

非晶态聚对苯二甲酸乙二酯 等温结晶的介电研究*

刘树全 王世榕 刘尚琪

(中国科学院化学研究所)

摘 要

非晶态 PET 的介电性质温度谱除 α_s 松弛和 β 松弛外, 在 120—130°C 之间由于在升温过程中试样的结晶出现一个损耗峰. 比较非晶态试样与结晶后试样介电常数 ϵ' 和介电损耗 ϵ'' 的差别, 可在 97—113°C 温度下用 ϵ' 和 ϵ'' 来表征非晶态 PET 的等温结晶过程. 在结晶的初期, ϵ' 随时间的变化符合 Avrami 方程, 即 $\frac{\epsilon'(t) - \epsilon'(\infty)}{\epsilon'(0) - \epsilon'(\infty)} = \exp(-Kt^n)$. 在结晶的后期, 由介电性质的频率谱 Cole-Cole 图观察介电松弛强度 $\Delta\epsilon$ 和 β 参数在结晶过程的变化.

自 1950 年 Reddish^[1] 用介电方法对聚对苯二甲酸乙二酯(PET)做了详细的研究以来, 已有许多研究报导^[2], 说明 PET 有两个介电松弛转变过程. α_s 松弛(86°C, 110 Hz)是非晶区主链大区域的微布朗运动, 即 PET 的 T_g 转变, β 松弛(-44°C, 110Hz)是非晶区和晶区缺陷主链的局部运动. Ishida 等工作者^[3]研究了结晶对 PET 介电松弛谱的影响, 说明 α_s 松弛受结晶影响大, β 松弛受结晶影响小, 非晶态与结晶后的介电松弛谱有很大差别. 根据这些差别, Sawada 和 Ishida^[4] 在 86—98.5°C 温度范围内, 用介电测量研究了 PET 在等温结晶过程中 α_s 松弛的变化, 提出了可用 α_s 松弛转变的介电损耗极大值 ϵ''_{\max} 随时间的变化, 来表征非晶态 PET 的结晶过程. 但这种方法要求在 ϵ''_{\max} 下测量, 因温度不同要找出不同温度对 ϵ''_{\max} 出现的频率比较麻烦.

本工作的结果表明, 非晶态 PET 除了 α_s 松弛和 β 松弛外, 在 120—130°C 温度之间由于在升温过程中试样的结晶出现一个介电损耗峰. 在 95—120°C 温度之间, 非晶态与结晶后试样的介电常数 ϵ' 和介电损耗 ϵ'' 值有较大差别, 可用 ϵ' 和 ϵ'' 来表征非晶态 PET 的等温结晶过程.

实 验 部 分

本工作所用的 PET 膜片, 是由上海化工厂提供的, 厚度约为 1mm. 该样品经偏光显微镜、密度、X-射线检测为各向同性的非晶态样品, 在四氯乙烷/苯酚(1:1)溶液中的特性

* 曾在中国化学会 1980 年高分子学术会议上宣读, 本刊于 1980 年 4 月 18 日收到.

粘数 $[\eta] = 0.57$, 粘均分子量 $M_v = 15300^{[5]}$.

介电测试用日本安藤 TR-10C 变压器比例臂电桥, 为三电极系统, 主电极直径 $\phi = 38\text{mm}$, 测试电压约为 6V. 介电测试恒温炉达到测试温度后, 在测试电极中放入试样测试介电常数 ϵ' 和介电损耗 ϵ'' 随时间的变化. 温度控制精度为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$.

密度测试是把试样放在电极炉中恒温, 在不同时间取出试样在冰水中淬火, 然后在四氯化碳、正庚烷配成的密度梯度管中 ($25^\circ\text{C} \pm 0.01^\circ\text{C}$) 测定密度.

结 果 和 讨 论

非晶态 PET 在室温以上不同频率下的介电损耗温度谱如图 1. 在 $120\text{--}130^\circ\text{C}$ 出现的损耗峰, 是由于升温过程中试样的结晶所引起. 把同一试样做第二次温度扫描时, α_s 峰消失 (86°C , 110Hz), 而在 105°C 附近出现强度大大降低了的损耗峰, 与结晶 PET 的 α_s' 松弛相同, 如图 2. 这与本实验室从动态力学损耗的温度谱所得到的 α 和 α' 峰的情况完全一致^[6]. 由此说明非晶态 PET 试样在 120°C 附近的损耗峰, 是试样在升温过程中由于结晶引起的. 把同类样品按一定升温速度达到不同温度时取出的试样经冰水淬火, 再进行密度测定, 结果如图 3^[5]. 可知在 120°C 左右密度值也有一突变, 证明试样在升温过程中引起了结晶.

在 110Hz 下, 非晶态 PET 经 α_s 松弛升温到 $100\text{--}120^\circ\text{C}$ 间, ϵ' 约为 5.5, ϵ'' 小于 0.02. 在同一频率下, 结晶后 PET 的 α_s' 峰出现在 105°C 左右, 在此温度区间, ϵ' 约为 3.5, ϵ'' 大于 0.07. 因此可以选取 110Hz 在 $97\text{--}113^\circ\text{C}$ 温度范围内观察等温结晶过程中 PET 的 ϵ' 和

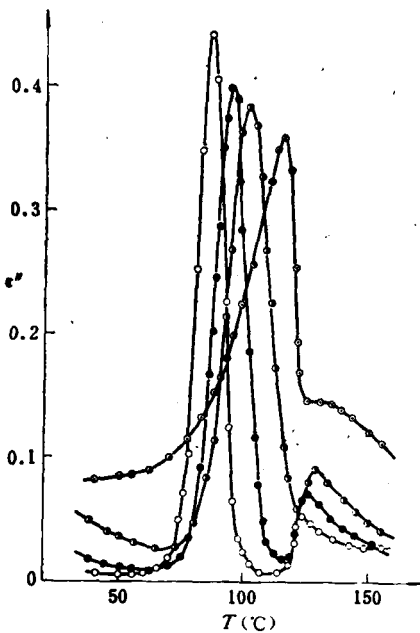


图 1 PET 不同频率下的介电损耗温度谱 (升温速度, $1^\circ\text{C}/\text{分}$)

○ 110Hz ● 1KHz ◻ 10KHz ◊ 1MHz

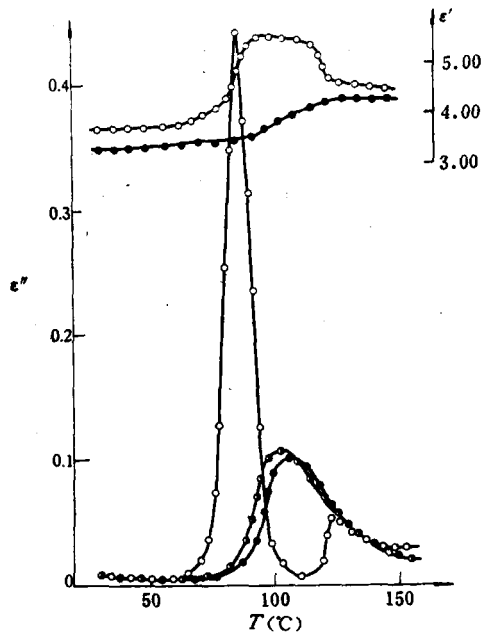


图 2 第二次扫描、结晶、非晶态 PET 的 ϵ' , ϵ'' 温度谱

○ 非晶态 ● 第二次温度扫描 ◻ 105°C 等温结晶 19 小时 $f 110\text{Hz}$

ϵ'' 随时间的变化, 如图 4. 图中 $\epsilon'(0)$, $\epsilon'(t)$, $\epsilon'(\infty)$ 分别代表结晶开始, 结晶时间 t , 结晶末了的介电常数值. $\epsilon'(t) - \epsilon'(\infty) / \epsilon'(0) - \epsilon'(\infty)$ 随时间的变化呈反 S 形曲线, 随着等温结晶的温度升高, 反 S 形曲线向左移动, 结晶过程变快. 在 113°C 等温结晶过程中相对应的试样密度变化如图 5. 所以 PET 等温结晶过程也可用 $\epsilon'(t)$ 来描述. 从图 4 得到在 113°C , 106°C , 103°C , 97.5°C 等温结晶时, 其半结晶期 $t_{1/2}$ 分别为 10, 45, 95, 200 分钟. 结晶诱导期分别为 1, 10, 25, 45 分钟. 从图 4 和图 5 还可以清楚看出 PET 等温结

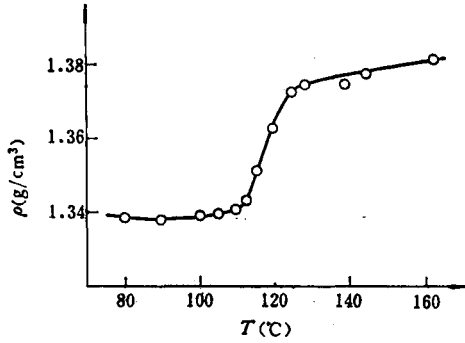


图 3 PET 样品不同温度的密度图

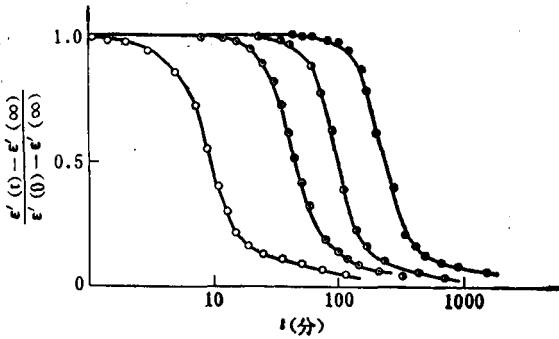


图 4 PET 不同温度等温结晶的介电系数时间谱

● 97.5°C ○ 103°C ○ 106°C ○ 113°C $f=110\text{Hz}$

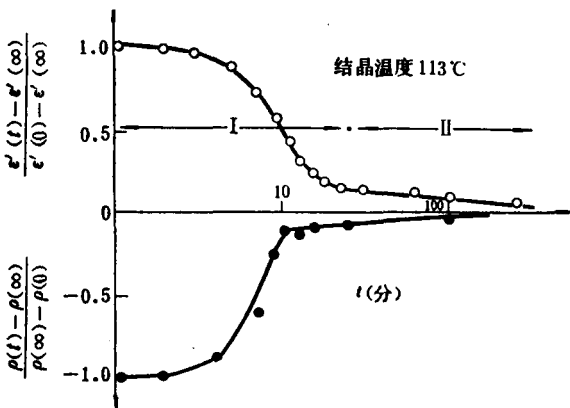


图 5 PET 等温结晶的密度、介电系数比较图

晶过程中的诱导期，初期结晶阶段(晶区生长)和后期结晶阶段(晶区完善化)。对于第一阶段，我们可用 $\epsilon'(t)$ 表示的 Avrami 方程来描述，

$$\frac{\epsilon'(t) - \epsilon'(\infty)}{\epsilon'(0) - \epsilon'(\infty)} = \exp(-Kt^n)$$

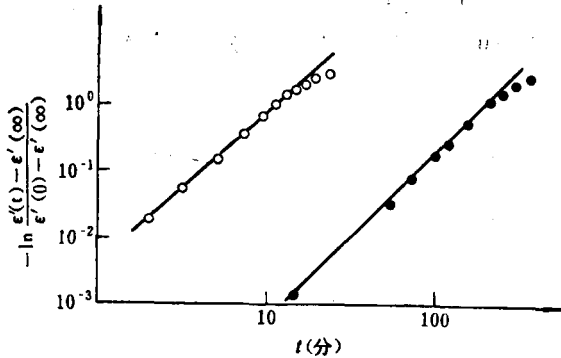


图 6. 求 Avrami 方程指数图

○ 113°C ● 97.5°C

如图 6. 在结晶的第一阶段，都是一条很好的直线，其斜率 n 都约等于 2。对于第二阶段，即后期结晶过程，结晶速度大大减慢。为了仔细观察这一阶段的变化，在不同结晶时间测试 ϵ' 和 ϵ'' 的频率谱(因这时的结晶速度已变得很慢，在测试过程中可认为没有什么变化)。由此作出 Cole-Cole 图，如图 7。可以看出，随着时间的增加，介电松弛强度 $\Delta\epsilon = \epsilon_R - \epsilon_\infty$ 逐步减少，描述松弛时间分布的参数 β 不断增大，即松弛时间分布变窄，这是一个

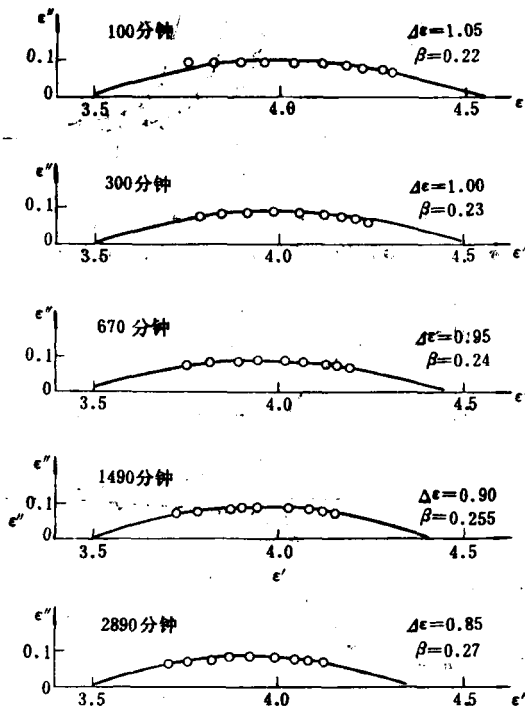


图 7 113°C 等温结晶 PET 不同时间的 Cole-Cole 图

有趣的结果。

非晶态 PET 等温结晶过程中, 介电损耗 ϵ'' 值随时间的变化如图 8。在等温结晶过程的结晶诱导期间, ϵ'' 值基本不随时间变化。随着结晶开始, ϵ'' 逐渐增大经一极大值, 到了结晶后期, ϵ'' 逐渐下降。

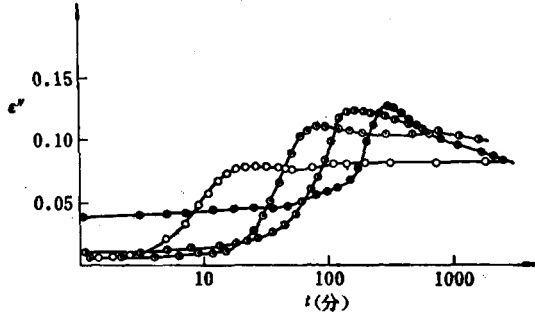


图 8 PET 不同温度等温结晶的介电损耗时间谱
● 97.5°C ○ 103°C ◻ 106°C ◻ 113°C $f=110$ Hz

参 考 文 献

- [1] Reddish, W., *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 459(1950).
- [2] McCrum, N. G., Read, B. E., Williams, G., "Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solid", John Wiley, London, New York, 1967, p. 501.
- [3] Ishida, Y., Yamafuji, K., Ito, H., Takayanagi, M., *Kolloid Z. Z. Polym.*, **184**, 97(1962).
- [4] Sawada, K., Ishida, Y., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **13**, 224(1975).
- [5] 关家玉、徐懋、梅基邦、郭美华, 高分子通讯, **1980**(6), 372.
- [6] 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.

DIELECTRIC STUDY ON THE ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION OF AMORPHOUS POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE)

Liu Shuquan, Wang Shirong, Liu Shangqi
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

In addition to the α_a and β relaxation amorphous samples show a dielectric maximum at 120—130°C due to the crystallization of the sample during temperature scanning. A dielectric method of characterizing the process of isothermal crystallization of PET in the temperature range of 97—113°C has been demonstrated. During the primary stage of crystallization the change of ϵ' with time obeys the Avrami equation, that is, $\epsilon'(t) - \epsilon'(\infty) / \epsilon'(0) - \epsilon'(\infty) = \exp(-Kt^n)$ with $n \sim 2$ in the temperature range studied. During secondary stage of crystallization the dielectric relaxation strength $\Delta\epsilon$ determined from the Cole-Cole plot decreases while the Cole-Cole β parameter increases in the course of crystallization.