

聚对苯二甲酸乙二醇酯的熔融双峰*

于同隐 卜海山 胡家琰 张 炜 顾巧英

(复旦大学化学系)

摘 要

未拉伸聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、单轴拉伸 PET、双轴拉伸 PET 在不同条件下热处理,并进行了 DSC 热分析、X-射线衍射分析、红外分析。结果表明:熔融双峰现象起因于 DSC 等速升温过程中 PET 的部分熔融和重结晶;低温峰是等温热处理过程中形成的不完善微晶的熔融峰,高温峰是重结晶后较完善的微晶的熔融峰;在等速升温过程中, PET 晶胞参数不变、晶格完善、晶粒增大,并且规则折迭链增加,但晶粒随温度增大的过程中出现低谷。

非晶聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)经热处理后,用差示扫描量热仪(DSC)进行热分析时,会出现熔融双峰^[1-8]。其他许多聚合物也都有这种现象,如聚乙烯^[9, 10]、聚丙烯^[11, 12]、尼龙等^[12, 13]。最初, Bell 和 Murayama^[3]认为这种现象是由于在 PET 中同时存在二种晶体形态:高温峰相应于折迭链晶体的熔融,低温峰相应于含有部分伸展链晶体的熔融。与此相反, Roberts^[1]认为高温峰相应于束状晶体的熔融,而低温峰相应于折迭链晶体的熔融。后来 Roberts^[4]以及 Holdsworth、Turner Jones^[5]又提出:低温峰是热处理条件(温度、时间)下所形成的不太完善的晶体的熔融峰,而高温峰是 DSC 热分析等速升温过程中不完善晶体熔融后再结晶的晶体的熔融峰。Sweet 和 Bell^[6]并对再结晶的原因作了解释。

本文用未拉伸 PET、单轴拉伸 PET 和双轴拉伸 PET 作为试样,在不同条件下热处理后,进行热分析、X-射线衍射分析和红外分析,并讨论了产生双峰的原因和热处理过程中 PET 结构的变化。

实 验 部 分

1. 试样

本文所用三种 PET 试样取自 PET 薄膜生产中的三个工序:未拉伸 PET 厚片, 0.44mm, 密度结晶度为零;单轴拉伸 PET 薄片, 0.12mm, 系未拉伸 PET 厚片在 100℃ 左右拉伸约 3.7 倍所得,密度结晶度约 10~13%;双轴拉伸 PET 薄膜, 0.028mm, 系单轴拉伸 PET 薄片在 100℃ 左右再横向拉伸约 4 倍,并经 235℃ 数秒钟热定型所得,密度结晶度约 30%。

2. 试样热处理

(1) 热分析试样的等温热处理:热分析试样的等温热处理在硅油浴中进行,将试样

* 1980 年 12 月 16 日收到。

在各预定温度下恒温一定时间,迅速取出淬冷。

(2) X-射线衍射分析试样的等速升温热处理: 先把试样在 210℃ 恒温 0.5 小时, 取出淬冷。 然后再将试样放在附有程序升温装置的色谱炉中, 以 10℃/分的升温速度升至各预定温度, 迅速取出淬冷*。

(3) 红外分析试样的热处理: 上述 X-射线衍射分析试样也同样用于红外分析。 但因未拉伸 PET 试样太厚, 故用细刚玉粉磨薄至 0.11mm。 磨蚀操作在水中进行, 以免因摩擦发热而引起结构变化。

3. 热分析

用 CDR-1 差示扫描量热仪进行热分析。 升温速度 10℃/分, 测试在氮气气氛中进行。 各次测试中的试样量均大致相等 (7.2 ~ 7.4mg)。 仪器的温标用标准物质 In、Sn 校正。

4. X-射线衍射分析

用 Rigaku 2077 型 X-射线衍射仪进行 X-射线衍射分析。 该仪器的 X-射线靶为 RU-200 型旋转 Cu 靶, 测量管电压为 40kV, 管电流为 20mA, 使用 Ni 单色器以获得 CuK_α 射线, 用计数管及记录仪进行散射测量, 扫描角度范围为 10°~35°。

忽略仪器引致的衍射增宽, 并假定衍射峰为对称分布, 则可应用 Scherrer 公式, 由衍射峰半高宽度 β_{hkl} 来计算表观晶粒大小 D_{hkl} ^[14]。

$$D_{hkl} = \frac{0.89\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta} \quad (1)$$

但因晶格畸变也会引起衍射增宽, 所以这样计算得的 D_{hkl} 是一个偏低的数值。

5. 红外分析

用 Bruker IFS 113V 型红外傅利叶变换光谱仪进行红外分析。 分辨率: 4cm⁻¹, 参比: 空气。

结 果

1. 热分析

三种 PET 试样在 230℃ 分别恒温 0.5、1.0、2.0 小时后的 DSC 曲线如图 1 所示。 三种 PET 试样在 240℃ 分别恒温 0.5、1.0、2.0 小时后的 DSC 曲线如图 2 所示。 三种 PET 试样在 250℃ 恒温 5 分钟后的 DSC 曲线如图 3 所示。

如图所示, 在适当的热处理条件下, 双轴拉伸 PET 试样和未拉伸、单轴拉伸 PET 试样一样, 也出现熔融双峰。 三种 PET 试样的高温峰峰值 (T''_m) 基本上都为 260℃, 但随着热处理温度的提高、时间的延长, 低温峰明显增大, 低温峰峰值 (T'_m) 明显增高。 而且温度的影响更为显著。

2. X-射线衍射分析

X-射线衍射分析的结果列于表 1 中。

未拉伸 PET 试样经 260℃ 恒温 0.5 小时后, 衍射图中出现七个衍射峰(表 1、图 4 中

* 在上述等温或升温热处理过程中, 单轴拉伸和双轴拉伸试样都处于恒定应变状态下。

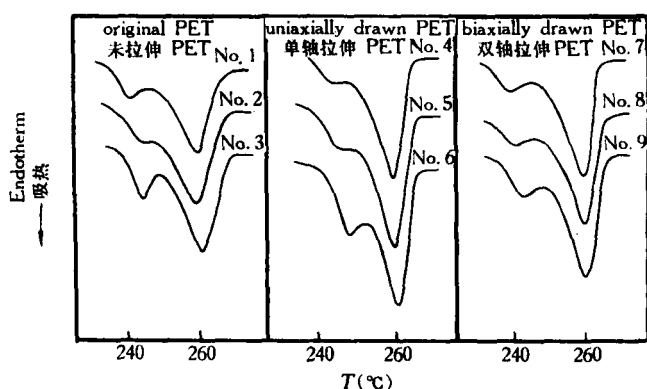


图1 三种 PET 试样在 230°C 等温热处理后的 DSC 曲线

热处理时间:

No. 1、4、7 0.5 小时; No. 2、5、8 1.0 小时; No. 3、6、9 2.0 小时。

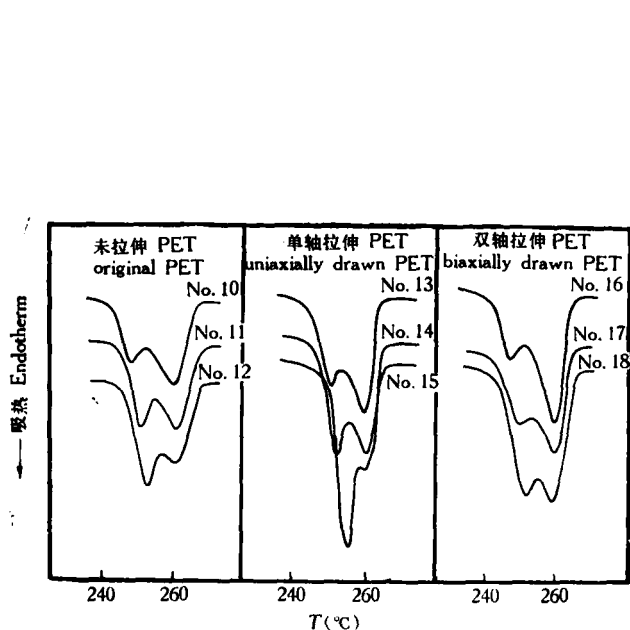


图2 三种 PET 试样在 240°C 等温热处理后的 DSC 曲线

热处理时间:

No. 10、13、16 0.5 小时; No. 11、14、17 1.0 小时;

No. 12、15、18 2.0 小时。

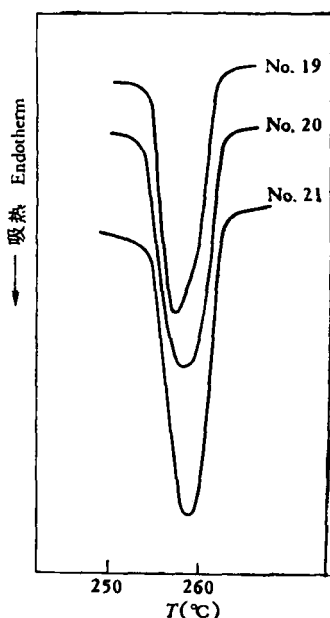


图3 三种 PET 试样在 250°C 等温

热处理 5 分钟后的 DSC 曲线

No. 19 未拉伸 PET;

No. 20 双轴拉伸 PET;

No. 21 单轴拉伸 PET。

No. 27), 其中前六个衍射峰分别对应于不同的晶面^[45]: (011)、(010)、($\bar{1}11$)、($\bar{1}10$)、(100)、($1\bar{1}1$), 第七个峰文献上未见报导, 恐系体系中的系统杂质所致。

未拉伸 PET 试样, 先经 210°C 恒温 0.5 小时后, 在 DSC 曲线上出现二个熔融峰, $T'_m 230^\circ\text{C}$, $T''_m 260^\circ\text{C}$ 。把该试样再分别以 10°C/分升至各预定温度(表 1 中 No. 22—26), 这些试样的 X-射线衍射分析结果见图 4。随着热处理温度提高, 衍射峰增高、变窄、分辨

表 1 未拉伸 PET 试样热处理后 X-射线衍射分析结果

No.	$2\theta_{(0\bar{1}1)}$ (度)	$2\theta_{(010)}$ (度)	$2\theta_{(\bar{1}11)}$ (度)	$2\theta_{(\bar{1}10)}$ (度)	$2\theta_{(100)}$ (度)	$2\theta_{(\bar{1}\bar{1}1)}$ (度)	$2\theta_{(11)}$ (度)	晶粒尺寸 $D_{(100)}$ (Å)	热 处 理 条 件		
									温度(℃)	升温速度 (℃/分)	时 间 (小时)
22	16.32	17.50	S	22.87	26.00	N	29.15	97.4	220	10	—
23	16.27	17.40	21.70	22.75	26.00	N	29.20	106	230	10	—
24	16.35	17.48	21.45	22.75	26.05	N	29.20	101	240	10	—
25	16.20	17.60	21.50	22.65	26.10	N	29.15	158	250	10	—
26	16.20	17.60	21.50	22.70	26.15	27.65	29.20	211	260	10	—
27	16.25	17.60	21.50	22.80	26.15	27.95	29.15	80.6	260	—	0.5
28	N	N	N	N	N	N	29.30	—	未 热 处 理		

注: $2\theta_{(hkl)}$: 散射角 (hkl 面); S: 略有衍射; N: 无衍射。No.22~26 均先经 210℃ 等温热处理 0.5 小时。

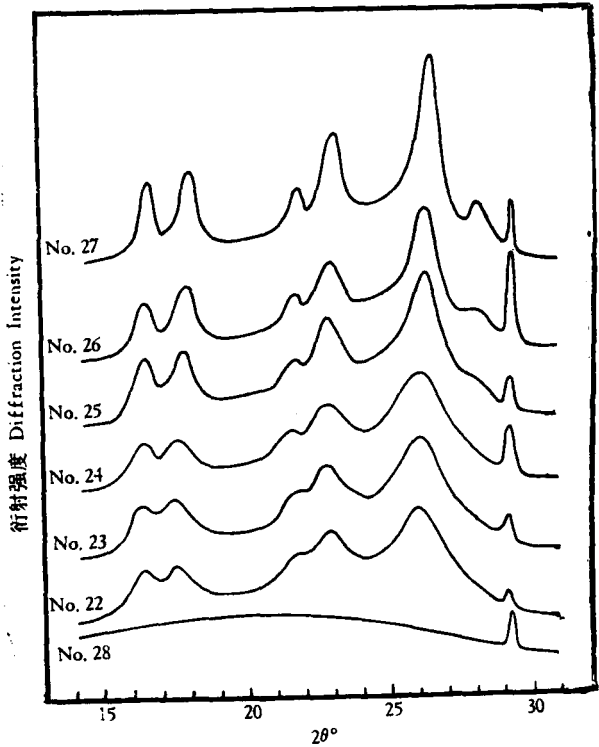


图 4 未拉伸 PET 试样热处理后的 X-射线衍射图

率提高。

3. 红外分析

试样 No. 22~26 的红外分析结果表明: 当热处理温度提高, 989cm^{-1} 吸收峰略有增加(图 5)。

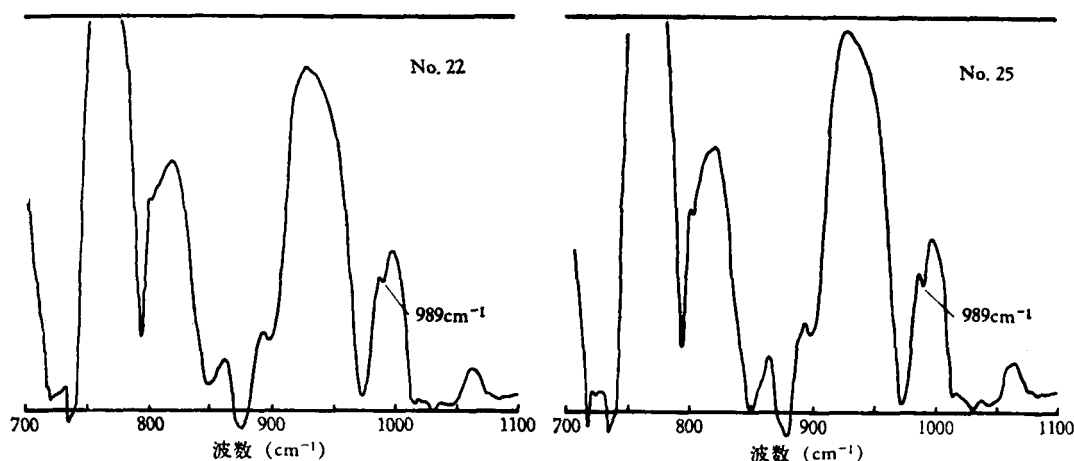


图5 未拉伸 PET 试样热处理后的红外光谱图

讨 论

1. 双峰产生的原因

本文的实验结果得出与 Holdsworth 等人^[5]相似的观点。即在 DSC 升温过程中, 不完善的微晶发生部分熔融和再结晶, 形成较为完善的微晶(包括缺陷减少、尺寸增大)。这种微晶有较高的熔点, 在 DSC 谱图中表现为温度较高的熔融峰。随着等温热处理温度的提高、时间的延长, 所形成的微晶的完善程度有相应的增加, 因而这种渐趋完善结晶的熔点 T'_m 有所提高, 即低温峰的温度 T'_m 向高温方向移动。但随着这一熔点 T'_m 的提高, 微晶部分熔融后, 距完善结晶熔点的过冷程度将降低, 于是允许再结晶的时间就相对减少 (DSC 升温速度一定), 所以再结晶的量也减少, 这样便导致低温峰增大, 而高温峰减小。这与图 1、图 2 结果符合。在 250℃ 热处理 5 分钟后, 高温峰不复存在 (图 3), 表明此时已不能发生再结晶。

三种 PET 试样的 DSC 曲线也存在差别。在 240℃ 等温热处理试样的差别比较明显。在相同的热处理温度和时间下, 单轴拉伸 PET 试样的 T'_m 较高, 低温峰也较大。Fakirov 等人^[14]认为单轴拉伸 PET 试样比未拉伸 PET 试样结晶速率快, 在相同热处理温度下, 未拉伸 PET 试样长时间热处理后的熔融行为相当于拉伸 PET 试样短时间热处理后的熔融行为。PET 经过双轴拉伸以后, 一般变得较难结晶, 所以低温峰较小, T'_m 较低。

2. 等速升温过程中微晶结构的变化

既然存在二个熔融峰, 那么对应于二个熔融峰微晶结构有那些差别呢? 现就试样 No. 22~26 的 X-射线衍射分析结果 (图 4、表 1) 进行讨论。

首先, 根据表 1, 将各衍射峰的位置对热处理温度作图 (图 6), 由图 6 可见, 各衍射峰位置不随温度而变, 几乎落在一条直线上, 这表明晶胞参数不变。

其次, 由图 4 可见, 随着热处理温度提高, 衍射峰不断变窄, 各峰分辨率增加, 这一变化的部分原因是由于微晶不断完善之故 (主要指缺陷排除)。

第三, 根据 (100) 面衍射峰半高宽度, 由式 (1) 计算了试样 No. 22~26 的微晶表观尺

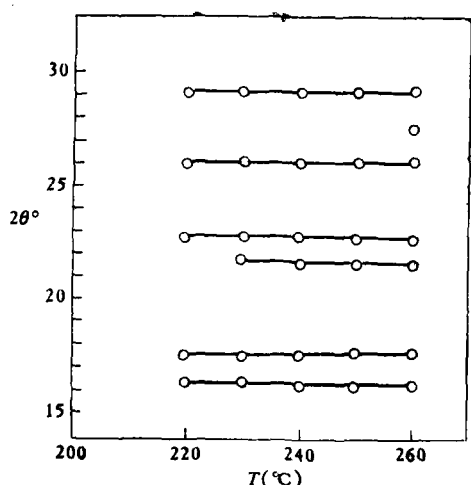


图6 衍射峰位置和热处理温度的关系
(未拉伸 PET No. 22~26)。

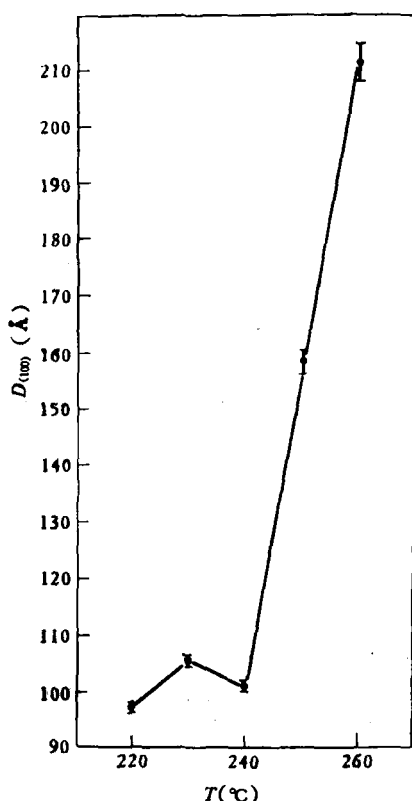


图7 晶粒尺寸和热处理温度的关系
(未拉伸 PET No. 22~26)。

寸 $D_{(100)}$ 。由计算结果可知,随着热处理温度提高,晶粒总趋势是逐渐长大(图7)。但在 240°C 处出现低谷。对单轴拉伸和双轴拉伸试样也都观察到类似现象,图7中的低谷几乎相应于这个试样 DSC 曲线中两熔融峰之间的低谷。我们尝试联系它们的 DSC 曲线来解释这个现象。当低温峰开始出现时,意味着那些最不完善最小的微晶首先熔融,因而晶粒平均尺寸增大。当升至较高温度后,链的活动性进一步增加,在非晶区的分子链有重排形成微小的新晶粒的可能,使晶粒平均尺寸变小。可是在 DSC 中高温峰开始出现的温度,较小微晶先熔融,这使晶粒平均尺寸急剧增大。

另一方面,红外分析结果指出, 989 cm^{-1} 吸收峰随热处理温度增高而变大。Koenig 等^[17]把这个吸收峰归因于晶体中 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ 的规则折迭,因此在 DSC 等速升温过程中,随着温度增高,规则折迭有所增加。增加的原因可能是:原有微晶中不规则折迭逐渐变为规则折迭;或在非晶区形成新的微晶,其中有规则折迭部分;或是伸展链变为规则折迭。

这组 X-射线衍射分析试样的热处理条件,实际上相应于经过 210°C 恒温 0.5 小时的未拉伸 PET 试样在 DSC 中升温至相应温度的条件。所以,在 DSC 等速升温过程中,应该也是试样的晶胞参数不变,微晶完善化,晶粒增大,规则折迭增加。对应于高温峰的微晶应该是结晶更完善、更大,其中规则折迭链也较多。

致谢: 上海化工厂提供样品, 上海天平仪器厂张德明、袁越范等同志协助热分析, 本校化学系催化组沈孝良同志协助X-射线衍射分析, 本校物理二系放化组俞敏等同志协助红外分析, 在此一并致谢。

参 考 文 献

- [1] Roberts, R. C., *Polymer*, **10**, 117(1969).
- [2] Bell, J. P., Dumbleton, J. H., *J. Polym. Sci., A-2*, **7**, 1033(1969).
- [3] Bell, J. P., Murayama, T., *J. Polym. Sci., A-2*, **7**, 1059(1969).
- [4] Roberts, R. C., *J. Polym. Sci., B*, **8**, 381(1970).
- [5] Holdsworth, P. J., Jones, T. A., *Polymer*, **12**, 195(1971).
- [6] Sweet, G. E., Bell, J. P., *J. Polym. Sci., A-2*, **10**, 1273(1972).
- [7] Berndt, H. J., Bossman, A., *Polymer*, **17**, 241(1976).
- [8] Alfonso, G. C., *et al.*, *Polymer*, **20**, 104(1979).
- [9] Prime, R. B., *et al.*, *J. Polym. Sci., A-2*, **7**, 2091(1969).
- [10] Harrison, I. R., *J. Polym. Sci., A-2*, **11**, 991(1973).
- [11] Pae, K. D., Sauer, J. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 1921(1968).
- [12] Samuels, R. J., *J. Polym. Sci., A-2*, **13**, 1417(1975).
- [13] Todoki, M., Kawaguchi, T., *J. Polym. Sci., A-2*, **15**, 1067(1977).
- [14] Warren, R. E., *Phys. Rev.*, **59**, 693(1941).
- [15] Fakirov, S., Fischer, E. W., Schmidt, G. F., *Makromol. Chem.*, **176**, 2459(1975).
- [16] Fakirov, S., *et al.*, *Polymer*, **18**, 1121(1977).
- [17] Koenig, J. L., Hannon, M. J., *J. Macromol. Sci.-Phys.*, **B(1)**, 119(1967).

THE DOUBLE MELTING PEAKS OF POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

Yu Tongyin, Bu Haishan, Hu Jiacong,

Zhang Wei and Gu Qiaoying

(Department of Chemistry, Fudan University)

ABSTRACT

Three sets of PET samples, comprising original (undrawn), uniaxially drawn and biaxially ones, after annealed at 230°, 240° and 250°C respectively, were subjected to DSC thermal analysis, X-ray diffraction analysis and IR analysis. The results indicate that the phenomenon of double melting peaks during DSC analysis is due to the partial melting and recrystallization of the crystallite at the moment of thermal scanning. The lower temperature peak, which varies slightly according to annealing condition, corresponds to the melting of imperfect crystallite, and the higher temperature peak corresponds to the melting of better organized crystallite. In the course of temperature scanning, the unit cell parameters of PET remains unchanged while the crystals turn to better crystal lattice, greater crystal size and more regular folding.

We also found that there is a slight reduction in crystal size between the two melting peaks, and an explanation is suggested for this phenomenon.