

成核剂和促进剂对聚对苯二甲酸乙二酯结晶的影响*

陈 彦 徐 懋**

(中国科学院化学研究所高分子物理开放实验室 北京 100080)

李育英 何嘉松

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 研究了一种成核剂和结晶促进剂及其混合物对聚对苯二甲酸乙二酯(PET)结晶过程和熔融行为的影响.结果表明,成核剂的引入降低了 PET 的结晶成核界面自由能,起到促进 PET 结晶成核的作用,从而加快了 PET 的结晶速度.而结晶促进剂对 PET 的结晶速度影响很小,不能促进 PET 的成核结晶,但能使 PET 结晶更完善,使 PET 的结晶度提高.当两者并用时, PET 由熔体降温的结晶行为主要由成核剂控制,而成核促进剂的作用不明显.

关键词 成核剂,结晶促进剂,聚对苯二甲酸乙二酯

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)分子链具有刚性的苯环和高的对称性,它是一种具有较高的熔融温度(T_m)和玻璃化转变温度(T_g)的结晶性高聚物材料.由于其具有优良的综合性能,被广泛地应用于合成纤维、薄膜和工程塑料等领域.由于 PET 链的刚性使其结晶速度较慢,使 PET 在工程塑料领域的应用受到限制.影响 PET 结晶行为的因素很多,如分子量、拉伸取向、温度等因素.在 PET 的聚合过程中的一些助剂(催化剂、稳定剂等)或杂质也能影响到 PET 的结晶速度.外加助剂促进 PET 结晶有着不同的机制,某些助剂的引入能提供 PET 异相结晶生长中心,促进 PET 的成核结晶,加快 PET 的结晶速度,这类助剂被称作成核剂.一些金属羧酸盐、无机氧化物可以充当 PET 的成核剂^[1~4].一般来说成核剂对 PET 在高温(接近 PET 的 T_m)区间内结晶速度的促进作用大,但对 PET 在低温区间内(接近 T_g)结晶的影响小,因为在此温度区间内的结晶过程是受结晶生长控制的过程,虽然成核剂的引入能增大晶核密度,但是对 PET 的整体结晶速度影响小.另外一些助剂(如低分子量的醚、酮、酯等)的引入能提高 PET 分子链的运动活性,从而促进 PET 分子链从熔体相向结晶生长界面的迁移,从而促进 PET 的结晶生长速度,这类助剂被称为结晶促进剂^[5,6].由于成核剂或结晶促进剂的用量少,对聚合物材料的化学结构影响很小,但能促进聚合物的结晶成核,加快聚合物的结晶速度,对缩短材料的成型时间,提高工作效率很有实际价值.同时成核剂的引入能降低材料的球晶尺寸,从而改善材料的透明性、密度、表面光洁度、冲击强度和拉伸强度.所以加成核剂或结晶促进剂是改善聚合物材料的物理性能和加工性能非常重要且常用的方法.

本文研究了一种 PET 成核剂,一种 PET 的结晶促进剂及其混合物对 PET 结晶行为的影响,研究它们在 PET 结晶过程所起的作用.

1 实验部分

含成核剂(一种苯甲酸钠的衍生物)、结晶促进剂(一种聚酯聚醚共聚物)及其混合物的 PET 样品均系中国科学院化学研究所中试技术制备. 成核剂(Nu)和结晶促进剂(Pro)的用量均为 PET 重量的 0.5%, 重量比为 1:1 的成核剂/结晶促进剂的混合物(Nu/Pro)的用量是 PET 重量的 1%. 成核剂或促进剂与 PET 固体混和, 用 HAKKE Rheomix 600 密炼机在 270℃ 混炼 3.5min, 制得含不同结晶助剂的 PET 样品, 分别记为 PET、Nu-PET、Pro-PET、Nu/Pro-PET. 为保证 PET 样品具有相同的热历史, 将纯 PET 样品也在同样的混炼条件下混炼 3.5min. 所用 PET 为燕化聚酯厂纺丝级切片, 特性粘数 $[\eta]=0.65\text{dL/g}$, 特性粘数的测试条件系采用苯酚和四氯乙烷为溶剂(重量比 1:1)在 25℃ 下测试.

在 N_2 气氛下, 用 Perkin-Elmer DSC-4 型示差扫描量热分析仪测定不同 PET 样品的非等温结晶过程和等温结晶过程. 非等温结晶过程步骤如下:

样品先以 80℃/min 速率升温到 300℃, 恒温 5min 消除热历史影响, 然后测定不同 PET 样品从 300℃ ~ 50℃ 以 20℃/min 等速降温过程的结晶变化. 样品温度降到 50℃ 以后, 以 40℃/min 升温, 测定 PET 等速降温结晶样品的熔融特性.

等温结晶动力学研究的步骤是先以 80℃/min 速度升温到 300℃, 恒温 5min 消除热历史影响, 然后快速降温到一定温度等温结晶, 测定试样在结晶过程中热焓(H)的变化.

2 结果与讨论

2.1 成核剂和结晶促进剂对 PET 结晶的影响

聚合物的结晶过程可以在等温结晶条件下, 也可以在非等温结晶条件下研究. 而研究助剂对聚合物结晶过程的影响的实验方法很多, 可用不同的参数来描述聚合物的结晶速度和结晶成核的难易程度: (1)等速降温过程中聚合物的结晶温度; (2)等温结晶过程的半结晶时间($t_{1/2}$)或等温结晶过程的 Avrami 方程中的速度常数 K 值; (3)聚合物结晶过程中晶核密度, 聚合物结晶完成时球晶尺寸; (4)聚合物结晶成核的界面自由能(σ_c 或 $\sigma\sigma_c$). 作者^[7]曾详细研究了这些方法的特点和相关性, 表明不同的方法是从不同的角度来反映助剂对聚合物的结晶成核速度的影响. 测定等速降温过程中聚合物的结晶温度的方法最为简单, 一般来说, 成核剂的引入使聚合物的结晶温度升高^[8,9], 表明聚合物的整体结晶速度加快. 等温结晶过程的半结晶时间越短, 或 Avrami 方程中结晶速度常数越大表明聚合物的整体结晶速度越快, 聚合物结晶过程中结晶成核的界面自由能大小是表征聚合物结晶成核的难易程度的参数, 虽然此方法比较繁琐, 但它是深入研究助剂对聚合物结晶成核影响的方法. 本文用多种方法配合使用, 以便得到助剂对聚合物结晶成核影响的较全面的信息.

图 1 是不同 PET 样品从 300℃ 熔体以 20℃/min 等速降温过程的 DSC 曲线, 数值结果列于表 1. 成核剂或结晶促进剂的引入都使 PET 的结晶热焓提高. 促进剂的引入使 PET 的结晶峰的峰尖温度提高约 0.2℃, 但 PET 的结晶峰宽, 其结晶峰的切点温度比 Pro-PET 的高 0.4℃. 成核剂的引入使 PET 的结晶温度提高了 15.2℃, 成核剂和促进剂的混合物也使 PET 的结晶温度提高了 15.2℃. 可见成核剂能加快 PET 的结晶速度, 而且

效果明显,并使 PET 的结晶度提高,结晶促进剂对 PET 的结晶速度影响小,但能使 PET 结晶度提高,表明它能使 PET 结晶更完善.当同时加入成核剂和结晶促进剂后,后者的作用变得很不明显.

Table 1 The DSC results of PET samples

Sample	T_{cp} ($^{\circ}\text{C}$)	T_{con} ($^{\circ}\text{C}$)	ΔH_c (J/g)
PET	200.7	209.2	42.2
Pro-PET	200.9	208.8	51.8
Nu-PET	215.9	219.2	51.0
Nu/Pro-PET	215.9	219.4	51.0

Cooling rate: $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Atmosphere: N_2 , T_{cp} : crystallizing peak temperature, T_{con} : onset point temperature

用 DSC 方法测定聚合物的等温结晶动力学,测试样品在某一时刻 t 的相对结晶度 ϑ 可由下式(1)求得:

$$\vartheta = X_c(t)/X_c(\infty) = \int_0^t [dH(t)/dt] dt / \int_0^{\infty} [dH(t)/dt] dt \quad (1)$$

式(1)中 $dH(t)/dt$ 是热焓变化速率, $X_c(t)$, $X_c(\infty)$ 分别为样品在 t 时刻的结晶度和结晶完成时的结晶度.与膨胀计法相似, DSC 法测定的结果可用 Avrami 方程解析,从而求得结晶动力学参数.

$$\vartheta = X_c(t)/X_c(\infty) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (2)$$

$$\lg[-\ln(1 - \vartheta)] = \lg K + n \lg t \quad (3)$$

上式中 K 为结晶速率常数, n 为 Avrami 指数,与成核机理及晶体生长速率有关.无定形 PET 在升温过程中,在高于 PET 的 T_g 温度附近有一个结晶放热峰,而从熔体降温过程中,在低于 T_m 温度附近也有结晶放热峰,本文研究的是 PET 从熔体开始在靠近 T_m 温度区间内的结晶过程.各 PET 样品等温结晶结果列于图 2、图 3 和表 2.结果表明成核剂的引入对 n 值影响很小,但结晶促进剂的引入使 n 值随结晶温度升高而变小.

图 4 是不同 PET 样品的半结晶时间随结晶温度的变化关系图.可以比较相同的结晶温度下,样品的半结晶时间长短来判断样品的结晶速度,也可以比较样品以相同的结晶速度(相同的半结晶时间)结晶时所要求的过冷度(ΔT)高低来判断聚合物的结晶速度,过冷度的定义是聚合物平衡熔点(T_m°)与结晶温度(T_c)的差.

$$\Delta T = T_m^{\circ} - T_c \quad (4)$$

在受成核控制的结晶温度区间内结晶,结晶速度随结晶温度降低而加快.不同样品以同一速度结晶时要求的过冷度不同,其中要求过冷度小(结晶温度高)的样品若在相同的结晶温度下结晶时,其结晶速度快^[7].若样品的半结晶时间为 150s 时, PET 的结晶温度约为 218.3°C ,而 Nu-PET 的结晶温度为 231.9°C ,可见成核剂的引入使 PET 的结晶速度明显提高.在相同的结晶温度下结晶, Pro-PET 的半结晶时间比 PET 的略大,说明促进剂

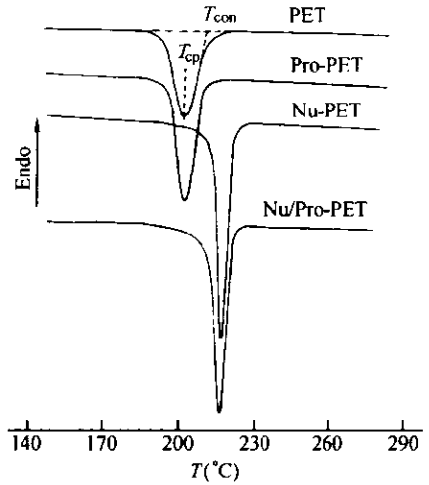


Fig. 1 DSC curves of PET samples

Cooling rate: $-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$; Atmosphere: N_2

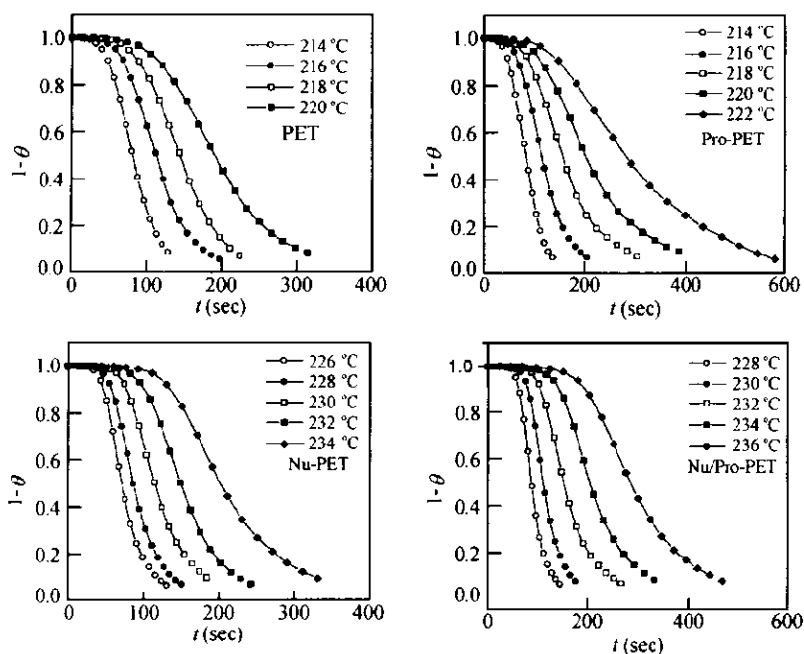
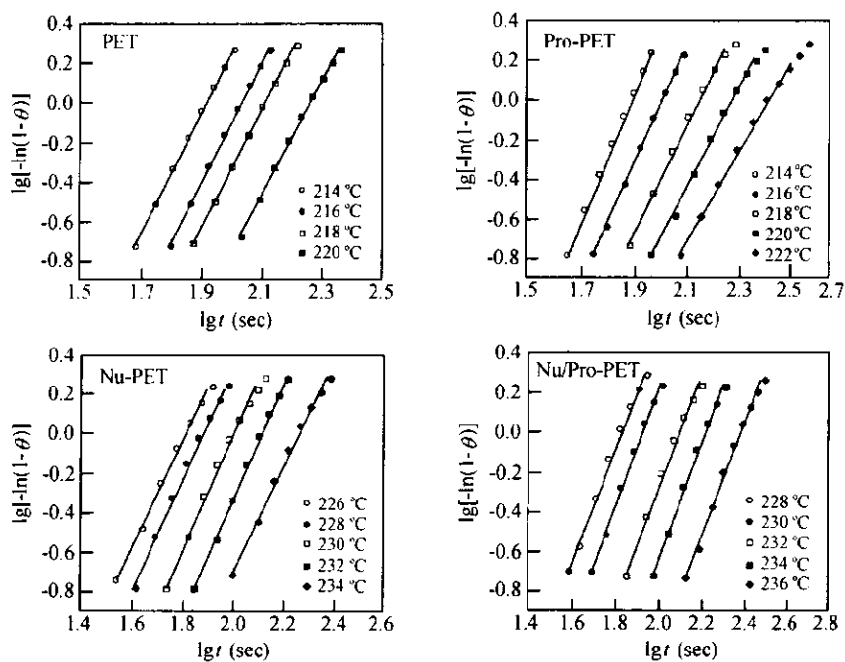
Fig. 2 Plots of $(1 - \theta)$ vs. t for PET samplesFig. 3 Plots of $\lg[-\ln(1 - \theta)]$ against $\lg t$ for PET samples

Table 2 The isothermal crystallization data for PET samples

Sample	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$t_{1/2}(\text{s})$	n
PET	214	82.9	2.9
	216	114.1	2.9
	218	145.7	2.8
	220	193.5	2.8
Pro-PET	214	83.3	2.9
	216	116.2	2.7
	218	160.3	2.4
	220	208.5	2.3
	222	292.5	2.0
Nu-PET	226	73.2	2.5
	228	89.8	2.7
	230	118.8	2.8
	232	151.5	2.9
	234	208.7	2.7
NU/Pro-PET	228	89.1	2.7
	230	113.6	2.8
	232	156.8	2.8
	234	209.2	2.7
	236	292.2	2.7

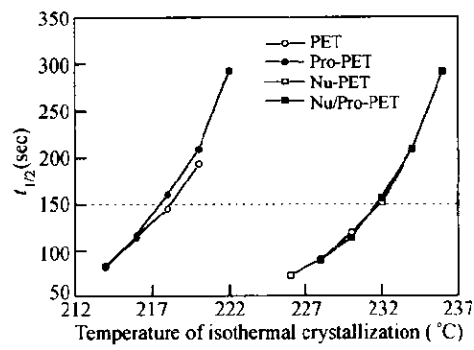


Fig.4 Plots of $t_{1/2}$ vs. T_c for isothermal crystallization of PET samples

的引入,使 PET 的结晶速度有所下降.因为聚合物成核剂的作用应该总是加快聚合物的结晶速度,但本文研究的这种结晶促进剂在 214℃ ~ 222℃ 温度区间内使 PET 的结晶速度稍有降低,可见本文所用的这种非结晶性聚酯聚醚共聚物促进剂和一般的成核剂不同.徐懋等^[9]研究了磷酸三苯酯(TPP)对 PET 结晶的影响,发现在接近 PET 的 T_g 温度区间内结晶时,TPP 能促进 PET 的结晶速度.但是在接近 PET 的 T_m 温度区间内结晶时,TPP 起到抑制 PET 的结晶作用,TPP 是 PEI 的增塑剂,而不是成核剂.成核剂与结晶促进剂的混合物对 PET 结晶速度的影响有些特殊,结晶温度为 228℃ 和 230℃ 时, Nu/Pro-PET 比 Nu-PET 的结晶速度略快,但是结晶温度升高时, Nu/Pro-PET 比 Nu-PET 的结晶速度稍慢,不过总的说来, Nu/Pro-PET 和 Nu-PET 的结晶速度相差不大,表明在结晶温度较高时这种促进剂没有进一步提高 PET 的结晶速度.

Hoffman 等^[10]发展的聚合物结晶动力学理论用来分析聚合物结晶生长过程,用聚合物等温结晶速度对结晶温度的依赖关系,求算聚合物结晶过程的结晶成核界面自由能值.以 $1/t_{1/2}$ 来表示聚合物的整体结晶速度,用下式(5)表征结晶速度与结晶温度的依赖关系^[11]:

$$\ln(1/t_{1/2}) = A - B_k(T_m^{\circ})^k/[T_c(\Delta T)^k]$$

(5)

T_m° 是平衡熔点, $\Delta T = T_m^{\circ} - T_c$ 为结晶过程的过冷度.对 T_m° 值的测定文献报道了不同结果^[12,13],本文选取 310℃^[13].对不同成核结晶模型, $k = 1$ 或 2, A 受成核密度和分子迁移活化能的影响,在较小的过冷度变化范围内,可以近似为常数, B_k 依赖于结晶成核过程的平均界面自由能($\bar{\sigma}$)和结晶热焓 ΔH ,可用式(6)表示:

$$B_k \propto (\bar{\sigma})^{k+1}/\Delta H$$

(6)

从式(6)可以看到,以 $\ln(1/t_{1/2}) \sim (T_m^{\circ})^k/[T_c(\Delta T)^k]$ 作图可求得各聚合物结晶过程的 B_k 值,而 B_k 值与 $\bar{\sigma}$ 值相关,是表征聚合物成核结晶难易程度的参数.结果列于图 5 和

表 3. 结果表明结晶促进剂的引入使 PET 结晶过程的 B_k 值略有增大, 成核剂的引入降低了 B_k 值. 说明成核剂的引入促进了 PET 的结晶成核, 结晶促进剂的引入不利于 PET 的成核, 至少在我们研究的结晶温度区间内是这样的.

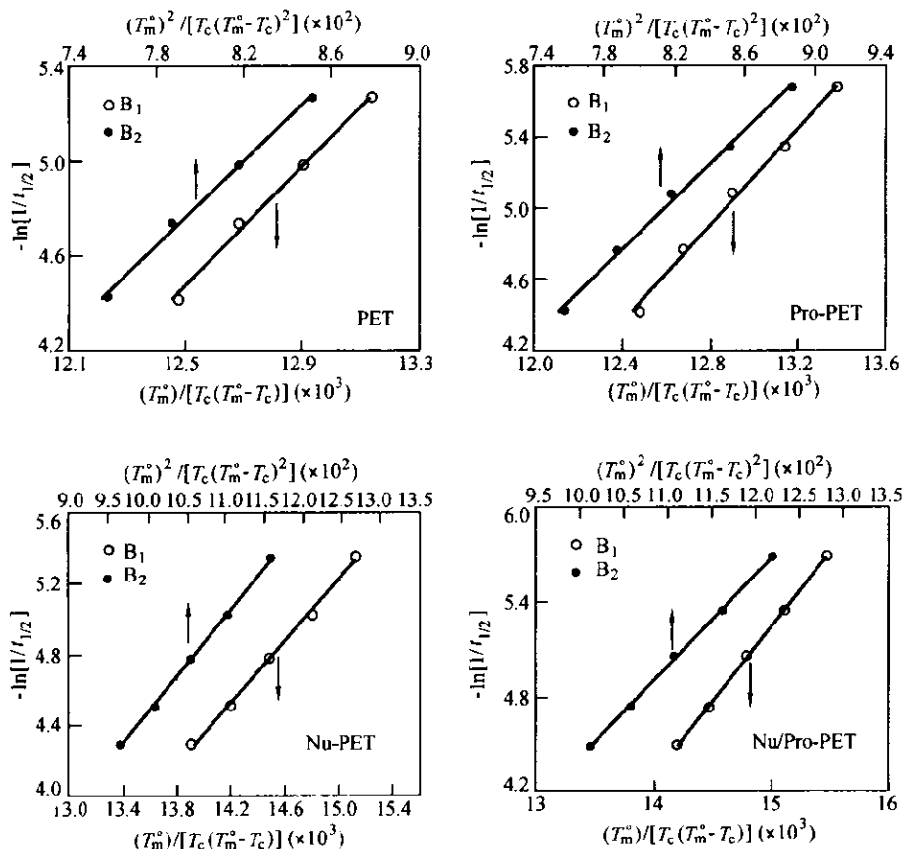


Fig. 5 Plots of $-\ln[1/t_{1/2}]$ against $T_m^*/[T_c(T_m^* - T_c)]$ and $(T_m^*)^2/[T_c(T_m^* - T_c)^2]$

Table 3 B_k values of nucleated PET

Sample	$T_m^*(^{\circ}\text{C})$	$B_1 (\times 10^3)$	$B_2 (\times 10^2)$
PET	310	1.25	0.89
Pro-PET	310	1.35	0.96
Nu-PET	310	0.86	0.54
Nu/Pro-PET	310	0.93	0.57

经典的成核理论认为, 在过冷的熔体相(A)中, 由于分子运动的涨落而形成具有结晶相(B)有序结构的分子聚集体—晶胚. 但大部分晶胚由于分子热运动而解离, 只有一部分晶胚能充当熔体分子的结晶生

长中心(晶核), 通过晶体生长形成稳定的结晶相. 在晶胚的形成过程中, 分子链无序排列的熔体相形成分子链段有序排列的聚集体, 化学势降低, 但在熔体相和晶胚之间形成了新的界面, 晶胚的形成要克服界面自由能. 在熔体相中形成晶胚的自由能变化 ΔG 可用下式(7)表示:

$$\Delta G = -m(\mu_A - \mu_B) + \sigma\Omega \quad (7)$$

式中 m 为晶胚中分子摩尔数, μ_A 、 μ_B 是 A 相和 B 相的热力学化学势, σ 是 A、B 相间的

界面自由能, Ω 是晶胚表面积太小, 晶胚成长结晶必须满足热力学条件:

$$\Delta G < 0 \quad (8)$$

晶胚在形成稳定晶核过程中要越过一个位垒 ΔG^* , 这个位垒的高低和界面自由能相关. 由于聚合物的晶胚形成过程中, 晶胚的形成和晶胚的解离是一个可逆过程, 只有形成稳定晶胚($\Delta G < 0$)时才能充当聚合物结晶生长中心. 如果外加助剂能降低聚合物结晶成核的界面自由能, 则成核过程的位垒降低, 晶胚越过位垒形成稳定晶核的几率增大, 聚合物的结晶成核变得容易. 这样的助剂起到促进聚合物结晶成核的作用, 是聚合物的结晶成核剂. 如果外来助剂提高聚合物的分子链运动活性, 则在晶胚形成过程中, 由于分子链的运动活性增加使晶胚的解离的机会增加, 不利于晶核的形成. 在受成核控制的结晶过程中(接近聚合物的 T_m 的温度区间), 由于成核速度是控制因素, 这些助剂的引入会不利于聚合物的结晶. 本文研究的这种结晶促进剂可能属于这种情况. 在受链段扩散速度控制的结晶过程(靠近聚合物的 T_g 的温度区间)中, 这些结晶促进剂的引入使聚合物分子链的运动活性增大, 分子链从熔体向结晶界面的运动迁移变得容易, 从而加速聚合物的结晶过程. 文献[9]报道了在低温结晶区间内, 增塑剂 TPP 起到促进 PET 的结晶速度的作用. 本文研究的结晶促进剂对 PET 在低温区间内的结晶过程的影响还有待进一步研究.

2.2 助剂对 PET 熔融行为的影响

用 DSC 方法研究了从 300℃ 熔体以 20℃/min 等速降温的结晶样品的熔融过程, 升温速度为 40℃/min. 结果列于图 6. 结果表明 PET 和 Pro-PET 的熔融峰的低温侧有一个峰肩, 成核剂的引入使 PET 的熔融温度略有降低, 且熔融曲线上为单峰. 文献报道了不同退火条件^[12~16]和升温速度^[17]对 PET 熔融行为的影响, 发现当结晶温度或退火温度较低, 升温速度较慢时, PET 的 DSC 曲线上出现熔融双峰, 而结晶温度或退火温度较高时, PET 的熔融只表现出熔融单峰, 认为在升温过程中, 样品中不稳定晶体熔融后再结晶成更稳定的晶体是 PET 样品中出现双熔融峰的原因. 助剂对 PET 熔融行为的影响在文献中报道较少, 可能是由于在所用的实验条件下, 成核剂的引入使 PET 的结晶更均匀而使 PET 的熔融过程表现为单峰.

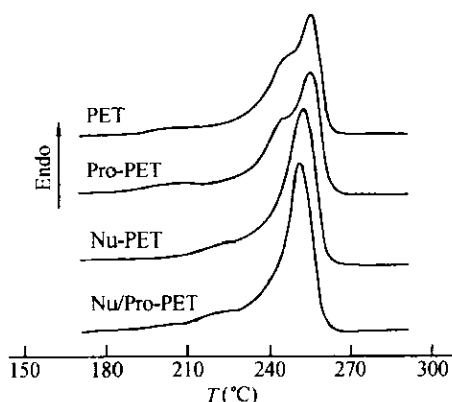


Fig. 6 Melting curves of PET samples by DSC
Heating rate: 40℃/min, Atmosphere: N₂

REFERENCES

- 1 Przygocki W, Wlochowicz A. J Appl Polym Sci, 1975, 19: 2683~2697
- 2 Geoninckx G, Berghmans H, Overbergh N. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1974, 12: 303~316
- 3 Legras R, Bailly C, Daumerie M. Polymer, 1985, 25: 835~844
- 4 Legras R, Dekonick J M, Vanzielegheem A. Polymer, 1986, 27: 109~117
- 5 Tian D, Bu H S, Chin Chem Lett, 1991, 2: 905~906
- 6 Wang Xiaohui, Zhu Zhangxing, Bu Haishan. Acta Polym, 1995, 46: 163~167

- 7 Chen Yan(陈彦), Xu Mao(徐懋). *Acta Polym Sinica*(高分子学报), 1998, (6): 671~678
- 8 Beck H N. *J Appl Polym Sci*, 1967, 11: 673~685
- 9 Guan Jiayu(关家玉), Sun Chunrong(孙春荣), Cui Shijun(崔士俊), et al. *Polym Comm*(高分子通讯), 1981, 6: 449~453
- 10 Hoffman J D. *Polymer*, 1983, 24: 3~26
- 11 Liu Xiaoping, Hu Shiru, Shi Lianghe. *Polymer*, 1989, 30: 273~280
- 12 Mehta A, Gaur U, Wunderlich B. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1978, 16: 289~296
- 13 Fakirov S, Fisher E W, Hoffman R. *Polymer*, 1977, 18: 1121~1129
- 14 Geoninckx G, Reynasers H, Berghmans H. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1980, 18: 1311~1324
- 15 Geoninckx G, Reynaers H. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1980, 18: 1325~1341
- 16 Alfonso G C, Pedemonte E, Fonzetti L. *Polymer*, 1979, 20: 104~112
- 17 Sweet G E, Bell J P. *J Polym Sci*, 1972, Part A-2, 10: 1273~1285

EFFECTS OF NUCLEATING AGENT AND NUCLEATION PROMOTER ON THE CRYSTALLIZATION OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

CHEN Yan, XU Mao

(*Polymer Physics Laboratory, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

LI Yuying, HE Jiasong

(*State key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract The influence of a nucleating agent, a nucleation promoter and their mixture on the crystallization of poly(ethylene terephthalate) (PET) from melt state was studied by different characterization techniques including the measurements of the crystallization temperature in a non-isothermal cooling process, halftime in an isothermal crystallization process and the specific surface free energy for nucleus formation during crystallization. The nucleating agent used was a derivative of sodium benzoate while the nucleation promoter was a sort of low molecular weight ester-ether copolymer. It was found that the nucleating agent could promote the nucleation and crystallization of PET, reducing the specific surface free energy for nucleus formation during crystallization. However, the nucleation promoter had little influence on the nucleation and crystallization rate of PET in the high crystallization temperature range. The nucleation promoter may slightly increase the degree of crystallinity of PET, when the mixture of the nucleating agent and the nucleation promoter was used, the crystallization behavior of PET from its melt state was mainly controlled by the nucleating agent.

Key words Nucleating agent, Nucleation promoter, PET