

# 用傅里叶变换红外光谱法研究 聚对苯二甲酸乙二酯的结构\*

沈德言 杨小震 朱善农 吴其辉 闻再庆

(中国科学院化学研究所)

## 摘 要

用傅里叶变换红外光谱法,将一系列不同温度下退火的 PET 光谱与熔融淬火的 PET 光谱进行数字吸光度相减,得到不同结晶状态的“反式构象光谱”。进一步将不同温度退火的“反式构象光谱”(240℃ 和 120℃)彼此相减,可得到“纯晶区的光谱”和“非晶区的反式构象光谱”。通过差示光谱的比较,发现一些新的谱带和谱带的变化。可用 PET 的晶区和非晶区中其分子链的内旋转构象的变化解释。

已知聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的结晶状态变化与其脂肪链的内旋转构象有关。在晶区中,脂肪链均处于反式构象,而在非晶区中,既有左右式构象,也有反式构象。对应这两种构象,在红外光谱中产生不同的谱带<sup>[1-4]</sup>,分别称为反式构象谱带(T)和左右式构象谱带(G)<sup>[5]</sup>。还有一些与苯环结构对应的谱带(B),它与结构变化无关,故在后面的讨论中省略。此外,Koenig 等<sup>[6]</sup>还指出,位于 988 厘米<sup>-1</sup>的一条极弱的谱带是与 PET 的规则链折叠结构有关的结晶谱带(C)。实际上 PET 结晶是逐步演变过程,在非晶区中有处于不同阶段的中间状态,而且存在非平衡态,因此 PET 的晶区与非晶区间没有严格的界限,用各种物理手段所测量的结晶度也各不同<sup>[7-10]</sup>。本工作仅把对结晶谱带(如 988 厘米<sup>-1</sup>谱带)有贡献的区域为晶区,而将没有贡献的中间态部分统归为非晶区。但由于其结构的特殊性,在红外光谱中也将有所反映。

应用傅里叶变换红外光谱法,对不同结晶度的高聚物进行数字吸光度相减,可以分别得到高聚物的晶区和非晶区光谱<sup>[11, 12]</sup>。如 Koenig 等对多种结晶高聚物光谱进行了研究<sup>[13-18]</sup>。在 PET 结构的研究中,D'Esposito 等<sup>[14]</sup>曾将两种不同结晶度样品的红外光谱彼此进行吸光度相减,分别得到“纯”的晶区和非晶区光谱,并发现在非晶区的一些反式构象谱带( $T_a$ )与晶区的反式构象谱带( $T_c$ )相比,位移 1—3 个波数。但他们在相减时并未把晶区和非晶区的反式构象谱带加以区分,因此得到的仅是“反式构象光谱”。在本工作中,我们采用各种不同退火温度的 PET 光谱和熔融淬火的 PET 光谱相减,得到一系列不同结晶状态样品的“反式构象光谱”。然后再将不同结晶状态的“反式构象光谱”彼此相减,

\* 1979年6月15日收到。

由此得到“纯晶区的光谱”和“非晶区的反式构象光谱”。通过对差示光谱的比较,进一步研究 PET 晶区和非晶区结构对光谱的影响。

## 实 验 部 分

将 PET 粒料溶于氯仿和三氟醋酸的混合溶剂(体积比为 4:1),在玻璃板上铸膜,膜厚约 10 微米,残存的三氟醋酸用乙醚萃取掉,薄膜在不同温度下退火处理,得到不同结晶状态的样品。非晶态样品制备:将 PET 薄膜包在聚四氟乙烯薄膜中,夹于两铜片间,加热至 280℃,迅速在冰水中淬火。

使用西德 Bruker 公司产 IFS 115 型傅里叶变换红外分光光度计进行测试。波数精度优于 0.01 厘米<sup>-1</sup>,选用的分辨率为 4 厘米<sup>-1</sup>,每个光谱由扫描 256 次平均得到。

## 结 果 和 讨 论

### 1. 光谱的相减

图 1 中 A 至 D 分别为在不同温度退火的 PET 薄膜的红外光谱, E 为熔融淬火薄膜的光谱,每个结晶 PET 样品的光谱 S 可由如下几部分谱带组成,即

$$S = G + T_a + T_c + C$$

我们进行光谱相减的第一步是为了扣除光谱中的左右式构象谱带,得到“反式构象光

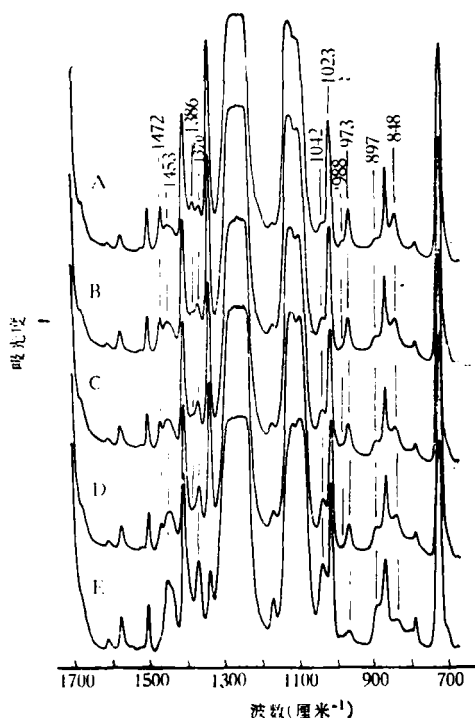


图 1 退火的和熔融淬火的 PET 薄膜的红外光谱  
A—D 退火温度和时间分别为: A 240℃, 2 小时;  
B 150℃, 5 小时; C 120℃, 8 小时; D 95℃, 10 小时;  
E 为熔融淬火

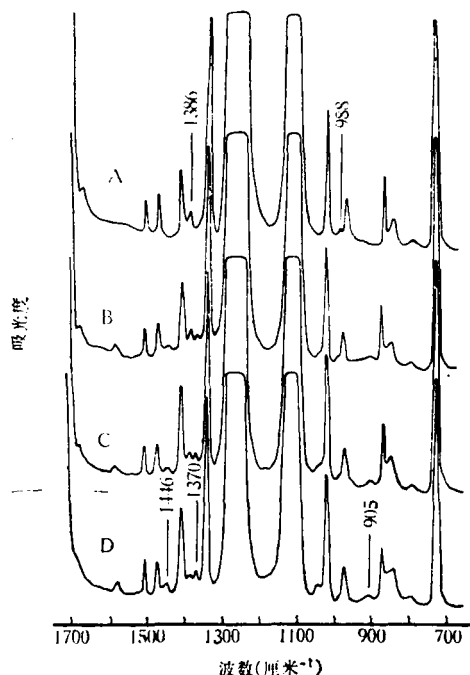


图 2 由不同退火温度样品得到的 PET “反式构象光谱”  
A 240℃ B; 150℃; C 120℃; D 95℃

谱”  $S_T$ 。为此分别把各种退火样品的光谱  $S_c$  减去熔融淬火样品的光谱  $S_a$ , 即

$$S_T = S_c - KS_a = T_c + C$$

其中  $T_c$  和  $C$  均由晶区产生, 因而其强度变化应是一致的, 故可看作为一项。相减的标准是将属于左右式构象的  $897 \text{ 厘米}^{-1}$  谱带减至基线, 相减后的光谱如图 2 所示。

在较高温度退火样品的光谱中,  $T_c$  和  $C$  谱带较强,  $T_a$  谱带较弱; 而较低温度退火的样品, 情况正相反。因此第二步我们选择两个不同退火温度的“反式构象光谱”(240℃、120℃) 进一步相减, 分别得到“纯晶区的光谱”  $T_c + C$  和“非晶区的反式构象光谱”  $T_a$ , 即:

$$T_c + C = S_T^{240} - K_1 S_T^{120}$$

$$T_a = S_T^{120} - K_2 S_T^{240}$$

由于属同一种振动的  $T_c$  和  $T_a$  谱带波数位移很小, 大都重叠在一起, 选择系数比较困难。故在获得  $T_c + C$  时, 我们使用逐步接近法, 即逐渐增加系数  $K_1$ , 以相减后光谱中开始出现负峰为极限。在获得  $T_a$  的光谱时, 应选择  $988 \text{ 厘米}^{-1}$  的结晶谱带为标准, 将其减至基线, 但该谱带强度极弱, 很难精确衡量。我们发现  $1386 \text{ 厘米}^{-1}$  谱带强度变化行为与  $988 \text{ 厘米}^{-1}$  谱带相同, 但强度较大, 故用来作为相减的标准, 相减的结果如图 3 所示。需要指出, 由于在非晶区中包含有结构变化范围极大的中间态, 对于不同的热处理条件, 其结构均有所不同。故我们得到的  $T_a$  光谱只是在特定条件下各种结构状态的平均贡献, 而不能作为一个固定状态的光谱看待。

## 2. 谱带讨论

通过上述各种差示光谱的比较, 我们发现许多谱带在位置上或强度上均随其结构状态而变化。

### (1) $1386 \text{ 厘米}^{-1}$ 谱带

比较各种不同退火温度的“反式构象光谱”(图 2), 可见  $988 \text{ 厘米}^{-1}$  谱带强度(与  $973 \text{ 厘米}^{-1}$  反式构象谱带比较)随样品结晶度增加而增强。Koenig 等认为它是与规则的链折叠结构有关的结晶谱带, 但从图 2 同样可见  $1386 \text{ 厘米}^{-1}$  谱带的强度。变化与  $998 \text{ 厘米}^{-1}$  谱带是一致的。故可推测  $1386 \text{ 厘米}^{-1}$  谱带也是结晶谱带。但由何种结构产生, 尚待探讨。

### (2) $905 \text{ 厘米}^{-1}$ 谱带

观察 PET 原始光谱(图 1)可见, 在熔融淬火的非晶态样品中,  $897 \text{ 厘米}^{-1}$  谱带强而窄, 而较低温度退火样品却弱而宽, 在高频一侧有一缓坡。因此在一次相减后, 虽然在  $897 \text{ 厘米}^{-1}$  处已减至基线, 但在  $905 \text{ 厘米}^{-1}$  处却出现一条弱的谱带。而且退火温度越低, 其强度越大。已知  $897 \text{ 厘米}^{-1}$  谱带归属为左右式构象的  $\text{CH}_2$  面内摇摆振动。与其对应, 反式构象的  $\text{CH}_2$  面内摇摆振动谱带位于  $848 \text{ 厘米}^{-1}$  [13]。由于退火温度越低, 结晶越不完全,

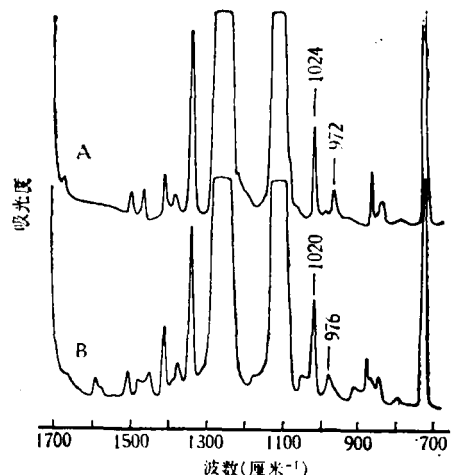


图 3 不同退火温度(240℃和 120℃) PET 的“反式构象光谱”彼此相减的结果

A 纯晶区的光谱;

B 非晶区的反式构象光谱

中间态结构越多,故我们推测 905 厘米<sup>-1</sup>谱带和 897 厘米<sup>-1</sup>谱带属于同一种振动,但其是由处于中间态的某些部分产生的。在该部分,由于分子链所处的特殊环境,脂肪链的内旋转角度与正常的左右式比较,有所偏离。这种畸变的左右式构象位能增高,导致对应的谱带位于较高的波数。

### (3) 1446 厘米<sup>-1</sup>谱带

1453 和 1472 厘米<sup>-1</sup>谱带应分别归属于左右式构象和反式构象的 CH<sub>2</sub> 变形振动<sup>[3]</sup>。1446 厘米<sup>-1</sup>谱带由于强度较弱,并与 1453 谱带重叠,故以前没有注意。但观察非晶态 PET 光谱,可见 1453 厘米<sup>-1</sup>谱带是不对称的,在低频一侧有一肩带。在较低温度退火样品光谱中,随结晶度增加,谱带强度显著降低,但形状比较对称。退火温度升高,谱带再次呈现出不对称。在一次相减后的光谱中,由于 1453 厘米<sup>-1</sup>谱带被扣除,肩带强度变化更为明显,并随退火温度降低而逐步增强。故推测 1446 厘米<sup>-1</sup>谱带是由畸变的左右式构象的 CH<sub>2</sub> 变形振动产生的。

### (4) 1370 厘米<sup>-1</sup>谱带

1370 厘米<sup>-1</sup>谱带主要是左右式构象的 CH<sub>2</sub> 面外摇摆振动的贡献<sup>[3]</sup>。在一次相减后,并未完全扣除(否则在 897 厘米<sup>-1</sup>处将形成负峰),而且也随样品退火温度降低而增强。D'Esposito 等<sup>[4]</sup>认为晶区对该谱带也有贡献,但我们认为更可能是中间态部分的贡献。

### (5) 1020 厘米<sup>-1</sup>附近的谱带

该谱带行为较复杂。在非晶态样品的光谱中也具有较高强度,但谱带较窄,位于 1018 厘米<sup>-1</sup>。在较低温度退火的样品中,谱带较宽,并位移至 1020.5 厘米<sup>-1</sup>。在 240℃ 退火样品中,出现在 1023 厘米<sup>-1</sup>,但在 1019 厘米<sup>-1</sup>处有明显肩带,通过光谱二次相减可知,在“纯晶区的光谱”中,仅有一条尖锐的谱带位于 1024 厘米<sup>-1</sup>。而在“非晶区的反式构象光谱”中,则位于 1020 厘米<sup>-1</sup>,因此我们设想,该谱带是由 1024、1020 和 1018 厘米<sup>-1</sup>三条谱带组合而成,分别对应于 PET 的晶态、中间态和非晶态三种结构形式。随 PET 结晶状态的变化,这些谱带的强度也随之改变,因而使组合的谱带具有不同的形状和位置。

### (6) 973 厘米<sup>-1</sup>谱带

该谱带归属于反式构象的 C—O 键不对称伸缩振动(左右式构象的位于 1042 厘米<sup>-1</sup>)<sup>[3]</sup>,在“纯晶区的光谱”中位于 972 厘米<sup>-1</sup>,而在“非晶区的反式构象光谱”中位移至 976 厘米<sup>-1</sup>。因此,973 厘米<sup>-1</sup>谱带也是由晶区和非晶区的反式构象谱带组合而成。

**致谢:** 本文承钱人元教授审阅,与徐懋同志进行有益的讨论,并得到中国科学院半导体研究所江德生、陈玉璋、宋春英等同志大力帮助,谨致谢忱。

## 参 考 文 献

- [1] Daniels, W. W. and Kitson, R. E., *J. Polym. Sci.*, **33**, 161(1958).
- [2] Liang, C. Y. and Krimm, S., *J. Mol. Spectrosc.*, **3**, 554(1959).
- [3] Miyake, A., *J. Polym. Sci.*, **38**, 479, 497(1959).
- [4] Tadokoro, H., Tatsuka, K., et al., *ibid.*, **59**, 413(1962).
- [5] Zerbi, G., Ciampelli, F., et al., *J. Polym. Sci., Pt. C*, **7**, 141(1964).
- [6] Koenig, J. L. and Hannon, M. J., *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B1**, 119(1967).
- [7] Farrow, G. and Ward, I. M., *Polymer*, **1**, 330(1960).

- [8] Farrow, G. and Ward, I. M., *Br. J. Appl. Phys.*, **11**, 543 (1960).
- [9] Holdsworth, P. J. and Turner-Jones, A., *Polymer*, **12**, 195 (1971).
- [10] Fischer, E. W. and Fakirov, S., *J. Mater. Sci.*, **11**, 1041 (1976).
- [11] Koenig, J. L., *Appl. Spectrosc.*, **29**, 293 (1975).
- [12] Koenig, J. L. and Antoon, M. K., *Appl. Opt.*, **17**, 1374 (1978).
- [13] Tabb, D. L., Coleman, M. M., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **13**, 1145 (1975).
- [14] D'Esposito, L. and Koenig, J. L., *ibid.*, **14**, 1731 (1976).
- [15] Tabb, D. L. and Koenig, J. L., *Macromolecules*, **8**, 929 (1975).
- [16] Koenig, J. L. and Antoon, M. K., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **15**, 1379 (1977).
- [17] Painter, P. C., Havens, J., et al., *ibid.*, **15**, 1223, 1237 (1977).
- [18] Painter, P. C., Watzek, M., et al., *Polymer*, **18**, 1169 (1977).

## THE STUDY OF THE STRUCTURE OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE BY MEANS OF FOURIER TRANSFORM INFRARED SPECTROSCOPY

Shen Deyan, Yang Xiaozhen, Zhu Shannong, Wu Qihui and Wen Zaiqing  
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

### ABSTRACT

By means of FI-IR digital absorbance subtraction technique the melt quenched PET spectrum was subtracted from those of the PET spectra annealed at different temperatures. By removal of the bands associated with gauche conformation, a series of "trans conformation spectra" corresponding to different crystalline states were obtained.

After that, the two "trans conformation spectra" annealed at 240°C and 120°C respectively are subtracted each other. The "pure crystalline spectra" and "amorphous trans conformation spectra" are thus calculated. From these difference spectra, some new bands and the changes of bands of the spectra are found. These results can be explained by the changes of chain rotational conformation associated respectively with crystalline and amorphous region in PET.