

溶剂蒸气对聚对苯二甲酸乙二酯 作用的差示扫描量热研究*

杨始堃 杨 桦 吴云东 陈玉君

(中山大学高分子研究所, 广州)

摘 要

用差示扫描量热 (DSC) 研究了几种有机溶剂蒸气对聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 的作用, 表明可分为反应性的和非反应性的两种。同时, 对于非反应性的作用, 依冷结晶峰面积的变化, 又可分为三种类型: 冷结晶峰面积不变, 经诱导期后下降, 无诱导期而迅速下降。双冷结晶峰现象在一些非反应性溶剂处理过的 PET 试样的 DSC 曲线也观察到。

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯、蒸气作用、有机溶剂蒸气、冷结晶峰、DSC 测量

文献^[1]曾报道采用差示扫描量热 (DSC) 研究溶剂对聚对苯二甲酸乙二酯的诱导结晶。上文^[2]研究了水的诱导结晶作用, 发现水使冷结晶峰移向低温, 并导致 DSC 曲线冷结晶双峰。现用相应的手段, 考察了甲醇、二氯甲烷、二氯乙烷、四氯乙烷、丙酮、N, N'-二甲基甲酰胺 (DMF), 以及正丙胺等有机溶剂的蒸气与 PET 的作用, 表明可分为反应性的和非反应性的二种, 并与作用时间长短等条件有关。

实 验 部 分

试样: 将 PET 试样置于 DSC 用铝坩锅内, 氮气保护下升温到 563—573K, 保温 5 分钟以消除热历史的影响, 然后用冰骤冷成非晶态, 将其置于有机溶剂蒸气中(为避免水汽影响, 试样瓶中放有氯化钙), 经不同时间取出测定 DSC 曲线。如要求结晶试样, 则消除热历史后在炉子中做降温结晶测定, 从熔体结晶峰面积计算出热焓值 (ΔH) 及结晶度 (100% 结晶时的热焓值取 $\Delta H^0 = 30$ 卡/克), 取出结晶试样备用。

DSC 测定: 用上海天平仪器厂产 CDR-1 型差动热分析仪, 在下述条件下测定: 试样量取 10—20 毫克, 参比物为 Al_2O_3 , 量程为 ± 5 毫卡/秒, 升温速度为 10K/分, 走纸速度是 600 毫米/小时。

结 果 与 讨 论

1. 反应性与非反应性溶剂的 DSC 判据

考虑到某些有机溶剂, 例如醇、胺和酸等几类溶剂, 在一定条件下可能与 PET 反应,

* 1988年4月26日修改完毕。

而在另外的条件下却不起反应的事实,这里约定:区分反应性与非反应性溶剂,以在处理温度和测试条件下,能否在 DSC 曲线上出现因反应造成的变化为判据。例如,甲醇在

425K 以上能醇解 PET,但低至室温时却基本不反应,长时间处理亦未能在其 DSC 曲线上观察到反应产物(对苯二甲酸二甲酯或低聚体)的熔融吸热峰,故可列入非反应性溶剂;300K 左右用正丙胺处理非晶态 PET 24 小时后,便能观察到反应产物的熔融吸热峰如图 1,属反应性溶剂,但当温度低于 285K 时,处理 48—64 小时仍未能观察到属反应产物的特征峰,此时又可条件的把它看作非反应性溶剂。因此,较具体地说,是以有无反应产物的热效应出现在 DSC 曲线中为区分的依据。

2. 用冷结晶峰考察非反应性溶剂的作用

在室温,甲醇、丙酮和 DMF 对 PET 的作用属于非反应性溶剂的作用,它们使 PET 溶胀或起到溶剂诱导结晶的作用。DSC 测定结果如图 2。与水一样,它们均使 PET 的冷结晶峰从高温转到低温,在转变过程中可观察到双冷结晶峰现象。增长放置时间,则冷结晶峰面积变小,这种变化比水要明显得多。按峰面积与放置时间作图(图 3),表明有三种情况:水和甲醇基本不变;DMF 似经一诱导期才下降;而丙酮的迅速下降,几乎无诱导期。冷结晶峰面积反映的是等速升温过程中生成的结晶量,面积变小意味着生成的结

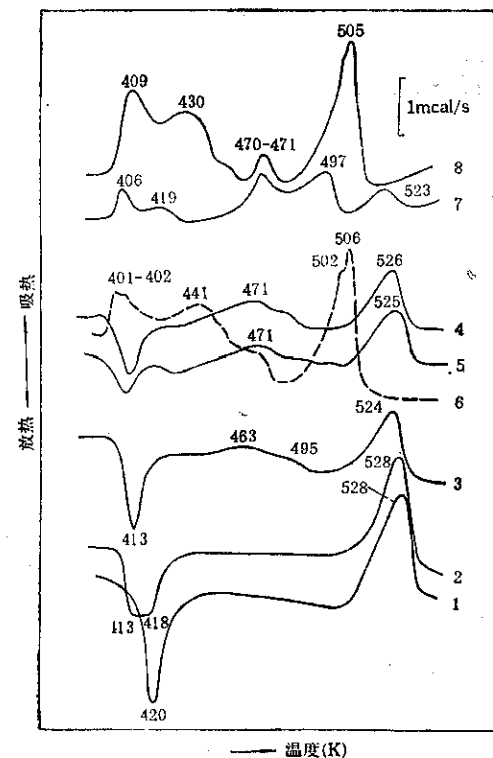


图 1 非晶态 PET 在不同温度正丙胺气氛中放置不同时间后测定的 DSC 曲线

- 1, 285—286K, 18 小时; 2, 285—286K, 64 小时;
- 3, 287—291K, 40 小时; 4, 293—303K, 10 小时;
- 5, 293—303K, 24 小时; 6, 293—303K, 120 小时;
- 7, 285—286K 64 小时加 294—298K 48 小时;
- 8, 285—286K 64 小时加 294—298K 64 小时;

晶量少,表明予先在常温下已产生溶剂诱导结晶,而且丙酮的诱导结晶作用比 DMF 快得多,水基本上无诱导结晶。

作用强弱的差别可从溶度参数(δ)、极性和分子尺寸大小来说明:丙酮的 $\delta = 9.9$ 卡 $^{1/2}$ ·厘米 $^{-3/2}$,与 PET 的 $\delta = 9.7-10.7$ 卡 $^{1/2}$ ·厘米 $^{-3/2}$ 较接近,它的极性和分子尺寸又比 DMF 小,因此易扩散进入 PET 树脂中,并与分子链作用,溶胀及诱导结晶。

为进一步考察溶剂分子结构对非晶态 PET 的诱导结晶作用,选用了三种氯代烷做试验。它们是氯原子数相同,分子尺寸不同的二氯甲烷和 1,2-二氯乙烷;氯代程度不同的 1,2-二氯乙烷和 1,1,2,2-四氯乙烷;而四氯乙烷又相当为二氯甲烷的一倍。测定的结果如图 3 中曲线 4,5 和 6。诱导结晶的速度按二氯甲烷>二氯乙烷>四氯乙烷,明显地随分子尺寸的增大而降低,同时氯化程度增加也使速度减慢。

将二氯甲烷、二氯乙烷与丙酮相比较,表明它们对 PET 的作用属同种类型,但从诱

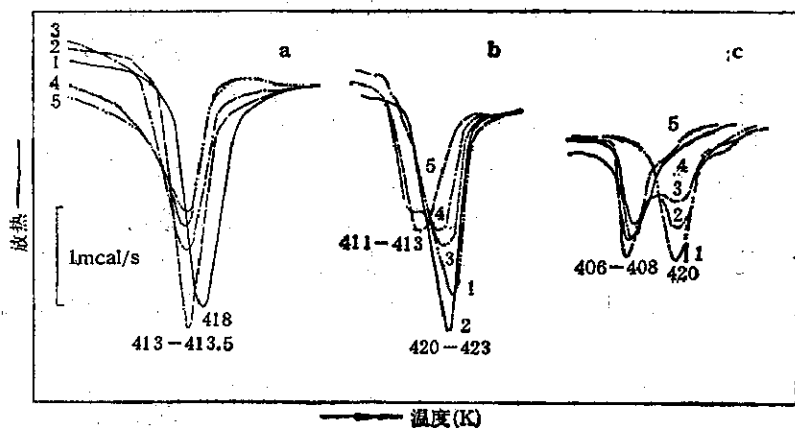


图2 非晶态 PET 在溶剂蒸气中放置不同时间后测定的 DSC 曲线(冷结晶峰)

- a. 甲醇: 1, 1 小时
2, 30 小时
3, 48 小时
4, 144 小时
5, 192 小时
- b. DMF: 1, 12 小时
2, 24 小时
3, 72 小时
4, 137 小时
5, 160 小时
- c. 丙酮: 1, 0 小时
2, 15 小时
3, 21 小时
4, 237 小时
5, 240 小时

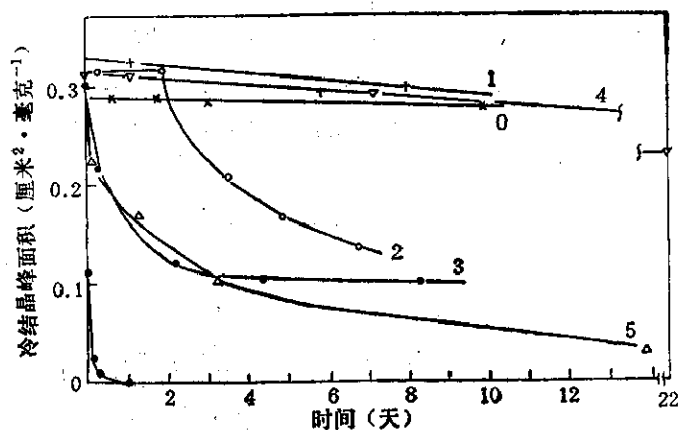
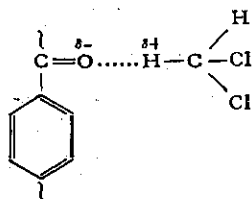


图3 在几种气氛中放置不同时间后测得的 DSC 冷结晶峰面积。0, 空气 (RH80%), 1, 甲醇; 2, 二甲基甲酰胺 (DMF) 3, 丙酮, 4, 四氯乙烷, 5, 二氯乙烷 6, 二氯甲烷。

导结晶可达到的程度,二氯甲烷和二氯乙烷的作用是较强的,最终甚至使冷结晶峰消失,这可能是与它们的弱酸性有关,“氢离子”与羰基作用强,



从而使 PET 被溶胀得更深,诱导结晶更彻底。

溶剂蒸气对 PET 作用,包括吸附、溶胀、扩散及诱导结晶等过程,除以上讨论的各

影响因素外,因作用的是蒸气,所以对于溶剂的沸点和蒸气分压的高低,也是必须加以考虑的,例如三种氯代烷作用的明显差别,诱导结晶速度如此悬殊,沸点(CH_2Cl_2 : 313K, $\text{CH}_2\text{Cl}-\text{CH}_2\text{Cl}$: 357K, $\text{CHCl}_2-\text{CHCl}_2$: 419K) 高低相差很大也是一个原因。

3. 反应性溶剂的作用

这类溶剂会与 PET 起化学反应,如文献^[3]作为 PET 蚀刻剂的正丙胺。对这类溶剂的作用,除考虑能否与 PET 反应外,还得考虑有无诱导结晶,这也将决定它能否作为制样观察结构的蚀刻剂。试验已表明较低温度下,正丙胺为非反应性溶剂,它使冷结晶峰面积减少,有诱导结晶作用,基本不起化学反应,如图 1,此时不能为蚀刻剂。

温度较高时正丙胺为反应性溶剂:

正丙胺对非晶态 PET 作用不同时间后测定的 DSC 曲线表明: 作用时间短(几个小时内)基本上仍保留原试样的 DSC 曲线特征;作用时间稍长后,则 PET 的 DSC 曲线特征全失,如图 1 曲线 6, 8 和图 4 曲线 5, 6, 已观察不到 PET 的冷结晶峰和结晶熔化的吸热峰(526—531K)。曲线上出现了几个新的温度低于 PET 熔点的吸热峰。文献^[3]认为正丙胺与 PET 反应,生成对苯二甲酰二正丙胺(棒状结晶,熔点 518K)及 PET “碎片”(低聚物)。它们是新吸热峰出现的原因。

对晶态 PET 试样做同样测定,结果如图 4。显然,正丙胺对结晶的 PET 作用要弱和缓慢得多,这正是可用它作为蚀刻剂的依据。随作用时间增加,其 DSC 曲线同样发生变化,但与非晶态 PET 不同的是作用 138 小时后,仍保持着结晶 PET 的熔融吸热峰,只是峰温稍移向低温(526K $\rightarrow$ 523K),峰面积有些减少。此外,在其低温侧出现峰温为 514K 的吸热峰,相应于对苯二甲酰二正丙胺的熔融温度,它可能是正丙胺与试样中非结晶部分反应形成的。

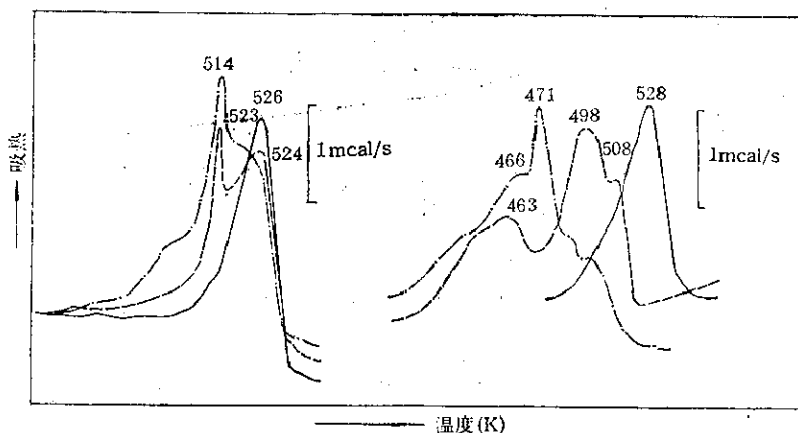


图 4 晶态和非晶态 PET 在正丙胺气氛中放置后的 DSC 曲线对比

- 1 结晶度: 35—37%; 放置时间: 24 小时;
 - 2 结晶度: 35—37%; 放置时间: 69 小时;
 - 3 结晶度: 35—37%; 放置时间: 138 小时;
 - 4 结晶度: 0.0%; 放置时间: 4 小时;
 - 5 结晶度: 0.0%; 放置时间: 24 小时;
 - 6 结晶度: 0.0%; 放置时间: 36 小时;
- (放置温度: 303—308K)

要判断较高室温条件下正丙胺对非晶态的 PET 有无诱导结晶, 因化学反应也使冷结晶峰变小, 甚至观察不到, 所以不能用冷结晶峰的变化直接给出回答。如果有诱导结晶, 则因结晶的形成会缓慢化学反应过程, 同时这部分结晶的融化会使 DSC 曲线中出现相应的吸热峰, 或者表现为熔融吸热峰面积大于冷结晶峰面积, 包括无冷结晶峰而有熔融吸热峰, 实验结果如图 1 曲线 4, 5 和 7 等, 正是表明有诱导结晶。若室温更高一些或延长处理时间, 则试样的 DSC 曲线中再观察不到 PET 的熔融吸热峰, 其原因可能是化学反应快于诱导结晶过程, 或诱导结晶形成的结晶细而不完整, 极易为正丙胺随后进一步分解, 如图 1 曲线 7 和 8 所示, 经较低室温下诱导结晶的试样, 在 294—298K 处理 48 小时后, 已无冷结晶峰, 但在 523K 有属于 PET 结晶熔化的吸热峰; 处理 64 小时后, 则消失了这吸热峰, 表明诱导形成的结晶亦被正丙胺所完全胺解了, 与热结晶试样的结果相比, 其胺解过程亦快得多。总之, 较高室温下, 正丙胺对非晶态 PET 作用的最终结果是起蚀刻效果的化学作用, 而不是诱导结晶的物理作用占主导。

参 考 文 献

- [1] Jameel, H., Noether, H. D., Rebenfeld, L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1982**, 27, 773.
- [2] 杨始堃, 陈向明, 陈玉君, 高分子通讯, **1985**(3), 207.
- [3] C. -M. Chu, Wilkes, G. L., *J. Macromol. Sci., -Phys.*, **1974**, B10(4), 551.

EFFECTS OF VAPOUR OF ORGANIC SOLVENTS ON POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE) BY THE DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY

YANG Shikun, YANG Hua, WU Yundong, CHEN Yujun

(Institute of Polymer Science Zhong shan University)

ABSTRACT

Effects of vapour of organic solvents on the poly-(ethylene terephthalate) (PET) was studied by the differential scanning calorimetry (DSC). It is shown that solvents may be classified by its effect into the active solvent and unactive solvent, and then, according to change of cold crystal peak area, effects of unactive solvents on the PET may be classified into three types: unchanged, reduced behind time and quickly reduced. Duplex cold crystal peak was also observed in the DSC of PET by vapour of unactive solvents.

Key words Poly (ethylene terephthalate), Effects of vapour, Vapour of organic solvents, Cold crystal Peak, Curve of DSC.