

聚对苯二甲酸乙二酯的熔融双峰与形态*

卜海山 胡家琰 赵勤国 马仲文 于同隐

(复旦大学材料科学研究所)

摘 要

非晶 PET 等温结晶后,用 DSC、WAXD、SAXS、密度和透射电镜等方法,考察了结晶 PET 在升温过程中的结构变化。进一步证实了过程中发生部分熔融再结晶;同时形态也起了明显变化:片晶增厚,片晶侧向尺寸增大,由节瘤状晶粒堆砌部分地转变为典型的片晶堆砌,构成片晶的微晶尺寸增大,晶体趋于完善,折迭表面的规则折迭增加。这样,在等温结晶时生成的结构状态转变为更稳定的形态,因而相应地在 DSC 曲线上出现两个熔融峰。

关于聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的熔融双峰, Holdsworth 等^[1]提出部分熔融再结晶的解释,作者在前文^[2]中也得到类似的结论。近年来, Groeninckx 等^[3,4]研究了 PET 的等温结晶和退火,并推论在 DSC 等速升温过程中 PET 会发生重组。重组不单是部分熔融再结晶,还包括片晶增厚,晶体完善、折迭表面平整化等过程。

为了从实验上论证这一观点,本文对 PET 试样进行了差示扫描量热法(DSC)、密度、广角 X-射线衍射(WAXD)、小角 X-射线散射(SAXS)和透射电镜(TEM)等方面的研究。

实 验 部 分

1. 试样

(1) 试样等温结晶 非晶 PET 试样, $\bar{M}_n = 1.8 \times 10^4$, 将其在 N_2 气下、 $200 \pm 0.1^\circ C$ 炉内,分别恒温 0.5 与 6h,迅速取出于冰浴中淬冷,得 A、B 两种试样。

(2) 试样等速升温热处理 将 A 试样在氮气下,以 $10^\circ C/min$ 分别升温至 210、220、230、235、240、250 $^\circ C$,迅速取出于冰浴中淬冷,得 A 系列试样 A-200、A-210、A-220、A-230、A-235、A-240 和 A-250。将 B 试样按同法处理,得 B 系列试样 B-200、B-210、B-220、B-230、B-240 和 B-250。

(3) 电镜试样制备 在厚 $100-200\mu$ 的 A 系列试样的自由表面上真空喷镀钽铌合金与碳,然后以氯仿-三氟醋酸(体积比 9/1)于室温下溶去 PET,得到供电镜观察用的碳覆膜。

* 1983 年 4 月 16 日收到。

2. 密度测定

用四氯化碳-甲苯体系的密度梯度管进行密度测量,温度为 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$,按下式计算密度结晶度:

$$x_p = \frac{\rho - \rho_a}{\rho_c - \rho_a} \times 100\% \quad (1)$$

式中 ρ 、 ρ_a 和 ρ_c 分别为 PET 测试试样、非晶试样和完全结晶试样的密度, $\rho_a = 1.326\text{g}/\text{cm}^3$, $\rho_c = 1.510\text{g}/\text{cm}^3$ [5,6]。

3. SAXS 分析

SAXS 分析用 Rigaku 2077 型 X-射线小角散射仪,管压 40kV,管流 30mA,以 Ni 片滤色得 CuK_α 射线,用闪烁计数器测量,计数率(RM)为 800。

4. 透射电镜观察

用日立 H-500H 型透射电镜进行形态观察。DSC 和 WAXS 分析同文献 [2]。

结 果

1. 差示扫描量热法分析

A、B 两系列试样的 DSC 结果示于图 1。低温峰峰顶温度 T'_m 随等速升温截止温度 T_i 增加而增加,高温峰峰顶温度基本不变。

2. 密度结晶度 x_p

A、B 两系列试样的密度结晶度 x_p 随 T_i 的变化示于图 2。A 系列试样的 x_p 于 220°C 附近出现低谷,随之在 235°C 附近出现峰。B 系列试样的 x_p 在 210°C 附近有所增加,然后不断下降。

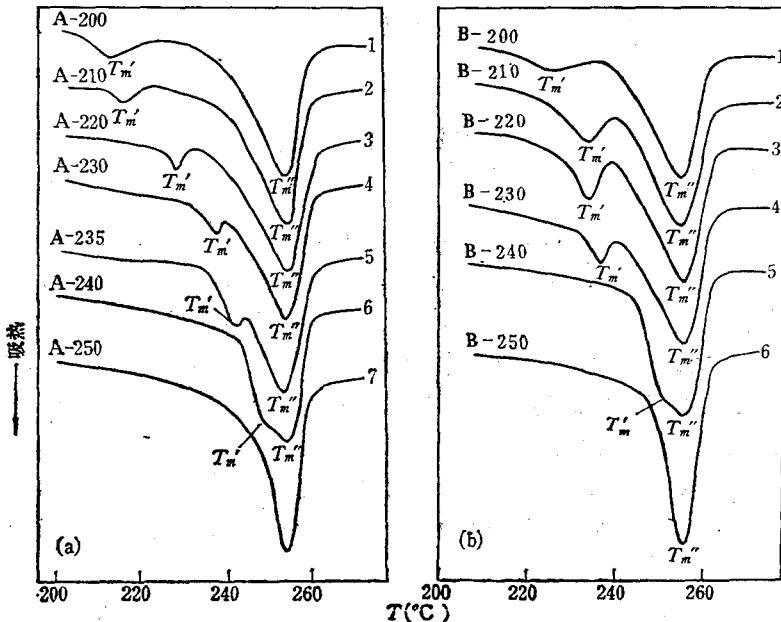


图 1 DSC 分析图

(a) A 系列试样; (b) B 系列试样。

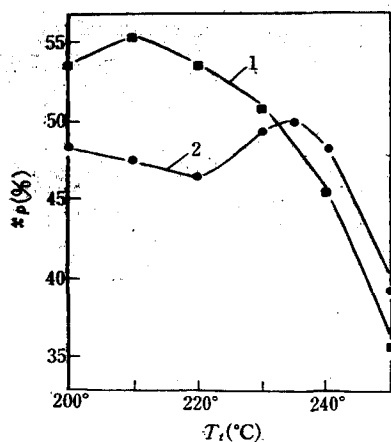


图 2 A、B 系列 x_p-T_c 图
--- A 系列; —■— B 系列.

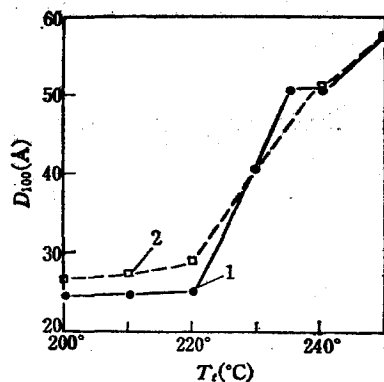


图 3 $D_{(100)}-T_c$ 图
--- A 系列; —□— B 系列.

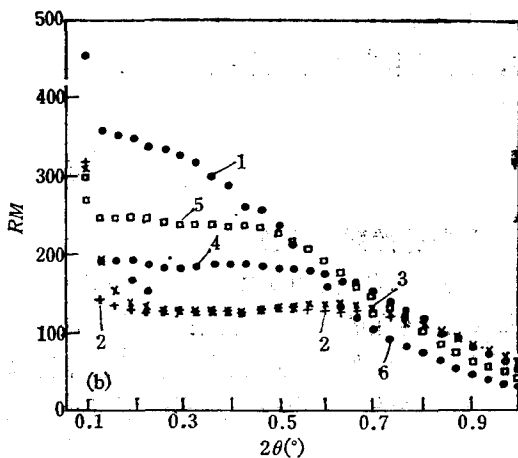
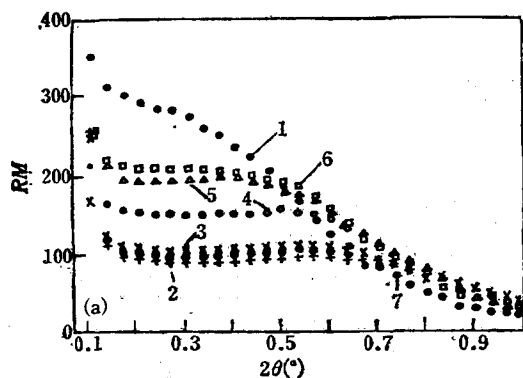


图 4 SAXS 图

(a) A 系列: ●- 200; + - 210; × - 220; ○ - 230; △ - 235; □ - 240; ● - 250.
(b) B 系列: ●- 200; + - 210; × - 220; ○ - 230; □ - 240; ● - 250.

3. 晶粒度 $D_{(100)}$ 与长周期 L

由 WAXS 结果计算(100)面晶粒度 $D_{(100)}$ ^[2], $D_{(100)}$ 随 T_c 的变化示于图 3. A 系列于 235—240°C 出现平台.

SAXS 分析结果示于图 4. A、B 两系列试样均出现 Guinier 散射与 Bragg 衍射, 两者发生重迭, 不能进行分离. 但 A、B 两系列试样 Bragg 衍射峰随 T_c 增加而向小角度方向位移, 亦即两系列试样的长周期 L 随 T_c 增加而增大.

4. 形态

图 5 列出了 A 系列试样的电镜照相. 在 230°C 以下, PET 的形态基本为节瘤状晶粒的无规堆砌, 也能观察到少数完整和不完整的球晶, 但看不到片晶形态, 在 230°C 以上, 出现典型的片晶堆砌, 节瘤状晶粒逐渐减少. 图 5(c) A-200 试样表现为不太完整的球晶形

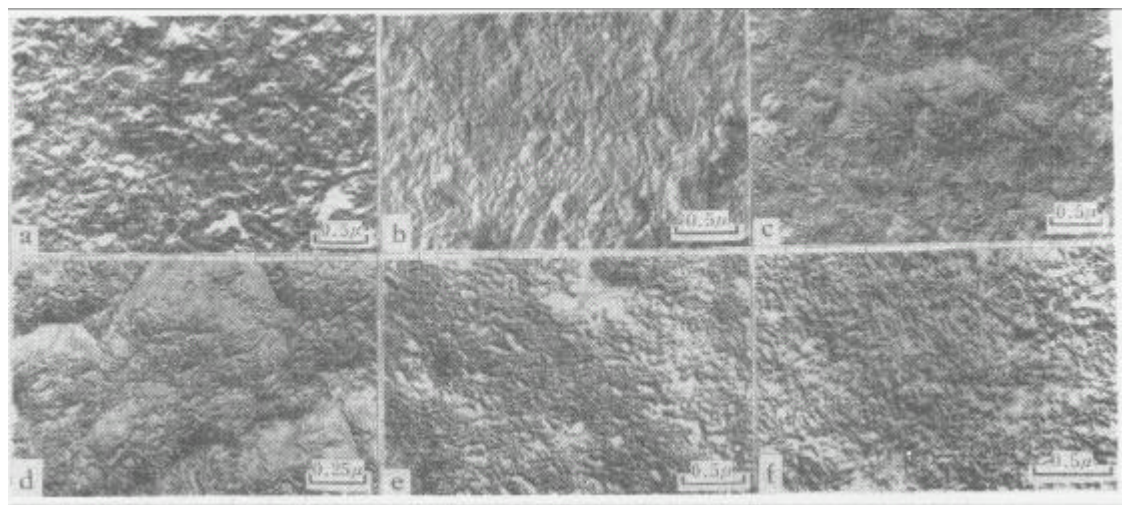


图 5 A 系列试样透射电镜照相

(a) A-200; (b) A-210; (c) A-220; (d) A-230; (e) A-240; (f) A-250.

态,在球晶中也能看到片晶。

讨 论

1. 部分熔融再结晶

非晶 PET 在 200℃ 等温结晶 0.5 与 6 小时, DSC 曲线均出现熔融双峰(图 1A-200、B-200)。现在的一般解释是: 低温峰是等温结晶条件下形成的不完善晶体的熔融峰, 高温峰是 DSC 热分析升温过程中不完善晶体部分熔融再结晶后的晶体的熔融峰。

本文的结果为上述观点提供了直接的实验证据。图 2 x_p 随 T_c 的变化, 即试样 A-200、B-200 在升温过程中密度结晶度的变化。由图 2 可见, A 系列试样随 T_c 升高, 部分熔融占优势, 故 x_p 下降, 这与试样 A-200 DSC 曲线上的低温峰相对应。然后重结晶转为主要过程, x_p 再次上升, 在 235℃ 附近 x_p 达到最大。由于 A 系列试样等温结晶时间短, 未达到平衡结晶度, 原来的非晶部分也参与重结晶过程, 使 x_p 的最大值超过原始试样的 x_p 。随后熔融又成为主要过程, x_p 急剧下降, 这对应于试样 A-200 的高温峰。B 系列试样等温结晶长达 6 小时, 晶体较稳定, 随着 T_c 升高, 开始并不熔融, 而原处于非晶状态的却发生少量结晶, 220℃ 后熔融成为主要过程。这表明试样 B-200 在升温过程中虽也发生部分熔融再结晶使晶体趋于完善化, 但因低温峰出现在较高的温区, 这时重结晶的速率较慢, 主要表现为熔融过程。

SAXS 分析结果同样说明了部分熔融再结晶的事实。若体系中的微晶在空间中的位置保持不变, 而只是向非晶区外延生长或由表面向内部熔融, 那末长周期不会变化。当 T_c 升到 240℃ 以前, A 系列试样结晶度变化不大, B 系列试样结晶度有所下降, 但两个系列试样的长周期都有明显的增加, 这说明了部分微晶的熔融消失, 部分微晶因重结晶而长大。此外, 125℃ 等温结晶的试样, 在偏光显微镜下也看到了球晶尺寸随 T_c 升高而增大,

这也说明了部分球晶的熔融消失,部分球晶继续结晶长大。

2. 片晶增长

图 5 的电镜照相指出,当 T_i 较低时, PET 超分子结构为节瘤状晶粒的堆砌,而当 T_i 升到 230°C 以上时,片晶增厚了,片晶的侧向尺寸也长大了,以致在电镜下可观察到典型的片晶堆砌。SAXS 分析指出长周期 L 随 T_i 升高而增大;且自 230°C 起, L 有较大的变化。 L 增大的部分贡献来自片晶增厚。现在关于片晶增厚的机理还不清楚,可能和晶区中几个链段的协同重排有关,显然温度愈高,对片晶增厚过程有利。

多数聚合物晶体在等温情况下退火时,片晶增厚与时间的对数成比例,所以是比较慢的过程。但本文的结果表明,在升温情况下,片晶增厚能跟上升温速度,说明过程比较快,这也许是因为温度不断升高促进了晶区中的链段重排,这是一个值得进一步研究的问题。

3. 晶粒度 $D_{(100)}$

图 3 指出, A 系列试样在 235°C 附近出现平台,意味着在低温峰后,微晶增长迟缓。对照图 2, A 系列试样在 $230-240^\circ\text{C}$, 密度结晶度出现一个峰。在此温区,由于重结晶新产生小的微晶的积累,使微晶平均尺寸维持不变,或甚至减小^[2]。B 系列试样因重结晶少,微晶平均尺寸仍在增大。

4. 重组

等温结晶 PET 试样在升温过程中经历许多变化而形成较稳定的结构。发生部分熔融再结晶;形态也发生明显变化:片晶增厚,片晶侧向尺寸增大,由节瘤状晶粒堆砌部分地转变为典型的片晶堆砌,构成片晶的微晶尺寸也增大,晶体不断完善和折迭表面规则折迭增加^[2]。所有这些过程都概括为结构“重组”。

图 1 指出 T'_m 随 T_i 升高而有规律地向高温方向移动,这显然是由于 PET 在升温过程中发生重组,使等温结晶形成的结构趋于稳定, T'_m 移向高温。同时也表明试样 A-200、B-200 的重组是在整个升温过程中连续不断发生的。一旦温度超过等温结晶温度,重组过程便已开始,只是重组过程的速度较慢,晶体结构变化很小。而在低温熔融峰后便加速了重组过程,晶体结构起了明显变化。例如图 1 A 系列试样,自 A-220 起, T'_m 变化较大; B 系列试样自 B-230 起, T'_m 变化也较大。

图 4 中 230°C 起, A、B 两系列试样的 L 变化较大。电镜照片也表明 A 系列试样,自 230°C 起便可观察到明显的片晶形态。这些事实说明,当 T_i 升到高温区,片晶增厚,片晶侧向尺寸增大是对重组过程的重要贡献;而在 230°C 以上, PET 的结晶速率已很慢,重结晶的贡献较小。

根据上述讨论,显然 PET 的 DSC 曲线上的低温峰并不完全对应于等温结晶产生的晶体结构,因为结构已经发生了微小重组;而高温峰则对应于整个升温过程中因重组而产生的晶体结构。

致谢: 上海化工厂提供试样,本校遗传所电镜室协助电镜观察,王顺德、沈孝良、顾巧英参加部分工作,谨致谢忱。

参 考 文 献

- [1] Holdsworth, P. J., Turner-Jones, A., *Polymer*, 1971, 12, 195.
- [2] 于同隐、卜海山、胡家璐、张伟、顾巧英, 高分子通讯, 1981, (6), 461.
- [3] Groeninckx, G., Reynaers, H., Berghmans, H. and Smets, G., *J. Polym. Sci., A-2*, 1980, 18, 1311.
- [4] Groeninckx, G., Reynaers, H., *J. Polym. Sci A-2*, 1980, 18, 1325.
- [5] Shaow-Burn Lin, Koenig, J. L., *J. Polym. Sci., A-2*, 1982, 20, 2277.
- [6] Fakirov, S., Fischer, E. W., and Schmidt, G. F., *Makromol. Chem.*, 1975, 176, 2459.

THE DOUBLE MELTING PEAKS AND MORPHOLOGY OF POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE)

BU Haishan, HU Jiacong, ZHAO Qinguo, MA Zhongwen and YU Tongyin
(Institute of Material Science, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

The structure change of crystalline PET, which were crystallized from amorphous species isothermally at various temperatures, was investigated in the course of temperature elavation by means of DSC, WAXD, SAXS, density measurement and TEM. The result shows that besides there are partial melting and recrystallization in the process, its morphology is modified at the same time including the thickening and enlargement of lamella, crystals changing from nodular packing to typical lamella packing, enlargement and perfection of the crystallite and increasing of regular folding on fold surface. Thus, the morphology formed at isothermal crystallization turns to be more stable which is the cause of the appearance of double melting peaks on DSC curves.