方向相应的方向, 与这一方向的晶粒尺寸相当。

从结晶理论可导出临界的片晶厚度 (l_c^*):

$$l_c^* = 2\sigma T_m / \Delta H \Delta T$$

式中 σ ——结晶表面能, 与表面张力有关;

T_m ——熔点;

ΔH ——热焓;

ΔT ——过冷程度, 即 $T_m - T_c$, T_c 为结晶温度。 ΔT 愈大, 片晶的厚度愈小。

(3) 球晶 若把晶粒尺寸作为微观结构, 则由晶粒堆砌成的球晶属于亚宏观结构层次。

球晶的结构和形态可用电子显微镜、小角激光散射、光学 (偏光、相差、金相等) 显微镜进行观察和研究。图 2-3 所示是聚酯的两种球晶形态。

球晶的结构和形态可谓千姿百态, 主要的有: 放射状型、卷心菜型、螺旋 (单和双)

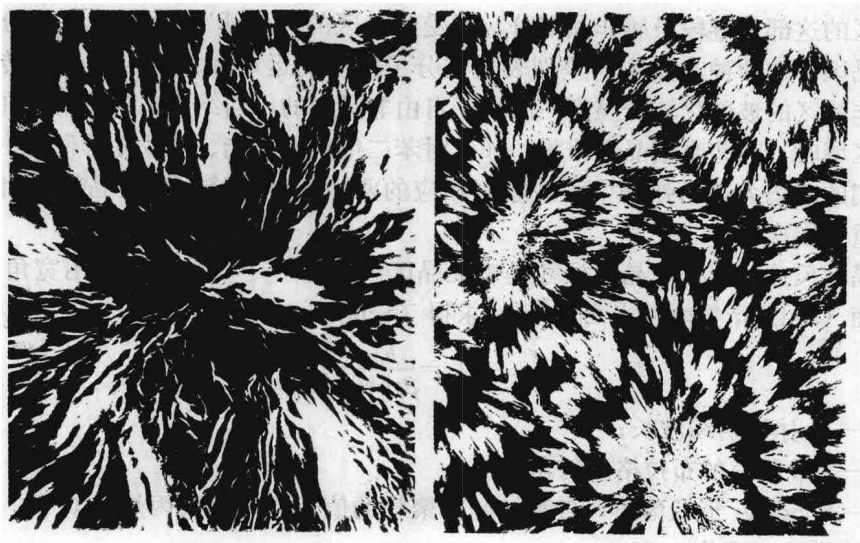


图 2-3 聚酯 (PET) 的球晶形态 (SEM)
a) 放射状型 b) 螺旋型

型、同心圆型等。在偏光显微镜下观察时，常看到消光的黑“+”字和“之”条纹，它表明晶粒在球晶中不是无规则地堆砌在一起，而是按照一定的结构排列在球晶中。

光在晶粒（片晶）中的传播，按折光率可作成光率体，光率体的三个轴相等则为球体状光率体而无各向异性，但高聚物的结晶对称性较低，一般三个轴不相等或只有两个轴相等，当光率体的一个轴与入射光的偏振方向平行或垂直，并处在正交偏振器中间时，在检偏器的视场中，它将是消光的、黑暗的，据此，我们可分析晶粒在球晶中排列的方向，并把球晶区分为正、负正常球晶，正、负异常球晶等，已知聚酯（PET）便能形成这四种球晶。

球晶结构，按光率体长轴与球晶径向的夹角表示片晶排列，有 0° 、 45° 、 90° 、 135° ；也有光率体的一个轴沿径向扭转 180° 的排列，它解释了同心圆型的球晶结构。

表征球晶的参数除说明其形态和结构，包括光学正负性外，更多的是有关球晶的大小及分布。可从它们的球晶所占的空间（通常测定工具为偏光显微镜，故用面积）计算两者比值，以表征形成量的多少，球晶大小及分布与结晶动力学相关联。

(4) 结晶度 (W_c) 结晶高聚物的结晶程度一般达不到百分之百，因此，作为表征结晶宏观状态的一个量，引入了结晶度，定义晶相所占的质量（或体积）分数为结晶度，分别以下式表示：

$$W_{c,m} = \frac{\rho_c(\rho - \rho_a)}{\rho(\rho_c - \rho_a)}$$

$$W_{c,v} = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a}$$

式中 $W_{c,m}$ 、 $W_{c,v}$ ——质量分数、体积分数定义的结晶度；

ρ 、 ρ_c 、 ρ_a ——试样、晶相、非晶相的密度。

上式为密度法测定结晶度的计算式。除密度法外，还可用 X 射线衍射法、差示扫描量

热法、红外光谱法、倒逆色谱法等(测得的结晶度以 $W_{c,x}$, $W_{c,DSC}$, $W_{c,IR}$, $W_{c,gc}$ 表示)。密度法在测定单一结晶高聚物的结晶度时是一种简便有效的方法。

3. 取向和应力诱导结晶

结晶高聚物受到应力的作用,会发生取向(形成取向态)及应力诱导结晶作用。

(1) 取向 结晶高聚物的取向包括结晶相的取向和非结晶相的分子取向。表征取向常用取向函数

$$f = (3\langle \cos^2 \phi \rangle - 1)/2$$

式中 ϕ ——分子链轴与取向方向的夹角,其余弦平方称为取向参数($\cos^2 \phi$),通常以平均值 $\langle \cos^2 \phi \rangle$ 表示。

测定取向的方法有X射线衍射法,但它主要是测结晶相的取向。此外还有双折射等方法。双折射(Δ)以下式表示:

$$\Delta = W_c \Delta_{0,c} f_{c,z} + (1 - W_c) \Delta_{0,a} f_{a,z} + \Delta F$$

式中 $f_{c,z} = (3\langle \cos^2 \phi_c \rangle_z - 1)/2$ ——结晶相的取向函数,对应于Z方向;

$f_{a,z} = (3\langle \cos^2 \phi_a \rangle_z - 1)/2$ ——非结晶相的取向函数,对应于Z方向;

$\Delta_{0,c}$ ——结晶相完全取向时的双折射;

$\Delta_{0,a}$ ——非结晶相完全取向时的双折射;

ΔF ——构型双折射,一般很小,可忽略。

(2) 非结晶取向(大分子链取向)与热收缩 结晶高聚物的取向多重性表现在基团或链节取向、大分子链取向、结晶取向上,也表现在一些性能上。非结晶取向与热收缩行为之间的关系,便是其中很重要的一项。

当温度达到高聚物的玻璃化转变温度以上时,处于非结晶取向的大分子链将发生解取向,从伸展的链回弹到卷缩状态,即热收缩,而结晶取向则不会。因此,对一定取向度的取向态,非结晶取向,即大分子链取向占的分数多少与热收缩大小有一定关系,换言之,取向态的结晶度愈高,热收缩愈小。另外,非结晶取向(大分子链取向)占的分数相同,即取向态的结晶度相同时,取向度愈高,热收缩也愈大。

文献[2]中提出用结构状态方程定量表示收缩行为:

$$\lg \lambda' = \lg \lambda'_0 + K[(1 - W_c) f_{az}]$$

式中 λ' ——剩余拉伸比,是考虑到样品经拉伸和松弛(定型)两个处理过程, $\lambda' = \lambda(1 - S)$,S是收缩比, λ 是原拉伸比;

K——直线的斜率。

对于PET, $\lg \lambda'_0 = 0$ 。图2-4所示是实验结果。

(3) 应力诱导结晶 在应力作用下加快结晶的过程,或使结晶高聚物结晶的过程,通常称为

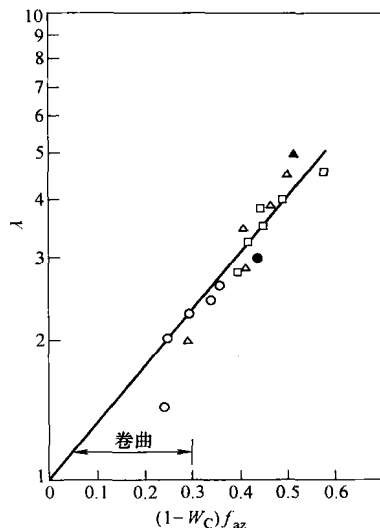


图2-4 PET的取向和结晶度对收缩后的剩余拉伸比的影响

△—5x 油中退火纤维 □—5x 空气中退火纤维
○—3x 油中退火纤维 ▲, ●—未退火的拉伸纤维