

半晶聚对苯二甲酸乙二酯中的受限非晶相*

董伟¹ 赵军² 李朝旭² 过梅丽¹ 赵得禄² 范庆荣^{2**}

(¹北京航空航天大学材料科学与工程学院 北京 100083)

(²中国科学院化学研究所 分子科学中心 高分子科学与材料联合实验室 高分子物理与化学国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 当半晶聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的结晶度(X_c^*)处于一定范围内时,其物理老化后在差示扫描量热(DSC)曲线上的玻璃化转变区有吸热双峰出现.通过对此吸热双峰分别与完全非晶试样和具有相当高 X_c^* 的半晶试样物理老化后在DSC曲线上出现的吸热单峰的比较,表明半晶PET中存在两种性质极为不同的非晶区,即自由非晶区和受限非晶区.动态力学热分析(DMTA)曲线上显示的损耗正切($\tan\delta$)双峰进一步证实了这两种不同非晶区的存在.这两种不同非晶区的产生是由于试样中晶粒对非晶相中高分子链段活动性的不同限制作用所致.研究发现,对于由冷结晶得到的半晶试样来说,出现两种不同非晶区所需的 X_c^* 上下限都随结晶温度(T_c)的升高而增高.还发现,在物理老化过程中,虽然非晶相的总量基本保持不变,但部分自由非晶区却逐渐转变为受限非晶区.上述实验结果很好地符合Struik的“扩展玻璃化转变”模型.

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯,非晶相,晶粒,限制作用,物理老化,差示扫描量热

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)因为其优良的热学和力学性能而被广泛地用作纤维、薄膜以及工程构件等^[1,2].其熔点(T_m)和玻璃化转变温度(T_g)较高、结晶速率适中,因而很容易通过改变加工条件来改变试样的结晶形态、晶粒尺寸、结晶度以及取向态等.过去几十年里对PET结晶相结构的研究已经非常深入和全面^[1,3-5],但对其非晶相结构的研究却较少,至今仍有很多问题尚未得到解决^[2,6-8].

非晶聚合物的玻璃态通常是热力学非平衡态,其比容、热焓以及熵等热学性质都远高于平衡值,在储存过程中这些性质将逐渐下降以趋近平衡值,同时,试样的力学性能、介电性能以及微结构等也将发生相应变化.这一过程就是非晶聚合物的物理老化^[9,10].早些年对物理老化的实验研究主要是用膨胀计来测定其体积松弛^[11,12],但后来更多的研究是用操作更为方便、反应也更灵敏而又有良好重复性的差示扫描量热仪(DSC)来测定其热焓松弛^[13-16].

半晶聚合物中除了三维远程有序的晶粒外还有部分非晶相存在,因而也有物理老化发生.最早用于物理老化研究的半晶聚合物是聚丙烯(PP)薄膜^[17].研究发现其在通常的 T_g 以上仍有物理老化发生.为了解释这一现象,Struik提出了著名

的半晶聚合物的“扩展玻璃化转变”模型^[12].根据这一模型,半晶聚合物中的晶粒对非晶相中高分子链段的运动起限制作用,从而使链段的活动性降低.此效应是随非晶相与晶粒表面距离的增加而减弱的,在晶粒表面的最近邻此效应最强,只有当距离相当远时,非晶相的性质才能达到与完全非晶试样中的非晶相相同.由于高分子链段活动性降低,受限非晶相的 T_g 将升高,整个非晶相将呈现一系列逐渐增高的 T_g .这样,当温度处于通常的 T_g 以上时,试样中有一部分非晶相确实处于橡胶态,但另有一部分却仍处于玻璃态,还有一部分可能正好处于玻璃化转变区.根据此模型,当温度处于通常的 T_g 以下时,半晶聚合物中的非晶相都处于玻璃态,其物理老化与完全非晶聚合物的完全相同;而当处于通常的 T_g 以上时,半晶聚合物中那部分处于玻璃态的受限非晶相仍然可以进行物理老化.几年以后,Struik发表了一系列论文,证明此模型适合大多数半晶聚合物^[18].其后,人们也提出了一些其它模型来描述半晶聚合物中的非晶相^[19-21].

曾经有文献报道当半晶PET的结晶度(X_c^*)为一较低值时,其物理老化后在DSC曲线的 T_g 区出现吸热双峰^[20,22,23].此吸热双峰被分别归属

于两种不同非晶区(处于球晶外的“球晶间非晶区”和处于球晶内的“晶片间非晶区”)的热焓松弛^[20,23].但文献中没有给出 X_c^* 所处的范围以及影响因素.本文将不仅给出 X_c^* 的确切范围及其影响因素,而且还将对两种不同非晶区的存在给出更多的实验证据,对物理老化过程中非晶相的结构变化也将进行系统的阐述.

1 实验部分

1.1 试样的制备

非晶 PET 薄膜由北京塑料公司提供.试样厚度约为 0.15 mm,粘均分子量约为 1.63×10^4 ,密度约为 $1.335 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,光学双折射约为 6×10^{-4} .这些数据表明试样为完全非晶和各向同性的.DSC 和宽角 X 光衍射(WAXD)测试也表明试样处于完全非晶态.

1.2 物理老化处理

将原始 PET 薄膜切割成尺寸约为 $20.0 \text{ mm} \times 5.0 \text{ mm}$ 的长方形(动态力学热分析(DMTA)测试用)或直径约为 5.7 mm 的圆形(DSC 测试用).把试样放入充满氮气的炉子中于 $(300 \pm 0.5)^\circ\text{C}$ (比其 T_m (约为 255°C) 高出约 45°C) 保留 5 min 以完全去除热历史.然后部分试样被取出于空气中淬冷至室温(约为 25°C).已证明在此淬冷过程中无任何结晶发生.随后,将淬冷试样放入充满氮气的炉子中于预先设定温度(介于 85 和 130°C 之间)下等温结晶不同时间以得到具有不同 X_c^* 的半晶试样.另一部分试样在炉子中以 100 Kmin^{-1} 的降温速率淬冷至 200°C 以上的预先设定温度下等温结晶不同时间以得到具有不同 X_c^* 的半晶试样.然后,所有这些冷结晶或热结晶得到的半晶试样都放入充满氮气的炉子中于预先设定的温度(介于 63 和 78°C 之间)下物理老化不同时间.最后,取出试样并存放于干燥器中.

1.3 X_c^* 的测定

半晶 PET 的密度(ρ)由装填有四氯化碳和正庚烷的密度梯度管于 $(25 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 测定,其 X_c^* 由下式计算得到:

$$X_c^* = (\rho_c(\rho - \rho_a))/(\rho(\rho_c - \rho_a)) \times 100\% \quad (1)$$

式中, ρ_a 为完全非晶 PET 的密度(约为 $1.335 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)^[24], ρ_c 为完美 PET 晶胞的密度(约为 $1.455 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)^[25].

1.4 DMTA 测试

试样的 DMTA 测试所用仪器为 Rheometric Scientific DMTA IV,采用频率为 1 Hz,升温速率为 5 Kmin^{-1} ,试样起始拉伸应力为 0.2 N.可得到动态模量($G^* = G' + iG''$)和损耗正切($\tan \delta = G''/G'$).

1.5 DSC 测试

物理老化试样约 5.0 mg 封装于铝盘中,其热性能由 TA2910 DSC 测定.用钢和锡进行仪器的温度校正,比热容则以蓝宝石为基准计算得到.氮气流速约为 30 mL min^{-1} ,以防止试样在加热扫描过程中的氧化降解.升温速率全部采用 10 Kmin^{-1} .

2 结果与讨论

图 1(a)和 1(b)所示分别为完全非晶 PET 和具有相当高 X_c^* (约为 39%,于 130°C 等温结晶 7.5 min 得到)的半晶 PET 于 68°C 物理老化后的 DSC 曲线.可以看到这两种试样的 T_g 区都有吸热单峰出现,并且随着物理老化的进行,吸热单峰都移向高温,其峰面积(ΔH)也增加.这是聚合物物理老化的典型实验结果^[13-16].我们也可以看到,这两种极端情况(X_c^* 分别为 0 和相当高)下的吸热单峰具有一些明显不同的特征:完全非晶试样的吸热单峰峰形窄而尖锐,峰温(T_p)低,随物理老化进行向高温移动的速率慢;而具有相当高 X_c^* 的半晶试样的吸热单峰峰形宽而平缓, T_p 高,随物理老化进行向高温移动的速率也快.

当半晶 PET 的 X_c^* 介于上述两种情况之间时,我们可以看到一种有趣的现象.如图 1(c)所示为具有介于上述两种情况之间的 X_c^* (约为 17%,于 120°C 等温结晶 7.0 min 得到)的半晶试样于 68°C 物理老化后的 DSC 曲线.可以看到在 T_g 区有吸热双峰出现.其中低温峰窄而尖锐,高温峰宽而平缓.随物理老化的进行,此吸热双峰都移向高温.

聚合物的物理老化只发生在非晶相是由非晶相的热力学非平衡态特性决定的,不同特性的非晶相有不同的物理老化行为,物理老化后在 DSC 曲线的 T_g 区出现的吸热峰的特征可以很好地反映非晶相的特性^[9,10,17,18].而且,业已证明,物理老化将加强聚合物在 T_g 区的 DSC 响应,从而可以得到非晶相微结构变化的更多细节^[20,26].根据 Struik 的“扩展玻璃化转变”模型^[12,18],完全非晶

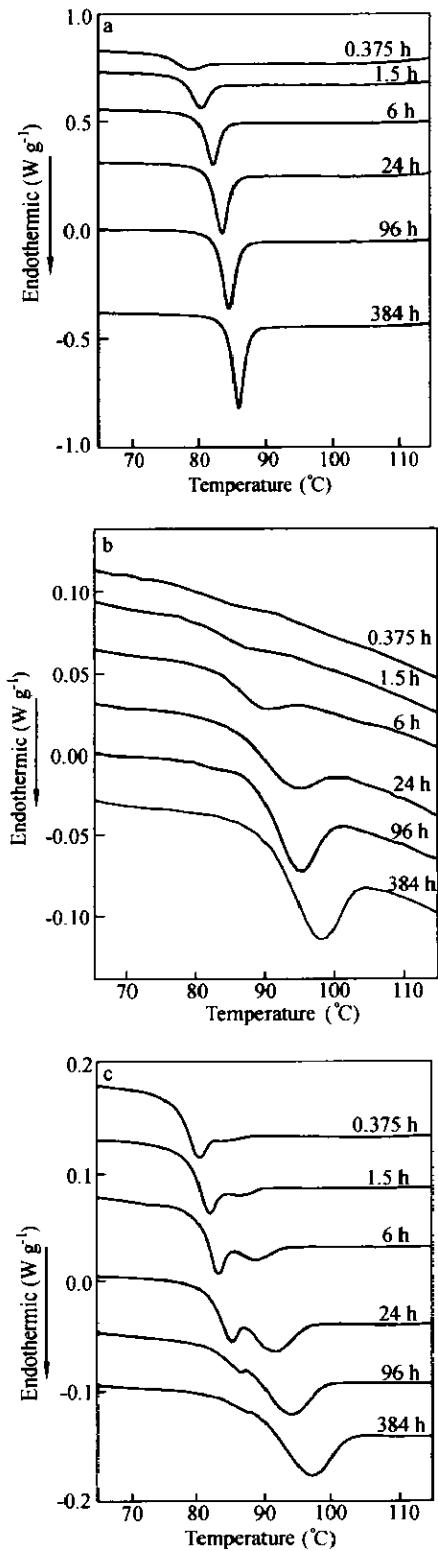


Fig. 1 DSC traces of wholly amorphous PET (a), semicrystalline PET with a fairly high X_c^w of ca. 39% (obtained by isothermal crystallization at 130°C for 7.5 min) (b), and semicrystalline PET with a X_c^w of ca. 17% (obtained by isothermal crystallization at 120°C for 7.0 min) (c) Physically aged at 68°C for different physical aging time (t_{pa}) indicated beside each curve

PET 中只有自由非晶区,而具有相当高 X_c^w 的半晶试样中由于非晶相所受晶粒的限制作用很强而只有受限非晶区.由图 2 可以看到,吸热双峰的 T_p 分别与上述两种极端试样的吸热单峰的很接近.由 T_p 以及峰形的比较,不难得出结论:图 1(c) 中的半晶试样中存在两种不同非晶区:自由非晶区和受限非晶区.

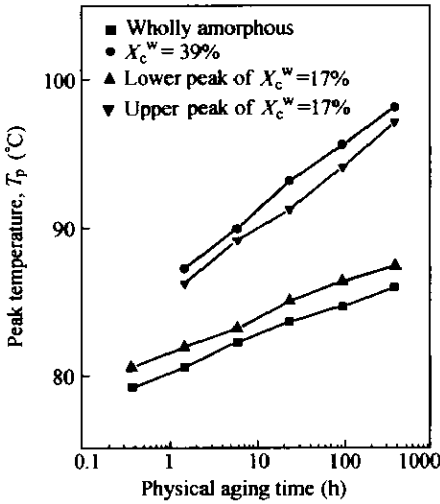


Fig. 2 Evolution of T_p with increasing physical time (Measured from Fig. 1)

两种性质极为不同非晶区的存在可以得到 DMTA 测试的进一步证实.图 3 所示与图 1(c) 相同半晶试样的 DMTA 曲线.可以看到无论是原始试样还是经过物理老化的试样,其 T_g 区都存在 $\tan \delta$ 双峰.这是试样中存在两种不同非晶区的直接证据.其中,低温峰对应的仍是自由非晶区,而高温峰对应的仍是受限非晶区.类似的结果钱人元等也曾报道过^[27,28].

图 4 所示为上述显示吸热双峰的半晶试样于其它不同温度 (T_{pa}) 下物理老化后的 DSC 曲线.可以看到当 T_{pa} 为 63 和 73°C 时,也有与图 1(c) 中 T_{pa} 为 68°C 时峰形相似的吸热双峰出现,而且随物理老化进行表现出与上文所述相同的变化规律,即: T_p 都向高温移动.此 3 种 T_{pa} 下的 ΔH 变化规律也相似,即:高温峰的 $\Delta H(\Delta H^U)$ 不断增加,而低温峰的 $\Delta H(\Delta H^L)$ 开始时增加,至一临界物理老化时间 (t_{pa}^c) (t_{pa}^c) 后开始减小.可以看到, T_{pa} 越高,高温峰出现得越早,而 t_{pa}^c 也越短. T_{pa} 分别为 63、68 和 73°C 时, t_{pa}^c 分别为 24、6 和 1.5 h.

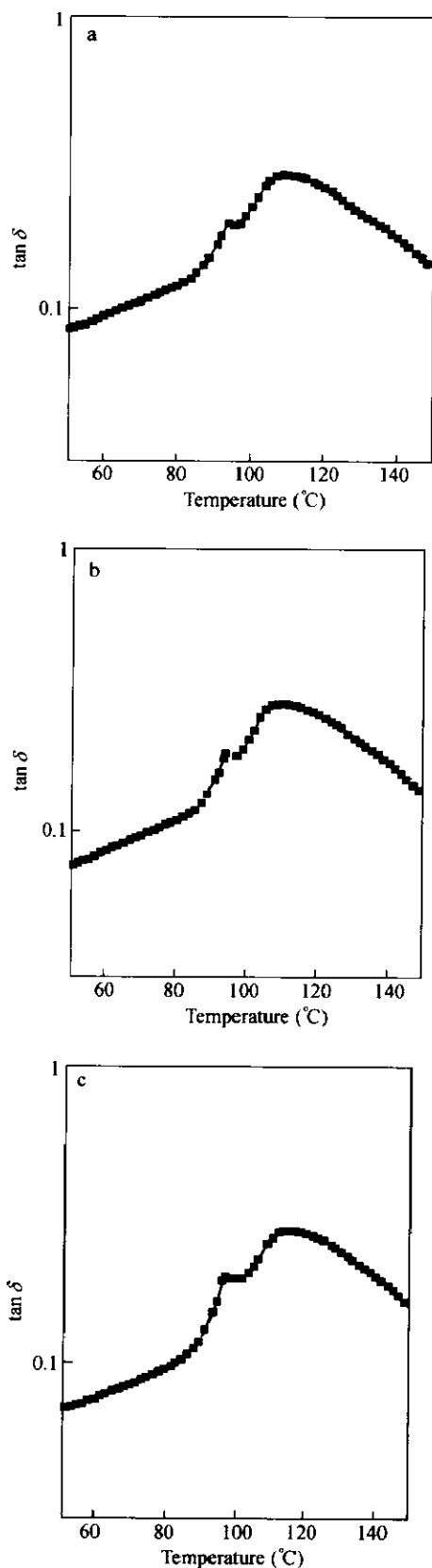


Fig. 3 DMTA curves of semicrystalline PET with a X_c^* of ca. 17% (obtained by isothermal crystallization at 120 °C for 7.0 min)

Physically aged at 68 °C for 0 (unaged) (a), 0.375 (b) and 384 h (c)

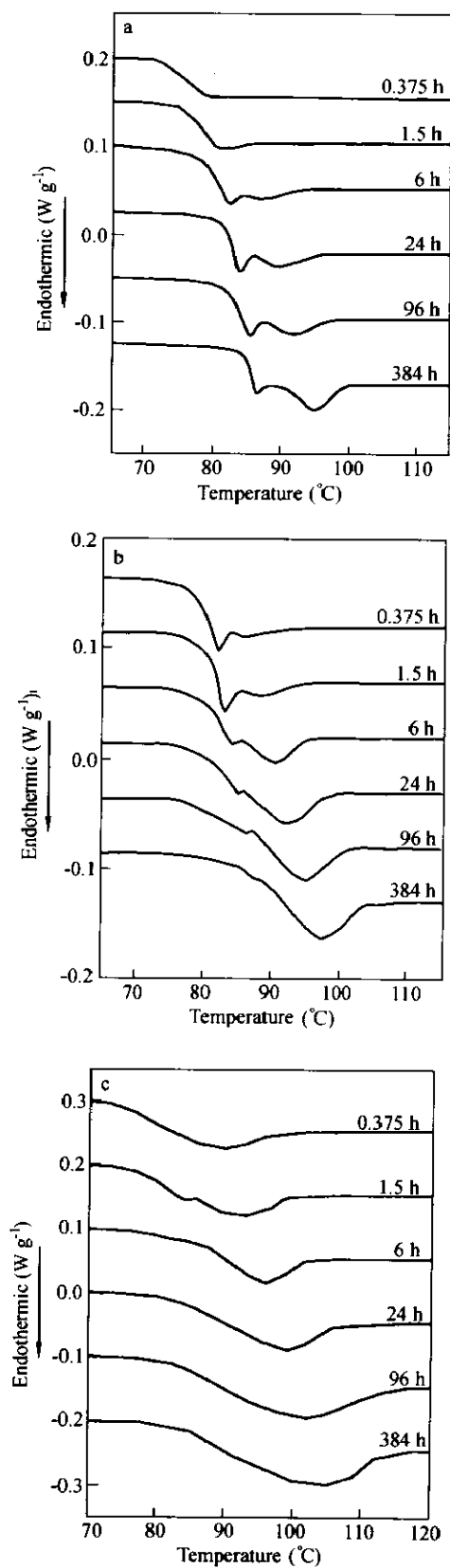


Fig. 4 DSC traces of semicrystalline PET with a X_c^* of ca. 17% (obtained by isothermal crystallization at 120 °C for 7.0 min)

Physically aged at 63 (a), 73 (b) and 78 °C (c) for different physical aging time indicated beside each curve

对于 T_{ps} 为 78℃ 的物理老化,低温峰在物理老化开始阶段就很快消失了,而高温峰移向高温的速率比上述各 T_{ps} 时更快.这是因为 78℃ 已经处于 T_g 区,大部分自由非晶区已经变为橡胶态了,而只有受限非晶区继续以玻璃态存在并发生物理老化.

我们发现在物理老化过程中,上述显示吸热双峰的半晶试样仅发生低于 0.4% 的密度增高,而且其增高值也依赖于 T_{ps} 的高低.对于 T_{ps} 为 68℃ 的,其密度增高值约为 0.1%,这是典型的由物理老化引起的自由体积减小所致^[29].实际上,68℃ 已经远低于完全非晶 PET 的 T_g (约为 78℃) 了,因此,有理由相信,在 T_{ps} 为 68℃ 或更低温度的物理老化过程中,半晶试样中的非晶相总量基本保持不变,没有进一步的结晶发生.而我们知道,当非晶区的量不变时,随物理老化进行,吸热峰的 ΔH 将增加.因此, ΔH^L 在 t_{ps}^c 后减小的实验事实表明在物理老化过程中自由非晶区的量减少了.这种减少当然是起始于物理老化的开始阶段的.与此同时,受限非晶区的量在物理老化过程中不断增加(因为非晶相总量基本不变).

ΔH 受到两个因素的影响,物理老化的程度和非晶区的量.对于受限非晶区来说,此二因素在整个物理老化过程中都在增加,因此 ΔH^U 不断升高.而对于自由非晶区来说,物理老化的程度在不断升高,而非晶区的量却在不断减少, ΔH^L 的变化受到此二相互竞争因素的共同影响.在物理老化的起始阶段,前者占主导地位,因此 ΔH^L 升高;而在 t_{ps}^c 后,后者占主导地位,因此 ΔH^L 降低.在 t_{ps}^c 时,此二因素正好相互抵消, ΔH^L 达到最大值.

至于自由非晶区的量减少的原因,解释如下.在物理老化过程中,非晶相的热焓和体积都在降低^[9,10],因此,高分子链段的活动性也相应降低.换言之,除了晶粒对非晶相高分子链段活动性的限制作用外,物理老化也对其产生限制作用.根据“扩展玻璃化转变”模型^[12,18],提高的限制作用使得更多的自由非晶区获得受限非晶区的特征,因此,自由非晶区减少,而受限非晶区增多.

“扩展玻璃化转变”模型和其它模型^[20,21,23]都接受两种不同非晶区的概念.然而,严格地说,“扩展玻璃化转变”模型应该被称作“多重非晶区”模型^[18,30,31],两种不同非晶区的概念只是其简化形式.别的模型使非晶区定域化了^[20,21,23],在两种非

晶区之间有一分界线:球晶外的非晶相属于自由非晶区,而球晶内的属于受限非晶区.而“扩展玻璃化转变”模型却并没有使非晶区定域化,它是根据周围环境对非晶相限制作用的逐渐升高,将非晶相划分为一系列性质逐渐改变的非晶区.因此,在别的模型中,在不发生进一步结晶时,各个非晶区的量都是不变的;而在“扩展玻璃化转变”模型中,在非晶区的总量基本保持不变的前提下各个非晶区的量都可以改变.显然,“扩展玻璃化转变”模型更加符合我们的实验结果.

物理老化导致受限作用增强这一点也可以从图 3 中看出,图中可见随着 t_{ps} 的延长, $\tan\delta$ 双峰都移向高温.原始未老化试样的 $\tan\delta$ 双峰分别位于约 93.8 和 109.5℃;而当 t_{ps} 为 0.375 h 时,双峰分别移至约 94.4 和 110.5℃; t_{ps} 为 384 h 时,则分别移至约 97.2 和 115.7℃.这表明在物理老化过程中,两种非晶区中高分子链段的活动性确实都降低了.

根据“扩展玻璃化转变”模型,半晶 PET 中存在一系列性质不同的非晶区,但在 DSC 和 DMTA 曲线上却都只有双峰出现.这一结果看似不可思议却可以通过考虑双峰的宽度来得到解释.由图 1 和图 3 可以看到,高温峰比低温峰要宽得多,这意味着受限非晶区比自由非晶区包含更宽的受限作用分布.在一定条件下,三重甚至多重峰也是可以看到的.

我们发现,要得到吸热双峰和 $\tan\delta$ 双峰,半晶 PET 的 X_c^* 必须处于一特定范围.并且此范围的上、下限对于结晶温度 (T_c) 介于 85 和 130℃ 之间的冷结晶来说都随 T_c 的升高而升高(如图 5(a)所示).曾经有文献报道在低于 95℃ 以下,非晶 PET 中只有分子重排而无明显结晶^[32].而我们的实验结果表明即使在更低的温度下,也有结晶发生,并得到 WAXD 测试的确认.此低温下的结晶文献中也有报道^[26].图 5(b)显示随 T_c 降低,虽然需要的 X_c^* 上、下限降低,但所需的结晶时间 (t_c) 上、下限却增高.于 130℃ 结晶时, X_c^* 达到约 13.0% 和 28.2% 所需 t_c 分别仅为约 1.7 和 3.3 min;而 85℃ 结晶时, X_c^* 达到约 5.5% 和 10.2% 分别需要约 10600 和 23200 min.因此,不难理解文献中的 t_c 仅为 960 min 时观察不到明显结晶^[32].

对于介于 85℃ 和 T_g (约为 78℃) 之间的温度,由于即使其有结晶 t_c 也将太长的缘故,但没有得

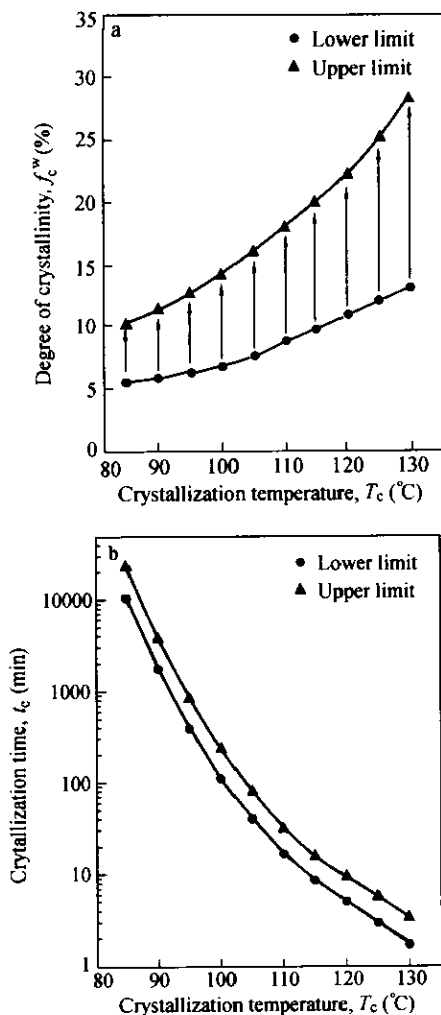


Fig. 5 Range of X_c^* (a) and t_c (b) corresponding to different T_c .

到其结晶的信息. 对于 130°C 以上的更高 T_c , 则由于其结晶速率太快而很难得到具有低 X_c^* 的半晶试样的缘故, 我们也没有得到吸热双峰出现所需的 X_c^* 范围.

对于图 5(a) 中所示 X_c^* 上、下限随 T_c 升高而增高的解释如下. 根据“扩展玻璃化转变”模型, 晶粒对非晶相的限制作用对于两种不同非晶区的存在以及吸热双峰的出现是最具决定性的因素. 在完全非晶试样中, 没有这种限制作用, 因此只有自由非晶区存在; 而在具有相当高 X_c^* 的半晶试样中, 由于这种限制作用太强, 因此只有受限非晶区存在. 只有当这种限制作用适中时, 自由非晶区和受限非晶区才可能共存. 应该指出的是, 晶粒对非晶相的限制作用不仅与 X_c^* 有关, 而且也依赖于晶粒的形态. T_c 越高, 成核速率越低, 而链段扩散

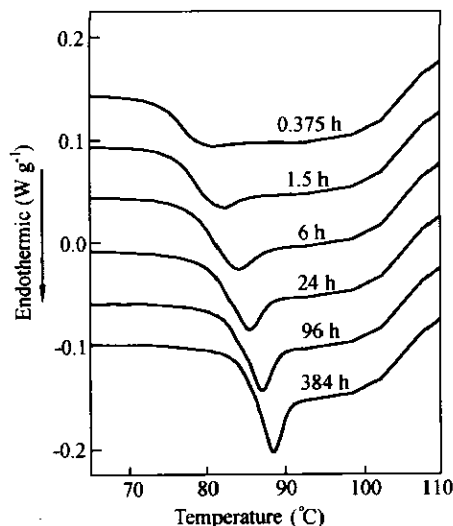


Fig. 6 DSC traces of semicrystalline PET with a X_c^* of ca. 17% (obtained by isothermal crystallization at 220°C for 9.0 min)
Physically aged at 68°C for different physical aging time indicated beside each curve

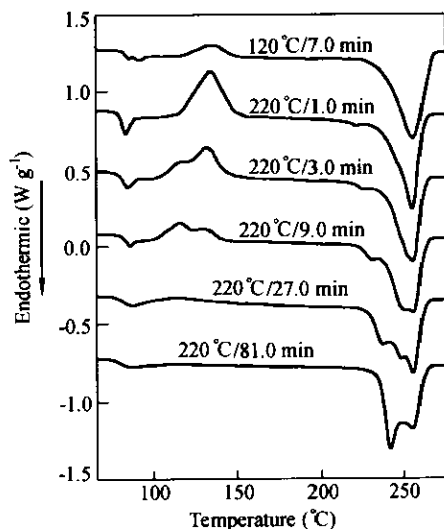


Fig. 7 DSC traces of semicrystalline PET (obtained by isothermal crystallization at 120 or 220°C for different time (t_c) indicated beside each curve)
Physically aged at 68°C for 24 h

速率越高, 因此晶核越少而其尺寸越大^[33]. 这样, 得到的晶粒更完美且有更大尺寸, 因此, 对于相同的 X_c^* , 它们对非晶相的限制作用更弱. 在 PET 和聚醚醚酮 (PEEK) 中已经观察到了由于限制作用降低, X_c^* 相同时 T_g 随 T_c 升高而降低的现象^[34]. 在实验中也发现, 对于具有相同 X_c^* 的试样来说,

随 T_c 升高晶体增大而使试样显得更不透明. 因此, 为了得到几乎相同的适中限制作用, T_c 越高时 X_c^* 必须越高.

实验显示非晶 PET 在约 168℃ 达到其结晶速率的最大值, 因此, 220 与 120℃ 有一相似的结晶速率. 图 6 所示为与图 1(c) 中试样具有相同 X_c^* 的半晶 PET (于 220℃ 等温结晶 9.0 min 得到) 于 68℃ 物理老化后的 DSC 曲线. 可以看到, 在 T_g 区只有吸热单峰出现, 其 T_p 和峰形都表明其应归属于自由非晶区. 根据我们对 X_c^* 范围随 T_c 升高而升高的解释, 如果吸热双峰真的出现, 也应出现于更高的 X_c^* . 但是在我们的实验中, 没有发现有

吸热双峰出现. 其原因可以从图 7 中得到, 120℃ 等温结晶 7.0 min 后的试样在 DSC 曲线上只有冷结晶放热单峰出现于约 135℃, 而 220℃ 等温结晶试样则有冷结晶放热双峰出现于更低温度. 此放热双峰随等温结晶时间 (t_c) 延长而移向低温, 9.0 min 后分别移至约 116.7 和 131.7℃. 假如物理老化吸热双峰的高温峰真的存在的话, 冷结晶放热双峰的低温峰也会将其覆盖. 换言之, 在此情况下, 是否存在两种非晶区已不能由 DSC 曲线来判断了. 对于由熔体降温至此高温下结晶的半晶试样的非晶相的研究必须采用更多的 DMTA 和其它测试技术.

REFERENCES

- Jog J P. J Macromol Sci-Rev Macromol Chem Phys, 1995, C35(3): 531 ~ 553
- Schmidt-Rohr K, Hu W, Zumbulyadis N. Science, 1998, 280: 714 ~ 717
- Schmidt P G. J Polym Sci Part A, 1963, 1: 1271 ~ 1292
- Lin S B, Koenig J L. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1983, 21: 2365 ~ 2378
- Sakai Y, Imai M, Kaji K, Tsuji M. Macromolecules, 1996, 29: 8830 ~ 8834
- Aref-Azar A, Hay J N. Polymer, 1982, 23: 1129 ~ 1132
- Bove L, D'Aniello C, Gorrasi G, Guadagno L, Vittoria V. Polym Bull, 1997, 38: 579 ~ 585
- McGonigle E-A, Daly J H, Gallagher S, Jenkins S D, Liggat J J, Olsson I, Pethrick R A. Polymer, 1999, 40: 4977 ~ 4982
- Tribone J J, O'Reilly J M, Greener J. Macromolecules, 1986, 19: 1732 ~ 1739
- Hutchinson J M. Prog Polym Sci, 1995, 20: 703 ~ 760
- Hutchinson J M, Kovacs A J. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1976, 14: 1575 ~ 1590
- Struik L C E. Physical Aging in Amorphous Polymers and Other Materials. Amsterdam: Elsevier, 1978
- Hodge I M. Macromolecules, 1987, 20: 2897 ~ 2908
- Houston D J, Song M, Hammiche A, Pollock H M, Reading M. Polymer, 1996, 37: 243 ~ 247
- Hutchinson J M, Smith S, Horne B, Gourlay G M. Macromolecules, 1999, 32: 5046 ~ 5061
- Song R, Zhao J, Yang J, Linghu X, Fan Q. Macromol Chem Phys, 2001, 202: 512 ~ 515
- Schael G W. J Appl Polym Sci, 1966, 10: 901 ~ 915
- Struik L C E. Polymer, 1987, 28: 1521 ~ 1533, 1534 ~ 1542; 1989, 30: 799 ~ 814, 815 ~ 830
- Read B E, Tomlins P E, Dean G D. Polymer, 1990, 31: 1204 ~ 1215
- Vigier G, Tatibouet J, Benatmane A, Vassoille R. Colloid Polym Sci, 1992, 270: 1182 ~ 1187
- Vigier G, Tatibouet J. Polymer, 1993, 34: 4257 ~ 4266
- Itoyama K. Polymer, 1994, 35: 2117 ~ 2122
- Montserrat S, Cortés P. J Mater Sci, 1995, 30: 1790 ~ 1793
- Siegmann A, Turi E. J Macromol Sci-Phys, 1974, B10(4): 689 ~ 708
- Jabarin S A. Polym Eng Sci, 1989, 29: 1259 ~ 1264
- Brunacci A, Cowie J M G, Ferguson R, Gómez-Ribelles J L, Vidaurre-Garayo A. Macromolecules, 1996, 29: 7976 ~ 7988
- Shen Jingshu (沈静殊), Wang Tianguai (王天贵), Qi Zongneng (漆宗能), Qian Renyuan (钱人元). Gaofenzi Tongxun (高分子通讯), 1981, 2: 81 ~ 87
- He Jiasong (何嘉松), Qian Renyuan (钱人元). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1987, (5): 364 ~ 369
- Zhao J, Wang J, Li C, Fan Q. Macromolecules, 2002, 35: 3097 ~ 3103
- Boyer R F. Macromolecules, 1973, 6: 288 ~ 299

- 31 Boyer R F. J Macromol Sci-Phys, 1973, B8:503 ~ 537
32 Mayhan K G, James W J, Bosch W. J Appl Polym Sci, 1965, 9:3605 ~ 3616
33 Van-Antwerpen F, Van-Krevelen D W. J Polym Sci Polym Phys Ed, 1972, 10:2423 ~ 2435
34 Hay J N. Puri Appl Chem, 1995, 67:1855 ~ 1858

CONSTRAINED AMORPHOUS PHASE IN SEMICRYSTALLINE POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE)

DONG Wei¹, ZHAO Jun², LI Chaoyu², GUO Meili¹, ZHAO Delu², FAN Qingrong²

(¹ College of Materials Science and Engineering,

Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083)

(² State Key Laboratory of Polymer Physics & Chemistry, Center for Molecular Science,

Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract When the degree of crystallinity (X_c^*) of semicrystalline poly(ethylene terephthalate) (PET) was within a definite range, there were dual endothermic peaks appearing in the glass transition region of differential scanning calorimetry (DSC) traces of physically aged samples. By comparing the dual endothermic peaks with the single endothermic peak of physically aged wholly amorphous samples and semicrystalline samples with a fairly high X_c^* , respectively, it can be concluded that there were dual amorphous regions with quite different characteristics in the semicrystalline samples: the free amorphous region and the constrained amorphous region. The dual $\tan\delta$ loss peaks in dynamic mechanical thermal analysis (DMTA) curves also confirmed the existence of the dual amorphous regions. The dual amorphous regions were found to be produced due to the different constraints that the crystallites exerted on the amorphous phase. For the semicrystalline sample crystallized from glassy state, both the lower and the upper limit of the X_c^* increased with increasing crystallization temperature (T_c). With the proceeding of physical aging, some of the free amorphous regions became constrained amorphous regions, while the gross amount of the amorphous phase kept almost unchanged. The Struik's model of "extended glass transition" was proved to be the most successful model for our experimental results.

Key words Poly(ethylene terephthalate), Amorphous phase, Crystallites, Constraint, Physical aging, Differential scanning calorimetry