

聚对苯二甲酸乙二酯的玻璃化转变和结晶化的正电子湮没研究*

徐端夫

曹必松 郁伟中

(中国科学院化学研究所, 北京)

(清华大学物理系, 北京)

摘 要

研究了聚对苯二甲酸乙二酯的玻璃化转变和结晶过程对正电子湮没寿命谱的影响。结果表明, 结晶过程对正电子湮没的长寿命组份 τ_3 的寿命值不敏感, 用这种方法测得的“ T_g ”不随结晶度而变化, 而长寿命组份的相对强度则随结晶度的增加而减小。

关键词 正电子湮没、聚对苯二甲酸乙二酯、玻璃化转变、结晶

正电子湮没技术是近几十年发展起来的一种核物理实验方法。它根据正电子射入物体后与其中电子结合、湮没的情况研究物质的微观结构。它可以揭示原子尺度的某些结构细节。Stevens 等^[1]曾用正电子湮没长寿命组份对温度依赖关系的转折点测定聚苯乙烯的玻璃化转变。这种相当灵敏的方法也逐渐用于研究高聚物的分子运动、相转变和结晶性。虽然这种发展中的技术可以从一个新的角度提供高聚物内部结构的信息, 正在受到越来越多的注意, 但是, 正电子在高聚物中湮没机理的细节仍不完全清楚, 本方法测得的各种数据的物理意义以及本方法与其它方法对高聚物转变现象的比较研究等都有待进一步深入了解。

考虑到聚对苯二甲酸乙二酯(PET)易于制成非晶态或有不同结晶度的试样, 是研究高聚物结构参数和转变过程对正电子湮没影响比较好的对象, 因此本文用连续升、降温测量的方法初步观察了 PET 的玻璃化转变、结晶过程和结晶度变化等因素对正电子湮没寿命谱的影响。在文献中, Stevens 等^[2]和 Jain 等^[3]分别报道过淬火 PET 和 Mylar 膜(取向的结晶性 PET 膜)中的正电子湮没寿命谱。Tseng 等^[4]研究过温度对 PET 中正电子湮没的影响, 观察长寿命组份的寿命值及相对强度的温度依赖性, 发现在 -180、-80 及 60℃ 等处有转折点。但是关于结晶度变化和结晶过程对 PET 中正电子寿命谱的影响尚有待进一步研究。

实 验 部 分

薄片状的 PET 试样由化学研究所的关家玉同志提供。经密度梯度法测定, 两种试样的密度分别为 1.337₀ 和 1.336₀g/cm³, 说明试样结晶度很小, 几乎是非晶态的。

* 本刊于 1985 年 6 月 20 日收到, 1988 年 3 月 26 日修改毕。

正电子湮没寿命谱按常规方法测定。测量技术和基本原理可参阅专著^[5]。本文所用仪器是美国 ORTEC 公司的快-快符合寿命谱仪。谱仪的方块图如图 1。用 ^{60}Co 源测得仪器的时间分辨率 (FWHM) 为 300 ps。将密封于两层镍箔 (厚度为 $2\mu\text{m}$) 中的 ^{22}Na 正电子源夹在两块 PET 薄片之间, 然后一起放入可加热的样品池^[6], 从室温起逐点升到所需温度, 在恒温条件下 ($\pm 0.1^\circ\text{C}$) 进行正电子寿命谱测定。在到达最高实验温度后逐渐降温, 逐点进行恒温测量。每个寿命谱测定的总符合计数为 10^6 个。所得寿命谱用 POSITRONFIT 计算机程序^[7]进行三寿命成份的自由拟合, 得到三个寿命成份的寿命值 τ_1 、 τ_2 、 τ_3 及其相对强度 I_1 、 I_2 、 I_3 。

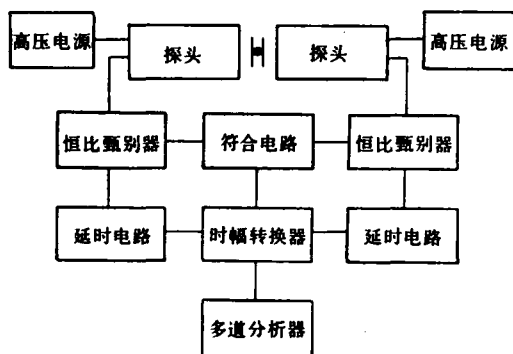


图 1 正电子湮没寿命谱仪原理

结 果 与 讨 论

图 2 是 PET 中正电子湮没寿命谱的长寿命组份 τ_3 及其强度 τ_3 对温度的依赖关系。从升温曲线可以看到, 随着温度的增高, τ_3 逐渐增大, 约在 70°C 处 (相当于非晶态的 PET 的 T_g) τ_3 - T 曲线有一转折点, 温度高于 70°C 后曲线的斜率突然变大。这种变化趋势与 Stevens 等^[1]研究聚苯乙烯等的玻璃化转变时观察到的规律性相仿。温度升高 100°C 以上时, 非晶态 PET 试样会较快地结晶化^[8], 因此图 2 中 τ_3 - T 升温曲线中高于 100°C 各点测定时的试样已不再是非晶态 PET, 它的结晶度随温度而增加。在本实验中, 从 150°C 降温测定的试样结晶度最高, 但其 τ_3 值几乎与从非晶态 PET 试样升温测得的数据吻合, 其转折点仍在 70°C 附近, 说明结晶度的变化对 τ_3 的影响不大。这个实验结果还意味着该法测得的所谓 PET 的“ T_g ”与试样的结晶度无关, 与通常的概念颇不一致。因为用各种常规方法测量高分子的 T_g 时, 结晶度对 T_g 有明显的影响。例如, Iller 等报道, 结晶度的增加可使 PET 的 T_g 提高 30°C ^[9]。这种差异应引起注意, 并进一步深入研究, 以阐明其物理本质。

一般说来, 长寿命组份的相对强度 I_3 随试样的温度而增加并随结晶度的增加而减小。图 2 的升温曲线表明, 当温度高于 100°C 后, 随温度增高, I_3 不再变大, 反而突然变小, 意味着 PET 开始结晶, 在 100 — 115°C 之间, 结晶度随温度升高而增加的变化最明显。这与文献中用多种方法研究 PET 结晶过程的结果是一致的^[8]。再继续升高温度, 由于结晶过程已基本完成, 结晶度变化不大, I_3 又继续随温度而增加。在降温曲线中, 由于没有

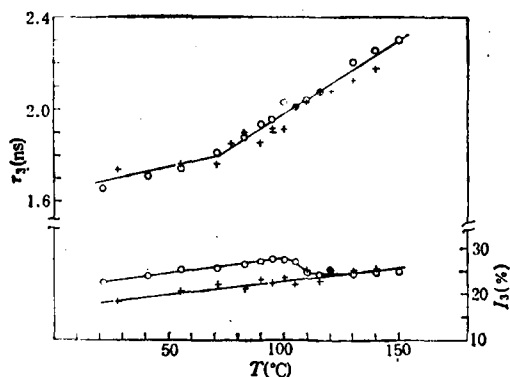


图2 PET中正电子寿命 τ_3 及强度 I_3 与样品温度关系
○升温; +降温

这种结晶过程发生, I_3 随温度下降而线性减小, 没有转折点。与相同温度的非晶态试样相比, 降温曲线中结晶性 PET 的 I_3 值大约小 5%。然而无论是非晶态还是结晶性 PET 的 I_3 值对温度作图在 T_g 附近都没有明显的转折点, 与 Tseng 等^[4] 报道的结果颇不相同(他们的实验结果表明, 非晶态 PET 中的长寿命组份的强度在 60°C 处有转折点)。我们认为由于许多因素(如缺陷等)都会影响正电子湮没, 两者所用的数据处理方法也不相同, 所观察到的差别需要进一步探讨。

正电子湮没实验数据的曲线分解处理的人为因素也可能引进误差。为了减少数据处理方法的误差, 在金属材料研究中常把分解所得各寿命组份加和, 以求得平均湮没寿命 τ_M

$$\tau_M = \sum_i \tau_i I_i$$

参照此方法处理升温过程和降温过程测得的正电子寿命谱, 作成图 3。这个结果再次表明, 非晶态和结晶性的 PET 的 τ_M 都在 70°C 有转折点, 高于 100°C 时, 由于非晶态试样结晶化, 长寿命组份的强度逐渐减小, τ_M 随温度增加而突然减小, 约在 110°C 后 τ_M 才又随温度而变大。在降温测定时, 在 100°C 处没有突变, 只在 70°C 处有转折点。不难看出, 图 3 中 τ_M - T 曲线的数据分散性明显地小于图 2 的 τ_3 - T 曲线的分散性, 显示出这种作图方法的优点。

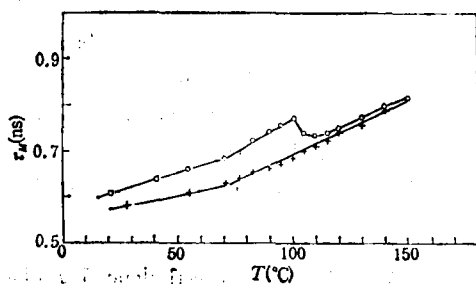


图3 PET中正电子寿命 τ_M 与温度的关系

当升温、降温测定的最高实验温度为 97°C 时, τ_3 或 τ_M 对温度作图在 70°C 仍有一转折点, 而 I_3 对温度作图仍为一直线, 在 60—70°C 处没有转折点。由于试样经升温测定后结晶度稍稍提高, 因而降温曲线中的 τ_3 和 τ_M 值略低于升温曲线的数值, 再次说明这两个参数对结晶度变化是敏感的。

其他作者对高聚物正电子湮没的研究表明, 用这种方法测得的 " T_g " 往往略低于用其它物理方法测得的玻璃化转变温度^[1], 而结晶度的变化对 τ_3 是有影响的^[3]。这些变化规律与本文测得的结果很不一致。我们认为, 出现这些差别说明这种相当灵敏的实验方法在高聚物领域中的应用还需要进行深入研究。

参 考 文 献

- [1] Stevens, J. R. and Mao, A. C., *J. Appl. Phys.*, 1970, 41, 4273.
- [2] Stevens, J. R. and Edwards, M. J., *J. Polym. Sci.*, 1970, C-30, 297.
- [3] Jain, P. C., Bhatnagar, S. and Gupta, A., *J. Phys.*, 1972, C-5, 2156.
- [4] Tseng, P. K., Chang, S. P. and Chuang, S. Y., *Positron Annihilation*, Proc. 6th Int. Conf., 1982, 730.
- [5] Hautojarvi, P. 著, 何元金、郁伟中译, 正电子湮没技术, 科学出版社, 1983.
- [6] 曹必松、何元金、郁伟中, 核技术, 1982, 6, 78.
- [7] Kirkegard, P., Eldrup, M., *Computer Phys. Commun.*, 1974, 7, 401.
- [8] 刘树权、王世榕、刘尚琪, 高分子通讯, 1981, 247.
- [9] Iller, K. H. and Breuer, H., *J. Colloid Sci.*, 1963, 18, 1.

POSITRON ANNIHILATION STUDY OF GLASS TRANSITION AND CRYSTALLIZATION IN POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

XU Duanfu

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

CAO Bisong and YU Weizhong

(Department of Physics, Qinghua University, Beijing)

ABSTRACT

Lifetime spectra of positron annihilation in amorphous and semicrystalline polyethylene terephthalate (PET) have been measured in the temperature range from 21 to 150°C. The lifetime data were analysed in terms of a three component fit. A sudden change of slope in the longest lifetime τ_3 against temperature was found at 70°C for amorphous and semicrystalline PET respectively. The transition temperature obtained by this technique, so-called T_g , is insensitive to crystallinity of the sample. In general, the relative intensity of the longest lifetime component I_3 increases with increasing temperature. However, due to the crystallization of amorphous sample the gradual decrease of I_3 with increasing temperature between 100 and 110°C was observed. Thus, the value of I_3 is sensitive to variation of crystallinity of PET.

Key words Positron Annihilation, Polyethylene Terephthalate, Glass Transition, Crystallization