

取向态聚对苯二甲酸乙二酯膜热弛豫过程的 偏振红外光谱研究*

孙福革 沈德言** 钱人元

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘要 用升温在位偏振红外光谱测量方法,研究了不同取向态的聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜在热弛豫过程中的尺寸变化以及分子链构象和取向的变化.结果说明,PET小尺度取向链段的热弛豫较大尺度取向分子链的热弛豫在较低的温度下发生,取向PET膜的热收缩主要与分子链大尺度取向的弛豫有关,而其后的自发伸长是结晶过程引起的,分子链的取向程度对结晶伸长的幅度有着重要影响.

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯,取向,热弛豫,偏振红外光谱

取向态高聚物的热弛豫是基于分子链的热运动.高聚物的分子运动大致可分为大尺度和小尺度两种.前者是指整个大分子链,运动较为困难.后者指链段和链段以下的小运动单元(链段、链结和侧基),弛豫较易发生.在不同的取向和弛豫条件下,两者取向程度和弛豫行为也各不相同.

关于PET薄膜和纤维在热处理过程中的尺寸和结构变化已有许多研究报告^[1-12].但是由于测量分子链的大尺度取向和链段的小尺度取向需使用不同的物理手段,很难同时测量比较.本文使用偏振红外光谱升温在位测量方法,用红外二向色性表征小尺度链段的取向,用内标谱带的相对吸光度测量取向膜厚度的变化,由此可间接地表征薄膜长度(大尺度取向)的变化,较系统地研究了不同取向态PET膜在等速升温过程中的分子链弛豫和结晶行为.

1 实验部分

1.1 取向态PET膜的制备

将北京燕山长征化工厂生产的PET粒料(特性粘数为0.67dl/g)溶于三氟醋酸和氯仿(体积比为1:4)的混合溶剂中,配制成浓度为12%(w/v)的溶液,然后在70℃下于载玻片上铸膜,得到的薄膜厚度约为15μm.将其在35℃下真空干燥48小时,以除去残存的溶剂.经红外光谱证明,薄膜近于完全非晶态^[13].

在自制的小型拉伸机上拉伸取向,拉伸速率为0.67%/min,拉伸温度分别为67℃(低于 T_g 温度)和88℃(高于 T_g 温度).将初始长度为1cm的PET膜拉伸至原长的4倍,其后在定长下迅速骤冷至室温,得到取向态的PET膜.

1.2 红外光谱测量

* 1993-06-17 收稿;得到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”的资助; ** 通讯联系人

使用 Bruker 公司的 IFS-113V 型傅里叶变换红外光谱仪, Perkin-Elmer 公司的 AgBr 线栅偏振器, 光谱分辨率为 2cm^{-1} , 每张光谱由扫描 128 次获得。

在等速升温测量时, 升温速率为 $1^\circ\text{C}/\text{min}$, 每隔 2°C 测量一张光谱。测量用的取向 PET 膜先用红外光谱测量, 选择膜的厚度(谱带吸光度)和取向度(红外二向色性比)相同的两张膜作为一组, 在升温中分别测量辐射电矢量与取向方向平行和垂直的偏振红外光谱 (A_{\parallel} 和 A_{\perp})。如膜的厚度稍有差别, 则在计算时乘以一个校正系数。

在单向拉伸的情况下, 可假设 PET 膜是单轴取向的。因此谱带的吸光度可由

$$A = A_{\parallel} + 2A_{\perp}/3$$

得到。而表征试样取向程度的取向函数 f 可表示为:

$$f = \frac{R-1}{R+2} \times \frac{2}{3\cos^2\alpha - 1}$$

式中 R 等于 A_{\parallel}/A_{\perp} , 为谱带的二向色性比; α 为谱带跃迁距与分子链轴间的夹角。由上式可知, $(R-1)/(R+2)$ 和取向函数成正比, 称为二向色性函数 (DF), 可用来表征试样的相对取向程度。

在等速升温测量中, 试样有两种弛豫状态。自由状态是将取向膜一端固定在样品架上, 另一端不固定, 以便使试样在升温中可自由收缩, 固定状态是把取向膜的两端固定在样品架上, 试样不能收缩。

1.3 特征谱带的选择

在 PET 的红外光谱中, 1340cm^{-1} 谱带归属为具有反式构象乙二醇链段的 CH_2 面外摇摆振动模式^[4], 可用此表征 PET 反式构象的含量和取向的变化。

由于取向 PET 膜在热弛豫过程中厚度将发生变化, 必须选用能表征试样厚度的内标谱带。在以前的工作中, 通常选用 795cm^{-1} 谱带。但在本实验中, 拉伸后膜的厚度很薄(约 $5\mu\text{m}$), 795cm^{-1} 谱带的强度很弱, 而且也易受高频一侧谱带的干扰。为此选用归属为羰基面外弯曲振动和苯环上 C—H 面外弯曲振动耦合的 727cm^{-1} 谱带^[4]。把同一 PET 膜分别在 90 、 120 、 150 、 180 和 210°C 下热处理 1 小时, 以得到不同结晶度的试样, 每次热处理后在室温下测量其红外光谱。结果表明, 该谱带的吸光度不随试样的结晶度变化, 可作为内标谱带。此外在升温测量时, 还需考虑温度对谱带强度的影响。测量结果表明, 在 50 — 150°C 温度区间, 该谱带的吸光度下降 5.5% 。为此我们以在 50°C 测量的谱带吸光度为标准, 其它温度下测量的均乘以一个校正系数, 称其为相对吸光度。

2 结果和讨论

2.1 取向态 PET 膜的结构和取向

在我们以前的工作中发现^[15,16], PET 红外光谱中的 1020cm^{-1} 谱带对构象变化敏感, 可使用谱带分离技术将其分解为 1024.2 、 1021.5 和 1017.8cm^{-1} 三条谱带, 分别对应于 PET 的晶区反式、非晶区反式和左右式构象, 可定量计算三者的含量。表 1 是本实验使用的非晶态 PET 膜及其在 67°C 和 88°C 拉伸 4 倍后的取向态试样的 1020cm^{-1} 谱带的分峰结果。

结果表明, 在 T_g 温度以下拉伸(67°C), 由于分子链段的运动性很低, 取向的分子链

Tab. 1 The relative contents and the dichroic function of various conformers in the undrawn and oriented PET films as obtained from computer band resolution of the 1020 cm^{-1} band

Specimen		Trans conformer in crystalline region	Trans conformer in amorphous region	Gauche conformer
Undrawn film	Contents (%)	3.3	2.3	94.4
Oriented film stretched at 67°C	Contents (%)	4.7	18.8	76.5
	Dichroic function	0.41	0.72	0.42
Oriented film stretched at 88°C	Contents (%)	3.3	6.4	90.3
	Dichroic function	0.12	0.41	0.07
Band resolution based on:				
Band position (cm^{-1})		1024.3	1021.5	1017.8
Band width (cm^{-1})		5.4	6.4	6.8
Relative absorptivity		2.26	1.91	1.00

来不及弛豫,因而小尺度取向很高,特别是非晶区的反式构象部分。说明外加应力主要使左右式构象转变为非晶区反式构象,并使之取向,但也有极少量结晶生成。在 T_g 温度以上拉伸(88°C),由于分子链段的热运动增加,小尺度链段的弛豫较为容易,因此反式构象的含量增加很少,分子链的取向较低,几乎没有结晶生成。

2.2 67°C 拉伸的 PET 取向膜在自由状态下的热弛豫行为

内标谱带的强度变化反映了薄膜的厚度变化,由此可以了解取向膜在热弛豫过程中的收缩和伸长行为的趋势。图 1 为 67°C 拉伸膜在自由状态下等速升温过程中测量的红外光谱数据。图 1(a) 为 727 cm^{-1} 内标谱带的相对吸光度随温度的变化。由图可知,内标谱带的强度在 70°C 以前只有少许增加,在 70°C 以后有较大幅度的上升,在 80—90°C 时达到最大,其后又逐渐降低。这表明取向膜在 T_g 温度附近开始发生较明显的收缩,在 90°C 以后又逐渐伸长。

图 1(b) 为反式构象谱带与内标谱带的吸光度比 (A_{1340}/A_{727}) 随温度的变化情况,可表征反式构象含量的变化。由图可知,反式构象含量在接近 70°C 时开始减少,在 80°C 达到最低值,以后又逐渐增加,说明试样开始结晶。

在升温过程中, 1340 cm^{-1} 谱带的二向色性函数 DF 的变化如图 1(c) 所示。当温度升至近 60°C 时,谱带的 DF 值开始明显降低,说明取向的反式构象链段发生解取向。90°C 以后, DF 值又有少许回升。

综合上述结果,可以认为随着温度升高,分子链的热运动增加,小尺度的取向链段首先发生弛豫,但对取向膜的宏观收缩影响不大。当温度进一步升高,大尺度取向的分子链开始弛豫,被拉伸的分子链发生卷曲,一部分反式构象链段转变为左右式构象,使取向膜产生明显的收缩。在 90°C 附近,由于结晶开始,取向又稍许增加,引起取向膜自发伸长^[1]。

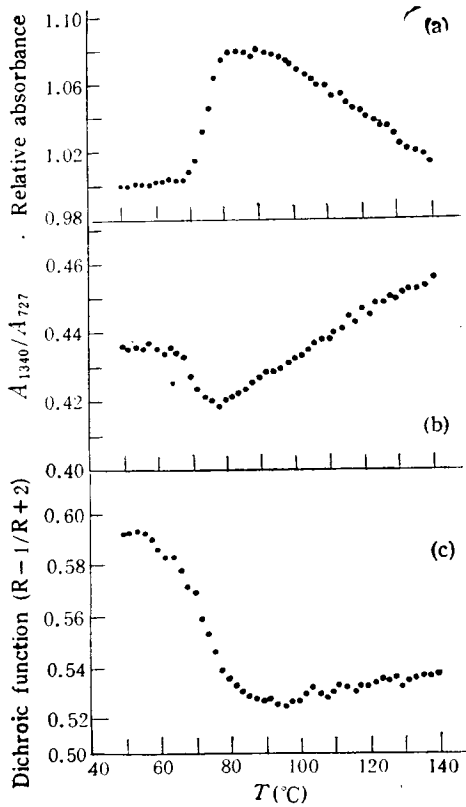


Fig. 1 The infrared data of oriented PET film stretched at 67°C on free state during increasing temperature

(a) Relative absorbance of 727cm^{-1} band; (b) A_{1340}/A_{727} ; (c) Dichroic function $(R-1/R+2)$

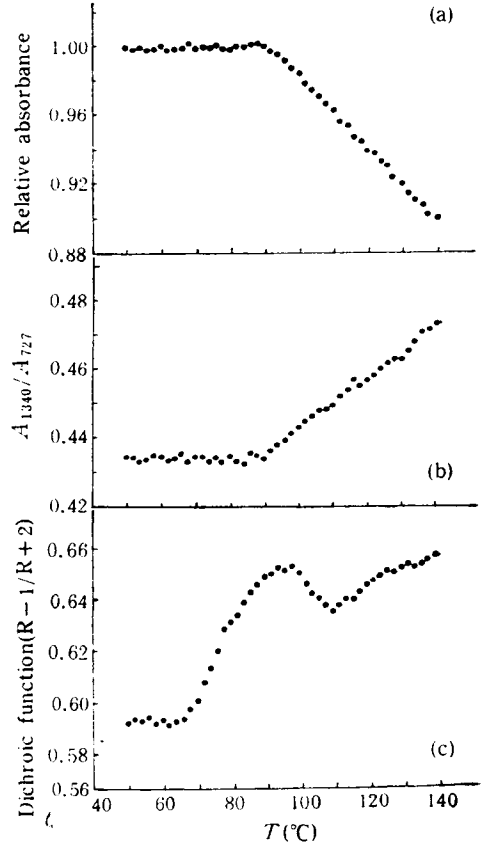


Fig. 2 The infrared data of oriented PET film stretched at 67°C on fixed state during increasing temperature

(a) Relative absorbance of 727cm^{-1} band; (b) A_{1340}/A_{727} ; (c) Dichroic function $(R-1/R+2)$

2.3 67°C 拉伸的 PET 取向膜在固定状态下的热弛豫行为

图 2 表示 67°C 拉伸的 PET 取向膜在固定状态下等速升温过程中测量的光谱数据。图 2(a) 为 727cm^{-1} 内标谱带的相对吸光度随温度的变化。结果表明,内标谱带的相对吸光度在 90°C 以前基本保持不变。这是由于两端固定限制了取向膜的收缩。在 90°C 以后,内标谱带的相对吸光度逐渐降低,说明取向膜发生了伸长。

图 2(b) 表明,在固定状态下 PET 取向膜的反式构象含量在 90°C 以前基本保持不变。可见两端固定限制了反式构象的弛豫。90°C 以后反式构象逐渐增加,表明结晶开始。与自由状态弛豫相比,其增加的幅度较大。

由图 2(c) 可知,在固定状态下反式构象谱带的二向色性函数在 70°C 左右开始增加,90°C 时达到最大,以后又逐渐下降,110°C 后又开始回升。这种现象可解释为,当温度升到 T_g 附近时,由于分子链的热运动增加,大尺度取向的分子链有弛豫的趋势,但是由于两端固定限制了膜的收缩,从而对膜产生了一个拉力,使分子链进一步取向。在 90°C 以后,由于开始结晶伸长,拉力消失,反式构象链段会发生微小弛豫而解取向。以后随着结

晶进一步生成,取向又逐渐增加。

2.4 88°C 拉伸 PET 取向膜在自由状态下的热弛豫行为

图 3 表示在 88°C 拉伸的 PET 取向膜在自由状态下等速升温过程中测量的光谱数据。图 3(a) 为 727cm^{-1} 内标谱带的相对吸光度随温度的变化。由图可知,在 100°C 以下,内标谱带的强度仅有微小增加。在温度升至 100°C 时,强度急剧增加,在升至最大值后又有微小的降低。与 67°C 拉伸膜相比,88°C 拉伸膜发生收缩的温度较高,而且收缩更为显著。以前的文献工作表明^[10],在拉伸温度低于 T_g 时,取向的 PET 在热处理过程中仅有较小的收缩;而拉伸温度高于 T_g 时,则收缩幅度较大。我们测量的结果与此是一致的。图 3(b) 表明,88°C 拉伸膜的反式构象含量在 100°C 以下几乎没有变化。在温度升至 100°C 时,含量迅速增加。但由图 3(c) 可知,反式构象谱带的二向色性函数从 80°C 起就逐渐降低,说明有小尺度链段的解取向发生。在温度升至 110°C 附近时,DF 值又有稍许回升,此与取向膜的结晶伸长有关。

以上结果说明,88°C 拉伸膜的小尺度取向链段的弛豫也发生在较低的温度(约 80°C),而且对取向膜的宏观收缩影响不大。当温度升至 100°C 附近时,由于分子链的热运动增加,克服了限制分子链运动的链间相互作用(和 67°C 拉伸膜相比,所需的温度要更高些),取向膜在宏观上表现为明显地收缩,同时伴随着结晶过程开始。当结晶进一步生成时,又使取向膜有稍许伸长。和 67°C 拉伸膜相比,88°C 拉伸膜的小尺度取向要低很多,但膜的收缩率却明显增加。由此也可以说明取向膜的热收缩主要和分子链大尺度取向的弛豫有关。

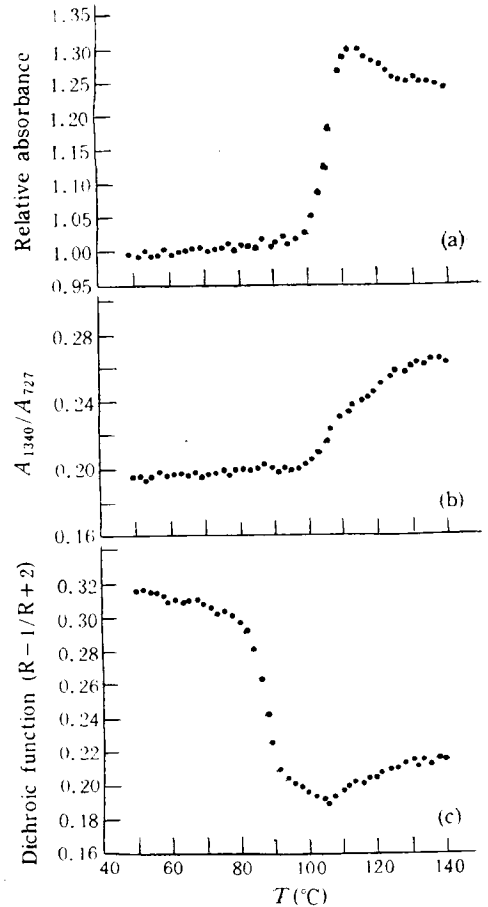


Fig. 3 The infrared data of oriented PET film stretched at 88°C on free state during increasing temperature

(a) Relative absorbance of 727cm^{-1} band; (b) A_{1340}/A_{727} ; (c) Dichroic function $(R-1/R+2)$

参 考 文 献

- [1] Bosley D E. *J Polym Sci, Part C*, 1967, 20:77
- [2] Liska E. *Kolloid Z Z Polym*, 1973, 251:1028
- [3] Wilson M P W. *Polymer*, 1974, 15:277
- [4] Nobbs J H, Bower D I, Ward I M. *Polymer*, 1976, 17:25

- [5] Bhatt G M, Bell J P. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1976, **14**:575
- [6] De Vries A J, Bonnebat C, Beautemps J. *J Polym Sci, Part C*, 1977, **58**:109
- [7] Ikeda R M, *J Polym Sci, Polym Lett Ed*. 1980, **18**:325
- [8] Gupta V B, Kumar S. *J Appl Polym Sci*, 1981, **26**:1865
- [9] Pereira J R C, Porter R S. *Polymer*, 1984, **25**:869,877
- [10] 范庆荣,刘勇,石兵,等. 高分子学报,1990,(4): 506
- [11] 范庆荣,钱人元, Stamm, M. 高分子学报,1991(5): 567
- [12] 范庆荣,林辛,高金贵,等. 高分子学报,1992,(4): 509
- [13] 李惠鸣,沈德言. 高分子学报,1992,(1): 100
- [14] Boerio F J, Bahl S K, McGraw G E. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1976, **14**:1029
- [15] 沈德言,杨小震. 光谱学与光谱分析,1985,5: 19
- [16] Yang X, Long F, Shen D, et al. *Polym Commun*, 1991, **32**:125

POLARIZED INFRARED SPECTROSCOPY STUDY ON THERMAL RELAXATION OF ORIENTED POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE) FILMS

SUN Fuge, SHEN Deyan, QIAN Renyuan

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing 100080*)

Abstract Polarized IR has been used to follow the changes in the size, conformation and orientation of oriented amorphous poly (ethylene terephthalate) films during increasing temperature. The results showed that relaxation of the oriented segments took place in lower temperature as compared with the relaxation of the oriented molecular chains in global sense. The considerable thermal contraction of the oriented PET films is due to the relaxation of global molecular chains. Spontaneous extension is related to crystallization of oriented PET films. The degree of orientation of chains has an important effect on magnitude of spontaneous extension of film.

Key words Poly (ethylene terephthalate), Orientation, Thermal relaxation, Polarized infrared spectroscopy