

# 聚对苯二甲酸乙二酯溶剂诱导结晶研究

## III. 溶剂对聚对苯二甲酸乙二酯玻璃化转变温度的影响\*

杨始堃 钟俊文 陈玉君

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

**摘 要** 应用动态力学方法测定了聚对苯二甲酸乙二酯 PET/溶剂体系的粘弹谱,从实验上证实溶剂对 PET 进行增塑,使其玻璃化转变温度降低,导致 PET 在低于通常的结晶温度下结晶,甚至在室温便进行结晶,证明溶剂诱导结晶是由于玻璃化转变温度降低的机理是正确的,可接受的。

**关键词** 溶剂诱导结晶,玻璃化转变温度,聚对苯二甲酸乙二酯,增塑作用

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)溶剂诱导结晶的机理,通常归因于溶剂与 PET 作用,降低了 PET 玻璃化转变温度( $T_g$ )和结晶活化能的结果,然而, PET/溶剂体系的  $T_g$  至今未见直接测定的结果报道,只有少量从间接的测定数据所作的估计值的报道<sup>[1-3]</sup>,或用 Kelley-Buechi 方程等计算的结果报道。因此,估算的正确与否、关于  $T_g$  降低的诱导结晶机理是否可信,均是有待实验证明的问题。

测定  $T_g$  的方法有多种,膨胀计法是经典的一种方法,现更多人采用的是量热法或差示扫描量热法(DSC法),但是这些方法用来测定 PET/溶剂体系的  $T_g$ ,均存在一些实际的困难,例如用膨胀计法时, PET 试样中的溶剂析出和由此产生的气泡,将严重干扰测定,甚至无可能测出  $T_g$ 。为此,必须选用或设计一种对溶剂干扰不敏感的方法。

经过对各种方法的比较,我们认为动态力学方法是可能采用的方法。已知在 PET 的粘弹谱中可观察到  $\alpha_1$ 、 $\alpha_2$  和  $\beta$  三个损耗峰,它们分别归属于:  $\alpha_1$  损耗峰是“自由”非晶态中分子链段运动引起的损耗;  $\alpha_2$  损耗峰是晶态中非结晶部分的分子链段运动招致的损耗;  $\beta$  损耗峰是非晶区和晶区缺陷中分子链节或基团运动引起的损耗。溶剂对 PET 的增塑作用是在它的非结晶区,因此可用  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  的变化来考察。但  $\alpha_2$  还受结晶的影响,结晶使损耗峰移向高温,其效应与增塑作用相反。据以上分析,设计了相应的方法,测定了三个体系的  $T_g$  变化。

## 1 实 验 部 分

### 1.1 试样准备

用熔融压制方法制得无定形 PET 薄膜(经 X-光衍射和密度:  $1.335\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  证明),切制成约 5cm 长, 0.2cm 宽的试条,在低于 0°C 的温度下,用不同溶剂处理一定时间,然后

\*1992-07-15收稿

用滤纸吸干试条表面的溶剂, 即装入已调好的粘弹谱仪中测定。平行试样用天平称其增重。

## 1.2 粘弹谱测定

用 RHEOVIBRON: DDV-II-EA 粘弹谱仪进行。升温速度  $3^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 作用频率为 110Hz。

## 2 结果和讨论

### 2.1 粘弹谱分析

测定了 PET/醇、PET/酮和 PET/酯三个体系的粘弹谱, 现分析讨论于后。

#### 2.1.1 PET/醇

图 1 是分别用甲醇、乙醇处理的 PET 薄膜的粘弹谱。可看到相应于未处理试样的  $\alpha_1$  损耗峰的低温侧出现了一个新的损耗峰 ( $\alpha'_1$ )、它与  $\alpha_1$  损耗峰峰温之差为  $\Delta T = T_{\alpha_1} - T_{\alpha'_1}$ , 甲醇处理的  $\Delta T = 50^{\circ}\text{C}$ , 乙醇处理的  $\Delta T = 55^{\circ}\text{C}$ 。我们认为  $\alpha'_1$  损耗峰是因醇处理后才出现的, 它应归属于 PET/醇体系的  $\alpha$  损耗, 按通常对粘弹谱的解释, 一般把  $\alpha$  损耗峰温看作与  $T_g$  相当的一个转变温度。因此表明 PET 受醇作用后, 其  $T_g$  下降了  $50-55^{\circ}\text{C}$  左右,  $T_g$  下降是增塑作用的表征, 所以可认为醇对 PET 有增塑的作用。已知 PET 无水状态的  $T_g$  为  $76^{\circ}\text{C}$  (DSC 法则), 与此相应的话, 则 PET/醇体系的  $T_g$  为  $26-21^{\circ}\text{C}$ , 与室温相当, 预计有很弱的诱导结晶效应, 这和冷结晶峰峰温或峰面积随处理时间增加有缓慢下降, 即有少许溶剂诱导结晶<sup>[4]</sup>, 是相应的。从图 1 还可看到:  $\alpha_2$  损耗峰亦因处理而发生变化, 表现为峰高和峰温均有所降低。

随处理时间延长, 试样增重的测定结果列于表 1, 并按 Kelley-Buechi 方程计算相应的  $T_g$  和  $\Delta T_g = 342 - T_g(\text{K})$ , 结果是处理 6d 的  $T_g$  下降值为  $32.3\text{K}$ 。而实测结果为  $55\text{K}$  (图 1), 有较大的偏差, 其原因除方程式本身不完善外, 溶剂的体积分数很难准确确定是主要原因之一。因为试样完全为溶剂渗透须有较长的时间, 处理 6d, 既未完全为溶剂渗透, 也未达到均匀分布的状态, 它相当于 PET/乙醇-PET-PET/乙醇三层复合, 试样中间仍有未被溶剂渗透到的 PET 层, 故在粘弹谱中仍保留有  $\alpha_1$  损耗峰。然而, 计算时却把它视为已均匀分布, 作平均计算, 其结果势必偏低。延长处理时间到 19d 后, 按增重计得乙醇的体积分数为 0.0346, 而  $\Delta T_g$  增到  $44.7\text{K}$ , 与实测逐步靠近。

#### 2.1.2 PET/酮

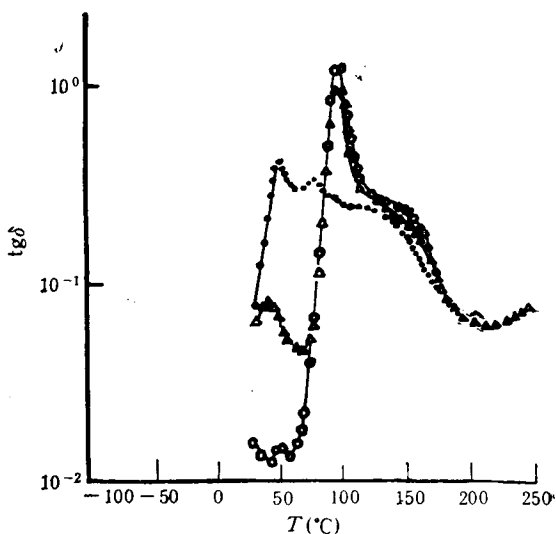


Fig. 1 Viscoelastic spectrum of PET treated with methyl alcohol, ethyl alcohol ○ Untreated; ● Methyl alcohol; △ Ethyl alcohol

Tab. 1 Effect of time treated with ethyl alcohol on the  $T_g$  of PET

| Immersion time(d) | $W_s^{*1}$ | $T_g^{*2}(k)$ | $\Delta T_g(k)$ |
|-------------------|------------|---------------|-----------------|
| 0.25              | 0.0210     | 313.0         | 29.0            |
| 6                 | 0.0238     | 309.7         | 32.3            |
| 17                | 0.0341     | 297.7         | 44.3            |
| 19                | 0.03461    | 297.3         | 44.7            |

\*<sup>1</sup>  $W_s$  is volume fraction of ethyl alcohol, and it is computed by increased weight of PET sample;

\*<sup>2</sup> When compute to  $T_g$ , the following values are used:<sup>[5,6]</sup>

$$T_g^0 = 342k; T_g^s = 100k; \rho_g = 1.71 \times 10^{-4}k^{-1}; \rho_s = 0.00108k^{-1}$$

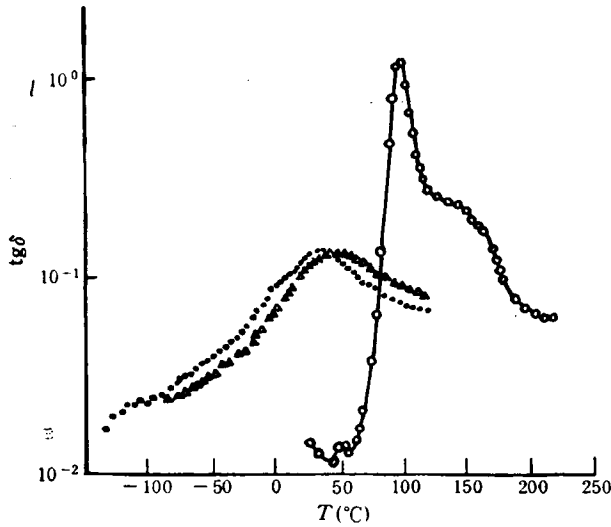


Fig. 2 Viscoelastic spectrum of PET treated with acetone, 2-butanone  
O Untreated; ● Acetone; △ 2-Butanone

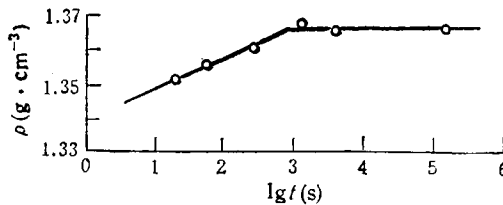


Fig. 3 Density of PET treated with acetone vs. time of treatment ( $\lg t$ )  
 $T_{treat}: 30^{\circ}C$

经丙酮或丁酮处理的 PET 试样的粘弹谱如图 2 所示,已观察不到纯 PET 的  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  损耗峰。在谱图中可看到的是处于较低温度范围的,宽而且较为平坦的损耗峰。它实际上由二个损耗峰叠加而成,分别标为  $\alpha'_1$  和  $\alpha'_2$ ,归属与  $\alpha_1$  和  $\alpha_2$  相当,只是在此它已为酮所增塑的缘故,移向到了较低温度。计算  $\Delta T$ , 结果丙酮和丁酮均为  $99^{\circ}C$ 。据此可知 PET/丙酮和 PET/丁酮的  $T_g$  均低到  $0^{\circ}C$  以下  $23^{\circ}C$ , 室温将明显地高于它们的  $T_g$ , 也就

是说它们会产生溶剂诱导结晶,那怕是在室温,这不仅已为以往的实验所证实<sup>[4,7,8]</sup>,而且也可从图 3 的结果得到说明。事实上,正是由于已发生溶剂诱导结晶的结果,使非晶分数减少,所以损耗峰 ( $\alpha'_1$  和  $\alpha'_2$ ) 面积和峰高均较低,峰较宽。

### 2.1.3 PET/乙酸乙酯

对 PET/酯体系仅考察了 PET/乙酸乙酯一种试样,如图 4。可看到乙酸乙酯对 PET 的粘弹谱的影响出乎意料地低,处理和未处理的谱图几乎重合。看来,虽然乙酸乙酯与 PET 均是酯类化合物,但两者的溶度参数相差较多,相互作用较弱的结果,乙酸乙酯几乎对 PET 不起到增塑和诱导结晶的作用。

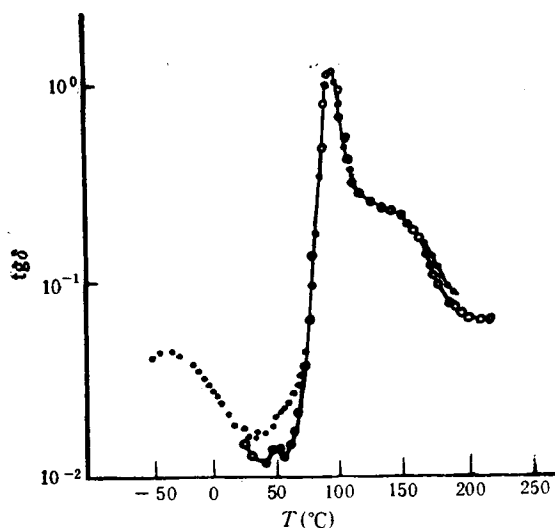


Fig. 4 Viscoelastic spectrum of PET treated with ethyl acetate  
○ Untreated; ● Ethyl acetate

## 2.2 增塑和诱导结晶的机理问题

综合以上测定结果列于表 2,表明酮类使 PET 的  $T_{\alpha_1}$  有较大的下降。以  $T_{\alpha'_1}$  表示溶剂作用后的  $T_{\alpha_1}$ ,则酮类为  $-5^\circ\text{C}$ 。醇类为  $40^\circ\text{C}$ 左右,乙酸乙酯观察不到  $\alpha'_1$  和  $\alpha'_2$ 。如

Tab. 2 Data of viscoelastic spectrum of PET/solvent

| Solvent                     | $\delta/(\text{MJm}^{-3})^{1/2}$ | $T_{\alpha_1}(^\circ\text{C})$ | $T_{\alpha'_1}(^\circ\text{C})$ | $T_{\alpha'_2}(^\circ\text{C})$ | $\Delta T^{*1}(^\circ\text{C})$ | $\Delta T'^{*1}(^\circ\text{C})$ |
|-----------------------------|----------------------------------|--------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| (PET)                       |                                  | 94.5                           |                                 | 150 <sup>*3</sup>               |                                 |                                  |
| Methyl alcohol              | 29.6                             | 93                             | 43.5                            | 117.5                           | 50                              | 32.5                             |
| Ethyl alcohol <sup>*2</sup> | 26                               | 93                             | 38.5                            | 140                             | 55                              | 10                               |
| Acetone                     | 20.4                             |                                | -5                              | 31                              | 99.5                            | 119                              |
| 2-Butanone                  | 19                               |                                | -5                              | 39                              | 99.5                            | 111                              |
| Ethyl acetate               | 18.6                             | 94.5                           |                                 | 150 <sup>-3</sup>               |                                 |                                  |

\*<sup>1</sup>  $\Delta T' = 150 - T_{\alpha'_2}$ ;  $\Delta T = T_{\alpha_1} - T_{\alpha'_1}$ ;

\*<sup>2</sup> Mass percent:  $95 \times 10^{-2}$ ;

\*<sup>3</sup> It is  $T_{\alpha_2}$ .

果以考察的这五个溶剂来比较的话,酮的增塑作用最强,醇次之,乙酸乙酯基本上不起到增塑作用。其机理可从溶剂与 PET 的相互作用得到说明。

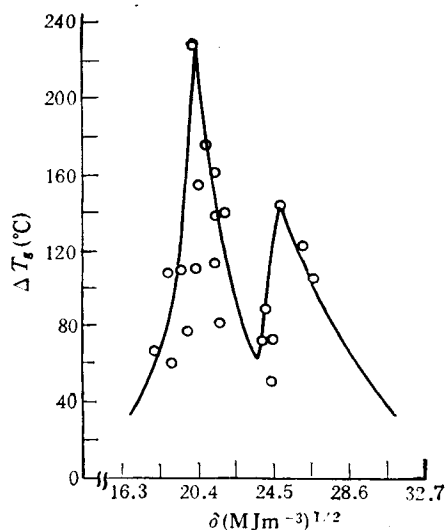


Fig. 5 Depression of the glass transition temperature (caused by the presence solvent) plotted as a function of solvent solubility parameter

Moore 等<sup>[9]</sup>对 20 多种溶剂的作用进行测试,发现溶剂的溶度参数( $\delta$ )与 PET 受溶剂作用后的体积溶胀度、平衡密度之间呈双峰分布,即“溶胀双峰”。两峰值分别为  $20.0(\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3})^{\frac{1}{2}}$  和  $24.4(\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3})^{\frac{1}{2}}$ 。恰与 PET 中苯环和脂肪基团的  $\delta$  相对应。溶剂的溶度参数接近峰值的,其溶剂诱导结晶能力较强,平衡密度较高。若溶剂诱导结晶是  $T_g$  下降的结果,那么  $\Delta T_g$  与  $\delta$  之间也应有相应的双峰关系。Ribnik 等<sup>[10]</sup>根据有关参数和方程得到的结果如图 5,表明确存在双峰关系,  $\Delta T_g$  不仅与  $\delta$  有关,而且还和溶剂是与 PET 的那个基团作用有关。据此可对本文的结果解释如下:丙酮和丁酮的  $\delta$  在双峰范围,作用最强;甲醇和乙醇的  $\delta$  在双峰的上侧,同时考虑到醇羟基与 PET 的链端羟基和酯基的作用,所以醇对 PET 有一定的增塑作用,但比酮稍弱;乙酸乙酯的  $\delta$  处于双峰的下侧,但其值远离 PET 脂肪基的  $\delta = 24.4(\text{MJ} \cdot \text{m}^{-3})^{\frac{1}{2}}$ ,

而且它的酯基与 PET 的酯基之间的作用比醇羟基与酯基间的弱,所以乙酸乙酯基本上不对 PET 起增塑作用。增塑作用强的使 PET 的  $T_g$  下降到远低于室温,从而使 PET 分子链在室温条件下有可能进行活动(链段的旋转和局部的迁移),形成晶核,产生溶剂诱导结晶作用。

## 参 考 文 献

- [1] Desai A B, Wilkes G L. *J Polym Sci, Sympos*, 1974, **46**: 291
- [2] Makarewicz P J, Wilkes G L, *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1978, **16**: 1529; 1559
- [3] Ribnick A S, Weigmann H D, Rebenfeld L, *Text Res J* 1972, **42**: 702
- [4] 杨始堃,杨 桦,吴云东,等. 高分子学报,1989,(1): 1
- [5] Kambour R P, Gruner C L, Romagosa E E, *Macromol* 1974, **7**: 248
- [6] 程能林,胡声闻,溶剂手册,化学工业出版社,1987
- [7] 杨始堃,关德炽,陈玉君,等. 中山大学学报,1992,**31**(2): 51
- [8] 陈玉君,杨始堃,黎少桦,等. 合成纤维工业,1992,**15**(4): 30
- [9] Moore W R Sheldon R P, *Polymer*, 1961, **2**: 351
- [10] Ribnick A S, Weigmann D W, *Text Res J*, 1973, **43**: 361

## STUDIES OF SOLVENT INDUCED CRYSTALLIZATION OF PET

### III. EFFECT OF SOLVENT ON THE GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF PET

YANG Shikun, ZHONG Junwen, CHEN Yujun

(*Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

**Abstract** In this paper, viscoelastic spectra of PET/alcohol, PET/ketone and PET/ester were determined by dynamic mechanical method. The data proved that the solvent-induced crystallization is the result of the depression of glass transition temperature.

**Key word** Solvent-induced crystallization, Glass transition temperature, Poly (ethylene terephthalate), Plastification