

聚对苯二甲酸乙二酯的非等温结晶行为*

张卫东 沈德言**

(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 用付里叶变换红外光谱法、示差扫描量热、广角 X-射线衍射和密度法等手段,研究了聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的非等温结晶行为.在 110℃ 以上, PET 的结晶度随温度的升高而增加;在 160~230℃ 温度区间, PET 的结晶度随温度的升高变化不大.但在其后的降温过程中,其结晶度显著增加.从高温缓冷试样的结晶度明显地比淬火试样的高.实验结果有力地支持了高聚物在结晶前链的折叠就已经形成的观点.

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯, 结晶, 红外光谱, 示差扫描量热

通常认为,高聚物的结晶过程是结晶温度下高分子链的折叠过程,链的排列与结晶同时进行.但是对这一传统的观点也存在有不同的看法.早在 20 年前, Rault^[1]就指出在高聚物结晶前链的折叠就已经形成. Fisher^[2]则提出了“凝固模型”作为高聚物结晶前的基本物理图象.但这些观点并没有引起足够的重视.近来,钱人元通过对多种高分子单链单晶的结晶行为^[3]以及相关的分子动态模拟^[4]研究,提出了高聚物无论是在熔体中还是在稀溶液中结晶,在结晶前链的折叠就已经形成,高聚物的结晶过程不是链的折叠过程,而是邻近分子链段的横向凝聚过程.

有关聚对苯二甲酸乙二酯(PET)结晶行为的研究已有许多的文献报道^[5~10],但对 PET 升温过程的结晶行为研究则主要涉及在其熔点附近的熔融再结晶行为^[11~14],而对冷结晶温度以上至熔点以下的温度区间(160~230℃)的结晶行为很少有人关注.我们曾研究了在结晶温度以下预热处理对 PET 试样在 110℃ 等温结晶以及在 110~160℃ 温度区间升温结晶行为的影响^[15].为了进一步弄清高聚物结晶过程的物理图象,本文采用红外光谱、示差扫描量热、广角 X-射线衍射、密度法等手段研究了非晶态 PET 膜在其熔点以下升温 and 降温过程中的结晶行为.

1 实验部分

1.1 非晶态 PET 膜的制备

将 PET 粒料(特性粘度为 0.67dL/g)溶于氯仿和三氟醋酸(体积比为 4:1)的混合溶剂中,配制成浓度为 9%(W/V)的溶液,在 70℃ 下于载玻片上铸膜,膜厚约为 15μm,在 40℃ 下真空干燥 48h,以除去残存的溶剂,经红外光谱证明,薄膜近于完全非晶态^[16].

* 1998-05-05 收稿, 1998-07-16 修稿; 国家重大基础研究项目“高分子凝聚态的基本物理问题研究”资助课题;

** 通讯联系人

1.2 红外光谱测量

使用 Bruker IFS-113V 型付里叶变换红外光谱仪测量,光谱分辨率为 2cm^{-1} , 每张光谱由扫描 64 次获得. 在升、降温在位测量时, 将非晶态 PET 膜放在特制的加热池中, 以 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率连续升温至 230°C 后立即降温. 在升、降温过程中, 以 5°C 的温度间隔连续测量试样的红外光谱.

1.3 示差扫描量热测量

使用 TA-2100 型调制示差扫描量热仪(MDSC)测量, 升温速率为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$.

1.4 广角 X-射线衍射测量

使用日本理学公司 D/MAX-RB 型 X-射线衍射仪. Ni 滤过的 $\text{CuK}\alpha$ 辐射 (40kV , 80mA), 扫描速率为 $4^\circ/\text{min}$.

1.5 密度测量

使用由正庚烷-四氯化碳配制的密度梯度管测定, 温度为 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$.

2 结果和讨论

已知聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的结晶状态变化与其脂肪链节的内旋转构象有关. 在晶区中, 脂肪链均处于反式构象, 而在非晶区中主要是左右式构象, 也有少量反式构象. 故 PET 试样的结晶度可以通过测量其反式构象的含量来估价^[5,6,15]. 对应这两种构象结构, 在红外光谱中产生不同的特征谱带. 有很多文献报道涉及 PET 链构象的红外光谱表征^[17~20]. 在 PET 的红外光谱中, 1340cm^{-1} 和 1370cm^{-1} 谱带分别归属为具有反式和左右式构象乙二醇链节的 CH_2 面外摇摆振动模式. 由于这两条谱带受其它谱带影响较小, 便于测量, 故我们选择这两条谱带来测量 PET 不同构象异构体的含量.

图 1 是非晶态 PET 膜在 $30 \sim 230^\circ\text{C}$ 之间连续升温过程中测量的红外光谱, 从图中可以看出, 在 $110 \sim 160^\circ\text{C}$ 之间, PET 的反式构象含量随温度的升高而急剧增加, 而在 $160 \sim 230^\circ\text{C}$ 之间, 其反式构象含量随温度的升高变化不大.

图 2 是非晶 PET 膜的升温调制示差扫描量热 (MDSC) 曲线, MDSC 技术除采用传统 DSC 的线性加热外, 另外再叠加一正弦波振荡加热方式, 为此造成了瞬间的剧烈温度变化, 配合付里叶转换, 可将试样热焓变化的总热流分解成可逆和不可逆两部分, 因此可将许多重叠的热焓变化分开^[21~24]. 可逆热流曲线可以表征结晶的熔融和玻璃化转变时的弛豫过程; 而不可逆热流曲线则可表征结晶过程和物理老化试样的热焓弛豫. 由图 2 可知, 在 $160 \sim 230^\circ\text{C}$ 温度区间这两种热流曲线均为斜线, 即熔融和结晶同时发生. 只不过在一定的升温速率下这两

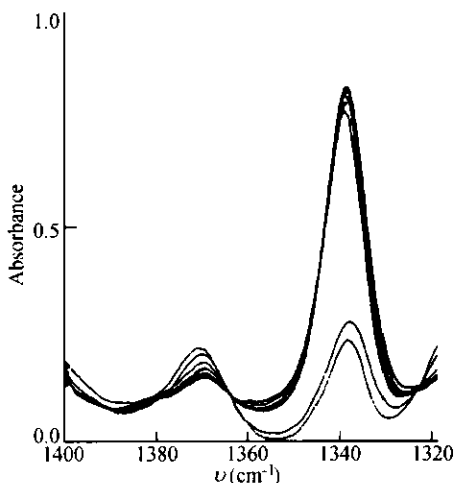


Fig.1 The FTIR spectra of amorphous PET during increasing temperature

From bottom to top, measured temperatures of the spectra are 30, 110, 130, 150, 160, 170, 190, 210, 230°C

个过程处于一种近似的动态平衡,所以在 DSC 的总热流曲线上表现为一水平线.

PET 的反式(T)和左右式(G)构象含量可通过下列公式求得^[25]:

$$T = A_{1340} / (A_{1340} + 6.6 \times A_{1370}) \quad (1)$$

$$G = 6.6 \times A_{1370} / (A_{1340} + 6.6 \times A_{1370}) \quad (2)$$

其中 A_{1340} 和 A_{1370} 分别表示 1340cm^{-1} 和 1370cm^{-1} 谱带的积分吸光度. 图 3 为用在位红外光谱法测量得到的非晶态 PET 试样从室温升温至 230°C 后再立即自然降温(在 $230 \sim 160^\circ\text{C}$ 区间的降温速率约为 $2^\circ\text{C}/\text{min}$)至室温过程中反式构象含量随温度的变化. 从图 3 可知,虽然在 160°C 以上,PET 的反式构象含量随温度的升高变化不大,但在此后的降温过程中,其反式构象含量则不断增加. 这事实说明,虽然在 $160 \sim 230^\circ\text{C}$ 升温过程中熔融和再结晶的速率接近相同,试样总的结晶度没有明显地变化,但其分子链进行了重排. 而在此后的降温过程中,熔融过程停止,试样进一步结晶.

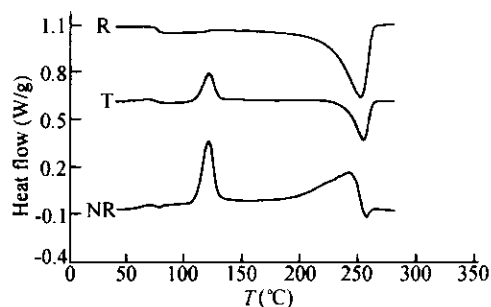


Fig. 2 MDSC curves of amorphous PET
T: total heat flow; R: reversing heat Flow;
NR: non-reversing heat flow

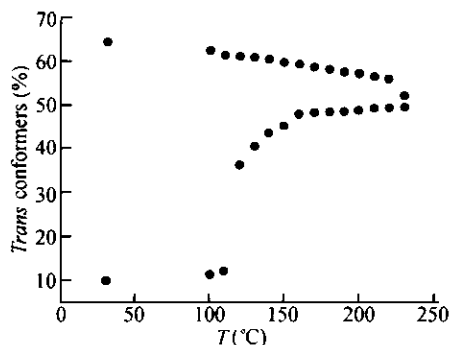


Fig. 3 The population changes of trans conformers as a function of temperature during heating to 230°C then slowly cooled to 25°C

把非晶 PET 膜分别升温至 160 、 180 、 200 和 230°C 后,立即快速淬火到冰水中,使其结晶过程停止,然后用红外光谱、广角 X-射线衍射及密度法测量其结晶度,结果如表 1.

Table 1 Data of crystallinity and density of PET films quenched from different temperatures

Samples	Population of <i>trans</i> conformers(%) (from IR)	Crystallinity(%) (from WAXD)	Density (g/cm^3)
Quenched from 160°C to 0°C	51.4	32.2	1.3813
Quenched from 180°C to 0°C	51.7	32.5	1.3850
Quenched from 200°C to 0°C	52.1	33.4	1.3874
Quenched from 230°C to 0°C	52.6	34.0	1.3896

由表 1 可以看出,用不同方法表征 PET 结晶度的实验结果有着相似的规律:在 $160 \sim 230^\circ\text{C}$ 温度范围内淬火样品的反式构象含量、结晶度和密度均变化不大,只是随淬火温度升高稍许增加.这结果和上述升温红外光谱结果是一致的.

但是从高温态缓冷和淬火的试样,其结晶度却有明显差别.图 4(a)是非晶态 PET 膜

升温至 230℃ 后立即淬火到冰水中试样的 X-射线衍射图, 图 4(b) 是非晶态 PET 升温至 230℃ 后缓冷试样的 X-射线衍射图, 表明缓冷试样的结晶度明显地高于淬火试样。

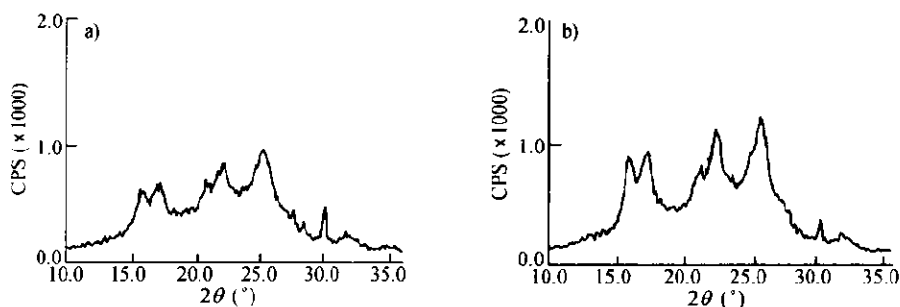


Fig. 4 The WAXD patterns of PET with different thermal histories
a) Quenched from 230℃ to 0℃, b) slowly cooling from 230℃ to 25℃

表 2 为上述两个试样的红外光谱、广角 X-射线衍射和密度数据的比较, 均表明缓冷 PET 试样结晶度远高于淬火试样。

Table 2 Data of crystallinity and density of quenched and slowly cooled PET samples

Samples	Population of <i>trans</i> conformers(%) (from IR)	Crystallinity(%) (from WAXD)	Density (g/cm ³)
Quenched from 230℃	52.6	34.0	1.3896
Slowly cooled from 230℃	64.8	42.9	1.4059

对于 PET 来说, 反式构象比左右式构象占据的空间小, 使得高分子链能够更紧密地堆砌, 因此在结晶中分子链以反式构象存在。在结晶温度以上的连续升温过程中, 由于热扩张的结果, 使得分子内和分子间的相互作用力降低, 高分子链更分离, 异构化更易进行, 结晶度随温度的升高而增加。当温度高于 160℃ 时, 冷结晶趋于完毕, 前期冷结晶生成的不完善晶区通过逐步熔化和再结晶而变成比较完善的晶区。由于熔融-再结晶是一个竞争的过程, 在冷结晶温度以上至熔融温度以下的温度区间内处于一种近似的平衡态, 因此 PET 的结晶度随温度的升高变化不大。在其后的缓慢冷却过程中, 熔融过程不再进行, 已经过重排的高分子链则进一步结晶。而对于从高温态淬火的试样, 由于结晶过程被冻结, 仍近似保持在高温状态, 结晶度较低。本实验的 PET 结晶过程表明, 链折叠在结晶前就已经形成, 高聚物的结晶过程不是链折叠过程, 而是折叠分子链段横向凝聚的过程。

REFERENCES

- 1 Rault J. J. *Macromol Sci-Phys(B)*, 1978, 15: 567~593
- 2 Fischer E. W. *Pure Appl Chem*, 1978, 50: 1319~1341
- 3 Qian R. In: Allen G, Aggarwal S L, Russo S, Eds. *Comprehensive Polymer Science*, 2nd Supplement. Oxford: Elsevier Science Ltd, 1996. 549~556
- 4 Yang X, Qian R. *Macromol Theory Simul*, 1996, 5: 75~80

- 5 Schmidt P G. J Polym Sci, 1963, A1: 1271 ~ 1292
- 6 Lin S B, Koenig J L. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1982, 20: 2277 ~ 2295
- 7 Qian R, He J, Shen D. Polym J, 1987, 19: 461 ~ 466
- 8 Jabarin S A. J Appl Polym Sci, 1987, 34: 85 ~ 96
- 9 Jabarin S A. Polym Eng Sci, 1989, 29: 1259 ~ 1264
- 10 Jog J P. J Macromol Sci-Rev, Macromol Chem Phys, 1995, C35(3): 531 ~ 553
- 11 Roberts R C. Polymer, 1969, 10: 117 ~ 125
- 12 Holdsworth P, Turner-Jones A. Polymer, 1971, 12: 195 ~ 208
- 13 Alfonso G C, Pedemonte E, Ponzetti L. Polymer, 1979, 20: 104 ~ 112
- 14 Fontaine F, Ledent J, Groeninckx G, Reynaers H. Polymer, 1982, 23: 185 ~ 191
- 15 Zhang W, Shen D. Polym J, 1998, 30: 311 ~ 314
- 16 Li Huiming(李惠鸣), Shen Degan(沈德言). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1992, (1): 100 ~ 102
- 17 Boerio F J, Bahl S K, McGraw G E. J Polym Sci, Polym Phys Eds, 1976, 14: 1029 ~ 1046
- 18 D'Esposito L, Koenig J K. J Polym Sci, Polym Phys Eds, 1976, 14: 1731 ~ 1741
- 19 Shen Deyan(沈德言), Yang Xiaozhao(杨小震), Zhu Shannong(朱善农), Wu Qihen(吴其辉), Wen Zaiwen(闻再庆). Polymer Communications(高分子通讯), 1980, (4): 209 ~ 213
- 20 Yang X, Long F, Shen D, Qian R. Polym Commun, 1991, 32: 125 ~ 128
- 21 Reading M. Trends Polym Sci, 1993, 8(1): 248 ~ 253
- 22 Gill P S, Sanerbrunn S R, Reading M. J Therm Anal, 1993, 40: 931 ~ 939
- 23 Reading M, Luget A, Wilson R. Thermochim Acta, 1994, 238: 295 ~ 307
- 24 Hourston D J, Song M, Hammiche A, Pollock H M, Reading M. Polymer, 1996, 37: 243 ~ 247
- 25 Qian R, Shen D, Sun F, Wu L. Macromol Chem Phys, 1996, 197: 1485 ~ 1493

NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHATE)

ZHANG Weidong, SHEN Deyan

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

Abstract Non-isothermal crystallization behavior of poly(ethylene terephthalate) was studied by means of infrared spectroscopy, differential-scanning calorimetry, X-ray diffraction and density method. The PET began to crystallize as the temperature higher than 110°C. There isn't obvious change in the crystallinity from 160 to 230°C. But the crystallinity of PET continually increases during the later cooling process. The crystallinity of slowly cooled sample from 230°C is much higher than that of rapidly quenched sample. These results provide strong evidence for chain folding existing before crystallization.

Key words Poly(ethylene terephthalate), Crystallization, Infrared spectroscopy, Differential-scanning calorimetry