

热处理过程中非晶态聚芳酯 超分子结构的变化*

贾连达 程杰成** 于文汇 王国英 綦玉臣 刘丽

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

本文采用 TEM、SAXS 及 DSC 等方法研究了经 WAXD 证明的芳香族聚酯在 T_g 附近退火过程中形成的区域结构。在 TEM 观察中采用了金装饰制样技术, 使形态观察更为清晰。在 SAXS 测量中采用了 Kratky 准直系统而提高了分辨率。在 DSC 测量中, 从剩余焓 (ΔH) 对升温速率作图, 求得热力学平衡态时的 (ΔH)₀。结果证明, 聚芳酯在 T_g 以下长时间退火时, 可以形成 40—60nm 的区域结构。

芳香族聚酯(又称 U-聚合物)是近十年来出现的一种新型高分子材料。它具有许多良好的性能, 具有广阔的应用前景^[1-4]。它是一种非晶高分子, 而且无论是热处理还是溶剂的存在均不会产生结晶, 因此对聚芳酯在热处理过程中结构变化的研究, 不仅对其加工和应用有一定指导意义。而且也会对高聚物聚集态结构的研究提供新的实验证据。

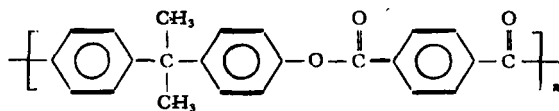
关于非晶态高聚物聚集态结构存在不同看法^[5], 曾提出许多不同的结构模型^[6], 除“无规线团”模型^[7]和“两相结构”模型^[8]外, 还有一种认为非晶态高聚物只有在一定条件下才会产生有序结构的模型^[9,10]。

非晶态聚芳酯因具有半刚性链结构, 虽不足以代表非晶态高聚物, 但是本工作的结果表明, 即使半刚性链的高聚物中, 有序化作用也须在一定条件下才能产生。

实 验 部 分

1. 试样及其处理

聚芳酯粉料系晨光化工厂生产的双酚 A、对苯二甲酸(40%)和间苯二甲酸(60%)的三元无规共聚物, 其结构为:



* 1983年10月25日收到。

** 黑龙江大学七九级毕业生。

以四氯化碳为溶剂,在 30°C 测得特性粘数 $[\eta]$ 为 8.43dl/g,在 245±2°C 将粉料压成薄片,在该压力下冷却至室温。在 200°C 处理 1 小时后切成哑铃状样条,均匀部分尺寸为 30 × 5 × 0.7mm,广角 X 射线衍射 (WAXD) 证明试样是非晶型。

在普通烘箱中(±1°C)进行退火处理。拉伸在 DL-1000B 型电子拉力机上进行。速率 2 毫米/分,试样平均伸长率为 5% 左右。

2. 电镜样品的制备及观察

试样表面的金装饰 (gold-decoration)^[11,12] 是在 DM-200 型高真空镀膜机上进行,真空度 5×10^{-5} Torr,金粒子约 5—10nm。于同一镀膜机上进行铂-碳复型,铂投影方向与拉伸方向大致垂直,投影角 30° 左右。真空度 2×10^{-5} Torr,用聚丙烯酸 (PAA) 揭膜。溶液滴膜样品采用 0.1% 四氯化碳溶液,在甘油表面成膜。

电镜观察及照相在日立 H-500 型电子显微镜上进行,加速电压 100kV。

3. 小角 X 射线散射 (SAXS) 测量

在日本理学 2037 型 X 射线衍射仪上进行。CuK_α 辐射源, Ni 滤波。工作电压 40kV,电流 20mA。SAXS 测量使用入口狭缝宽度为 0.04mm 的 Kratky 准直器,以获得高分辨散射强度。接收狭缝宽 0.1mm,样品与检测器距离 275mm,计数时间 400 秒,测试标准偏差 ±4%。

4. 差示扫描量热 (DSC) 测量

DSC 测量在 Perkin-Elmer DSC-2C 型热分析仪上进行,升温速率一般为 10K/min。剩余焓以固定升温速率得到 dH/dt-T 图,然后以 320K/min 降至室温。两次重复实验的 dH/dt-T 图的剩余峰面积,即为剩余焓 ΔH 。

结 果 与 讨 论

1. 电子显微镜观察

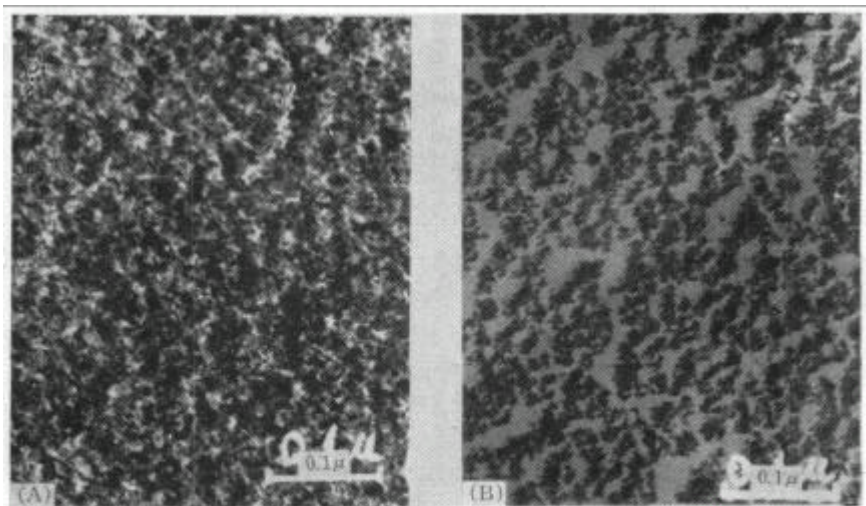


图 1 溶液滴膜聚芳醚样品的 TEM 照片
a: 未经退火 b: 在 175°C 退火 24 小时

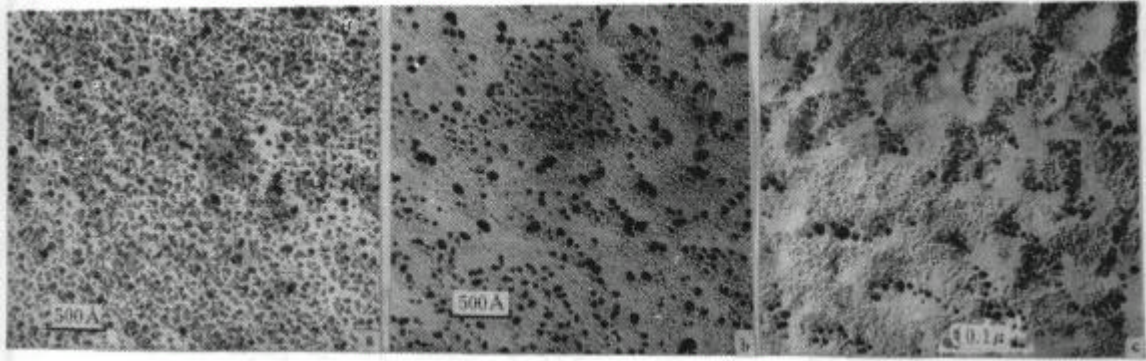


图2 不同退火处理的金装饰样品在180℃拉伸后所得 Pt-C 复型 TEM 照片。

- a: 未经退火处理的拉伸样品; b: 180℃退火 48 小时(紧张状态)
c: 180℃退火 120 小时(紧张状态)

未经退火处理的溶液滴膜样品,未观察到明显的不均匀结构(图 1a),但该样品用铂投影后,再经 175℃退火则可观察到清晰的区域结构,即图 1b 中铂粒子较紧密的区域。这是由于退火过程中分子链段产生局部重排,其表面上的铂粒子亦随之相应移动造成的。

这表明,在退火过程中,试样由原来比较均匀的结构逐渐转变为一种不均匀结构。如将退火后的样品再拉伸,则这种结构上的不均匀性必然导致不均匀形变。将退火后的试样表面用金装饰,在 180℃左右拉伸,然后制作铂-碳复型,进行电镜观察,便可把装饰表面金粒子的分布与试样内部的结构很好联系起来^[12]。如图 2 所示,单纯拉伸的样品表面金粒子的分布仍比较均匀,而退火样品表面则出现金粒子密集区和无金粒子区相间的形态特征。这是因为区域内部的密度、杨氏模量及 T_g 均比其周围介质为高^[12],因此拉伸时区域之间的形变大于区域内部的形变,使区域表面上的金粒子发生聚集,同时使处于内层的区域结构凸向表面,形成没有金粒子的区域,这在长时间紧张状态退火的样品中尤为明显(图 2c)。

2. SAXS 结果

实验所得 SAXS 数据按下式进行散射强度校正^[13]:

$$I = I_e - TI_p$$

式中 I 为样品在某一给定角度下经校正后的散射强度, I_e 为实测值, I_p 为背底或寄生散射强度, T 为被测样品的透射系数, $T = \exp(-\mu t)$, 其中 μ 和 t 分别为样品的线吸收系数和厚度。

从图 3 所示实验结果可以看到,未经退火处理样品的散射曲线上不出现肩或峰,说明其内部结构比较均匀,与 TEM 观察结果相一致。而经退火处理后,试样 SAXS 强度曲线上均显示出极大值或肩。此结果与文献[10]报道的不尽一致,可能是样品不同所致。显然半刚性链的聚芳酯要比柔性链聚合物聚苯乙烯或聚乙烯醇容易形成区域结构。从图 3 还可看到,拉伸后再长时间退火样品的 SAXS 曲线上极大值的位置向小角度方向移动,由 Bragg 方程计算得到的相应长周期值由单纯退火样品的 45nm 左右增加到紧张状态下退火样品的 60nm 左右。但退火时间不够长,其长周期值明显下降(曲线 5)。

3. DSC 实验结果

从图 4 所示 DSC 谱图首先可以看到,所有聚芳酯样品均无结晶峰存在,这与 WAXD

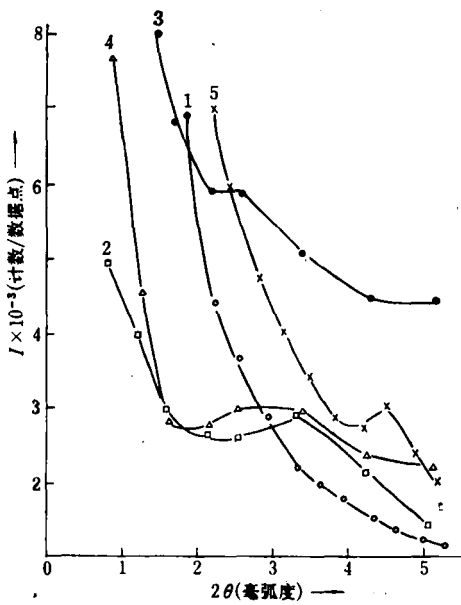


图 3 不同退火处理后的聚芳酯样品的 SAXS 强度曲线

1. 原始样品; 2. 180°C 退火 120 小时; 3. 拉伸后在紧张状态下 180°C 退火 120 小时; 4. 拉伸后自由状态下 180°C 退火 120 小时; 5. 拉伸后紧张状态下 180°C 退火 10 小时。

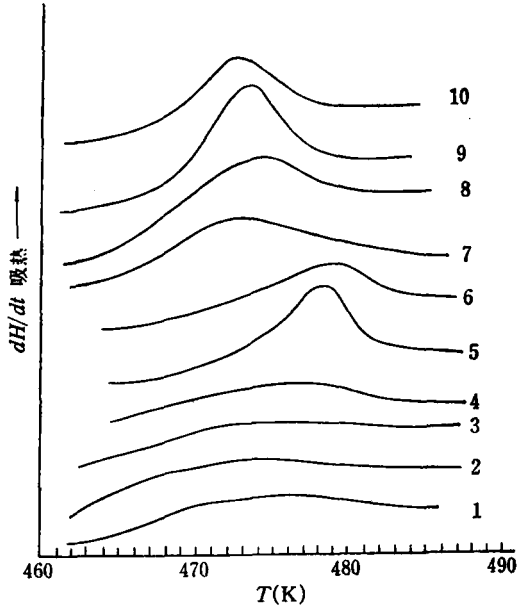


图 4 不同退火处理后的聚芳酯样品的 DSC 谱图

1. 未处理样品; 2. 180°C 拉伸; 3. 200°C 拉伸; 4. 180°C 退火 120 小时; 5. 180°C 拉伸后紧张状态下 180°C 退火 120 小时; 6. 180°C 拉伸后自由状态下 180°C 退火 120 小时; 7. 180°C 拉伸后紧张状态下 190°C 退火 120 小时; 8. 180°C 拉伸后紧张状态下 180°C 退火 10 小时; 9. 190°C 拉伸后紧张状态下 180°C 退火 10 小时; 10. 200°C 拉伸后于紧张状态下 180°C 退火 10 小时。

的结果(本文中未列入)相一致,说明聚芳酯在所有这些处理条件下都不结晶,与文献报道相符^[4]。对于未经处理的样品(包括单纯拉伸样品),在 DSC 谱图上只有一个肩,它相当于从玻璃态到高弹态的转变。而凡经退火的样品均出现异常吸热峰。据认为^[4,17],非晶态高聚物热谱图上出现异常吸热峰可归于两个因素:由于 DSC 测定时的升温速率大于制样时的冷却速率造成的熔松弛和试样内部有序的熔融。鉴于本实验的条件,可以认

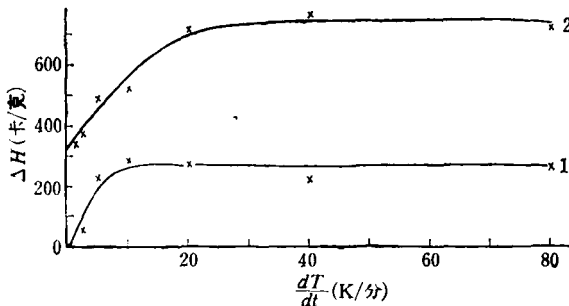


图 5 不同升温速率下的剩余焓 ΔH

1. 原始样品; 2. 175°C 退火 120 小时。

为主要是后者。为了进一步证实这点,可以比较原始样品与退火样品的剩余焓 ΔH , 随升温速率 dT/dt 的变化(图 5), 当把 dT/dt 外推到零时, 可以认为体系处于热力学平衡状态^[4]。由图 5 可见, 这时原始样品的 $\Delta H = 0$, 说明此时已无焓松弛。而退火样品则有一较大的 ΔH , 说明试样内部确实存在着一定有序度的区域结构。从图 4 还可看到, 这种区域结构与热处理条件(如退火温度、退火时间及拉伸温度等)有关。

参 考 文 献

- [1] 間健一, *Plastics Age*, 1976, 22, 81.
- [2] 浅井保彦, 合成樹脂, 1976, 22, 19.
- [3] 間健一, プラスチックス, 1982, 33, 92.
- [4] 間健一, 豊田芳穂, 安江健治, 工業材料, 1982, 30, 52.
- [5] Shilov, V. V. et al., *J. Macromol. Sci.*, 1983, B22, 79.
- [6] Aref-Azar, A., *Polymer*, 1982, 23, 1129.
- [7] Flory, P. J., *J. Chem. Phys.*, 1949, 17, 303.
- [8] Yeh, G. S. Y. et al., *J. Macromol. Sci.*, 1972, B6, 465.
- [9] Zachmann, H. G. et al., *Colloid and Polymer Sci.*, 1977, 255, 729.
- [10] Sidorovich, A. V. et al., *J. Macromol. sci.*, 1979, B16, 35.
- [11] Klement, J. J. and Geil, P. H., *ibid*, 1971, B5, 505; 535; 1972, B6, 31.
- [12] Lendnicky, F. et al., *ibid*, 1982, B21, 19.
- [13] Neilson, G. F., *J. Appl. Phys.*, 1972, 43, 3729.
- [14] Knappe, W. et al., *Colloid and Polym. Sci.*, 1977, 255, 837.
- [15] Zachmann, H. G., *Pure and Appl. Chem.*, 1975, 43, 207.

CHANGE IN SUPERMOLECULAR STRUCTURE OF AMORPHOUS AROMATIC POLYESTER DURING ANNEALING AT TEMPERATURE BELOW ITS T_g

JIA Lianda, CHENG Jiecheng, YU Wenhui, WANG Guoying,
 QI Yuchen and LIU Li

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

Evidences of domain formation in amorphous aromatic polyester (U-polymer) during annealing at temperature below its T_g (about 190°C) for 8 to 120 hours were given by TEM, SAXS and DSC studies in this work. The use of gold-decoration technique made the morphology of samples more distinct. Kratky small angle X-ray collimation system was adopted to remove most of the parasitic scattering due to slit edges, thus improving the resolution. In order to confirm that it was the fusion of ordered areas in annealed samples that caused the abnormal endothermic peaks on DSC curves, different heating rates were used for DSC measurements. The excess enthalpy (ΔH)₀ was obtained by extrapolating the heating rate to zero. From the results obtained by TEM, SAXS and DSC, it was shown that domains with long spacing of 40—60 nm were formed, when the polymer was annealed for a long period of time at 10—15°C below its T_g .