

成核剂对聚 2,6-萘二甲酸乙二酯结晶行为的影响*

高 峡

(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)

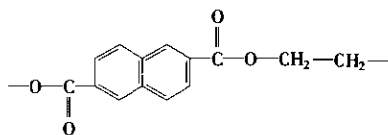
金曼娜 卜海山**

(复旦大学材料科学系 上海 200433)

摘 要 通过 DSC、偏光显微镜(POM)和小角激光散射(SALS)研究了苯甲酸钠(SB)对聚 2,6-萘二甲酸乙二酯(PEN)结晶行为的影响.研究发现 SB 是 PEN 的成核剂.在高温下,SB 与 PEN 发生化学反应,生成可以起到成核作用的物质,降低了 PEN 的成核表面自由能位垒,提高了 PEN 在高温区的结晶速率.同时,SB 还可以提高 PEN 在低温区的结晶速率.此外,SB 的加入还使 PEN 分别在高温区和低温区结晶得到的多角晶和球晶尺寸减小,这表明不管在高温区还是在低温区,SB 都可以提高 PEN 的成核速率.而含有 SB 的 PEN 结晶样品的 SALS 图像变得弥散、模糊,则说明 SB 使 PEN 在低温下结晶得到的球晶变得不完善.

关键词 成核剂, PEN, 结晶速率, 结晶形态

聚 2,6-萘二甲酸乙二酯(PEN)是近几年来迅速发展起来的聚酯新品种.它的结构与聚对苯二甲酸乙二酯(PET)相似,其结构单元为:



PEN 具有比 PET 更优良的热性能、尺寸稳定性、气密性等物性,具有广泛的用途和应用前景,目前引起了工业界和科学界的广泛关注^[1,2].但是 PEN 分子链中的刚性萘环限制了其分子链的运动,使其结晶温度较高,结晶速率较慢,从而影响了它的加工性能,限制了它的发展.

在本体聚合物中加入成核剂,可以降低临界核生成位垒,提高聚合物在高温区的结晶速率^[3-6].一般来说,小分子物质和金属盐类可作为聚合物结晶的成核剂.成核剂对 PET 结晶行为的影响已有很多文献报道^[7-12].本文研究了苯甲酸钠(SB)成核剂对 PEN 结晶和形态的影响.

1 实验部分

1.1 原料

PEN 切片由日本帝人公司提供,经苯酚/1,1,

2,2-四氯乙烷(W/W, 3/2)混合溶剂溶解,在甲醇中沉淀出絮状物,粉碎后,烘干备用.苯甲酸钠(SB),分析纯,由上海化学试剂公司生产,经去离子水重结晶进一步纯化后烘干备用.

1.2 样品制备

将一定量的 SB 溶解在无水乙醇中,然后加入一定量的 PEN 粉末(粒径 < 35 μm),搅拌至乙醇完全挥发,得到 PEN 与成核剂 SB 的混合物,在 50℃下真空干燥 36 h 后备用.

1.3 样品测试

1.3.1 DSC 分析 使用 Du Pont 公司 DSC910 对 PEN 样品进行测试.在测试之前,试样首先在 300℃熔融 3.5 min,然后在液氮中淬冷.

1.3.2 非等温结晶 将淬冷样品以 10 K/min 的速率升温进行测试,记录焓变化率 dH/dt 随温度的变化.分析 DSC 曲线,得到 T_g 、 T_{ch} 和 T_m .由熔体结晶时,先将试样在 300℃下熔融 3.5 min,然后以 8 K/min 的速率降温进行测试,由 DSC 曲线得到 T_{cc} .

1.3.3 等温结晶 在低温区,将淬冷后的样品直接置于预定温度下进行等温结晶.在高温区,样品在 300℃熔融 3.5 min 后,迅速冷却到预定温度下进行等温结晶.记录焓变化率随时间的变化,将

* 2001-11-22 收稿,2002-01-28 修稿; ** 通讯联系人

dH/dt 对 t 积分后得到整个结晶过程的焓变, 取其 $1/2$ 值时所对应的时间即为半结晶时间 $t_{1/2}$.

1.3.4 特性粘数的测定 将样品在 300°C 下处理 5 min, 氮气保护, 然后在液氮中淬冷. 取处理后的样品约 125 mg, 置于 25 mL 容量瓶中, 加入苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷 (W/W, 3/2), 在 120°C 下溶解, 溶液经沙芯漏斗过滤, 用乌氏粘度计采用一点法测定样品的特性粘数 $[\eta]$. 测试温度为 30°C . 计算公式为^[13]:

$$[\eta] = (\ln \eta_r + \eta_{sp}) / (2C)$$

式中 $\eta_r = t/t_0$ 为相对粘度, $\eta_{sp} = \eta_r - 1$ 为增比粘度, t 为溶液流过时间, t_0 为纯溶剂流过时间.

1.3.5 偏光显微镜 (POM) 和小角激光散射 (SALS) 观察 将少许样品放入载玻片和盖玻片之间, 氮气保护, 在 300°C 熔融 5 min, 压成约 $10\ \mu\text{m}$ 的薄片, 置于液氮中淬冷后, 在一定温度下进行等温结晶. 将结晶之后的样品采用日本 Olympus BH-2 型偏光显微镜和自制的小角激光散射仪进行观察、拍照.

2 结果与讨论

2.1 SB 对 PEN 结晶速率的影响

冷结晶温度 T_{ch} (Crystallization temperature in heating process) 和热结晶温度 T_{cc} (Crystallization temperature in cooling process) 分别是指在升温过程和从熔体降温过程中聚合物结晶峰最大处的温度. T_{ch} 和 T_{cc} 的高低分别表明聚合物从玻璃态或从熔体进行结晶时的难易程度. 一般认为, 一个结晶体系的 T_{ch} 越低, 其冷结晶速率越快, T_{cc} 越高, 其热结晶速率越快. 反之亦然. 此外, 通过聚合物的等温结晶 DSC 曲线可以得到半结晶时间 ($t_{1/2}$), 它对应于结晶峰面积达到总结晶峰面积一半时所需的时间. $t_{1/2}$ 越小, 表明结晶速率越快.

图 1(a) 和 (b) 分别给出了含有 3 wt% SB 的 PEN 样品的 DSC 升、降温曲线. 从中可以看出, 相对于纯的 PEN 样品, SB 的加入使 PEN 的 T_{ch} 降低, T_{cc} 升高, 并使 PEN 的结晶峰增强. 说明无论是在高温区还是在低温区, SB 的加入均会使 PEN 的结晶速率显著提高.

图 2(a), (b) 和 (c) 分别是 PEN 的 T_{cc} , T_{ch} 和 T_g 与 SB 含量之间的关系. 如图所示, 当 PEN 中含有少量的 SB (< 1 wt%) 时, 其 T_{cc} 随着成核剂含量的增加而大幅度升高, T_{ch} 则随着成核剂含量的

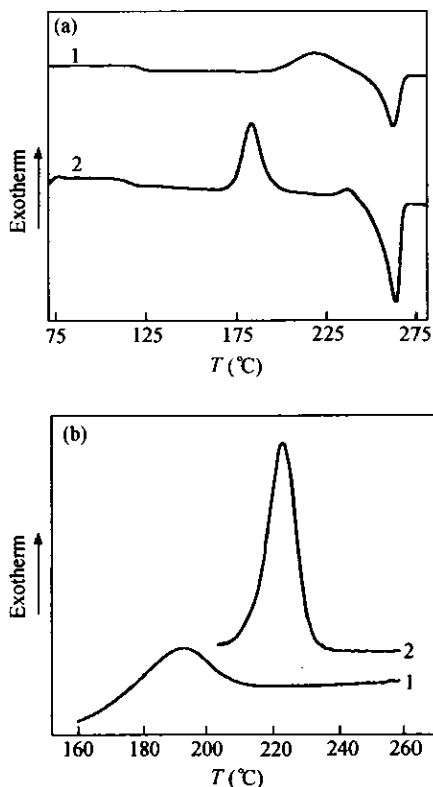


Fig. 1 DSC curves of PEN samples in heating (a) and cooling (b) process
a) PEN; b) PEN/3 wt% SB

增加而大幅度降低, 也就是说, SB 在含量为 1 wt% 时对提高 PEN 在高温区和低温区的结晶速率就非常有效. 但当成核剂含量达到 1 wt% 后, T_{cc} 几乎不再随 SB 的含量而变; T_{ch} 和 T_g 则随着成核剂含量的增加而不断降低, 后面将对这一结果进行讨论.

图 3 是含有 1 wt% SB 的 PEN 样品的半结晶时间 $t_{1/2}$ 与结晶温度 T_c 之间的关系. 由图可知, 加入成核剂后, PEN 样品的 $t_{1/2}$ 大幅度降低, 表现为在低温区 PEN 的 $t_{1/2}-T_c$ 曲线向低温方向移动, 在高温区 $t_{1/2}-T_c$ 曲线则向高温方向移动. 这也说明, 不管是在高温区还是在低温区, 成核剂的加入均会使 PEN 的结晶速率提高. 这一结果与 T_{ch} 和 T_{cc} 的变化规律相吻合.

$t_{1/2}$ 代表的是总结晶速率, 它由成核速率和线生长速率共同决定. 根据聚合物结晶理论, 初级成核速率依赖于临界核生成位垒 (ΔG^*) 和链段扩散位垒 (ΔG_f), 如下式:

$$I^* = \left(\frac{NkT}{h} \right) \exp \left[\frac{(\Delta G^*) + \Delta G_f}{kT} \right]$$

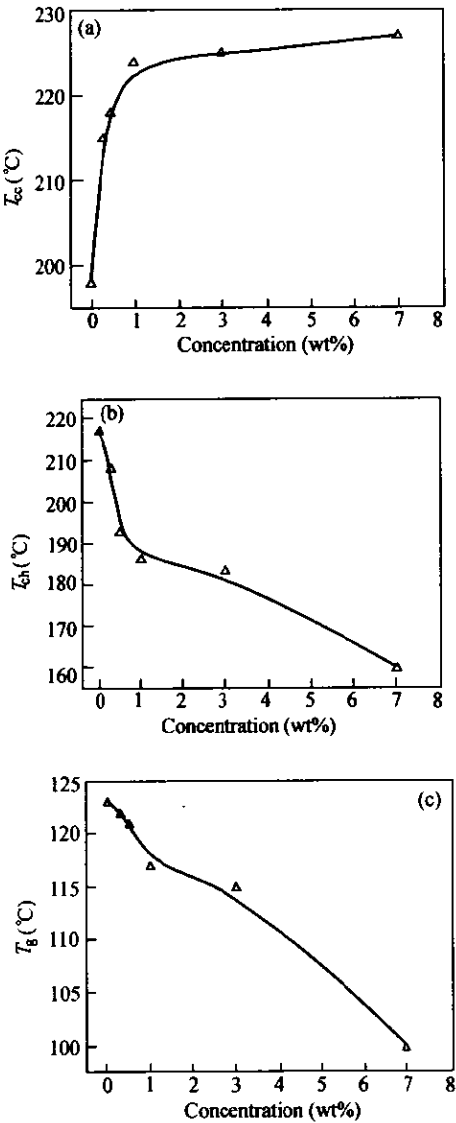


Fig. 2 Plot of (a) T_m , (b) T_{sh} and (c) T_g as a function of SB concentration

在高温区, ΔG^* 是控制因素, 在低温区, ΔG_f 是控制因素^[14]. 在低温区, 含有 SB 的 PEN 结晶速率的提高与 PEN 链段运动活性的提高有关. 因为分子链段运动活性的提高将导致 ΔG_f 的降低, 这对初级成核速率和晶体生长速率的提高都有利. 在低过冷度时, 线生长速率一般由次级成核速率控制^[15], ΔG_f 的降低对次级成核也有利. SB 的存在使 PEN 的 T_g 降低, 并且 T_g 随着 SB 含量的增加而不断降低(图 2c). 这说明 SB 的加入使 PEN 链段的运动活性提高, 并且随着含量的增加而增强. 在高温区, PEN 结晶速率的提高与 SB 在 PEN 中的化学成核有关^[16]. 即在高温下, SB 与 PEN 发生化学反应, 生成可以起到成核作用的物质, 为 PEN

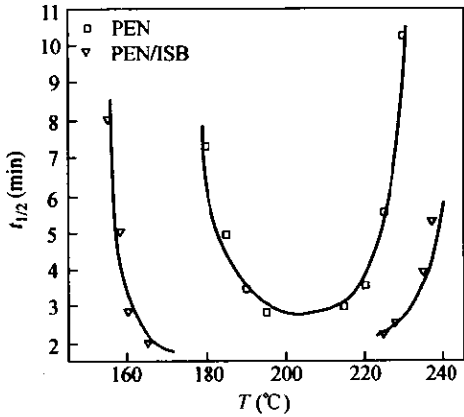


Fig. 3 Half-time of crystallization ($t_{1/2}$) versus crystallization temperature (T_c) for PEN/1 wt% SB

结晶提供成核表面, 导致 ΔG^* 的降低, 从而提高了 PEN 的结晶速率.

2.2 热处理对 PEN/SB 结晶行为的影响

图 4(a)和(b)为含 1 wt% SB 的 PEN 的 T_{cc} 随热处理温度和时间变化. 在实验范围内, 纯 PEN 的 T_{cc} 随热处理温度和时间变化基本上保持不变. 但含 SB 的 PEN 的 T_{cc} 则随着热处理温度的升

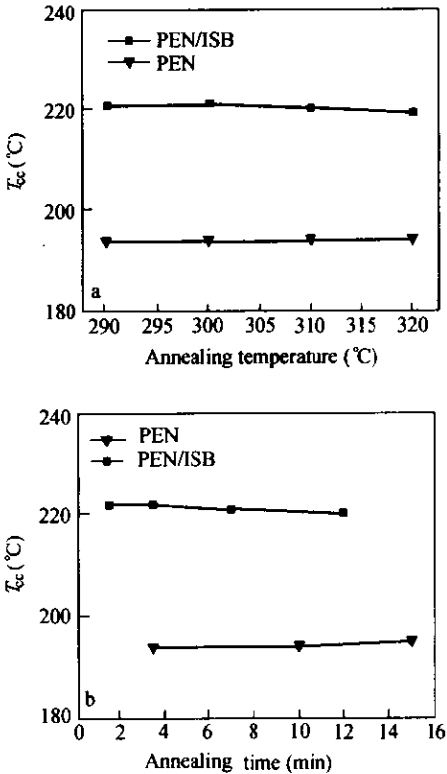


Fig. 4 Hot crystallization temperature (T_{cc}) of PEN/1 wt% SB melted
a) At different temperature for 3 min; b) At 300°C for different time

高和时间的延长而略有降低.这说明 SB 在 PEN 中并非仅起到异相成核作用,而是 PEN 与 SB 反应所生成的成核物质不稳定,随着热处理温度的提高和时间的延长而分解,使 SB 的成核作用下降^[16].

2.3 成核剂对 PEN 分子量的影响

表 1 列出了成核剂 SB 对 PEN 特性粘数的影响.由表中实验结果可以看出,在实验条件下(300℃,5 min 热处理),低含量的 SB 对 PEN 特性粘数的影响不大.说明低含量 SB 的加入不会引起 PEN 分子量大幅度的降低.而当 SB 的含量较高时,则使 PEN 的分子量有较大幅度的降低.这是由于在热处理过程中,PEN 和 SB 之间发生化学反应,使 PEN 分子链断裂的结果^[16].

Table 1 Influence of SB on the intrinsic viscosity of PEN

Sample code	Additive	Amount of additive(wt%)	$[\eta](\text{dL/g})$
PEN	None	0	0.57
PEN/0.5SB	SB	0.5	0.56
PEN/1SB	SB	1	0.55
PEN/2SB	SB	2	0.52
PEN/5SB	SB	5	0.48

由于 SB 与 PEN 之间的化学反应,一方面形成新的成核物质,通过化学成核来提高 PEN 的结晶速率;另一方面引起 PEN 分子链的断裂使 PEN 的分子量降低,链段运动活性提高,从而使 PEN 分子链更加容易结晶.

表 2 为含 SB 的高分子量的 PEN 与低分子量的纯 PEN 的结晶性能对比.由表中结果可知,虽然含有 1 wt%SB 的 PEN 分子量比纯的 PEN 的分子量高得多,但是其结晶性能比低分子量纯的 PEN 的结晶性能要好得多.说明在热处理过程中 SB 使 PEN 分子量的降低不是影响 PEN 结晶速率的主要因素,SB 在 PEN 中的化学成核作用才是其提高 PEN 结晶速率的主要原因.

Table 2 Comparison of crystallization of high molar mass PEN containing SB with low molar mass pure PEN

Sample	$[\eta](\text{dL/g})$	$T_g(^{\circ}\text{C})$	$T_{\Delta} (^{\circ}\text{C})$	$T_m (^{\circ}\text{C})$	$T_{\infty} (^{\circ}\text{C})$
PEN/1SB	0.55	116	185	262	220
PEN	0.25	115	190	263	213

2.4 SB 对 PEN 结晶形态的影响

图 5 是 PEN 在 240℃下等温结晶的偏光显微镜(POM)照片.由图可见,在偏光显微镜下可观察到椭圆形、圆球形和放射状的 PEN 多角晶(图

5a),成核剂 SB 对 PEN 的晶体形态影响较大,使晶体尺寸大幅度减小(图 5b),因晶体尺寸太小,在 POM 下已无法辨认其具体的晶体形态.

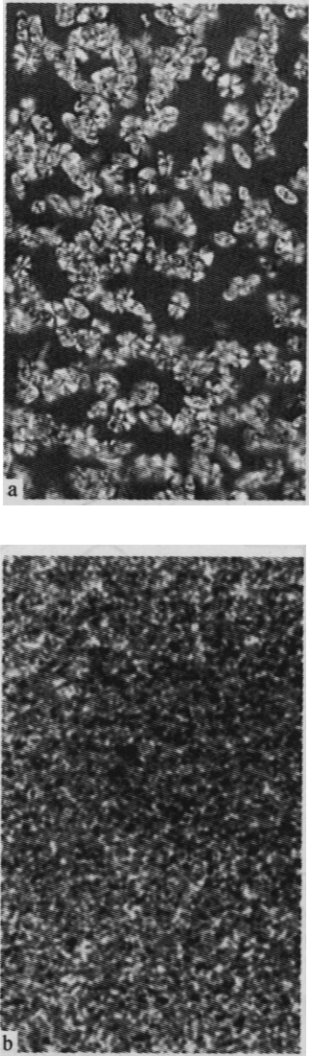


Fig. 5 Polarized optical morphology ($\times 1000$) of PEN samples crystallized at 240℃ for 40 min
a) PEN; b) PEN/1 wt% SB

由于在低温下结晶或含成核剂的 PEN 样品成核密度较大,晶粒尺寸较小,用偏光显微镜很难清楚地观察它的晶体形态.因此下面采用 SALS 来进一步研究 PEN 结晶样品的形态结构.图 6 和图 7 给出了 PEN 样品的 SALS Hv 图像.由图可见,随着结晶温度的降低,所得到的 PEN 结晶样品的 SALS 散射图像从弥散的光斑逐渐变为四叶瓣(图 6c).这表明在低温下,可以得到生长得较好的球晶,但随着结晶温度的升高,PEN 的球晶逐渐退化为多角晶.含有成核剂 SB 的 PEN 结晶样品的 Hv 图像变得弥散、模糊(图 7c),这表明成核剂的存在影响了 PEN

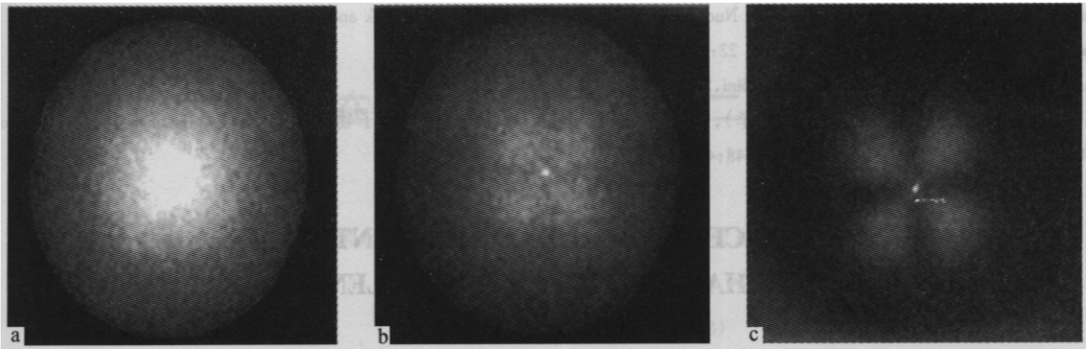


Fig. 6 Small angle lighter scattering of PEN samples crystallized at a) 240℃,40 min; b) 210℃,10 min and c) 180℃,20 min

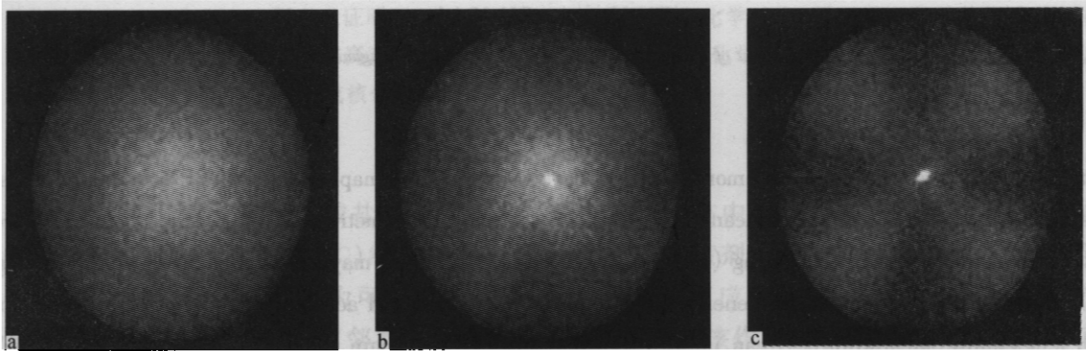


Fig. 7 Small angle lighter scattering of PEN/1 wt%SB samples crystallized at a) 240℃,40 min; b) 210℃,10 min and c) 180℃,20 min

的晶体形态,使它的球晶变得不完善^[17].
此外,根据 SALS Hv 图像,还可以计算 PEN 球晶的尺寸.以氦-氖激光器作为光源,球晶尺寸可以用下式计算:

$$\bar{R} = \frac{0.206}{\sin\left(\frac{\theta_m}{2}\right)}$$

其中, $\bar{R}$ 为球晶的平均半径(μm); $\theta_m = \tan^{-1}(d/L)$

L), L 为样品到照相底片中心的距离; d 为 Hv 图中心到最大散射强度位置的距离.当 L 一定时, d 越大, $\bar{R}$ 就越小.由计算可以得出:纯的 PEN 和含 1 wt% SB 的 PEN 在 180℃ 下等温结晶得到的球晶尺寸分别为 3.8 μm 和 1.4 μm .说明 SB 在低温下也起到成核作用,使 PEN 的球晶尺寸大幅度减小.

REFERENCES

1 Ford T. Plast News,1996,8:4 ~ 6
2 Selly T. Eureka Transfers Technology,1995,10:61 ~ 62
3 Beck H N. J Appl Polm Sci,1976,11:673 ~ 676
4 Binsbergen F L. J Polym Sci Polym Phys Ed,1973,11:117 ~ 121
5 Legras R, Mercier J P, Nield R. Nature,1983,304:432 ~ 434
6 Gilmer W. Polym Eng Sci,1995,35:1407 ~ 1416
7 Tian D, Bu H S. Chinese Chem Lett,1991,2:905 ~ 907
8 Ye M, Wang X, Huang W, Hu J, Bu H S. J Thermal Anal,1996,46:905 ~ 920
9 Yu Y, Yu Y L, Jin M, Bu H S. Macromo Chem Phys,2000,201:1894 ~ 1898
10 Wang X, Zhu Z, Bu H S. Acta Polymer,1995,46:163 ~ 167
11 Gao X, Jin M, Bu H S. J Polym Sci Polym Phys,2000,38:3285 ~ 3288
12 Gao X, Jin M, Bu H S. J Macromol Sci, Phys,2001,B40(1):69 ~ 81
13 Ram Hohan Rao M V, Yaseen M. J Appl Polym Sci,1986,31:2501 ~ 2508

- 14 Wunderlich B. *Macromolecular physics. Crystal Nucleation, Growth, Annealing*. Vol 2. New York and London: Academic Press, 1976. 8 ~ 9
- 15 Frank F C, *J Cryst Growth*, 1974, 11: 18 ~ 21; 22: 233 ~ 236
- 16 Gao X, Liu R G, Jin M, Bu H S, *Acta Polym Sini*, 2002, (6): 723 ~ 728
- 17 He Manjun(何曼君), Chen Weixiao(陈维孝), Dong Xixia(董西侠). *Polym Phy(高分子物理)(修订版)*, Shanghai(上海): Press of Fudan University(复旦大学出版社), 1990. 47 ~ 48; 457 ~ 458

INFLUENCE OF NUCLEATING AGENT ON THE CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF POLY(ETHYLENE 2,6-NAPHTHALATE)

GAO Xia

(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 The crystallization and morphology of poly(ethylene 2,6-naphthalate) (PEN) containing sodium benzoate (SB) were investigated by means of differential scanning calorimetry (DSC), polarized optical microscopy (POM) and small angle light scattering (SALS). It was revealed that SB may act as a chemical nucleating agent of PEN. It can decrease the surface free energy barrier toward nucleation and accelerate the crystallization rate of PEN at high temperature. Meanwhile, SB can improve the mobility of PEN chain, so the crystallization rate of PEN can also be increased at low temperature. The size of hedrites and spherulites, corresponding to the crystal morphology of PEN samples crystallized at high or low temperature, respectively, is reduced in the presence of SB. It is indicated that the nucleation rate of PEN is enhanced by SB. Furthermore, the obtained PEN spherulites become less perfect with the addition of SB.

Key words Poly(ethylene 2,6-naphthalate), Crystallization, Morphology, Nucleating agent