

研究简报

聚对苯二甲酸乙二酯的结晶性能研究

IX. 双冷结晶峰的本质*

杨始堃 陈向明 陈玉君

(中山大学高分子研究所)

对差示扫描量热 (DSC) 测得的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 双冷结晶峰^[1,2], 现用红外光谱、吸水动力学和 X-光衍射等手段, 对其本质作进一步探讨。结果表明, PET 在潮湿环境放置过程中, 其分子链构象未观察到变化, 从而提出了 PET 在玻璃化温度 (T_g) 以下超分子结构仍进行有序化的不同看法并对双冷结晶峰的本质作了初步解释。

1. 从高温的冷结晶向低温的冷结晶转化过程的表征

非晶态 PET 在干燥环境里放置时, 其热谱仅有高温的冷结晶峰。而在一定湿度下放置, 则出现双冷结晶峰, 并随时间延长, 逐步向低温的冷结晶转化 (见图 1)。我们以高低温两冷结晶峰的峰高相等时的时间倒数 ($1/t_{1/2}$), 来表征这转化的快慢, 作为不同 PET 树脂在这方面的性能指数。如图 2。

2. 吸水动力学与双冷结晶峰的转变过程

在等温等湿下, 树脂吸水量百分数 ($W\%$) 符合下式^[3]:

$$W\% = kt^{1/n}$$

式中 t 为吸水时间, k 、 n 为待定值。实测结

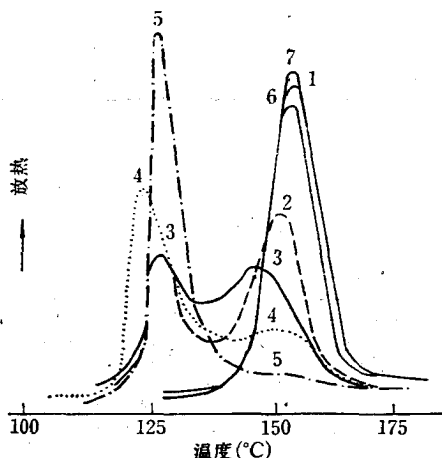


图1 存放条件对 PET 冷结晶过程的影响 (样品 IV)

存放条件: 1-5 潮湿环境, 1- 1 小时; 2- 15 小时; 3- 24 小时 4- 45 小时, 5- 2 万小时以上, 6- 7 干燥器中, 6- 27 小时; 7- 26 小时。

果如图 3 和表 1。可以看出: 除样品 II 可能因合成工艺路线不同外, 在 $(t_{1/2})^{-1}$ 和 k 之间

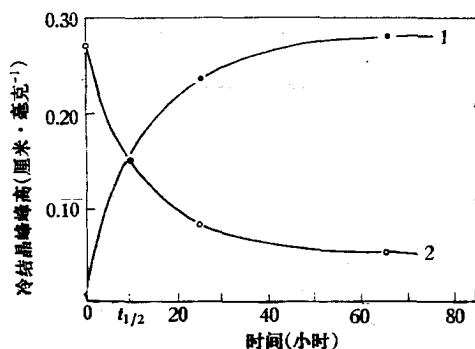


图2 冷结晶峰峰高与存放时间的关系 (样品 IV)

1-低温的冷结晶峰; 2-高温的冷结晶峰。

* 1983 年 9 月 26 日收到。

有一对应关系。 k 是水汽在 PET 中的扩散系数,与温度、湿度和 PET 的相互作用有关。已知冷结晶温度范围里,总结晶速度决定成核速度,而成核的快慢与结晶的表面能有关。PET 吸水后,水使其表面能下降,从而加快了结晶成核和总结晶速度,使冷结晶过程移位于低温。

表 1 不同生产厂的 PET 的 k 、 n 和 $(t_{1/2})^{-1}$ 的测定结果*

样 品	I 上海涤纶厂(7600)	II 长征化工厂(8110)	III 河南二胶厂(1044)	IV 日本东丽	V 荷兰 AKZO
$k \times 10^4$	9.66	11.59	13.96	7.33	6.17
n	2.40	2.60	2.70	2.10	2.00
$(t_{1/2})^{-1} \times 10^2$	20.00	4.30	33.00	10.00	小于 1

* 样品 IV、V 均为汕头感光化学厂提供。

表 2 IR 谱按基线法计算结果(样品 IV)

项 目 谱带(厘米 ⁻¹)	样品放置时间 (小时)	透射比 (T%)	吸 光 度 (A)	相同放置时间的吸 光度之比 (A/A ₇₉₅)
基准谱带 795 (内标)	0	55.0	0.260	
	20	55.6	0.255	
	90	54.6	0.263	
反式谱带 972 (T)	0	63.3	0.198	0.764
	20	64.1	0.193	0.757
	90	62.8	0.202	0.767
偏式谱带 898 (g)	0	42.5	0.372	1.431
	20	42.7	0.369	1.446
	90	42.2	0.375	1.426

3. 双冷结晶峰与结构

非晶态 PET 树脂在低于 T_g 下于潮湿环境中放置,出现双冷结晶峰和发生的转化。我们从红外光谱、X-射线衍射和密度等进行了以下的考察。

测量了 PET 熔体骤冷成的薄膜在潮湿环境中放置前后的红外光谱,结果如图 4 和表 3。表明反式、偏式构象对应的 Fourier 红外光谱带强度基本不变,即在室温和潮湿环境中的放置过程里,PET 分子链构象未发生变化。显然与前人^[4-6]关于在 T_g 以下温度里仍进行着某种程度的链段有序化的看法不同,红外光谱的实验未能对此给予证明,因此,试图由此来阐明双冷结晶峰的本质是不可能的。既然双冷结晶峰现象与吸水有关,

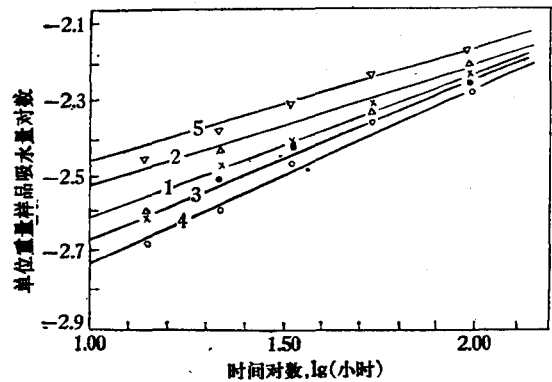


图 3 样品吸水量对数与存放时间对数关系
RH:84%; 温度: 23—26℃. 样品: 1—I;
2—II; 3—III; 4—IV; 5—V.

所以有关 —OH 谱带 ($3550, 3625 \text{ cm}^{-1}$) 或缔合 —OH 谱带 (3420 cm^{-1}) 有什么变化, 是必须予以考察的, 然而结果却表明: 二谱带均出现于放置前后的谱图中, 且无论谱带位置或相对强度均未看出放置前后的差别。

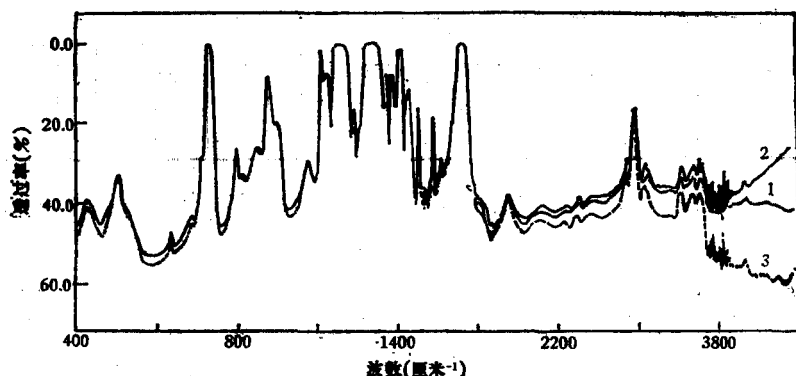


图4 PET 薄膜放置前后的红外光谱图 (样品 IV)

放置条件: 室温 ($23-26^\circ\text{C}$); RH 84%.

.... 0h; — 25h; --- 49h

X-光衍射的实验结果如图5所示, 样品的 DSC 谱图从单个高温的冷结晶峰转变到

双冷结晶峰, 而它的结构均处于非晶态, X-光衍射图形基本不变, 同样未能证明 PET 在放置过程中进行有序化。如把每次测定的在峰宽和位置上的差异视为变化, 那也可用样品密度和增加来解释。

联系到 PET 的 T_g 也随潮湿环境中放置时间增加而降低, 并且玻璃化转变过程在 DSC 谱中呈现愈来愈明显的“吸热峰”

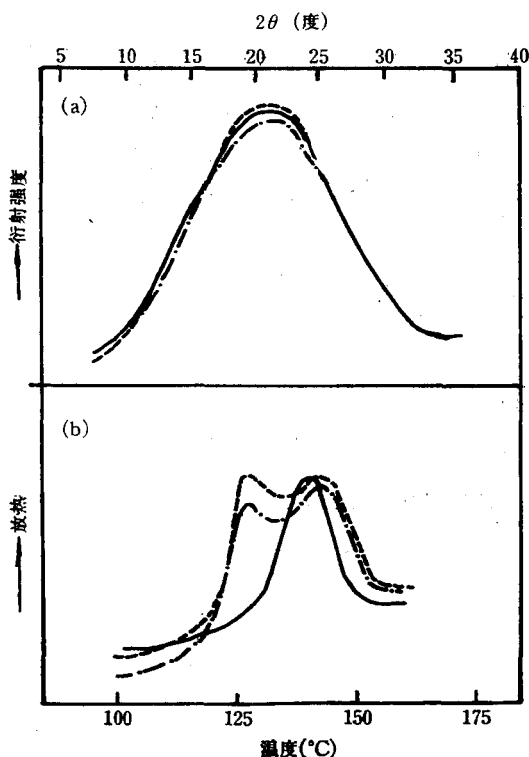


图5 PET 的 X-光衍射及相应的 DSC 谱随放置时间的变化

放置条件: 温度 25°C ; RH 75—77%.

— 0h; --- 48h; -.- 580h

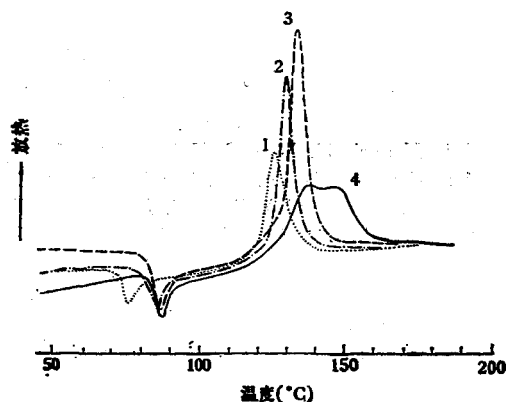


图6 已吸水 PET 的 T_g 冷结晶随干燥时间的变化

干燥条件: 室温 P_2O_5 皿中; 样品 II.

.... 0h; --- 70h; -.- 190h; — 1728h

表 3 PET 的 T_g 、冷结晶峰温和熔融峰温随放置时间的变化

放置时间 (小时)	0	3	23	71	83	107	142	202
项目								
玻璃化温度(°C)	75	75	70	67	67	66	66	66
冷结晶峰温, 低(°C)	—	130	125	123	124	—	120	120
高(°C)	145	143	—	—	138	140	140	140
熔融峰温度(°C)	256	255	253	253	253	253	254	254

等事实,如图表 3,可设想 T_g 的变化与双冷结晶峰之间在机理上有一定的联系。按平井-Eyring^[6] 空穴理论,可用淬火后样品随放置时间的延长,分子间被冻结的空穴数减少,来说明 T_g 的这些变化。然而仅以空穴数减少却不能说明 PET 冷结晶行的这些现象,因干燥条件下空穴数也减少,并不导致出现双冷结晶峰。同时,密度增加常被认为是结晶度或有序程度增高的表现,而结晶或有序将导致 T_g 升高。因此,我们认为在潮湿环境中,或在密度梯度管中放置时,密度随时间增长而增加的主要原因之一,是因为外在水份(或溶剂)往 PET 中扩散的结果。由于水对无定形 PET 的增塑作用及诱导结晶效应,导致 T_g 随放置时间增长而下降,也导致低温的冷结晶峰的出现,高温的冷结晶峰随放置时间增长而峰高降低,低温的冷结晶峰峰温下降。

4. 双冷结晶峰转变的可逆性

把已吸水的 PET 样品除去水份再考察其冷结晶行为,对了解双冷结晶峰的本质是有益的。图 6 是实验的结果,表明随着干燥过程的进行(在 P_2O_5 中放置),低温的冷结晶峰峰温和 T_g 均升高,当干燥至足够的时间如 1728 小时, DSC 谱中出现了高温的冷结晶峰,呈双冷结晶峰的谱图,说明 PET 双冷结晶峰是水的增塑作用与诱导结晶效应引起的设想是可成立的。

致谢: 潘鉴元老师对本工作给予热情指导,刘佑习同志协助做 X-光衍射,在此衷心致谢。

参 考 文 献

- [1] 杨始堃、陈玉君,“线型聚酯的热性能”,中南五省石油化工高分子化工联合年会上报告, 1982.
- [2] 傅献珍等,物理化学, 1978.
- [3] Heuvel, H. M. and Huisman, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1978, 22, 2229.
- [4] Kimura, M., Dr. Sci. Thesis, The university of Tokyo 1978.
- [5] Tant, M., and Wilkes, G. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 2813.
- [6] Wunderlich, B., and Bodily, D. M., *J. Polym. Sci., part C*, 1964, 6, 137.

STUDY OF CRYSTALLINITY OF POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE)

IX. NATURE OF DOUBLE PEAKS OF COLD CRYSTALLIZATION

YANG Shikun, CHEN Xiangming and CHEN Yujun

(Research Institute of Polymer, Zhongshan University, Guangzhou)

ABSTRACT

Double peaks of cold crystallization from DSC thermograms of PET is found to be connected with the time of storing and the humidity of the storing place. Data from Fourier transform infrared spectroscopy, kinetics of absorbed water and X-ray diffraction indicated that water may take part in plasticization and induced crystallization to the amorphous PET.