

·快报·

自成核对聚对苯二甲酸 1,3-丙二酯结晶行为的影响*

何兴权¹ 谢德民^{1**} 杨德才²

(¹东北师范大学化学学院 长春 130024)

(²中国科学院长春应用化学研究所 高分子物理与化学国家重点实验室 长春 130022)

关键词 自成核作用, 聚对苯二甲酸 1,3-丙二酯, 结晶行为

结晶聚合物的结晶动力学过程对其形态结构有重要影响^[1,2],而形态结构的变化又极大地影响着材料的性能^[3,4].研究表明,使用成核剂能有效地降低聚合物的结晶尺寸,提高材料的机械性能、透明性和耐热能力等^[5-7],因此被广泛地应用于工业生产中.自成核(Self-seeding nucleation)是指以聚合物自身的微小晶粒作为晶核而诱导结晶生长的一种成核方式^[8-10],它具有很高的成核效率,并能有效地降低结晶尺寸.本文研究了聚对苯二甲酸 1,3-丙二酯(PIT)的自成核过程、结晶行为及其形态结构.

1 样品的制备

所用聚对苯二甲酸 1,3-丙二酯(PIT)由美国壳牌化学公司提供,其熔点为 228℃,以苯酚/1,1,2,2-四氯乙烷(质量比为 60/40)为混合溶剂时,其特性粘数为 0.92 dL/g(25℃时).将一定重量的 PIT 粉末样品置于铝坩埚中,直接用于 DSC 测试;将 PIT 粒料于 230℃压成 0.02 mm 厚的薄膜,淬火至室温,用于偏光显微镜的观察.

2 测试方法

用 Perkin-Elmer DSC-7 示差扫描量热仪,在 N₂ 气保护下进行 DSC 测试,升降温速率为 10 K/min;在 Leica DMLP 偏光显微镜上观察样品的形态.

3 自成核的实验方法

自成核的结晶过程如下,首先将样品加热至 280℃,恒温 5 min 以消除热历史,然后以 10 K/min 的速率降温至室温(30℃).将样品再次加热至稍高于熔点(228℃)的温度区间(自成核温区 t_s),以 10 K/min 的速率降温至室温,在 t_s 温度区间以未完全熔融的微小晶粒作为成核剂,在其后的降温

过程中诱导晶体生长.

4 自成核对 PIT 结晶行为的影响

聚合物的结晶行为与晶核密度有关,晶核密度高时,结晶的起始温度也高.图 1 是 PIT 经不同温度处理后的 DSC 降温曲线.从图 1 可以看出,热处理温度较高时(236℃),PIT 结晶起始温度比 280℃ 熔融的结晶起始温度仅高 3℃,说明经 236℃ 自成核处理后,存留的晶核数量很少,自成核作用不明显;热处理温度较低时(230℃和 231℃),球晶并未完全熔融,降温一开始,部分熔融的球晶便开始重新生长,故此时结晶温度的升高并非受自成核的影响,偏光显微镜观察证明了这一点,如图 2 所示;而经 232℃、233℃、234℃和 235℃自成核处理后,结晶起始温度分别比 280℃处理的提高了 24℃、21℃、18℃和 12℃,表现出比较显著的自成核作用,因此,对 PIT 而言,典型的自成核处理的温度区间为 232~235℃,在该温区进行自成核处理将有效地提高 PIT 的结晶起始温度.

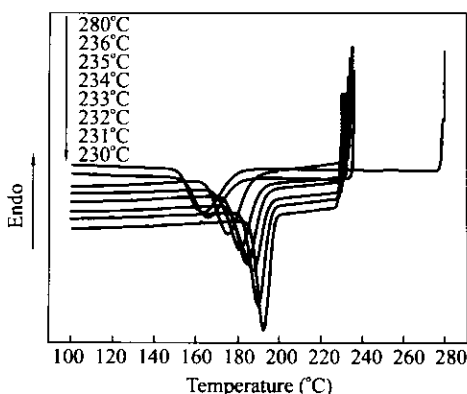


Fig. 1 DSC curves of PIT after completely melting or partly melting

* 2004-08-13 收稿, 2004-08-25 修稿; 国家自然科学基金重点资助项目(基金号 20234020); ** 通讯联系人

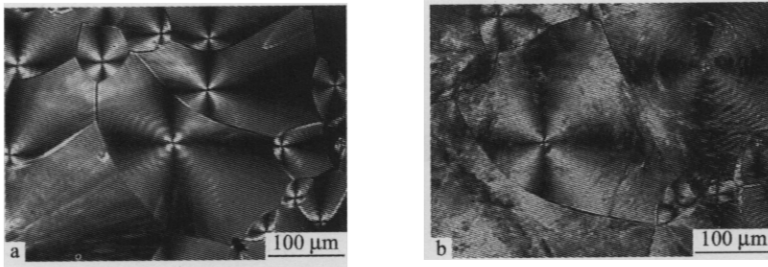


Fig. 2 Optical micrograph of PTT after heat-treated at 230 °C (a) and 231 °C (b), respectively

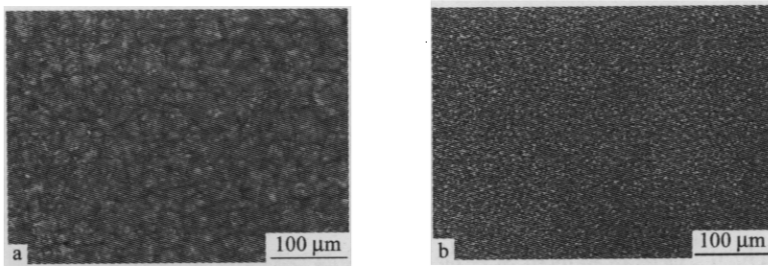


Fig. 3 Optical micrographs of PTT after heat-treated at 280 °C (a) and 232 °C (b), respectively

5 自成核对 PTT 结晶形态的影响

经不同温度处理后 PTT 的偏光显微镜照片见图 3。图(3a)是 PTT 经 280 °C 熔融重结晶的偏光显

微图,为典型的球晶;在 232 °C 自成核处理后,形成许多小的球晶(图 3b),球晶的平均尺寸由 40 μm 减小到 8 μm,晶核密度增加近两个数量级。

REFERENCES

- 1 Jang G S, Cho W J, Ha C S. *J Polym Sci Polym Phys*, 2001, 39: 1001 ~ 1016
- 2 Hong P D, Chung W T, Hsu C F. *Polymer*, 2002, 43: 3335 ~ 3343
- 3 Kim Y C, Kim C K. *Polym Eng Sci*, 1991, 31: 1009 ~ 1014
- 4 Zhang Gong(张弓), Fu Qiang(傅强), Shen Kaizhi(申开智). *Chem J Chinese Uni(高等学校化学学报)*, 2000, 21(4): 633 ~ 636
- 5 Ounedemi M, Philips P J. *J Polym Sci Polym Phys*, 1995, 33: 1313 ~ 1322
- 6 Kalay G, Bevis M J. *J Polym Sci Polym Phys*, 1997, 35: 265 ~ 291
- 7 Wang Song(王松), Yang Decai(杨德才). *Chem J Chinese Uni(高等学校化学学报)*, 2001, 22(11): 1938 ~ 1939
- 8 Fillon B, Thierry A, Lotz B, Wittmann J C. *J Polym Sci Polym Phys*, 1993, 31: 1383 ~ 1393
- 9 Fillon B, Lotz B, Wittmann J C. *J Polym Sci Polym Phys*, 1993, 31: 1395 ~ 1405
- 10 Dai P S, Cebe P, Capel M. *Polym Mater Sci Eng*, 1999, 81: 264 ~ 278

THE EFFECT OF SELF-SEEDING NUCLEATION ON CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF POLY(TRIMETHYLENE TEREPHTHALATE)

HE Xingquan¹, XIE Demin¹, YANG Decai²

(¹ Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024)

(² State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract The effects of self-seeding nucleation on the crystallization behavior and properties of poly(trimethylene terephthalate) were studied. Differential scanning calorimetry (DSC) results indicated that the crystallization temperature of poly(trimethylene terephthalate) increased obviously (increased about 20 °C) after the process of self-seeding nucleation. The results of polarized light microscopy (PLM) showed that the spherulite size decreased markedly from 40 μm to 8 μm.

Key words Self-seeding nucleation, Poly(trimethylene terephthalate), Crystallization behavior