

# PET, PBT 纤维混合物的 DSC 定性定量分析研究

戴景, 戎斐

(上海市质量监督检验技术研究院, 上海 200040)

**摘要:** 利用差示扫描量热法(DSC)分别测定了 PET 纤维、PBT 纤维及两者混合物的 DSC 曲线, 通过比较他们各自的特点与两者之间的差异, 对两种纤维进行了定性分析。同时研究了热效应峰的热焓与样品组成的线性关系, 建立了 PET 纤维和 PBT 纤维混合物的定量分析函数模型。试验表明, 差示扫描量热法可以准确有效地对 PET 纤维和 PBT 纤维进行定性定量分析。

**关键词:** 差示扫描量热法; 定性分析; 定量分析; PET; PBT

**中图分类号:** TS101.92

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1673-0356(2017)08-0023-04

聚酯纤维是由有机二元酸和二元醇缩聚而成的合成纤维, 是目前使用最广泛的合成纤维, 其中聚对苯二甲酸乙二酯(PET)纤维是最常见的。随着生产技术和工艺的进步, 聚酯纤维家族中另外一种聚酯纤维聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)纤维的应用也日益增多。然而由于 PET 与 PBT 同属于芳香族聚酯, 分子结构、化学性质都非常相似, 所以要对这两种聚酯纤维进行定性定量分析, 用现在常用的分析法方法存在着一定的困难。

差示扫描量热法(DSC)是使样品处于程序控制的温度下, 观察样品和参比物之间的热流差随温度或时间变化的函数的一种方法, 可精确测定材料的熔融与结晶过程、玻璃化转变温度、反应热、特征温度、相转变等特性<sup>[1]</sup>。因此, DSC 在对各类聚合物定性或定量分析领域有着广泛的应用<sup>[2-5]</sup>。利用差示扫描量热法测试并研究了 PET 与 PBT 的 DSC 曲线, 建立了这两种聚酯纤维的定性鉴别方法。测定了 PET 与 PBT 混合物的 DSC 曲线并通过研究 DSC 曲线上各个热效应峰的峰面积(热焓)与混合物组成比例的线性关系建立定量分析函数模型, 对 PET 与 PBT 混合物混纺制品进行快速、准确的定量分析。

## 1 试验部分

### 1.1 材料与仪器

**材料:** 聚对苯二甲酸乙二酯纤维(PET)纤维, 聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)纤维。

**仪器:** 耐驰(Netsch)STA449 F3 Jupiter 同步热

分析仪、铝坩埚、高纯氮气、哈氏切片器等。

### 1.2 定性分析方法

用哈氏切片器将 PET 纤维、PBT 纤维或两者的混合物切成粉末制成样品。用氮气作为保护气, 气体流量为 20 ml/min。称取 3~5 mg 样品置于铝坩埚内, 初始温度设为 50 °C, 以 10 °C/min 的速率升温至 300 °C 并保持 5 min, 记录样品的第一次升温曲线。将装有样品的坩埚取出并立即投入冷水中淬冷, 再次将样品从初始温度 50 °C, 以 10 °C/min 的速率升温至 300 °C, 记录样品的第二次升温曲线。

### 1.3 定量分析方法

#### 1.3.1 建模样品的制备

用哈氏切片器将 PET 纤维、PBT 纤维分别切成粉末, 取 PBT 样品粉末置于铝坩埚内, 利用同步热分析仪的内部天平称重, 然后加 PET 纤维样品粉末再次称重, 同时将样品总质量控制在 3~5 mg 之间, 通过改变两种纤维的质量比制备出一系列不同比例的 PBT/PET 混合试样。

#### 1.3.2 建模样品测试

以氮气作保护气, 气体流量 20 ml/min, 初始温度为 50 °C, 10 °C/min 的速率升温至 300 °C 并保持 5 min, 将装有样品的坩埚取出并立即投入冷水中淬火以使各个试样具有相同的热历史。再次以初始温度 50 °C, 10 °C/min 的速率升温至 300 °C, 记录样品的 DSC 曲线。

#### 1.3.3 定量函数模型的建立

利用分析软件计算出已知比例合成纤维混合样品中各组分的熔融热焓或结晶热焓, 用最小二乘法求出二次拟合曲线, 从而得到 PBT/PET 混合物中各组分的焓与质量分数关系的函数模型。

### 1.3.4 函数模型的验证

取已知比例的 PBT/PET 混纺面料或复合纤维样品进行 DSC 测试并将结果代入函数模型对函数模型进行验证。

## 2 结果与讨论

### 2.1 定性分析

图 1 和图 2 分别为 PET 纤维及 PBT 纤维的第一次和第二次升温曲线。第一次升温曲线上两种纤维都仅有一个熔融吸热峰,峰值温度分别为 252.0 °C 与 222.7 °C。可见通过 DSC 曲线能够比较容易的将 PET 纤维与 PBT 纤维区分开来。而 PET 纤维与 PBT 纤维经过熔融淬冷处理后的第二次升温曲线上,两者的特征显得更为鲜明:PBT 纤维淬冷后熔融峰的峰形由淬冷前的单峰变为双峰,峰值温度分别为 220.5 °C 和 226.0 °C。这种现象是由于 PBT 经过淬冷处理后存在的不够完善的晶区熔化一再结晶或结晶的重组所导致的多重熔融行为<sup>[6]</sup>。而 PET 则由于在淬冷过程中应当结晶的部分受结晶温度和时间限制未能完全结晶,当温度高于玻璃化转变温度后未完全结晶部分的分子链又具有足够的运动能力重新排列成新的晶区,从而在 DSC 曲线上产生了冷结晶放热峰,峰值温度在 139.0 °C 左右。而由于 PBT 纤维的结晶能力比 PET 纤维大<sup>[7]</sup>,他们在相同的淬冷条件下的结晶完善程度比 PET 纤维高,因此未出现冷结晶峰。

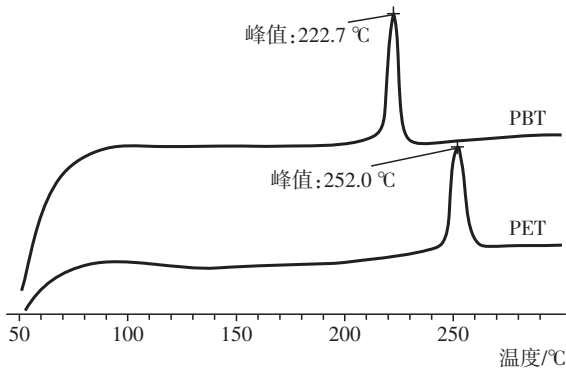


图 1 PBT 和 PET 的第一次升温曲线

图 3 和图 4 分别为 PBT/PET 混合物的第一次和第二次升温曲线。PBT/PET 混合样品淬冷前后的 DSC 曲线均反映出了 PBT 和 PET 各自的热效应峰。第一次升温曲线上 224.9 °C 和 257.8 °C 两个吸热峰,分别对应 PBT 和 PET 的熔融吸热峰;第二次升温曲线上 135.1 °C 的放热峰对应 PET 的冷结晶峰,221.5 °C 和 227.3 °C 的吸热峰对应 PBT 淬冷后产生的熔融

双峰,255.6 °C 的吸热峰为 PET 的熔融吸热峰。

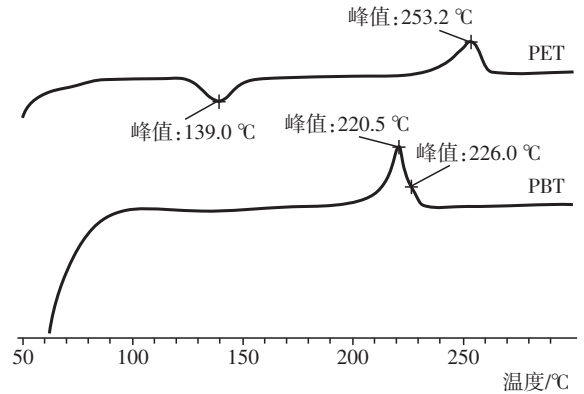


图 2 PBT 和 PET 的第二次升温曲线

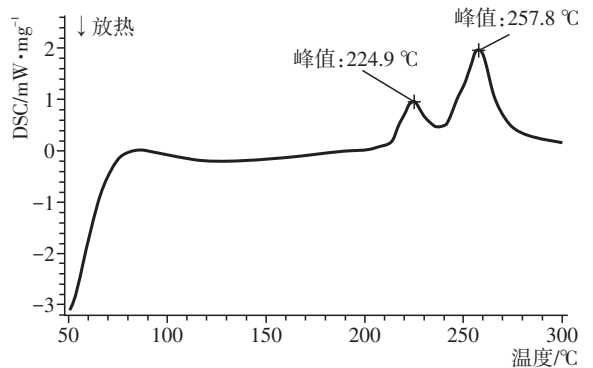


图 3 PBT/PET 混合物的第一次升温曲线

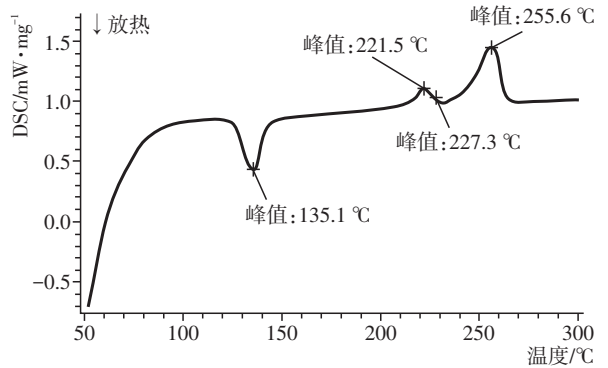


图 4 PBT/PET 混合物的第二次升温曲线

上述实验结果表明,通过 DSC 测试可以对 PBT 纤维、PET 纤维及 PBT/PET 混合物进行定性鉴别。

### 2.2 定量分析

#### 2.2.1 函数模型的建立

用 DSC 进行定量分析时需要样品具有统一的热历史,因此定量分析函数模型基于二次升温的测试结果建立。由于 PBT/PET 混合物的二次升温曲线上出现熔融双峰且与 PET 的熔融峰之间略有重叠,不利于精确计算 PBT 及 PET 各自的熔融热焓。PET 的冷结

晶峰处于 144 °C, 而此处 PBT 没有热效应。因此, 以 PET 的冷结晶峰建立其热焓与混合物组成比的函数模型, 如图 5 所示。

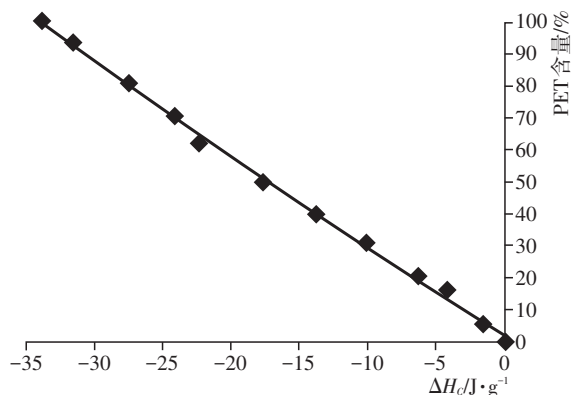


图 5 PET 质量分数及 PET 结晶热焓的二次拟合曲线

表 1 是 PBT/PET 混合物建模样品的测试结果, 对其中 PET 的百分含量及其结晶热焓的数据点进行二次拟合, 得到了 PET 结晶热焓与样品含量关系的函数模型:

$$A = 0.0071X^2 - 2.6506X + 2.1176$$

$$B = 100 - A$$

$$(R^2 = 0.9984)$$

式中,  $A$  为 PET 的百分含量(%);  $X$  为混合物中 PET 的结晶热焓( $J/g$ );  $B$  为 PBT 的百分含量(%).

表 1 PBT/PTT 混合物的 DSC 测试结果

序号	PBT 含量/%	PET 含量/%	$\Delta H_c$ (PET)/ $J \cdot g^{-1}$
1	100	0	0
2	94.9	5.1	-1.343
3	84.2	15.8	-4.152
4	80	20	-6.309
5	69.1	30.9	-10.12
6	60.1	39.9	-13.78
7	49.8	50.2	-17.66
8	37.5	62.5	-22.29
9	29.7	70.3	-24.15
10	18.7	81.3	-27.57
11	6.6	93.4	-31.65
12	0	100	-33.72

### 2.2.2 函数模型的验证

取由上述几种合成纤维组成已知比例的两组分混纺面料及复合纤维样品进行 DSC 测试并按上述函数模型计算样品的组分含量, 结果见表 2。

表 2 验证试验的测试结果

序号	样品组成/%	DSC 测试结果/%	偏差/%
1	PBT 27.4 PET 72.6	PBT 25.2 PET 74.8	PBT-2.2 PET 2.2
2	PBT 35.1 PET 64.9	PBT 35.7 PET 64.3	PBT 0.6 PET-0.6
3	PBT 44.0 PET 56.0	PBT 42.1 PET 57.9	PBT-1.9 PET 1.9
4	PBT 69.3 PET 30.7	PBT 67.8 PET 32.2	PBT-1.5 PET 1.5
5	PBT 80.8 PET 19.2	PBT 82.1 PET 17.9	PBT 1.3 PET-1.3

验证试验表明, 各组试验中 DSC 定量分析结果的最大误差为 2.2%, 符合 GB/T 29862-2013《纺织品纤维含量的标识》中规定的纤维含量允差的要求<sup>[8]</sup>, 因此上述合成纤维定量分析函数模型是准确有效的。

### 3 结语

差示扫描量热法能够有效地对 PET 纤维和 PBT 纤维进行定性鉴别。对于 PBT/PTT 混合物, 可根据 DSC 曲线建立定量分析函数模型。经实际样品的测试对比, 得出的定量函数模型的测试结果符合国家相关标准对纺织品纤维含量允差的要求, 可以用于相关产品的定量分析测试。

### 参考文献:

- [1] 傅树人, 谭群. 用 DSC 鉴定高分子材料组成的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1991, (3): 67-73.
- [2] 刘海霞, 权养科, 陶克明, 等. 差示扫描量热法检验合成纤维[J]. 刑事技术, 2011, (2): 20-22.
- [3] 成青. 热重分析技术及其在材料领域的应用[J]. 广东化工, 2008, 35, (12): 50-52.
- [4] 金宏, 王丹丹, 陶巧凤. 差示扫描量热法鉴别药用高密度聚乙烯瓶中掺杂聚丙烯[J]. 药物分析杂志, 2012, (4): 647-649.
- [5] 程英超, 蒋耀兴, 王祥荣, 等. PTT 和 PET 纤维定量分析函数模型的建立与应用[J]. 中国纤检, 2014, (1): 69-71.
- [6] 邓卓, 曾一兵. 双酚 A 聚砜对 PBT 的结晶与多重熔化行为的影响[J]. 高分子学报, 1990, (3): 339-344.
- [7] 陈国康, 顾利霞. 聚对苯二甲酸丙二醇酯树脂的结晶特性和结晶动力学[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(1): 141-145.
- [8] 全国纺织品标准化技术委员会基础标准分技术委员会. 纺织品纤维含量的标识: GB/T 29862-2013[S]. 北京: 中国标准出版社, 2014: 5.

# Research on Qualitative and Quantitative Analysis of PET, PBT Fibers Mixture by Differential Scanning Calorimetry

DAI Jing, RONG Fei

(Shanghai Institute of Quality Inspection and Technical Research, Shanghai, 200040, China)

**Abstract:** The DSC curves of PET fiber, PBT fiber and their mixtures were determined by differential scanning calorimetry, two kinds of fibers were qualitatively analyzed by comparing their characteristics and differences. The quantitative analytic models of the mixture of PET fiber and PBT fiber was established through the investigation of the linear relations between enthalpy of heat effect peak and composition of the samples. The experimental results showed that differential scanning calorimetry could be used for quantitative analysis of the mixtures of PET fiber and PBT fiber accurately.

**Key words:** differential scanning calorimetry; qualitative analysis; quantitative analysis; PET; PBT

## 微生物细胞带动随湿度变化反应运动服的开发

美国研究人员开发出一种透气训练用运动服,透过内衬活体微生物细胞的透气袋盖,可以因应湿度变化而收缩与膨胀,进而维持穿着者的凉爽与乾燥。

据麻省理工学院(MIT)科学家团队表示,这些微生物细胞作为微小感应器与促动器,当运动员流汗时便会驱使袋盖打开,并在身体冷却时关上。

在自然界中,生物学家已经观察到,当湿度发生变化时,生物及其组成(从松果鳞片到微生物细胞,甚至特定蛋白质)都能改变其结构或体积。MIT团队预测,自然形体转换者如酵母、细菌及其他微生物细胞,可能被用作製造对湿度产生反应的构件。

研究人员首先对大肠杆菌最常见的非致病菌株进行研究,发现其会随着湿度变化而发生膨胀与收缩。之后该细胞被设计用来显现绿色萤光蛋白质,使细胞感受到潮湿条件而发光,并在使用细胞印刷方法将大肠杆菌印製到粗糙的天然乳胶片上。

然后将这种生物布料製成可穿戴的成衣,其中衬裡的乳胶袋盖在背面形成图案,且每个袋盖按照其开启程度并根据预先设定身体产生热能与汗水的分布,进行位置调整。

运动5 min后,在参与者感受到热气与流汗的时

候,该运动服的袋盖便开始打开。根据感应器的数据,袋盖能有效从身体上排除汗水并降低皮肤温度,比穿着类似却无功能性袋盖的跑步服时来说,可更好地排除汗水与降温。

研究人员表示,对水分敏感的细胞不需要额外的元素来感测与回应湿度。他们所使用的微生物细胞经证明是可安全触碰甚至消耗的。此外,研究团队表示,藉由现在可使用的新基因工程工具,可快速并大量将细胞准备好,以表现除了对水分有反应以外的多种功能。

为了展示这最后一点,研究人员设计製造了对水分敏感的细胞,不仅可以打开袋盖,也可以在潮湿情况下发光。

同时,研究员还将湿度反应型布料整合至跑布鞋的初始原型中,内层有类似的细胞衬裡袋盖,以便气体排出与吸收水分。

就跟运动服一样,当研究员增加环境中的湿度,并在乾燥条件下使灯光变暗或关掉,跑布鞋上的袋盖就会打开并发亮。

展望未来,研发团队希望与运动服装公司合作,将其设计商品化。

(摘自:亚洲纺织联盟)

## 6月全国纺织品服装出口同比增长1.42%

据统计,2017年6月我国出口纺织品服装约243.54亿美元,同比增长1.42%,环比增长4.05%。其中出口纺织纱线、织物及制品96.62亿美元,同比增长5.96%,环比下降7.15%;出口服装及衣着附件146.93亿美元,同比下降1.36%,环比增长13.02%。

2017年1—6月我国累计出口纺织品服装1240.53亿美元,同比增长2.16%。其中出口纺织纱线、织物及制品531.20亿美元,同比增长3.13%;出口服装及衣着附件709.33亿美元,同比增长1.44%。

(来源:中国海关总署)