

链解缠结聚对苯二甲酸乙二酯的结晶行为研究*

解正平 刘 栋 朱平平** 杨海洋

(中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

摘 要 采用冷冻萃取聚对苯二甲酸乙二酯(PET)溶液(0.1~10 g/dL 7种不同浓度,3种不同性能溶剂)的方法制备了解缠结 PET 试样.与链相互穿透且缠结的熔体骤冷试样相比,解缠结 PET 试样的结晶能力明显增强,且随着制样溶液浓度的降低,链间解缠结程度增加,PET 的结晶能力逐渐增强,有序结构含量明显增加,但是如果制样溶液浓度太低,溶液中链间距离太大,则又不利于萃取过程中链间的有序堆砌而结晶.采用接触浓度 c^* 附近的溶液,既可确保链间的有效解缠结又有利于链间的有序堆砌而结晶. PET 的结晶能力甚至还受制样所用溶剂性能的影响,这是因为溶剂性能影响了溶液中链间的相互作用以及链的解缠结程度.

关键词 解缠结, 冷冻萃取法, 接触浓度, 有序结构, 聚对苯二甲酸乙二酯

高分子链的缠结是指高分子链之间形成物理交联点,构成网络结构,它是由高分子链的结构特点所决定的,也是聚合物凝聚态的重要特征之一,一般的高分子非晶态是线团相互穿透的多链凝聚态,是分子固体中非常独特的一种分子凝聚态^[1~5].

缠结是否对聚合物结晶构成影响,一直是热烈争论的一个问题. Flory 等认为,聚合物无论从熔体还是从玻璃体结晶,通常结晶速度都是非常快的,分子链没有足够的时间进行构象调整,只能通过链的局部运动平行地排起来,形成晶区,而缠结部分被挤入非晶区^[6]. 这就是 Flory 的插线板模型,根据这个模型,缠结对聚合物结晶不产生影响. 此外, Hoffman 等认为缠结对结晶并不构成能垒的阻碍^[7,8],因为他们估算单链从过冷熔体“卷绕”到晶体前沿所需的时间要比 Flory 预言的快3~5个数量级,因此由“蛇行”运动来描述分子链运动有足够的时间解缠结、结晶.

然而从分子运动角度分析,当缠结点密度较大,缠结点之间的链节(指缠结点之间的这段链)长度小于链段(高分子链中可划分出来的最小的独立运动单元)时,就会限制分子链的内旋转,影响链段的运动,也使分子链的运动受到羁绊和限制,因此缠结对链的构象调整以及高分子链的结构单元(以下简称链单元)的规整排列,进而对聚合物的结晶行为势必要产生不利的影响^[4],这里是根据插线板模型,认为只要链单元相互有规则

地堆砌就可以结晶. 范仲勇选用链间极少缠结的初生态超高分子量聚乙烯(UHPE)实时观测在不同的熔融温度或同一温度经不同时间的熔融后聚合物结晶行为所受到的影响^[8],发现随熔融时间增加、熔融温度升高,熔体的结晶温度(T_c)逐渐下降,即熔体结晶所需的过冷度要增加,表明结晶速度减慢. 这是因为在熔融状态下,初生态 UHPE 分子链因热运动从原来无相互贯穿的凝聚态转变为相互贯穿的无规线团,链缠结逐渐增加,链间不断相互穿透和缠结后,结晶速度逐渐减慢. 而对于相同实验条件下的高密度聚乙烯(HDPE),由于分子链已经是相互贯穿缠结的无规线团,链间的缠结数不受熔融温度、熔融时间的改变而改变,所以其 T_c 不再改变.

如果采取特殊的实验方法来减小高分子链相互穿透、缠结的程度,并制备出解缠结或低缠结高分子试样,在这样的试样中,由于高分子链间不再缠结或较少缠结,分子的运动不受或很少受到周围分子的限制,其结晶能力势必增强. 制备这种解缠结或低缠结高分子试样的一个重要手段就是利用高分子稀溶液,可以采取的方法有极稀溶液喷雾^[9]、液面铺展^[10,11]、快速蒸发^[12,13]、冷冻干燥^[14~16]或冷冻萃取^[4,17~19]等. 因为在高分子稀溶液中,高分子线团分离得很远,线团间穿透、缠结的可能性很小,采用这些特殊方法使高分子在稀溶液中的状态(形态、解缠结程度等)保留下来,并设法快速除去溶剂,这样即可制备出解缠结或

* 2009-05-04 收稿,2009-07-06 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: zhupp@ustc.edu.cn

低缠结高分子试样. 薛奇等报道,与从较浓溶液制得的等规聚丙烯(*i*PS)相比,从稀溶液中制得的*i*PS(采用冷冻干燥法)^[14]在热处理时,结晶速度要快得多. 朱平等发现,对于结晶能力很弱的聚氯乙烯(PVC),采用稀溶液冷冻萃取后,其有序结构含量明显增加,并且受制样所用溶剂性能(良溶剂、劣溶剂)的影响^[4]. 甚至制样所用溶剂分子的尺寸也是影响聚合物结晶行为的重要因素,周东山研究表明^[19],采用中分子溶剂氯代十四烷的浓溶液冷冻萃取制得的等规聚苯乙烯(*i*PS)仍然可以形成相当含量的 H₃₁ 螺旋构象,在之后的退火处理中,其结晶性能有着明显的提高,而这些是无法用小分子溶剂的浓溶液来实现的. 薛奇认为这种现象属于高分子在中分子溶液中的熵竞争与局部有序问题,本质是“熵致有序”^[20,21].

本文采用冷冻萃取法从不同浓度、不同性能溶剂的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)溶液中制备 PET 试样,考察对 PET 链的解缠结以及解缠结后 PET 的有序结构形成和结晶能力可能产生影响的因素. PET 是一种结晶速度较慢的聚合物,将其熔体骤冷(淬火)很容易制备完全非晶态的 PET,将非晶态 PET 试样在其玻璃化温度以上的温度适当热处理,非晶态试样能缓慢结晶. 然而本实验工作表明从 PET 溶液中冷冻萃取制备的 PET 试样已不再是完全非晶态的,而是含有了一定程度的有序结构,且有序结构的含量随制样溶液的浓度以及溶剂性能而改变. 本文从缠结、解缠结的概念出发,对解缠结后高分子链有序堆砌以及结晶行为问题作进一步的讨论.

1 实验部分

1.1 主要试样

PET 试样,采用稀溶液黏度法测得 PET 试样在 30℃ 苯酚/四氯乙烷(3/5, V/V)溶剂中的特性黏数 $[\eta]$ 为 0.67 dL/g,根据特性黏数与分子量关系式 $[\eta] = kM^a$ (其中,30℃ 时, $k = 2.29 \times 10^{-4}$ dL/g, $a = 0.73$ ^[22]),其黏均分子量约为 5.8×10^4 .

苯酚、四氯乙烷、邻氯苯酚以及无水乙醇均为分析纯试剂.

1.2 冷冻萃取法制样

分别以邻氯苯酚、苯酚/四氯乙烷(3/5, V/V)、苯酚/四氯乙烷(V/V, 5/5)为溶剂,将 PET 于 100℃ 下充分搅拌,回流溶解,配置成不同浓度的溶液,用液氮速冻溶液,然后用冷的乙醇萃取其中

的溶剂,再用超速离心分离机把 PET 分离出来,并在常温下真空干燥,就制备出解缠结或低缠结的 PET 试样,为粉末状.

1.3 测试手段

PET 与 3 种不同溶剂(邻氯苯酚、体积比为 3/5 的苯酚/四氯乙烷、体积比为 5/5 的苯酚/四氯乙烷)所形成溶液的特性黏数 $[\eta]$ 值也是采用稀溶液黏度法测得,测试温度为 30℃.

将 PET 试样与 KBr 一起压成片状,并采用 EQUINOX55 FTIR 傅立叶变换红外光谱仪(Bruker 公司)进行红外光谱分析.

采用 DSC-60 差示扫描量热计(Shimadzu 公司)进行热分析,取样 10 mg 左右,测试时氮气保护,升温速度为 20 K/min.

采用 X-PER TPRO X-射线衍射仪测得试样的广角 X-射线衍射图(WAXD),其中粉末状试样均匀地铺于硅片上.

2 结果与讨论

图 1 是采用冷冻萃取法从不同浓度(0.1、2、10 g/dL)邻氯苯酚溶液中制得的分子链间达到不同解缠结程度的 PET 试样的 WAXD 图(曲线 a ~ c),为了考察解缠结是否对聚合物结晶构成影响(或是解缠结前后聚合物结晶行为的差异),同时附上从熔体骤冷制备的试样(即相互穿透的多链凝聚态)的 WAXD 图(曲线 d),因为在这个本体试样中分子链是相互贯穿且缠结的.

如上所述,PET 结晶速度较慢,从熔体迅速冷却很容易制备出完全非晶态试样,图 1 衍射图(d)中出现典型的弥散“隆峰”,说明从熔体骤冷制备的 PET 试样是完全非晶态的,是高分子线团相互穿透、缠结的多链凝聚态;而衍射图(a) ~ (c)中均有较突出的峰形出现,这种既不尖锐也不弥散的“突出峰”显示冷冻萃取法制取的试样已不再是完全非晶态的^[23],而是有结晶形成(一定程度的有序结构),表明采用冷冻萃取法从稀溶液中制得的 PET 试样的结晶能力与熔体淬火试样相比明显增强. 这是因为在稀溶液中,高分子线团分离得较远,线团间穿透、缠结的可能性已明显减小,经冷冻萃取后,高分子在溶液中的状态(形态、解缠结程度等)得以保留,由于高分子链间不再缠结或较少缠结,分子链的运动受到周围分子的限制已随之减少,其结晶能力与线团相互穿透的多链凝聚态相比明显增强了.

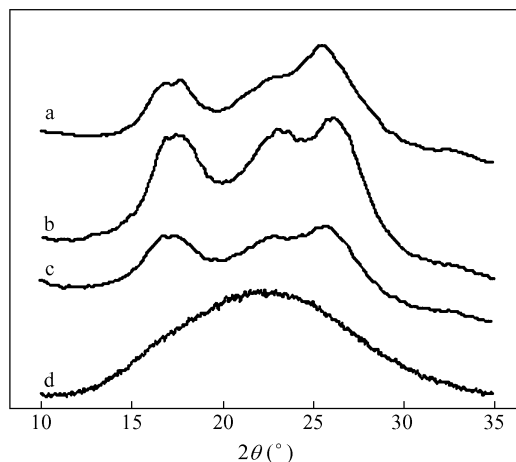


Fig. 1 Wide-angle X-ray diffraction curves of PET samples prepared by freeze-extracting from solutions of different concentrations in *o*-chlorophenol

a) 10 g/dL solution; b) 2 g/dL solution; c) 0.1 g/dL solution; d) A film quenched from the melt

采用示差扫描量热计(DSC)对上面试样进行热分析,如图2所示,用冷冻萃取法从不同浓度(0.1、2、10 g/dL)邻氯苯酚溶液中制得的PET试样的DSC热谱图(曲线a1、b1、c1)中,均没有检测到基线的平移(对应于热容的突变),即没有明显的玻璃化转变,由于玻璃化转变处热容的变化量反映样品非晶部分的含量,因此DSC热分析结果表明用冷冻萃取法从0.1、2、10 g/dL的邻氯苯酚溶液中制得的PET试样中,非晶部分含量已很少,此外,对于在较高温度区域,(a1)、(b1)、(c1)均有明显的熔融峰出现,但升温过程中没有出现结晶峰(相应谱图不再给出,这是为了突出反映玻璃化转变区域的情况,图2中只给出60~120℃范围的谱图),表明熔融峰是出于试样扫描前已有的结晶部分的熔融,也就是说,扫描前结晶已发生.此外,DSC热分析结果与图1中相同样品的广角X-射线衍射(WAXD)结果似乎并不一致,WAXD结果表明这些样品是部分结晶的,结晶度大致在30%~36%(结晶度数据列于表1),也就是说还有相当多的非晶区.事实上,对于聚合物,晶区与非晶区的界限并不明确,在一个样品中还同时存在不同程度的有序状态.由于不同测定方法涉及不同的有序状态^[24],或者说,不同方法对晶区和非晶区的理解不同,因此不同方法会得到不同的结果,有时甚至会有较大的出入.WAXD涉及的晶区是三维空间的有序结构,而WAXD理解的三维空间的无序结构在DSC热分析谱图中

并没有表现出热容的变化,也就是WAXD理解的所谓的无序结构并非DSC所能涉及的完全无序状态.事实上,经溶液冷冻萃取制得的试样中,完全无序的非晶态已很少,而是介于有序与无序之间,处于亚稳态,这与周东山等对*i*PS的研究结果是一致的,*i*PS经冷冻萃取后,分子链是呈有序的H₃₁螺旋形构象,这种构象的高分子链在热处理时很容易规则堆砌而结晶^[19].此外,处于亚稳态的结构在较高温度下转变为完全无序的结构,迅速冷却后,这种完全无序的结构被冻结,再次升温,则可发生非晶态到高弹态的转变,在DSC热谱图上则反映出热容的突变,出现明显的玻璃化转变,如图2中的曲线(a2)、(b2)、(c2)是冷冻萃取试样经第一次升温扫描到较高温度后迅速冷却,再进行第二次同样温度范围的升温扫描的DSC谱图.与冷冻萃取试样不同的是,从熔体迅速冷却得到的是完全非晶态试样,第一次升温扫描谱图中就有明显的玻璃化转变,升到较高温度再迅速冷却,第二次升温扫描谱图中同样出现明显的玻璃化转变,如图2中曲线(d1)、(d2)所示.

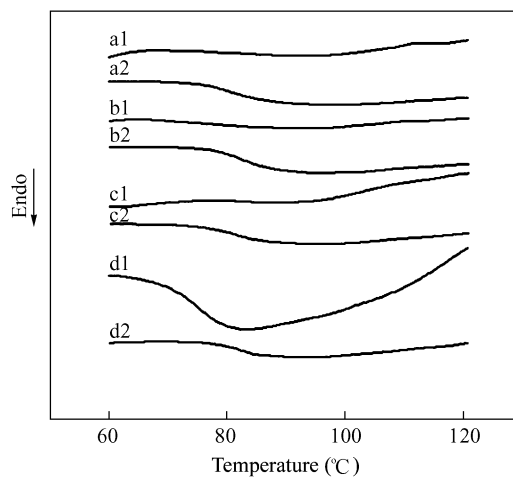


Fig. 2 DSC curves of PET samples prepared by freeze-extracting from solutions of different concentrations in *o*-chlorophenol

a1) 10 g/dL solution; a2) The second scan of a1; b1) 2 g/dL solution; b2) The second scan of b1; c1) 0.1 g/dL solution; c2) The second scan of c1; d1) A film quenched from the melt; d2) The second scan of d1; Heating rate: 20 K/min

进一步将图1中的试样在150℃下热处理(5、10、24 h),其X-射线衍射峰都有所增强,图3是图1中的试样在150℃下热处理5 h后的X-射线衍射曲线.X-射线衍射分析结果表明(所得结

晶度数据列于表 1), 通过熔体骤冷制得的非晶态试样在玻璃化温度以上的温度下适当热处理后, 能缓慢结晶, 如非晶态试样在 150℃ 下热处理 5 h, 结晶度仅为 12%, 热处理 24 h 后, 结晶度也只在 34% 左右. 而用不同浓度 (0.1、2、10 g/dL) 邻氯苯酚溶液冷冻萃取制得的 PET 试样在热处理

前的结晶度就已在 30% 以上, 由 2 g/dL 溶液中制得的 PET 样品热处理 24 h 后, 结晶度可达 54% 左右, 表明冷冻萃取制得的试样经热处理, 其中具有不同有序程度的非晶区 (即, 上述的亚稳态) 比完全无序的非晶区更易于转变成有序结构.

Table 1 Crystallinity of freeze-extracted PET prepared from different solution and PET quenched from the melt before and after annealing

Annealing time at 150℃ (h)	Freeze-extracted PET prepared from PET/ <i>o</i> -chlorophenol solutions with different concentrations			Film quenched from the melt
	10 g/dL	2 g/dL	0.1 g/dL	
0	0.32	0.36	0.30	0
5	0.37	0.47	0.39	0.12
10	0.41	0.52	0.44	0.23
24	0.44	0.54	0.46	0.34

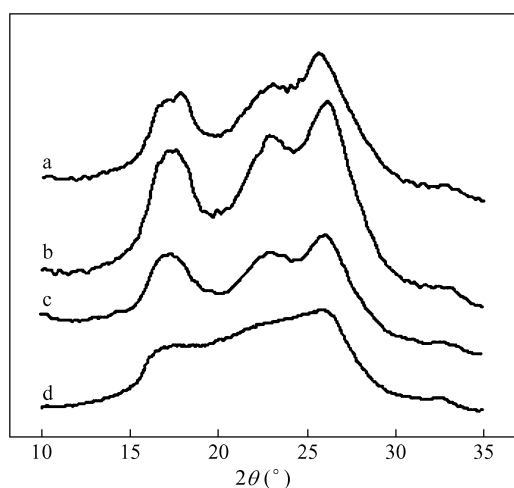


Fig. 3 Wide-angle X-ray diffraction curves of PET after annealing at 150℃ for 5 h

Samples (a ~ d) are the same as those in Fig. 1.

此外, 图 1、图 3 中均是以衍射曲线 (b) (从 2 g/dL 溶液中制得的 PET 样品) 中的衍射峰最为尖锐, 热处理 10、24 h 的两组试样中也都是以 2 g/dL 溶液中制得的 PET 样品的衍射峰最为尖锐 (因为 a、b、c、d 4 个试样的 X-射线衍射峰相对强弱与图 1、图 3 中一致, 所以相应的衍射曲线不再给出), 表明冷冻萃取溶液的浓度对 PET 的结晶能力和有序结构的形成产生了影响, 其中以 2 g/dL 邻氯苯酚溶液冷冻萃取所得到的 PET 中晶区含量相对较高.

进一步把由 0.1 ~ 10 g/dL 7 种不同浓度的 PET/邻氯苯酚溶液中制得的 PET 试样进行红外光谱分析, 图 4 是相应的红外谱图. 红外光谱上结晶特征谱带的相对强弱与有序结构含量直接相

关. 对于 PET, 通常把位于 972 cm^{-1} 的反式构象的 C—O 键不对称伸缩振动谱峰作为结晶谱峰, 用于表征 PET 有序结构相对含量的多少. 从图中不难发现, 随着制样溶液浓度的减小, 972 cm^{-1} 的结晶谱峰逐渐增强, 但是制样溶液降到一定浓度后浓度再低, 结晶谱峰反而减弱, 在 7 个 PET 试样中以从 2 g/dL 溶液中制得的试样的结晶谱峰最强. 另外位于 1340 cm^{-1} 的反式构象 CH_2 面外摇摆振动谱峰和 1120 cm^{-1} 的 C—O 键伸缩振动谱峰也常作为结晶谱峰^[25~27], 这两个结晶谱峰的相对强弱随制样溶液浓度的变化与 972 cm^{-1} 谱峰的变化基本是一致的. 这是因为随着制样溶液浓度的减小, 链间缠结点减少, 经冷冻萃取后的试样中, 链段的运动以及分子链的运动受到的羁绊和限制减少了, 因此链单元的规整排列以及聚合物的结晶行为势必受到相应的影响, 即链间缠结减少的聚合物的结晶能力是增强的, 但是如果浓度太低, 链间距离太大, 则又不利于链间的有序堆砌而结晶.

因此, 制备解缠结试样的关键是确定稀溶液的浓度范围并采用高分子稀溶液, 再设法快速除去溶剂, 保留高分子在溶液中的状态. 但是为了利于链间的有序堆砌而结晶, 制样溶液又不能太稀. 根据 de Gennes 的理论^[2], 高分子溶液按浓度不同可分为稀溶液、亚浓溶液和浓溶液, 如图 5 所示, 在稀溶液中 ($c < c^*$), 高分子线团分离得很远, 高分子间相互作用可以不考虑, 每个线团可认为是孤立的; 随着浓度增大, 线团间的距离减小, 到一定浓度时线团开始接触, 这时的浓度称为接触浓度 (overlap concentration), 用 c^* 表示; 浓度再

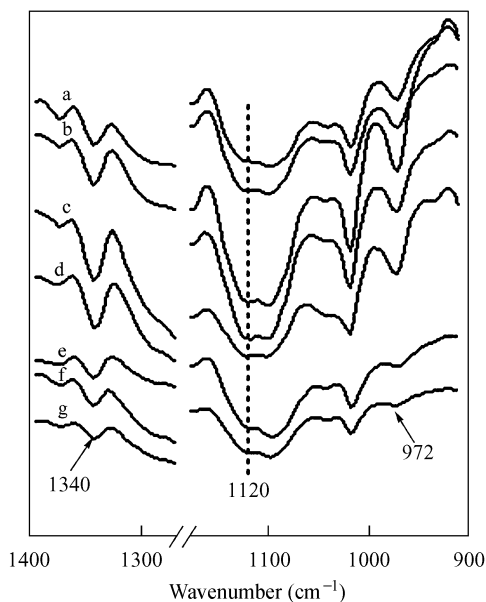


Fig. 4 FTIR spectra of PET samples prepared by freeze - extracting from solutions of different concentrations in *o*-chlorophenol

Concentration of solutions: a) 10 g/dL; b) 5 g/dL; c) 2 g/dL; d) 1 g/dL; e) 0.5 g/dL; f) 0.3 g/dL; g) 0.1 g/dL.

大($c > c^*$), 线团就要相互穿透, 最终极浓溶液中链单元密度值能达到基本的一致. 因此采用浓度

低于接触浓度 c^* 的溶液, 可望制得解缠结试样, 而从高于接触浓度的溶液中则制得高分子链相互穿透、缠结的试样.

接触浓度 c^* 可以通过溶液中高分子的尺寸来估算^[28]. 假设稀溶液中高分子在接触前尺寸不变, 为 R_0 , 则每根链占据的空间为 $(4\pi/3)R_0^3$. 如果溶液中分子链总数为 N , 则所有分子链占据的空间为 $N(4\pi/3)R_0^3$. 线团开始紧密接触时链还没有相互穿透, 链单元并没有占满整个溶液, 假设链占据的体积分数 (packing fraction, pf) 为 0.74, 则有

$$c^* = \frac{NM/N_A}{N(4\pi/3)R_0^3/0.74} \quad (\text{g/mL}) \quad (1)$$

或

$$c^* = \frac{M}{N_A \cdot 4 \sqrt{2} R_0^3} \quad (\text{g/mL}) \quad (2)$$

因为 R_0 随分子量 M 而变化, 所以 c^* 也与 M 有关. 如在良溶剂中, $R_0 \propto M^{3/5}$ (假设高分子在相互接触前尺寸不变), 则有 $c^* \propto M^{-4/5}$.

根据 Flory 特性黏数方程式, 特性黏数 $[\eta]$ (mL/g) 与 R_0 (cm) 的关系可表示为

$$[\eta] = \phi \frac{6^{3/2} R_0^3}{M} \quad (3)$$

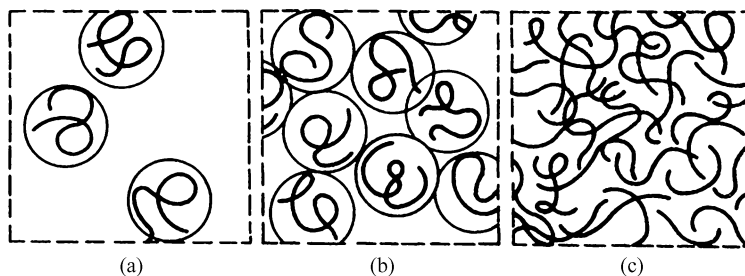


Fig. 5 From isolated coils to interpenetrated coils as the solution concentration increases^[2]

a) Isolated coils ($c < c^*$); b) Coils begin to contact with each other ($c = c^*$); c) Interpenetrated coils ($c > c^*$)

式中, $\phi = 2.6 \times 10^{23}$. 联立式(1)、(3), 有

$$c^* = \frac{3 \times 0.74 \times 6^{3/2} \phi}{4\pi N_A [\eta]} = \frac{1.12}{[\eta]} \quad (\text{g/mL}) \quad (4)$$

或

$$c^* = \frac{1.12 \times 10^2}{[\eta]} \quad (\text{g/dL}) \quad (5)$$

这样利用溶液无限稀释时的极限值——特性黏数 $[\eta]$ 也可以计算接触浓度 c^* . 但是稀溶液中高分子线团在浓度达到动态接触浓度 c_s ($c_s < c^*$), 即没有达到接触浓度前就开始随浓度的增加而收缩了^[29], 线团接触时的形态、尺寸与无限

稀释时相比已发生变化. 因此接触浓度目前还不能由实验方法测定, 上述的 c^* 值仅仅是估算值, 实际的 c^* 值应该偏大一些.

采用稀溶液黏度法, 测得 PET 在邻氯苯酚中的特性黏数为 64 mL/g, 由式(5)估算 PET/邻氯苯酚溶液的接触浓度 c^* 约为 1.75 g/dL. 由于实际的 c^* 值要偏大一些, 因此我们认为上述的 2 g/dL 溶液中制得的 PET 样品的 X-射线衍射峰最为尖锐以及红外谱图中的结晶谱峰最强的实验结果表明, 实际的 c^* 值可能就在 2 g/dL 左右, 且由 2 g/dL 邻氯苯酚溶液冷冻萃取所得到的 PET 中晶

区含量相对较高,因为采用这个浓度附近的溶液,即确保了链间的有效解缠结又有利于链间的有序堆砌而结晶。

然而对高分子溶液来说,有两种性质不同的溶剂,良溶剂和劣溶剂^[30]。良溶剂中,溶剂分子与高分子链单元间的相互作用克服了链单元间的吸引力(高分子间的内聚力),就好像同一高分子链的链单元间作用着相斥的力,排除体积效应较大,高分子线团扩张,根据式(3),溶液的特性黏数 $[\eta]$ 值大;但在由劣溶剂所形成的高分子溶液中,排除体积较小,线团收缩,特性黏数 $[\eta]$ 值小,还可能分子链的簇聚(或称团簇)^[31,32]。显然在不同性质的溶剂中,由于链间的净相互作用力、排除体积效应以及链的形态、尺寸不同,因此即使是在浓度相同的条件下,溶剂性能可能会对高分子链的解缠结程度进而对所制得的聚合物试样的结晶行为(如,是否易于形成有序结构)产生影响。

分别以邻氯苯酚、苯酚/四氯乙烷(3/5, V/V)、苯酚/四氯乙烷(5/5, V/V)作为 PET 的溶剂,采用稀溶液黏度法,我们测得 PET 在这 3 种溶剂中的特性黏数分别为 64、67、69 mL/g, Huggins 参数分别为 0.43、0.39、0.32,那么 3 种溶剂由良到劣依次为苯酚/四氯乙烷(5/5, V/V)、苯酚/四氯乙烷(3/5, V/V)、邻氯苯酚。上面已估算出 PET/邻氯苯酚溶液的接触浓度 c^* 约为 1.75 g/dL,同理,估算 PET 与苯酚/四氯乙烷(3/5, V/V)、苯酚/四氯乙烷(5/5, V/V)所形成的溶液的接触浓度 c^* 分别为 1.66、1.62 g/dL,而实际的 c^* 值都要偏大一些。由于 Huggins 参数均小于 0.5,溶剂性能属于良溶剂,因此在同一高分子内发生链内凝聚(如结晶)的可能性很小,本文对链内结晶不作考虑。

图 6 是从 3 种不同溶剂但浓度都低于接触浓度 c^* 的稀溶液(0.1、0.5 g/dL)中所制得试样的红外谱图,以 1340 cm^{-1} 结晶谱峰为例,可以发现,该谱峰按照邻氯苯酚、苯酚/四氯乙烷(3/5, V/V)、苯酚/四氯乙烷(5/5, V/V)的次序有一定程度的增强,即如果原溶液的溶剂性能较良,所制得试样的结晶峰相对要明显些。

这是因为在良溶剂的稀溶液中,溶剂分子与高分子链单元间的相互作用表现为链单元间的斥力,因此线团间不会相互穿透和缠结;当溶剂能力差时,链单元间的斥力减小。因此在稀溶液中,溶剂越良,解缠结程度将越高。这种高分子在溶液中

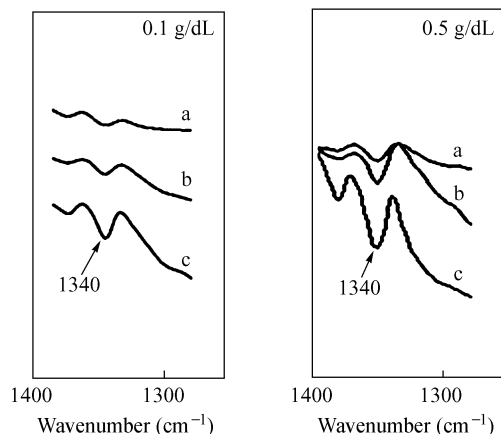


Fig. 6 FTIR spectra of PET samples prepared by freeze-extracting from 0.1 g/dL solutions (left) and 0.5 g/dL solutions (right) in three types of solvents: (a) *o*-chlorophenol, (b) phenol/tetrachlorethane (3/5, V/V) and (c) phenol/tetrachlorethane (5/5, V/V)

的状态经冷冻萃取后在制得的试样中得以保留,进而影响到其结晶能力和形成的有序结构含量,解缠结程度高的样品中有序结构含量相对要高一些^[33]。

然而当溶液浓度高于接触浓度 c^* 时,分子链已经相互接触、穿透、缠结,这时如果溶剂良,高分子线团尺寸就大,占据空间也大,穿透和缠结程度将有所增大,分子链的运动因此受到的限制也增多,链单元的有序堆砌受到的影响就要大一些;相反,溶剂能力差时,线团尺寸小,穿透和缠结程度必然要小一些,链单元的有序堆砌程度应有所提高。图 7 是从 3 种不同溶剂但浓度都高于接触浓

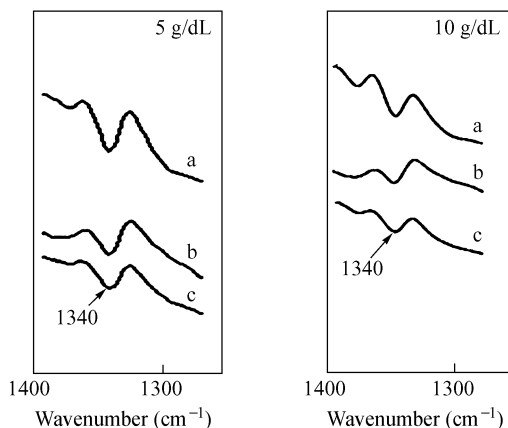


Fig. 7 FTIR spectra of PET samples prepared by freeze-extracting from 5 g/dL solutions (left) and 10 g/dL solutions (right) in three types of solvents: (a) *o*-chlorophenol; (b) phenol/tetrachlorethane (3/5, V/V) and (c) phenol/tetrachlorethane (5/5, V/V)

度 c^* 的溶液(5、10g/dL)中所制得试样的红外谱图,可以发现,1340 cm^{-1} 结晶谱峰按照邻氯苯酚、苯酚/四氯乙烷(3/5, V/V)、苯酚/四氯乙烷(5/5, V/V)的次序有所减弱,即原溶液的溶剂性能较差时,所得试样的结晶谱峰却要明显一些.

3 结论

采用冷冻萃取法制备的解缠结 PET 试样的结晶能力受制样溶液条件的影响. 随着制样溶液浓度的降低,链间解缠结程度增加,PET 的结晶能力增强,有序结构含量增加,但是如果浓度太低,溶液中链间距离太大,则又不利于萃取过程中链间的有序堆砌而结晶. 有序结构的形成甚至受制样所用溶剂性能的影响. 在制样溶液浓度都低于

接触浓度 c^* 时,较良溶剂中由于链解缠结程度较高,所制备的 PET 中有序结构含量相对较高;而在浓度高于接触浓度 c^* 的溶液中,分子链已经相互接触、穿透、缠结,这时溶剂能力差时,线团尺寸小,穿透和缠结程度也就要小一些,因此所制备的 PET 中有序结构含量要高一些.

聚合物结晶可分为多种情况,除了从熔体结晶、从玻璃体结晶、从溶液中缓慢培养晶体外,还可以采用冷冻萃取高分子稀溶液制样,即通过不同程度地减少高分子链间缠结后而结晶. 本文的实验结果表明,链解缠结后高分子的运动不受或很少受到周围分子的限制,聚合物的结晶能力是增强的,有序结构含量明显增加.

REFERENCES

- 1 Qian Renyuan(钱人元). Chinese Polymer Bulletin(高分子通报),2000,(2):1~9
- 2 de Gennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics. Ithaca and London: Cornell University Press,1979.
- 3 Qian R Y, Wu L H, Shen D Y. Macromolecules,1993,26:2950~2953
- 4 Liu Yuanli(刘远立), Zhu Pingping(朱平平), Yang Haiyang(杨海洋), Wu Fugui(吴福贵), He Pingsheng(何平笙). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(3):528~531
- 5 Fan Z Y, Lan Q, Bu H S, Wu L H, Sun L, Qian R Y, Chen S X, Men Y F, Jiang B Z. Chinese J Polym Sci,2001,19(1):25~31
- 6 Flory P J, Yoon D Y. Nature,1978,272:226~229
- 7 Hoffman J D, Miller R L. Polymer,1979,38:3151~3212
- 8 Fan Zhongyong(范仲勇), Yu Ying(于瀛), Wang Yiren(王一任). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报),2003,24(8):1528~1530
- 9 Qian R Y. Comprehensive Polymer Science. 2nd Supplement. In: Allen G, Aggarwal S L, Russo S. eds. Oxford: Elsevier Science,1996. 541~544
- 10 Kumaki J. Macromolecules,1986,19:2258~2263
- 11 Kumaki J. Macromolecules,1988,21:749~755
- 12 Huang D H, Yang Y M, Zhuang G Q, Li B Y. Macromolecules,1999,32:6675~6678
- 13 Huang D H, Yang Y M, Zhuang G Q, Li B Y. Macromolecules,2000,33:461~464
- 14 Xue G, Wang Y, Liu S, Liao Y T. Macromolecules,1995,28:4344~4346
- 15 Bu H S, Gu F M, Bao L R, Chen M. Macromolecules,1998,31:7108~7110
- 16 Fan Zhongyong(范仲勇), Wang Yiren(王一任), Bu Haishan(卜海山). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报),2002,23(10):1996~1999
- 17 Ji G D, Ni H M, Wang C, Xue G. Macromolecules,1996,29:2691~2693
- 18 Sun B, Lu Y, Ni H M, Wang C. Polymer,1998,39(1):159~163
- 19 Zhou D S, Li L, Li Y Q, Zhang J, Xue G. Macromolecules,2003,36:4609~4613
- 20 Zhou D, Xue G, Li L, Chen J, Wang Z. Eur Phys J E,2003,11:111~115
- 21 Feng Duan(冯端), Feng Shaotong(冯少彤). The World of Entropy(溯源探幽:熵的世界). Beijing: Science Press(科学出版社),2005. 77~103
- 22 Brandrup J, Immergut E H. Polymer Handbook, 2nd ed. New York: Wiley-Interscience Publication,1974. IV4~IV14
- 23 Zhu Chengshen(朱诚身). Structural Analysis of Polymer(聚合物结构分析). Beijing(北京): Science Press(科学出版社),2004. 525~529
- 24 He Manjun(何曼君), Chen Weixiao(陈维孝), Dong Xixia(董西侠). Polymer Physics(高分子物理). Shanghai(上海): Fudan Press(复旦大学出版社),2001. 77~79
- 25 Li Huiming(李惠鸣), Shen Deyan(沈德言). Chinese Polymer Bulletin(高分子通报),1992,(1):100~102
- 26 Chen Zhongyou(陈重酉), Xia Fangqiu(夏方遒), Yao Hongwei(姚洪伟), Teng Xinjun(滕新君), Sun Jiachang(孙家昌), Ma Ruishen(马

- 瑞申). *Acta Chimica Sinica*(化学学报), 1998, 56:600 ~ 605
- 27 Zhang Weidong(张卫东), Shen Deyan(沈德言). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 1999, (4):444 ~ 448
- 28 Qian R Y. Perspectives on the Macromolecular Condensed State. Singapore: World Scientific Publishing Co Pte Ltd, 2002. 9 ~ 12
- 29 Qian Renyuan(钱人元), Cao Ti(曹颍), Chen Shangxian(陈尚贤), Bai Fenglian(白凤莲). *Science in China Series B-Chemistry*(中国科学 B), 1983, (12):1080 ~ 1087
- 30 Flory P J. Principle of Polymer Chemistry. New York: Cornell University Press, 1953. 525 ~ 530
- 31 Cheng R. *Macromol Symp*, 1997, 124:27 ~ 33
- 32 Zhu P P, Yang H Y, Peng C L, Zhang X Y. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202:1380 ~ 1383
- 33 Xie Zhengping(解正平), Zhang Ling(张玲), Lin Sen(林森), Zhu Pingping(朱平平). *Chinese Polymer Bulletin*(高分子通报), 2009, (9):10 ~ 18

CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF CHAIN-DISENTANGLED POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

XIE Zhengping, LIU Dong, ZHU Pingping, YANG Haiyang

(Department of Polymer Science and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

Abstract The chain-disentangled poly(ethylene terephthalate) (PET) samples were prepared by freeze-extracting PET solutions (with concentrations ranged from 0.1 ~ 10 g/dL, in three types of solvent) and were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), wide-angle X-ray diffraction (WAXD) and differential scanning calorimetry (DSC). WAXD curves showed that, compared with the chain interpenetrated and entangled PET sample quenched from the melt, chain-disentangled PET samples crystallized more easily. By FTIR spectra, it was found that the level of chain disentanglement and crystallinity increased with decreasing solution concentration. But at high dilution, distances between chains became too great to crystallize during the extracting process. For a solution concentration near the overlap concentration c^* , it's advantageous not only to chain disentanglement, but also to the formation of ordered structure and crystallization. Moreover crystallization behavior of PET was affected by solvent used to prepare samples due to the influences of solvent power on the interactions between coils and then the level of chain disentanglement of these samples. When the concentrations of the solutions are lower than the overlap concentration c^* , the PET samples prepared from the good solvent have more orderly structure due to much fewer interchain entanglements. While the concentrations of the solutions are higher than c^* , samples prepared from the bad solvents have more orderly structure. Furthermore, The DSC and WAXD analysis results indicated the samples prepared by freeze-extracting PET solutions were partially crystallized. It's not full disorder in amorphous regions and was a metastable state between order and disorder. After the same annealing, chain-disentangled PET samples were prone to form ordered structure and had a higher crystallinity compared with the chain-entangled PET samples.

Keywords Disentanglement, Freeze-extraction, Overlap concentration, Ordered structure, Poly(ethylene terephthalate) (PET)