

聚对苯二甲酸 1,3-丙二酯的自晶种成核等温结晶动力学*

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)

摘 要 研究了自晶种成核对聚对苯二甲酸 1,3-丙二酯(PIT)结晶行为的影响.示差扫描量热结果表明,经过自晶种成核处理后,PIT 的结晶温度明显增加.应用 Avrami 方程分析了 PIT 等温结晶动力学,Avrami 指数 n 的平均值为 3.34,表明初级结晶为三维球晶生长.自晶种成核导致结晶活化能和链折叠功减小,促进 PIT 的结晶.

关键词 聚对苯二甲酸 1,3-丙二酯,自晶种成核,结晶动力学

结晶聚合物的结晶动力学过程对其形态结构有重要影响^[1~4],而形态结构的变化又极大地影响着材料的性能^[5,6].研究表明,使用成核剂能有效地降低聚合物的结晶尺寸,提高材料的力学性能、透明性和耐热能力等^[7~9],因此被广泛地应用于工业生产中.自晶种成核(self-seeding nucleation)是指以聚合物自身的微小晶粒为晶核而诱导结晶生长的一种成核方式^[10~12],它具有很高的成核效率,并能有效地降低结晶尺寸.本文使用 DSC 方法研究了聚对苯二甲酸 1,3-丙二酯(PIT)自晶种成核现象及其在较高温度下的等温结晶动力学,讨论了结晶机理,发现在本实验的自晶种成核条件下,PIT 是三维球晶生长,结晶方式为 Regime II.

1 实验部分

1.1 样品的制备

聚对苯二甲酸 1,3-丙二酯(PIT),美国壳牌化学公司,熔点为 501 K.将 PIT 粉料直接用于 DSC 测试.

1.2 测试方法

用 Perkin-Elmer calorimeter(model-DSC-7)示差扫描量热仪(已进行温度和热量校正),在 N_2 气保护下进行 DSC 测试.

1.3 自晶种成核实验

首先加热样品至 553 K 恒温 5 min,以消除热历史,再降至室温(303 K).其后样品再次被加热至稍高于熔点(501 K)的温度区间,即自晶种形成

温区 T_c ,然后快速降至设定温度等温结晶.这样在 T_c 温区以未完全熔融的微小晶粒作为晶核,在其后结晶过程中诱导晶体生长.

2 结果和讨论

2.1 自晶种形成温区的确定

聚合物的结晶行为与晶核密度有关,晶核密度高时,结晶起始温度也高.图 1 是 PIT 经不同温度处理 5 min 后的 DSC 降温曲线(降温速率为 10 K/min).从图 1 可以看出,热处理温度较高时(509 K),PIT 结晶起始温度比 553 K 熔融的结晶起始温度仅高 3 K,说明经 509 K 处理后,存留的晶核数量很少,自晶种成核不明显;热处理温度较低时(503 K 和 504 K),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晶种成核的影响,偏光显微镜观察证明了这一点;而经 505 K、506 K、507 K 和 508 K 处理后,结晶起始温度分别比 553 K 处理的样品提高了 24 K、21 K、18 K 和 12 K,表现出显著的自晶种成核,因此,对 PIT 而言,典型的自晶种成核的温度区间为 505 ~ 508 K,在该温区进行自晶种成核处理将有效地提高 PIT 的结晶起始温度.本工作选择 505 K 为自晶种成核热处理温度.

2.2 自晶种成核的等温结晶动力学

图 2 是 PIT 加热至 505 K 后,等温结晶的热流图.当结晶温度等于或低于 476 K 时,在温度降

* 2004-12-07 收稿,2005-01-31 修稿;国家自然科学基金(基金号 20234020)重点资助项目;** 通讯联系人,E-mail: morphology@163.com

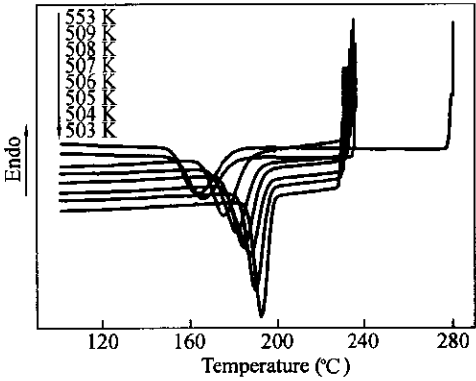


Fig. 1 DSC curves of PTT after completely melting or partly melting

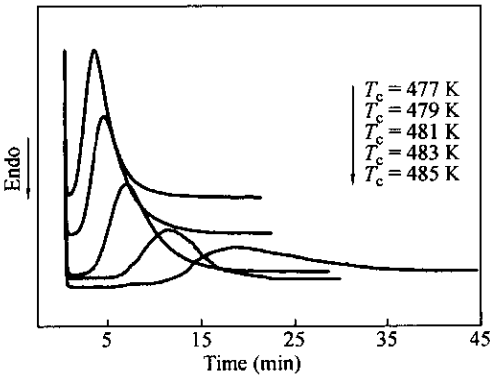


Fig. 2 Plots of heat flow versus time for PTT melted at 505 K and crystallized at different temperatures

低到该结晶温度以前,PTT 就已经开始结晶了,此时无法准确测量热流值.当结晶温度位于 477 ~ 485 K 之间时,可以明显地观察到结晶开始前的结晶诱导期.若温度高于 485 K,则结晶过缓,不能观察到明显的热流变化.因此,实验中的等温结晶温区选为 477 ~ 485 K.

相对结晶度 X_t 可由下式计算得到:

$$X_t = \frac{\int_0^t (dH/dt) dt}{\int_0^\infty (dH/dt) dt} \tag{1}$$

式中 dH/dt 是热流率.图 3 是 PTT 经自晶种成核处理后在不同温度下等温结晶时,相对结晶度随结晶时间的变化曲线.由图 3 可以看出,在结晶初期相对结晶度随着结晶时间快速增加,后期增加缓慢,为二次结晶所致^[13],在我们的工作中主要研究初级结晶.

PTT 自晶种成核的等温结晶行为用 Avrami 方程来描述^[14],某时刻 t 的相对结晶度 X_t 由下式表示:

$$X_t = 1 - \exp(-Kt^n) \tag{2}$$

式中, X_t 为 t 时刻的相对结晶度, K 为结晶速率常数, n 为 Avrami 指数.等式两边取对数为

$$\lg[-\ln(1 - X_t)] = \lg K + n \lg t \tag{3}$$

将 $\lg\{-\ln[1 - X(t)]\}$ 对 $\lg t$ 作图(图 4),曲线开始部分呈线性,几乎是相互平行,直线的斜率为 Avrami 指数 n ,由截距可得结晶速率常数 K .

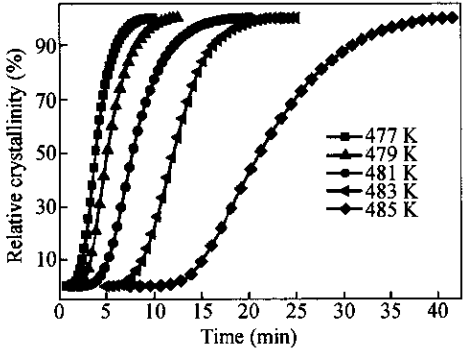


Fig. 3 Relative crystallinity versus crystallization time for PTT melted at 505 K and crystallized at different temperatures

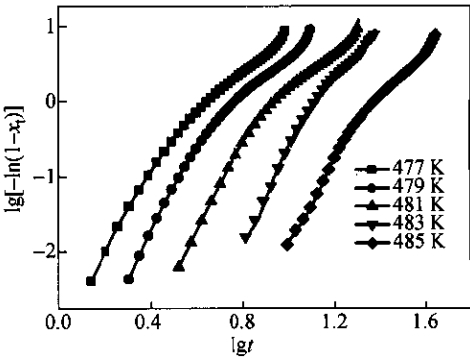


Fig. 4 Plots of $\lg[-\ln(1 - X(t))]$ versus $\lg t$ for isothermal crystallization of PTT at different temperatures

令结晶完成 50% 的时间为 $t_{1/2}$ (半结晶时间),由式(2)得

$$t_{1/2} = \left(\frac{\ln 2}{K}\right)^{1/n} \tag{4}$$

通常结晶速度 G 为 $t_{1/2}$ 的倒数,即

$$G = \tau_{1/2} = 1/t_{1/2} \tag{5}$$

算得的 Avrami 参数列于表 1 中.

Table 1 Avrami rate parameters for PTT (self-seeding nucleation)				
T_c (K)	n	K (min ⁻ⁿ)	$t_{1/2}$ (min)	$\tau_{1/2}$ (min ⁻¹)
477	3.11	7.74×10^{-3}	4.24	0.236
479	3.27	2.77×10^{-3}	5.70	0.175
481	3.32	3.03×10^{-4}	8.23	0.122
483	3.58	1.27×10^{-5}	13.10	0.076
485	3.40	2.67×10^{-6}	20.46	0.049

从表 1 可以得到, Avrami 指数 n 的平均值为 3.34, 说明此时 PTT 为三维球晶生长。

聚合物的结晶速率常数 K 可由 Arrhenius 方程表述^[15]:

$$K^{1/n} = k_0 \exp(-\Delta E/RT_c) \quad (6)$$

即

$$\ln K/n = \ln k_0 - \Delta E/RT_c \quad (7)$$

k_0 是一个依赖于温度的指前系数, R 是气体常数, ΔE 是结晶活化能. 以 $(1/n)\ln K$ 对 $1000/T_c$ 作图(图 5), 从相应的斜率就可以算出结晶活化能. 从图 5 得到 PTT 自成核过程的结晶活化能 $\Delta E = 374$ kJ/mol. 球晶径向生长速率 G 可用 Lauritzen-Hoffmann 方程^[16]描述:

$$G = G_0 \exp\left[\frac{-U^*}{R(T_c - T_\infty)}\right] \exp\left[\frac{-K_g}{T_c(\Delta T)f}\right] \quad (8)$$

即

$$\lg G + \left[\frac{U^*}{2.303R(T_c - T_\infty)}\right] = \lg G_0 - \frac{K_g}{2.303T_c(\Delta T)f} \quad (9)$$

式中 G_0 为与温度无关的指前常数, R 为气体常数, U^* 为高分子链段越过液相-晶相界面的活化能, U^* 取 1.05×10^4 J/mol^[2], K_g 为与能量有关的成核参数, ΔT 是过冷度 ($\Delta T = T_m^0 - T_c$), $T_\infty = T_g - 30$ K, f 为温度校正因子, $f = 2T_c/(T_m^0 + T_c)$. 所用 PTT 样品的 $T_g = 318$ K, $T_\infty = 298$ K, $T_m^0 = 521$ K^[17]. 将 $\lg G + [U^*/2.303R(T_c - T_\infty)]$ 对 $10^5/T_c(\Delta T)f$ 作图(图 6), 直线的斜率为 $-K_g/10^5$. 计算得到 PTT 自晶种成核的 K_g 值为 1.62×10^5 K². Huang 等^[17]对 PTT 结晶方式的研究结果表明, 当 K_g 值为 1.45×10^5 K² 时, PTT 属于 Regime II 结晶生长. 我们得到的 K_g 值与 Huang 等得到的结果相近, 因此 PTT 自晶种成核的等温结晶属于 Regime II 结晶生长.

K_g 可由下式表述:

$$K_g = \frac{n_c b_0 \sigma \sigma_e T_m^0}{\Delta h_f^0 k} \quad (10)$$

式中 b_0 是晶体中单分子层厚度, σ 为侧表面自由能, σ_e 为端表面自由能, Δh_f^0 为单位体积理想聚

合物晶体熔融热焓, k 为 Boltzmann 常数. 已知 $b_0 = 0.571$ nm^[18], $\sigma = 1.92 \times 10^{-6}$ J/cm²^[2], $\Delta h_f^0 = 194$ J/cm³^[2], $T_m^0 = 521$ K, 所以由式(10)求得 $\sigma_e = 4.21 \times 10^{-6}$ J/cm². 通过对表面自由能的计算可以求得链折叠功, 即

$$q = 2a_0 b_0 \sigma_e \quad (11)$$

a_0 为分子链宽, $a_0 = 0.4637$ nm^[19], 求得的 PTT 自晶种成核的链折叠功为 2.23×10^{-20} J/折叠链段.

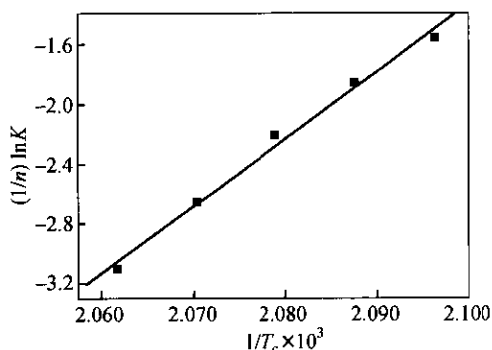


Fig. 5 $(1/n) \ln K$ versus $1/T_c \times 10^3$ for Avrami parameter obtained from isothermal crystallization of PTT

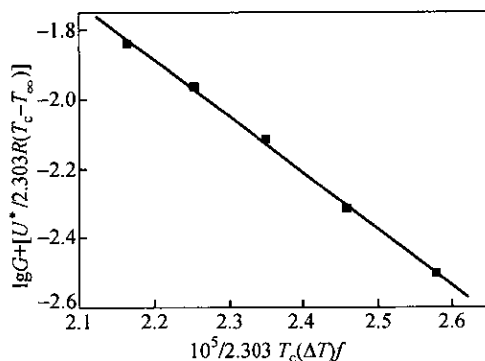


Fig. 6 Plot of $\lg G + [U^*/2.303R(T_c - T_\infty)]$ versus $10^5/2.303T_c(\Delta T)f$ for PTT

为了考查 PTT 自晶种成核的效果, 我们还研究了 PTT 非自晶种成核的等温结晶动力学. 算得的结晶活化能, 端表面自由能和链折叠功分别为 $\Delta E = 414$ kJ/mol, $\sigma_e = 8.13 \times 10^{-6}$ J/cm², $q = 4.31 \times 10^{-20}$ J/折叠链段. 可见, 使用自晶种成核方法, 可以有效地降低 PTT 结晶活化能, 减小端表面自由能, 促进 PTT 的链折叠, 提高 PTT 的结晶能力.

REFERENCES

- 1 Jang G S, Cho W J, Ha C S. *J Polym Sci B: Polym Phys*, 2001, 39: 1001 ~ 1016
- 2 Hong P D, Chung W T, Hsu C F. *Polymer*, 2002, 43: 3335 ~ 3343
- 3 Chen M, Chen C C, Ke K Z, Ho R M. *J Macro Sci Part B Phys*, 2002, B41: 1063 ~ 1078
- 4 Chen C C, Chen M, Tseng I M. *J Macro Sci Part B Phys*, 2002, B41: 1043 ~ 1061
- 5 Kim Y C, Kim C K. *Polym Eng Sci*, 1991, 31: 1009 ~ 1014
- 6 Zhang Gong(张弓), Fu Qiang(傅强), Shen Kaizhi(申开智). *Chem J Chinese Universitys(高等学校化学学报)*, 2000, 21(4): 633 ~ 636
- 7 Ounedomi M, Philips P J. *J Polym Sci B: Polym Phys*, 1995, 33: 1313 ~ 1322
- 8 Kalay G, Bevis M J. *J Polym Sci B: Polym Phys*, 1997, 35: 265 ~ 291
- 9 Wang Song(王松), Yang Decai(杨德才). *Chem J Chinese Universitys(高等学校化学学报)*, 2001, 22(11): 1938 ~ 1939
- 10 Fillon B, Thierry A, Lotz B, Wittmann J C. *J Polym Sci B: Polym Phys*, 1993, 31: 1383 ~ 1393
- 11 Fillon B, Lotz B, Wittmann J C. *J Polym Sci B: Polym Phys*, 1993, 31: 1395 ~ 1405
- 12 Dai P S, Cebe P, Capel M. *Polym Mater Sci Eng*, 1999, 81: 264 ~ 278
- 13 Hay J N, Mills P J. *Polymer*, 1982, 23: 1380 ~ 85
- 14 Avrami M J. *Chem Phys*, 1940, 8(2): 212 ~ 224
- 15 Cebe P, Hong S D. *Polymer*, 1986, 27(8): 1183 ~ 1192
- 16 Lauritzen J I, Hoffman J D. *J Appl Phys*, 1973, 44(10): 4340 ~ 4352
- 17 Huang J M, Chang F C. *J Polym Sci B: Polym Phys*, 2000, 38: 934 ~ 941
- 18 Desborough I J, Hall I, Neisser J Z. *Polymer*, 1979, 20: 545 ~ 552
- 19 Suzie P D, Perez S, Revol J F, Brisse F. *Polymer*, 1979, 20: 419 ~ 428

ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION KINETICS OF POLY(TRIMETHYLENE TEREPHTHALATE) UNDER THE INFLUENCE OF SELF-SEEDING NUCLEATION

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 effect of self-seeding nucleation on the crystallization behavior of poly(trimethylene terephthalate) (PTT) was studied. The result of differential scanning calorimetry (DSC) indicated that the crystallization temperature of PTT increased obviously under the influence of self-seeding nucleation. Avrami equation was applied to analyze the isothermal crystallization process of PTT. The average value of Avrami exponent is $n = 3.34$, suggesting that the primary crystallization may correspond to a three-dimensional spherulitic growth. Self-seeding nucleation leads to the decrease of crystallization active energy and chain folding work, promotes the overall crystallization process of PTT.

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