

分子链大尺度取向对非晶态聚对苯二甲酸乙二酯 结晶行为的影响*

宋 锐 陈 晶 林 辛 高金贵 范庆荣**

(中国科学院化学研究所高分子物理联合开放实验室 北京 100080)

摘 要 用 DSC 和溶剂诱导结晶(SINC)的方法对比研究了(GOLR)态和未取向聚对苯二甲酸乙二酯(PET)纤维样品的结晶行为.实验结果表明,样品的大尺度取向可有效地降低样品的冷结晶温度(T_c),证明大尺度取向对样品的结晶行为可起到促进作用.

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯,溶剂诱导结晶,热结晶,示差扫描量热计

非晶态聚合物在热拉伸过程中会发生取向、弛豫和结晶这三个速率过程的竞争.取向速率主要受拉伸速率控制,弛豫速率受温度控制,而结晶速率也有明显的温度依赖性.在拉伸过程中,分子链和链段两者会同时发生取向,但分子链取向的弛豫时间要比局部链段取向的弛豫时间长几个数量级,在拉伸停止至冷却到玻璃化转变温度 T_g 以下这段时间内,分子链局部链段的取向可能会完全弛豫掉,而分子链的大尺度取向基本上被保持下来,当这种状态被冻结到室温时,可制得分子链大尺度高度取向,而局部链段小尺度基本无序的柔性链非晶聚合物.这种状态称为非晶态聚合物的 GOLR 态.

越来越多的实验表明,GOLR 态是非晶取向态高聚物的一种普遍现象^[1].对 GOLR 态确知的实验事实如下^[9-12]:

1. 加热至 T_g 以上温度时会发生明显的弹性回复;
2. 热导率和微波介电常数的各向异性;
3. 应力-应变行为的各向异性;
4. 近乎各向同性的光学双折射,红外二向色性和广角 X-线衍射图;
5. 近乎各向同性的声或超声传播速度.

非晶态高分子材料的取向可分为分子链大尺度取向和分子链段小尺度取向两种取向单元^[1].文献[9]中曾研究了 GOLR 态和普通非晶态(未经拉伸)PET 膜样品的溶剂诱导结晶后在结晶形态上的差异.GOLR 态膜样品在烯丙胺(allylamine)快速处理下,呈现细条状的结晶形态,而后者则形成均匀分布的微晶颗粒.而关于大尺度取向对聚对苯二甲酸乙二酯(PET)结晶行为影响的研究较少^[2,3],并且得出相互矛盾的结论.通常采用热结晶的方法来研究取向对结晶行为的影响.由于在玻璃化转变温度(T_g 约为 78°C)以上结晶时(结晶温度 T_c 通常大于 100°C),PET 的大尺度取向一般会在结晶以前先发生弛豫,因而不容易得到取向对结晶影响的正确结论.加入适当的溶剂可使 PET 的 T_g 温度显著降低^[4-7],因而溶剂诱导结晶可在室温甚至更低的温度下进行,试样中的分子链大尺度取

* 1998-01-14 收稿,1998-05-15 修稿;得到国家重大基础研究项目“高分子凝聚态基本物理问题的研究”的资助;

** 通讯联系人

向可基本上被保持住^[8],此时遇到的难题是如何将溶剂的扩散和结晶的发展这两个过程区分开来.溶剂诱导结晶的总体过程包括溶剂扩散和结晶发展两个过程.由于分子链大尺度取向对溶剂在取向链法向的扩散和总体结晶过程都显示出促进作用^[8],因此分子链大尺度取向对结晶发展的影响依然是个疑问.

本文中除采用不同升温速率 DSC 扫描外,还采用了一种将热结晶和溶剂诱导结晶相结合的方法来研究分子链大尺度取向对非晶 PET 结晶的影响.这样既可保留 PET 试样中初始的大尺度取向状态,又可将溶剂扩散和随后的结晶过程区分开来,弄清了大尺度取向对非晶态 PET 结晶发展过程的影响.

1 实验部分

1.1 试样的制备

PET 纤维(LOY, 试样 A)由北京化学纤维研究所提供.纺丝速度 500m/min,单丝纤维度为 17.9 旦,未加溶剂和水.原始样品密度 = 1.3362g/cm³,光学双折射 = 1×10^{-3} ,样品 A 的剩余收缩率 η' 值为 34.3%,表明该试样为大尺度高度取向,而小尺度基本无序的非晶态,同时说明在纺丝条件下分子链已发生拉伸流动.样品 A 在 105℃ 的烘箱中,经热空气自由态热处理 3min,热处理后,测得试样(试样 B)的 $\eta' = 5.4\%$,密度 = 1.3362g/cm³,说明经热处理后,试样 B 仍为非晶态,而样品原有的大尺度取向大部分已被弛豫掉.样品密度在 25℃ 的正庚烷-四氯化碳密度梯度管中测定.

本文中采用剩余收缩率 η' 来表征试样的大尺度取向, $\eta' = \eta_{\max} - \eta$, $\eta_{\max}$ 为纤维的最大收缩率, $\eta = \frac{l_1 - l_2}{l_1}$ 为纤维在温度 T 热处理时的收缩率, l_1 和 l_2 分别为在温度 T 处理前后纤维的长度.

1.2 试样增重率的测定

一定重量的 PET 纤维样品 (W_1), 在 2~3℃ 的甲苯中浸泡一定时间后取出,然后在室温条件下用滤纸仔细吸干样品表面溶剂至样品不再减重,称得重量 W_2 . 计算样品吸收溶剂后的增重率 ($R, \%$). $R = (W_2 - W_1) / W_1 \times 100\%$.

1.3 冷结晶温度 (T_{cc}) 和对应热焓 (ΔH_c) 的测量

选用 TA2910 Modulated DSC (TA Instruments) 作为测试仪器. 样品重量约 10mg 左右,升温速率分别为 5, 10, 20, 40, 80 和 160℃/min, 高纯度金属钢作池参数和温度校正, 氮气氛 (40ml/min), 扫描温度范围为 20~180℃.

2 结果和讨论

图 1 为用 DSC 不同升温速率 (℃/min) 对样品 A 和样品 B 作扫描后, 对应的冷结晶峰温 (T_{cc}) 对升温速率作图. 由图 1 可见, 当

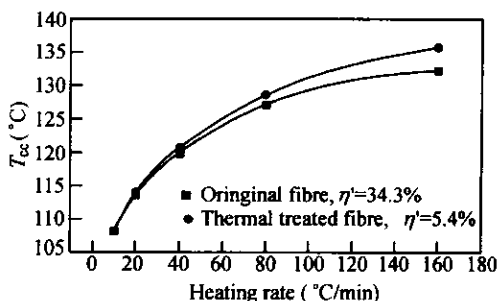


Fig. 1 The effect of global chain orientation on the DSC thermal crystallization behavior of PET samples. The densities of sample A and B are 1.3362g/cm³

升温速率较低时,两种样品的 T_{cc} 没有显示出差异,当升温速率逐渐提高时,两种样品 T_{cc} 的差异表现的逐渐明显,当升温速率提高到 $160^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 时,样品 A 较样品 B 的 T_{cc} 降低了 3.7°C 。所有这些表明,当升温速率较慢时,样品 A 的取向可在升温过程中基本上被弛豫掉,因而在样品 A 和样品 B 冷结晶温度 T_{cc} 上没有明显的差异;而当升温速率提高时,样品 A 的大尺度取向还来不及(完全)弛豫掉,与样品 B 相比, T_{cc} 的降低,意味着大尺度取向对非晶态 PET 的结晶行为可起到促进作用。

为进一步说明问题,我们又采取了这样的方法,即将大尺度取向有显著差异的试样 A 和试样 B 在 $2\sim 3^{\circ}\text{C}$ 的低温条件下吸收甲苯,对吸收不同量甲苯的样品进行 DSC 等速升温测试($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$)。由图 2 的 DSC 曲线可以清楚地看到,随着甲苯吸收量的增加,样品 A 和 B 的冷结晶温度(T_{cc})和对应的结晶放热量(ΔH_c)都逐渐下降,说明随着甲苯的吸入,

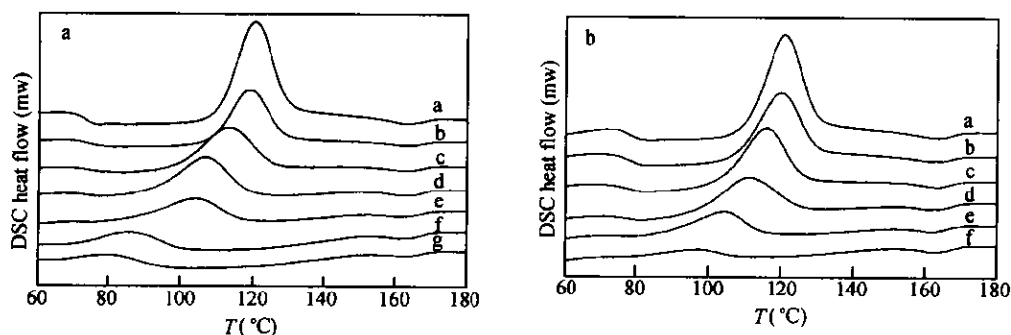


Fig. 2 The d. s. c. profiles of sample A (figure a) and sample B (figure b) of various toluene-uptakes. In figure a, the toluene-uptakes (%) are :a. 0; b. 1.48; c. 2.40; d. 3.44; e. 4.86; f. 6.88; g. 7.96. In figure b, the toluene-uptakes (%) are: a. 0; b. 0.68; c. 2.36; d. 3.68; e. 6.35; f. 7.28

试样的结晶速率加快,试样初始结晶度增加.吸入相同量溶剂的试样 A 和试样 B 大致可达到同样的结晶度(见图 3a).从试样 A 和试样 B 对应的 T_{cc} 与甲苯吸入量的关系来看(见图 3b),在未浸泡甲苯和吸入少量甲苯时,试样 A 和试样 B 的 T_{cc} 温度无明显的差异,这说明试样 A 中原始的大尺度取向可能在 DSC 的升温扫描过程中被弛豫掉了.但是随着浸

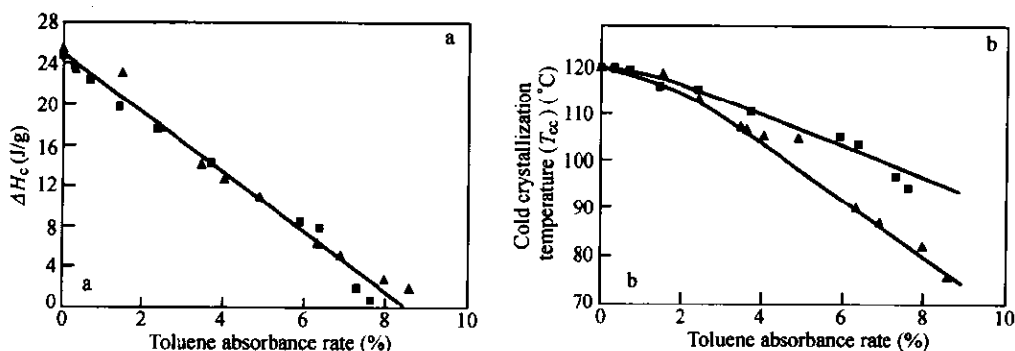


Fig. 3 The toluene-uptake dependences of ΔH_c (figure a) and T_{cc} (figure b) of sample A ($\blacktriangle$) and sample B ($\blacksquare$)

泡时间、溶剂吸入量的增加,样品 A 逐渐表现出较低的 T_{cc} ,当溶剂吸入量约为 8% 时,两者的差别大约为 17°C . 另外,各个样品在 DSC 扫描前后的重量几乎没有差别 ($\pm 0.0002\text{g}$),从而排除了由于残余甲苯的挥发对实验结果侦测可能带来的干扰.

对于图 2 和图 3 所示的实验事实,我们的解释为,经甲苯浸泡过的纤维样品,在 DSC 扫描过程中,纤维的外层逐渐结晶,这些逐渐增多的结晶部分会对纤维内部的非晶态部分起到固定的骨架作用,从而有利于保持样品 A 中原有的大尺度取向. 试样 A 在溶剂诱导结晶(25°C , 甲苯-四氯化碳密度梯度管中进行)时,试样的尺寸保持不变(见图 4),也证明了 SINC 可保持试样中的分子链大尺度取向.

大尺度取向程度较高的试样 A 表现出较低的 T_{cc} 和较快的结晶速率,这些实验结果,清楚地说明了大尺度取向使非晶态 PET 的结晶速率加快.

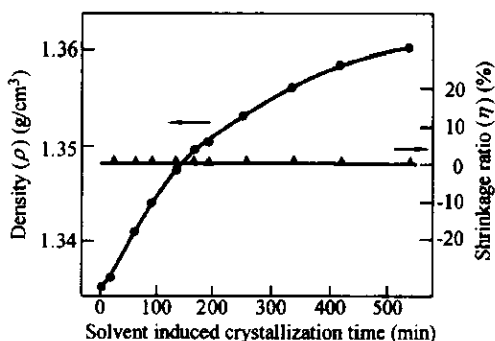


Fig. 4 The variation of density (ρ) and shrinkage (η) of sample A during solvent (toluene/carbon tetrachloride mixer, 25°C) induced crystallization

REFERENCES

- 1 Fan Q, Qian R Y. *Macromol Symp*, 1997, 124:59
- 2 Qian R, He J, Shen D. *Polymer Journal*, 1987, 9(5):461~466
- 3 Fan Qingrong(范庆荣), Lin Xin(林辛), Gao Jingui(高金贵). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1992, (4):509~512
- 4 Desai A B, Wilkes G L. *J Polym Sci, Polym Symp*, 1974, 46:291~298
- 5 Gerold E A, Rebenfeld L, Scott M G. *Text Res J*, 1979, 49:652~657
- 6 Yang Shikun(杨始望), Zhong Junwen(钟俊文), Chen Yujun(陈玉君). *Acta Polymerica Sinica, (高分子学报)*, 1995, (2):176~181
- 7 Durning C J, Rebenfeld L, Russel W B. *J Polym Sci, Phys. Ed*, 1986, 24:1321~1325
- 8 Lin Xin(林辛), Wu Yongsheng(吴永升), Gao Jingui(高金贵), et al. *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1995, (5):619~622
- 9 Qian R, Shen J, Zhu L. *Makromol Chem Rapid Commun*, 1981, 2:499~505
- 10 Hill A, Stein R S, Windle A H. *Macromolecules*, 1987, 20:1720~1722
- 11 Song Rui(宋 锐), Chen Jing(陈 晶), Fan Qingrong(范庆荣), et al. *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (2):144~149
- 12 Qian Renyuan(钱人元), Fan Qingrong(范庆荣), Guan Jiayu(关家玉), et al. *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1997, (3):343~347

THE EFFECT OF ORIENTATION OF GLOBAL CHAIN ON CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF AMORPHOUS POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

SONG Rui, CHEN Jing, LIN Xin, GAO Jingui, FAN Qingrong

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

Abstract In the rubbery state of amorphous polymers under uni-axial drawing, the global chain orientation will relax in orders of magnitude slower than the relaxation of local segmental orientation. When this state of hot drawn sample is frozen at temperatures lower than its glass transition, T_g , an amorphous state with high global chain orientation but nearly random segmental orientation (GOLR) would result. The characteristic features of GOLR state are large recovery of the elastic deformation β' of global chain on being heated to temperatures above T_g ($\beta' = 70\% \sim 90\%$) and very small birefringence ($\Delta n \sim 10^{-4}$). The effect of global chain orientation (GCO) on crystallization behavior of amorphous polyethylene terephthalate (PET) fibres is studied by differential scanning calorimetry (DSC) performed at different heating rates and solvent induced crystallization (SINC) method by comparing the crystallization behavior of PET as-spun fiber in GOLR state ($\beta' = 34.3\%$, $\Delta n = 1 \times 10^{-3}$, $\rho = 1.3362 \text{ g/cm}^3$ with that of its thermally relaxed (105°C , 3min in the air) PET sample ($\beta' = 5.4\%$, $\rho = 1.3362 \text{ g/cm}^3$). The results indicate that the cold crystallization temperature, T_{cc} , is effectively depressed by the GCO. That means the global chain orientation accelerates the development of crystallization.

Key words Polyethylene terephthalate, Solvent induced crystallization, Differential scanning calorimetry