

羧酸盐类成核剂在聚 2,6-萘二甲酸乙二酯中的化学成核*

高 峡 刘瑞刚

(中国科学院化学研究所分子科学中心 高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100080)

金曼娜 卜海山**

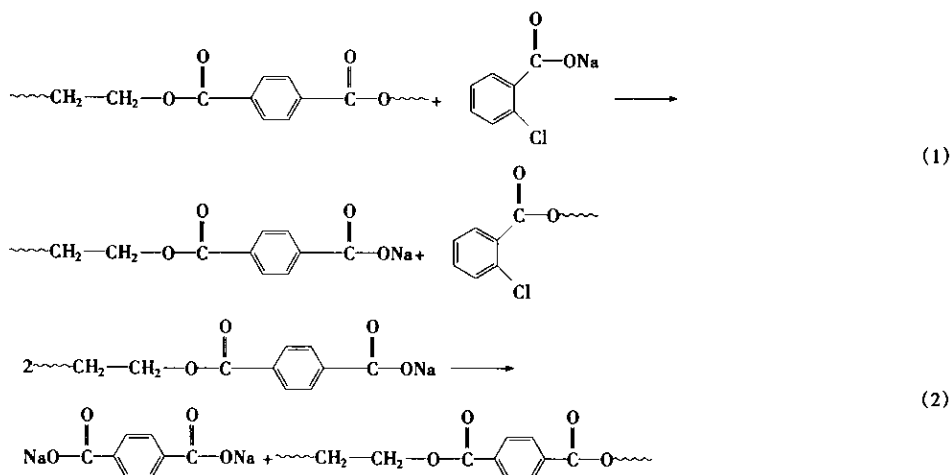
(复旦大学材料科学系 上海 200433)

摘 要 采用与 PEN 分子结构单元相似的 2,6-萘二甲酸二甲酯(DMN)和熔点较低的邻氯苯甲酸钠(SOCB)为模型化合物,用 DSC、FTIR、带热台偏光显微镜(HPOM)和 HPLC 等方法,研究了 DMN 和 SOCB 在热处理过程中的化学反应. DSC 和 HPOM 研究也证明了 PEN 与 SOCB 在高温下发生化学反应. 因而提出羧酸盐类成核剂在 PEN 中的成核是“化学成核”. 即在高温下羧酸盐类成核剂和 PEN 发生化学反应,生成 PEN 的羧端基离子盐,该离子盐是真正的成核剂,起到成核作用.

关键词 成核剂, PEN, 化学成核

Legras^[1-9]等研究了有机羧酸盐对聚对苯二甲酸乙二酯(PET)和聚碳酸酯(PC)结晶的影响,提出了化学成核的概念. 他们认为可以用以下两个主要的化学反应来解释羧酸盐(邻氯苯甲酸钠, SOCB)对 PET 的成核作用. 在较高温度下, SOCB 与 PET 之间发生化学反应(1),生成 PET 的羧酸离子盐,这些羧酸离子盐聚在一起,形成离子簇,

在 PET 熔体中沉淀析出,起到了成核作用,是 PET 真正的成核剂. 但是 PET 羧酸盐不稳定,它们之间会发生反应(2)进而生成小分子的对苯二甲酸钠,它的成核作用较小,随着热处理温度升高和时间延长,会有更多的对苯二甲酸钠生成,使成核效果随之下落. 因此在实际的加工应用中,应采取适当的加工温度和时间,以达到较好的成核效果.



作者用羧酸盐作为成核剂研究了它对 PEN 结晶速率的影响,发现羧酸盐成核剂在提高 PEN 结晶速率的同时,均或多或少地引起 PEN 分子量的降低,其中小分子的苯甲酸钠(SB)的这种双重作用最为明显;并且还发现 PEN 样品中成核剂的成核作用随着热处理时间和温度的改变而变化^[10,11]. 那么,羧酸盐成核剂在 PEN 中的成核机

理是否也如 Legras 等人提出的化学成核机理一样呢? 为了考察羧酸盐成核剂在 PEN 中的成核机理,本文采用与 PEN 分子结构单元相似的 2,6-萘二甲酸二甲酯(DMN)和熔点较低的 SOCB 为模型化合物,研究它们之间的相互作用. 另外,也对 PEN 与 SOCB 的混合物进行了分析.

* 2001-11-22 收稿, 2002-02-06 修稿; ** 通讯联系人

1 实验部分

1.1 原料

邻氯苯甲酸,分析纯,上海化学试剂公司; α -萘甲酸,分析纯,美国 Amoco 公司;2,6-萘二甲酸,分析纯,美国 Amoco 公司;2,6-萘二甲酸二甲酯(DMN),分析纯,美国 Amoco 公司。

邻氯苯甲酸钠(SOCB)的制备是用等当量的 NaOH 溶液中和邻氯苯甲酸,溶液经浓缩后冷却,析出邻氯苯甲酸钠白色针状晶体,过滤后用少量蒸馏水快速冲洗,再用丙酮冲洗,烘干备用。 α -萘甲酸钠(SN)的制备是由 α -萘甲酸经 NaOH 溶液中和制得。2,6-萘二甲酸钠(DSN)的制备是把2,6-萘二甲酸与适量的 NaOH 浓溶液混合,加热至微沸,搅拌回流 4 h,得到无色透明溶液,过滤后静置,溶液中析出白色针状晶体;分离出该晶体,分别用无水乙醇和丙酮冲洗,烘干备用。

1.2 样品制备

DMN 分别与 SOCB 按摩尔比 0.85/0.15 混合、研细,真空干燥后备用。将一定量的成核剂与丙酮混合,得到成核剂的悬浮液,然后加入一定量的 PEN 粉末(粒径 $< 35 \mu\text{m}$),碾磨至丙酮完全挥发,得到 PEN 与成核剂的混合物,在 50°C 下真空干燥 36 h 后备用。

1.3 样品测试

用 Du Pont 公司的差示扫描量热仪-DSC910,在氮气气氛下以 10 K/min 升温速率对样品进行 DSC 分析;试样与 KBr 混合压片,用 Nicolet Magna 550 II 型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)进行红外分析。波长范围为 $500 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$,波长分辨率为 2 cm^{-1} ;使用上海光学仪器厂的 XP-59 型偏光显微镜(HPOM),在正交偏振光下观察样品升温过程中双折射的变化;使用 Beckmen-Golden System 型高效液相色谱仪(HPLC)分析反应产物, $4.6 \text{ mm} \times 250 \text{ mm}$ 的 C18 色谱柱,紫外检测器。流动相为甲醇/水 = $2/1(V/V)$, $\text{pH} = 5$,流动相中含有 0.005 mol/L 的四丁基磷酸铵。在 25°C 下,流动相的流速为 1 mL/min ,检测 240 nm 下的紫外吸收。

2 结果与讨论

2.1 模型化合物 DMN 和 SOCB 之间的化学作用

2.1.1 DSC 分析 图 1 为 DMN、SOCB 以及 DMN/15 mol% SOCB 混合物的 DSC 升温曲线。在

DMN 和 SOCB 的 DSC 曲线上,它们的熔融峰分别在 191°C 和 273°C 附近出现。当 DMN 和 SOCB 混合后进行 DSC 分析,只在 191°C 附近出现 DMN 的熔融峰,而在 273°C 附近 SOCB 的熔融峰完全消失。这说明在升温过程中 SOCB 完全与 DMN 发生了化学反应。

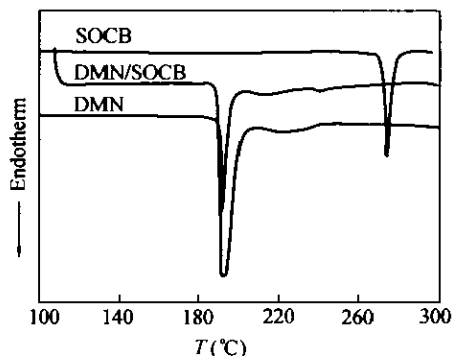


Fig. 1 DSC curves of DMN, SOCB and DMN/15 mol% SOCB in heating process

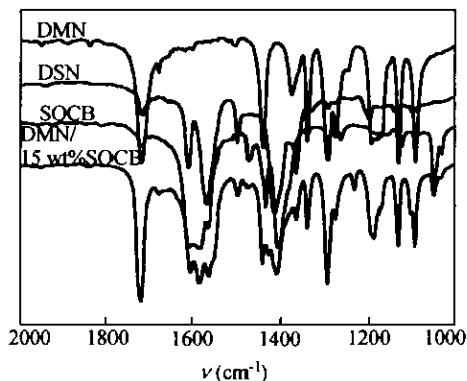


Fig. 2 FTIR spectra of DMN, DSN, SOCB and DMN/15 mol% SOCB

2.1.2 FTIR 分析 图 2 中 4 条曲线分别对应于 DMN、DSN、SOCB 和 DMN/15 mol% SOCB 的红外吸收谱,其中 DMN/SOCB 混合样品的红外吸收谱是试样经 280°C 热处理 5 min 得到的。在 FTIR 谱图上, 1562 cm^{-1} 、 1582 cm^{-1} 和 1604 cm^{-1} 处是苯环振动的红外吸收峰,其中 1582 cm^{-1} 处的吸收峰是苯环与共轭体系相连时出现的特征吸收峰,并且共轭作用越强,吸收峰越明显^[13]。在 SOCB 的 FTIR 谱图上,因为钠离子的电负性很强,使酯键中的羰基与苯环的共轭作用减弱,因此 1582 cm^{-1} 的吸收峰相对较弱。而当 SOCB 与 DMN 混合并经过热处理后,在 1582 cm^{-1} 处的红外吸收峰变得非常明显,这说明钠离子已被极性较弱的甲基取代,

即 SOCB 经过反应生成了邻氯苯甲酸甲酯 (MOCB),酯键上的羰基与苯环的共轭作用增强. DMN 中的甲基被钠离子取代后,生成 DSN,在 1582 cm^{-1} 处并不出现吸收峰.另外,在 1186 cm^{-1} 处的红外吸收峰为萘环的振动吸收峰,与萘环上连接的基团有关^[12].经过热处理后的 DMN/15 mol% SOCB 样品的 FTIR 谱图上 1186 cm^{-1} 处的吸收峰发生了变化,也说明 DMN/SOCB 混合物在热处理过程中,DMN 分子上的甲酯基与 SOCB 发生了化学反应,使萘环的化学环境发生了变化.

2.1.3 HPOM 观察 图 3 为 DMN/15 mol% SOCB 混合物样品在偏光显微镜同一视场下观察到的结果.当温度在 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下时,样品中的 DMN

和 SOCB 晶体均未熔融,因此在偏光显微镜下观察到混合的两种晶体(图 3a).随着温度的升高,达到 DMN 的熔点($190\text{ }^{\circ}\text{C}$)后,样品中的 DMN 开始熔融(图 3b),直至完全熔融,只留下 SOCB 的针状晶体(图 3c).当温度继续升高到 $250\text{ }^{\circ}\text{C}$,远低于 SOCB 的熔点($273\text{ }^{\circ}\text{C}$),SOCB 的晶体双折射在偏光显微镜下却几乎完全消失(图 3d).这可能是 SOCB 针状晶体已完全溶解在 DMN 熔体中,或完全与 DMN 发生了化学反应.当温度升高到 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ (SOCB 的熔点以上)时,在偏光显微镜下又观察到大量新的晶体出现(图 3e),进一步升温到 $290\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时仍然不会发生变化.表明这些新出现的晶体有很高的熔点.

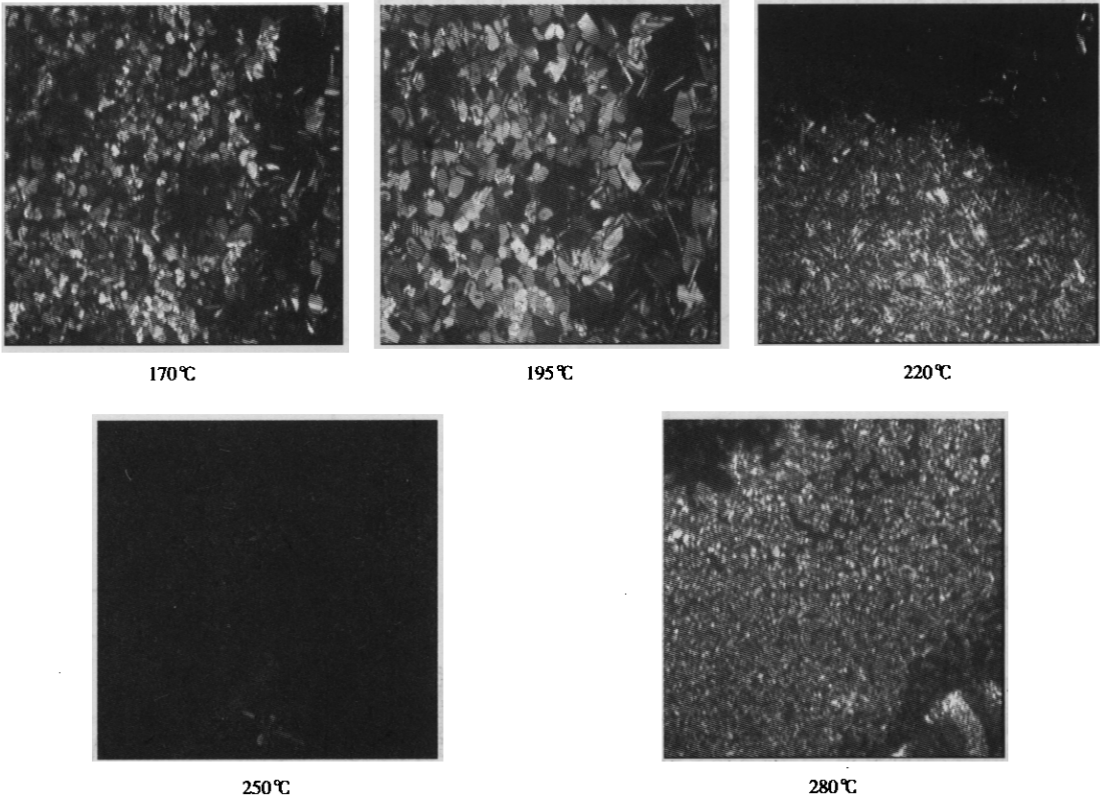


Fig. 3 Polarized optical micrographs of DMN/15 mol% SOCB at different temperature

2.1.4 HPLC^[13] 分离分析 表 1 列出了反应物和预想产物的标样的 HPLC 分离的保留时间,也列出了各物质的最大紫外吸收波长(λ_{max}).预想产物 DSN 和反应物 SOCB 的保留时间比较接近,但它们的最大紫外吸收波长不同,因此可根据最大的紫外吸收波长的差别定性检测各物质的存在.图 4 为 DMN/15 mol% SOCB 混合物经 $280\text{ }^{\circ}\text{C}$,处理 4 min 后的 HPLC 分离分析结果.由于 SN 和 SMN 结构相近,它们的保留时间和最大紫外吸收

亦相近.与表 1 相对照,将图 4 中各峰的归属列于表 2 中.表中数据说明 SOCB 与 DMN 经高温热处理后发生了反应,同时有 6-甲酯-2-萘甲酸钠(即一盐 SMN)和 2,6-萘二甲酸钠(即二盐 DSN)生成;SOCB 反应耗尽,DMN 仍有剩余.

Table 1 HPLC analysis of reactants and predicted products

	DSN	SOCB	SN	DMN
Retention time(min)	2.57	2.65	4.88	14.96
λ_{max} (nm)	240	210 ~ 220	240	245

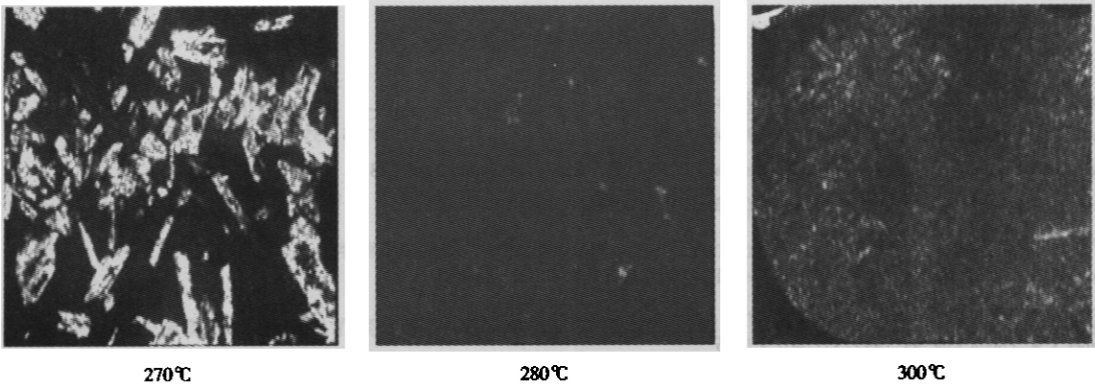


Fig. 6 Polarized optical micrographs of PEN/15 wt% SOCB at different temperatures

即羧酸盐首先与 PEN 反应生成 PEN 羧酸盐,这些 PEN 羧酸盐离子作为 PEN 结晶的真正成核剂而提高 PEN 的结晶速率;与此同时这种化学反应引起 PEN 分子链断裂、分子量降低. PEN 羧酸盐还

可以进一步发生反应生成 2,6-萘二甲酸钠 (DSN),使羧酸盐在 PEN 结晶过程中的成核效果随之变化.其化学反应如下图(5)、(6)所示:

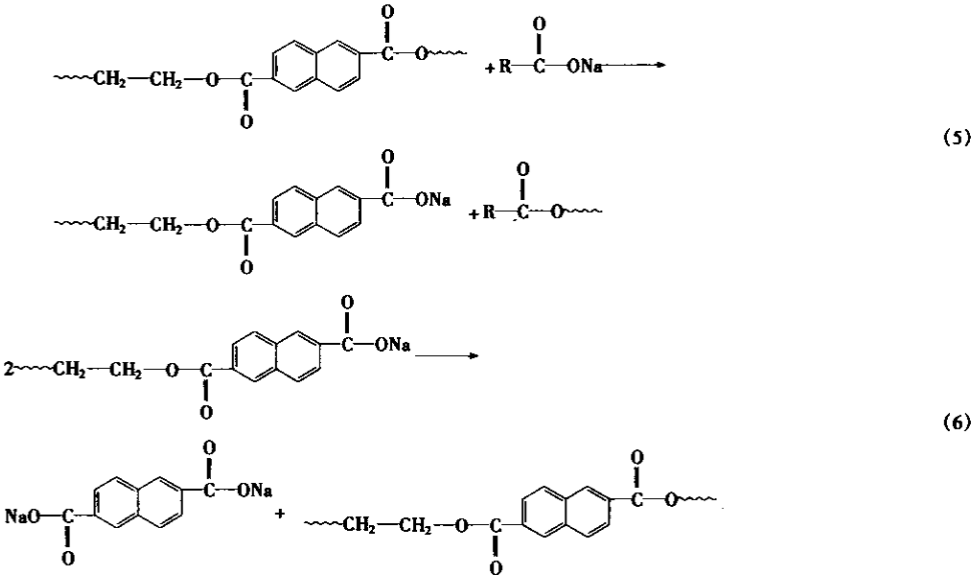


Table 3 Effect of nucleating agents on crystallization of PEN

Sample	T _g (°C)	T _{ch} (°C)*	T _m (°C)	T _{cc} (°C)*
PEN	123	213	262	198
PEN-1 wt% DSN	22	201	263	204
PEN-1 wt% SB	117	184	263	220
PEN-1 wt% SOCB	116	182	263	221

* T_{ch} is crystallization temperature in heating process; T_{cc} is crystallization temperature in cooling process.
The lower the T_{ch} or the higher the T_{cc}, the faster is the crystallization rate.

我们以前的实验结果表明, PEN/苯甲酸钠 (SB) 混合物随着热处理温度升高和时间延长, 小分子 SB 在 PEN 结晶过程中的成核效果略微降低, 原因可能是羧酸盐 SB 与 PEN 发生了两步化学反应, 第一步生成 PEN 羧酸盐, 它的成核作用显著; 第二步生成 DSN, DSN 的成核作用较差 (如表 3). 因此在加入羧酸盐 SB 或 SOCB 来提高 PEN 结晶速率的应用中, 应采取适当的加工温度和时间, 以达到较好的成核效果.

REFERENCES

- 1 Legras R, Mercier J P, Nield R. *Nature*, 1983, 304: 432 ~ 434
- 2 Legras R, Bailly B, Daumerie M, Dekoninck J M, Mercier J P, Zichy B, Nield E. *Polymer*, 1984, 25: 835 ~ 841
- 3 Legras R, Dekoninck J M, Vanzielegheem A, Mercier J P, Nield E. *Polymer*, 1986, 27: 109 ~ 113
- 4 Biebuyck J J, Mercier J P, Nield E, Legras R, Griffin B P. EP0021648. 1981-01-07
- 5 Garcia D. *J Polym Sci*, 1984, 22: 2063 ~ 2068
- 6 Daoust D, Legras R, Devaux J, Mercier J P, Nield E. EP0152161. 1985-08-21
- 7 Legras R. *Polymer*, 1989, 30: 910 ~ 916
- 8 Gilmer J W. *Polym Eng Sci*, 1995, 35: 1407 ~ 1416
- 9 Mercier J P. *Polym Eng Sci*, 1990, 30: 270 ~ 275
- 10 Gao X, Liu R, Jin M, Bu H S. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 2002, 40: 2387 ~ 2394
- 11 Gao X, Jin M, Bu H S. *Acta Polym Sini* (高分子学报), 2002, (6): 717 ~ 723
- 12 Ning Yongcheng (宁永成). *Structure Identification and Spectroscopy of Organic Compound* (有机化合物结构鉴定与有机波谱学). Beijing (北京): Press of Tsinghua University (清华大学出版社), 1989. 264 ~ 265
- 13 Lin Bingcheng (林炳承), Zou Xiong (邹雄), Han Peizhen (韩培楨). *Application of HPLC in Biology Science* (高效液相色谱在生命科学中的应用). Jinan (济南): Science and Technology Press of Shandong (山东科学技术出版社), 1996

CHEMICAL NUCLEATION OF CARBOXYLIC SALT NUCLEATING AGENT IN POLY(ETHYLENE 2,6-NAPHTHALATE)

GAO Xia, LIU Ruigang

(State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Center of Molecular Science, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

JIN Manna, BU Haishan

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract Dimethyl 2,6-naphthalate (DMN) and sodium of *o*-chlorobenzoate (SOCB) were used as model compounds to simulate the chemical reaction between poly(ethylene naphthalate) (PEN) and carboxylic acid alkali salt; and the reaction was studied by using DSC, polarized optical microscopy with a hot-stage (HPOM), Fourier transform infrared spectrometry (FTIR) and high performance liquid chromatography (HPLC). By means of DSC and HPOM, the reaction between PEN and SOCB was also proved at high temperature. Therefore, the chemical nucleation mechanism of carboxylic acid alkali salts in PEN was proposed. Carboxylic acid alkali salt reacts with the ester linkages of PEN at high temperature and PEN ionic chain-ends were produced. The ionic chain-ends act as a true nucleating agent to improve the crystallization rate of PEN.

Key words Nucleating agent, PEN, Chemical nucleation