

聚对苯二甲酸乙二醇酯的 DSC 研究*

关家玉 徐 懋 梅基邦 郭美华
(中国科学院化学研究所) (上海纺织科学研究院)

摘 要

用 DSC、动态力学方法和密度测量等手段对经不同条件热处理或拉伸的 PET 试样进行了研究, 结果表明: DSC 曲线上放热峰的位置明显地依赖于样品的结晶和取向程度。由放热峰面积算出的结晶过程的热量与试样密度无单值的依赖关系, 而线性地依赖于 70℃ 时的力学损耗值 $\tan \delta$, 后者为试样中非晶区部分多少的量度。在这一结晶阶段生成不完善的晶区并伴有密度剧增现象。

DSC 方法是研究高聚物的重要手段之一, 对某些实用性能的表征, 更为灵敏有效^[1]。已经知道从 PET 的 DSC 曲线上一般可以看到反映玻璃化转变的转折点和分别反映结晶现象(因结晶发生在较低温度区, 亦称冷结晶)和熔融现象的放热峰及吸热峰。然而对 DSC 曲线所提供信息的确切含义了解的还很不够。这些热效应和试样的原始结构状态的关系并不清楚。近年来, 就试样处理条件对熔融吸热峰的影响, 尤其是出现双吸热峰的现象进行了讨论^[2-4], 但对放热峰则很少涉及。

本文对经不同条件处理的样品(包括在不同温度下热处理和拉伸)进行了 DSC 研究, 并配合动态力学性能、密度测量、双折射测量等方法, 讨论了不同样品状态对 DSC 曲线的影响以及放热峰的本质。

样品制备与实验方法

1. 样品制备

原始膜片由上海化工厂提供, 经熔融挤出由冷鼓冷却制得。厚度约为 1 毫米, 经偏光显微镜、密度和 X 光衍射确认为各向同性的非晶态膜片。该样品在四氯乙烷/苯酚中的特性粘数为 0.57 (100 毫升/克), 相应分子量 $\bar{M}_n = 15300$ ^[5]。

低温结晶试样 将原始膜片夹在薄紫铜板间, 放入 120℃ 的烘箱中等温结晶, 到一定程度后立即投入冰水中淬火备用。

熔融高温结晶试样 原始膜片用聚四氟乙烯薄膜包好, 放于紫铜板间, 在 290℃ 硅油中保持 10 分钟充分熔融, 立即投入 234℃ 恒温硅油浴中结晶, 经不同时间后, 投入冰水中淬火。

取向试样 原始膜片在材料试验机上以 0.60 分⁻¹的应变速率进行拉伸, 拉伸温度分

* 曾在中国化学会 1980 年高分子学术会议上宣读, 本刊于 1980 年 1 月 18 日收到。

别为 25℃、69℃ 和 82℃, 拉伸比为 3.5。纵拉片是工厂生产设备上提供的单向拉伸片, 其表观拉伸比为 3.3。

升温过程结晶的试样 为研究升温过程的密度变化, 将试片切成小块, 用铝箔包裹, 放入等速升温的硅油浴中, 在不同温度下取出样品投入冰水中淬火。

2. 实验方法

DSC 测定采用 Perkin-Elmer DSC II 型示差扫描量热计, 升温速度 20℃/分, 量程 5 毫卡/秒, 试样用量约 7 毫克, 测量过程中通氮气保护。以空金杯为参比, 用铟 (熔点 429.6°K, 熔融热 6.79 卡/克) 为基准物质进行温度和热量标定。所测温度范围内, 用自动调零装置校整基线。

以岩本粘弹谱仪作试样的动态力学性能测定, 预张力约为 100 克/毫米², 频率 1 赫, 升温速度 1.5—2℃/分。

用四氯化碳/正庚烷配成密度梯度管测定试样密度。测定温度为 25°±0.01℃

用偏光显微镜色那蒙法测定取向试样的双折射。

结果和讨论

经不同处理的部分试样的 DSC 曲线见图 1, 其处理条件见表 1, 表中还给出了各试样的密度值和由此计算的结晶度 $f(\rho) = \rho_c(\rho - \rho_a)/\rho(\rho_c - \rho_a)$ 非晶区密度 ρ_a 和晶区密度 ρ_c 分别为 1.335 和 1.455 克/厘米³ [6]。

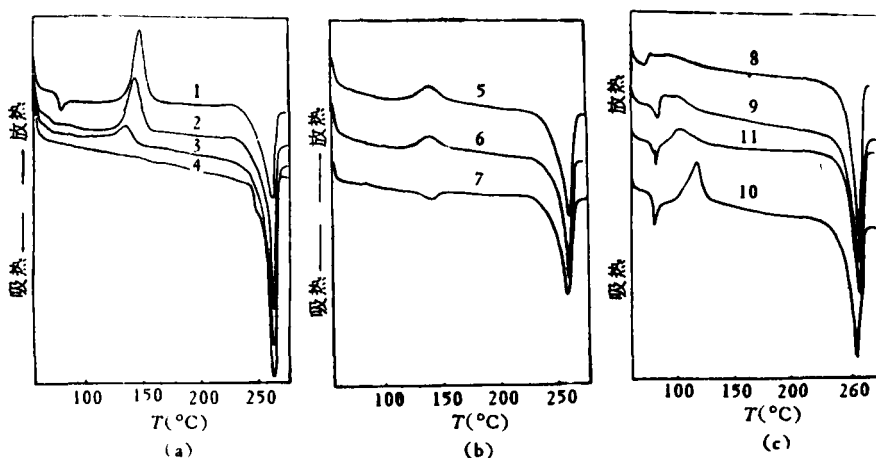


图 1 PET 试样的 DSC 曲线

图中数字为试样编号, 见表 1

从图 1 可见, 吸热峰的位置与试样处理条件基本无关, 约为 262℃。当在一个温度下处理时间较长时, 会在较低的温度出现第 2 个吸热峰 (见试样 4、7), 它的位置略高于处理温度, 与文献报道一致 [4, 7]。对熔融峰面积的测量表明, 不同处理条件试样熔融时的吸热量相差不大, 由于试样在 DSC 升温过程中发生的局部熔融再结晶现象, 干扰了热效应的测定 [2-4], 因此不可能由熔融峰相应的热量大小来计算试样原有的结晶程度。

与此同时, 冷结晶放热峰的位置 T_c 则与样品的处理条件有明显的依赖关系。经热结

表 1 试样的处理条件和密度值

编 号	处 理 条 件	密 度 (克/厘米 ³)	结 晶 度 (%)
1	原始膜片	1.338 ₀	2.7
2	290℃ 熔融后, 234℃ 结晶 12', 淬火	1.356 ₀	18.8
3	290℃ 熔融后, 234℃ 结晶 15', 淬火	1.376 ₄	36.5
4	290℃ 熔融后, 234℃ 结晶 20', 淬火	1.410 ₀	64.5
5	原始膜片 120℃ 结晶 10', 淬火	1.348 ₄	12.2
6	原始膜片 120℃ 结晶 17', 淬火	1.357 ₄	20.2
7	原始膜片 120℃ 结晶 180', 淬火	1.372 ₄	32.8
8	原始膜片 25℃ 拉伸	1.355 ₅	18.7
9	原始膜片 69℃ 拉伸	1.352 ₂	15.7
10	原始膜片 82℃ 拉伸	1.340 ₀	4.5
11	纵拉片	1.343 ₄	7.9

晶的样品,其 T_c 随结晶程度的增加而向低温方向移动(图 2)。Mitsuish^[8] 等曾对经 120℃ 处理的样品得到了类似的结果。经拉伸处理的样品,其 T_c 的移动更为明显(图 3),这时放热峰变宽且不对称。早期 Koenig 等^[9]曾认为在 60℃、85℃ 拉伸的 PET 样品不再出现放热结晶峰,但 Kimura^[10]、Heuvel^[11] 等的结果与我们相似。 T_c 向低温移动的现象表明,由于结晶和拉伸所造成的有序结构都会有利于样品的进一步结晶。

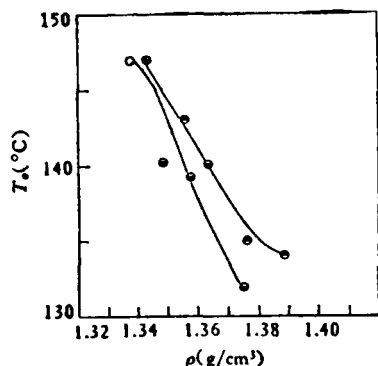


图 2 试样原始密度对 T_c 的影响
○ 原始膜片; ● 234℃ 结晶试样;
● 120℃ 结晶试样

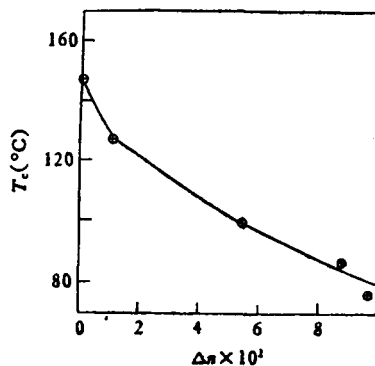


图 3 试样双折射线与 T_c 的关系

测定等速升温过程中的密度变化表明,开始升温时密度值变化不大,随后发生一个急剧的密度增大,然后再以较慢的速度继续增大(图 4)。发生密度剧增的温度随试样原始结晶程度增高或拉伸取向而向低温方向移动。这一移动和 T_c 值的移动是相应的。因此我们设想 DSC 测量中的冷结晶峰应该就是引起密度剧增现象的同一结构变化过程的热效应,两者温度值上的差别是由于两种测量中升温速度不同引起的。不同条件处理的试样在等速升温时的密度增值 $\Delta\rho$ 和结晶峰大小 ΔH_c (单位重量试样的结晶热量)间的单值依赖关系说明这种设想是合理的(图 5)。

既然放热峰是样品结晶时的热效应,那么放热峰的大小应和试样原有的结晶度有关,

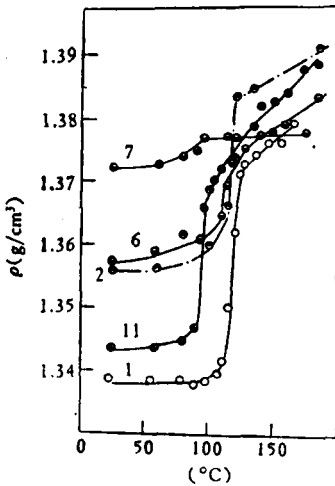


图4 等速升温时试样的密度变化
图中数字为试样编号；升温速度：3.5℃/分

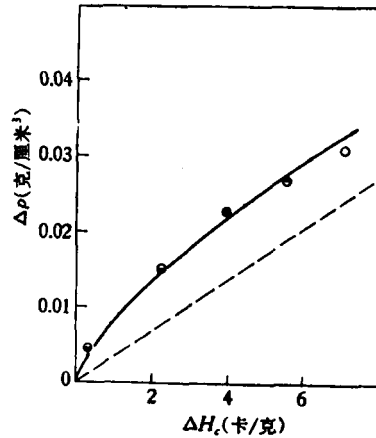


图5 $\Delta\rho$ 与 ΔH_c 的依赖关系
—○— 实验结果 ——— 式(1)表示的依赖性

因而由密度值决定的。图6是不同试样的 ΔH_c 值和 $1 - f(\rho)$ 的关系。 ΔH_c 不是由 ρ 值唯一决定的,它随加工历史而异。在密度相同时,从熔体在高温结晶的样品具有较高的 ΔH_c 值。同样,密度剧增值 $\Delta\rho$ 与试样原始密度也不存在单值依赖关系。试样2和6起始密度基本一样,但在高温结晶的试样2的 $\Delta\rho$ 值比在低温结晶的试样6的 $\Delta\rho$ 值大很多(图4)。

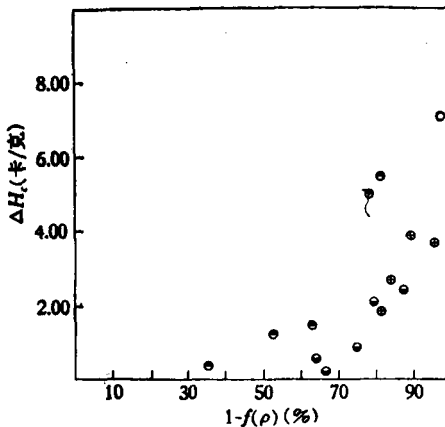


图6 ΔH_c 与 $1 - f(\rho)$ 的依赖关系
○ 原始膜片；● 234℃ 结晶试样
◐ 120℃ 结晶试样；⊕ 拉伸试样

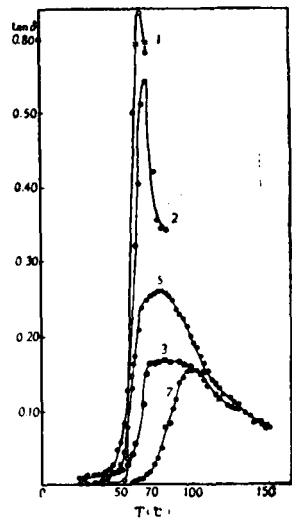


图7 部分试样的动力学损耗温度谱
图中数字为试样编号

我们设想,由密度剧增和放热峰所表征的冷结晶过程应和试样非晶区的结构变化相联系,只是不能用密度值反映试样中非晶区部分的多少,因为这时简单的两相模型是不适用的。Groeninckx 等^[12]曾得出 PET 的模量-温度依赖性并不简单地决定于密度的数值,而

随热处理的条件而异。近年来我们实验室的工作进一步表明,有可能用动态力学性能的测量,主要是其 α 损耗峰来表征 PET 试样的非晶态部分^[13-15]。对非晶态 PET 试样可以在约 70°C 处测到一个很强的损耗峰,当这种非晶区由于试样结晶或取向而受到影响或发生变化时,70°C 处的损耗值下降,而在较高的温度(例如 90—100°C)出现力学损耗,这些现象反映了样品中分子链所处结构状态的变化。图 7 是部分试样的力学损耗温度谱,可以看到不同处理条件下所得样品行为很不一样,在密度值相近时,(例如图 7 中样品 2 与 5、3 与 7)由熔体在高温下结晶的试样比从玻璃态出发在较低温度下结晶的试样在 70°C 的损耗值大得多。这意味着它们中保留了更多的未发生变化的非晶态部分。其原因是在高温下成核速率很低而结晶生长的速率很高,所以生成的晶粒较少,但尺寸大而完整,同时较多地保留了原有的非晶区。

为了弄清冷结晶过程中试样内部结构状态的变化,我们对该过程前后试样的动态力学测量结果进行了比较(图 8),先从密度变化曲线得出该试样冷结晶过程的温度范围,第一次动态力学测量即终止在密度剧增完成的温度,立即淬火到室温,再作第二次测量。结果表明经过结晶过程后试样的 70°C 损耗峰几乎完全消失,而与此同时,~90—100°C 范围内的损耗峰则无明显变化。因此我们认为这一结晶过程是与试样中保留的非晶区的结构变化相联系的。若简单地采用 70°C 处的损耗值 $\tan \delta_{70}$ 来表征试样中非晶态部分的多少,就可以直接考察放热峰大小 ΔH_c 和试样中非晶区部分之间的相应关系。图 9 中包括了经不同条件处理的试样的结果,实验点基本上落在一条通过原点的直线上。进一步支持了我们关于冷结晶现象的认识。

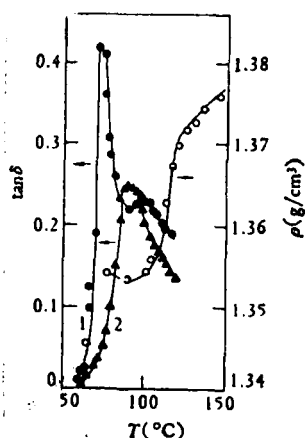


图 8 同一试样冷结晶前(曲线 1)后(曲线 2)的动态力学损耗温度谱

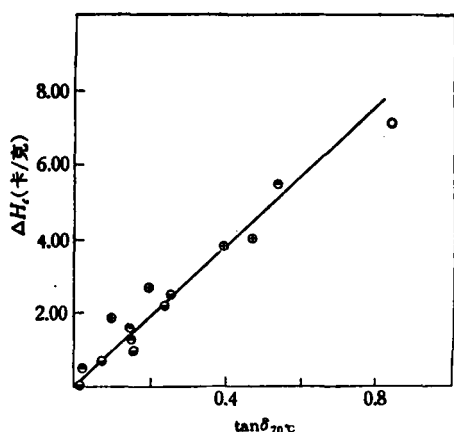


图 9 ΔH_c 与 $\tan \delta_{70}$ 的依赖关系

○ 原始膜片; ● 高温结晶试样; ● 低温结晶试样; ⊕ 拉伸试样

此外,若冷结晶过程中非晶态的 PET 生成完善的晶区,则这一过程中的密度变化 $\Delta \rho$ 和热效应 ΔH_c 应有线性依赖关系:

$$\Delta \rho = (\rho_c - \rho_a) \Delta H_c / \Delta H_0 \quad (1)$$

式中 ΔH_0 为 PET 晶体的熔融热,取值 33.6 卡/克^[16]。这一关系以虚线表示在图 5 中,可

以看到在实际过程中,密度增大时的热效应比理想情况要小,这种偏离表明在这一结晶过程中生成的不是完善的晶区。

致谢: 对钱人元教授和徐端夫同志在讨论中的帮助表示深切地谢意。作者也感谢王天贵同志和北京塑料研究所吴德珍同志协助制备拉伸试样。感谢上海化工厂为试验提供了样品。

参 考 文 献

- [1] Turi, E. A., Sibilila, J. p., "Thermal Analysis" Ed. Chihara, H., Kagaku Gijutsu-Sha, Tokyo, 1977, p. 202.
- [2] Roberts, R. C., *J. Polym. Sci.*, B8, 381, (1977).
- [3] Holdsworth, P. J., Turner-Jones, A., *Polymer*, 12, 195(1971).
- [4] Bornat, H. J., Bossmann, A., *Polymer*, 17, 241(1976).
- [5] Conix, A., *Makromol. Chem.*, 26, 226(1958).
- [6] Thompson, A. B., Woods, D. W., *Nature*, 176, 78(1955).
Daubeny, R. de P., Bunn, C. W., Brown, C. J., *Proc. Roy. Soc. London*, A226, 531(1954).
- [7] Fakirov, S., Fischer, E. W., Hoffmann, R., Schmidt, G. F., *Polymer*, 18, 1221(1977).
- [8] Mitsuishi, Y., Ikeda, M., *J. Polym. Sci.*, A-2, 4, 283(1966).
- [9] Koenig, J. L., Mele, M. D., *Makromol. Chem.*, 118, 128(1968).
- [10] Kimura, M., Dr. Sci. Thesis, The University of Tokyo (1978).
- [11] Heuvel, H. M., Huisman, R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 2229(1978).
- [12] Groeninckx, G., Berghmans, H., Smets, G., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 14, 591(1976).
- [13] 关家玉,徐懋,漆宗能,张秀梅,1978年高分子物理交流会,资料。
- [14] 漆宗能,关家玉,沈静姝,钱人元 "Proceedings of China-U. S. Bilateral Symposium on Polymer Chemistry and Physics", Beijing, 1979, p. 213.
- [15] 刘树全,王世裕,未发表工作。
- [16] Mehta, A., Gaur, U., Wunderlich, B., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 16, 289(1978).

THE DSC STUDIES OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

Guan Jiayu Xu Mao

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

Mei Jibang Guo Meihua

(Shanghai Institute of Textile Science)

ABSTRACT

DSC, dynamic mechanical properties and density measurement have been performed for PET samples heat treated or stretched at different conditions. It was found that the position of the exothermal peak is obviously dependent on the degree of crystallization and orientation of the samples. The amount of heat calculated from the exothermal peak is not uniquely determined by the density of the sample, but is linearly dependent on $\tan \delta$ at 70°C, which can be used as a measure of the amount of amorphous state within a sample. At this stage of crystallization imperfect crystalline regions are formed and an abrupt increase of density is observed.