

聚氯乙烯膜在玻璃化转变温度区域的 傅里叶变换红外光谱研究*

金顺子 沈德言**

(中国科学院化学研究所, 北京, 邮政编码: 100080)

摘 要

本文用傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 研究了从高弹态缓冷、高弹态淬火以及其后在低于 T_g 温度热处理的三种不同热历史聚氯乙烯膜的结构差异。在升温原位 FTIR 测量中, 发现经低于 T_g 温度热处理的样品在与示差扫描量热 (DSC) 热焓吸收峰相对应的温度区间有构象突变发生, 并用高分子链缠结的观点加以解释。

关键词 傅里叶变换红外光谱、玻璃化转变、聚氯乙烯、构象、链缠结

玻璃化转变是高分子凝聚态最重要的研究课题之一。已知当高聚物从熔融态或高弹态快速淬火到玻璃态时, 其在高温态时的分子链构象和分子链间聚集结构被冻结, 因此体系处于热力学非平衡态。如果把这种非平衡态样品在低于其 T_g 温度进行较长时间的热处理, 由于分子链的热运动而加速松弛, 使体系逐渐向平衡态转变, 导致样品的密度、焓和熵的变化^[1-3]。淬火的非晶态样品经低于 T_g 温度热处理后, 在力学性能上的最明显变化是使其变脆, 这种现象称为物理老化^[4,5]。用示差扫描量热法 (DSC) 升温测量表明, 对于淬火的非晶态样品, 其热焓在 T_g 附近只有阶跃式的增加。而经低于 T_g 热处理的样品, 将在 T_g 附近出现热焓吸收峰。热处理温度愈高, 时间愈长, 则热焓吸收峰愈大, 并向高温位移^[6-8]。如何从分子水平上来理解这种现象的本质, 目前尚不清楚。

由于傅里叶变换红外光谱仪具有高的信噪比和高的精度等优点, 可以察觉在热处理前后样品红外谱带的微小强度变化和频率位移, 因此为研究上述现象提供了一个有效的手段。文献上曾有报道用 FTIR 法研究聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)^[9] 和聚氯乙烯 (PVC)^[10] 在热处理前后的构象变化以及聚氯乙烯^[11] 和聚苯乙烯 (PS)^[12] 在 T_g 附近升温过程的谱带位移。在以前的研究中, 我们用在位 FTIR 法研究了经低于 T_g 温度热处理的淬火 PET 膜在升温过程中的构象变化, 观测到在与 DSC 热焓吸收峰相对应的温度有构象的突变发生^[13]。在本工作中, 我们用在位 FTIR 法研究了具有不同热历史的聚氯乙烯膜在升温过程中的构象变化。同样发现经低于 T_g 温度热处理的淬火样品在与其热焓吸收峰相对应的温度区间有构象的突变发生。并用分子链缠结的观点对这一现象的本质加以解释。

* 1990年5月15日收到; 本工作系国家自然科学基金会和中国科学院资助的重大项目。

** 通讯联系人。

实 验 部 分

样品制备: 聚氯乙烯粉末样品由北京化工二厂提供。经 $^1\text{H-NMR}$ 测量, 其间同度为 54.5%。把聚氯乙烯样品溶于经蒸馏过的四氢呋喃中, 在玻璃板上成膜。膜厚约为 $15\ \mu\text{m}$ 。把薄膜放置于 60°C 的真空烘箱中烘烤 48 小时, 以抽除残存的溶剂。经红外光谱检测证明, 四氢呋喃最强的位于 $1070\ \text{cm}^{-1}$ 的谱带在光谱中完全消失, 说明薄膜中的残存溶剂已基本抽除干净。再将薄膜在特制的加热炉中升温至 120°C , 保持 15 分钟。其后把一组薄膜快速淬火到冰水中, 得到淬火样品 Q。另一组样品则缓慢冷却到室温, 得到缓冷样品 SC。把淬火样品 Q 在 72°C (低于 T_g 温度) 烘箱中热处理 48 小时, 则得到热处理样品 AN。

FTIR 测量: 使用 Bruker IFS-113 V 型付里叶变换红外光谱仪和液氮冷却的宽带 MCT 检测器测量。光谱的分辨率为 $2\ \text{cm}^{-1}$ 。在室温测量的静态光谱为 200 次扫描的平均。在升温在位测量时, 把样品置于自制的加热池内, 升温速率为 $2^\circ\text{C}/\text{分}$, 温度范围为 68° 至 112°C , 每 4°C 间隔测量光谱一次, 每个光谱为 50 次扫描的平均。

DSC 测量: 使用 Perkin-Elmer DSC -4 型示差扫描量热计, 升温速率为 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 。对于淬火样品 Q, 其玻璃化转变温度 T_g 为 82°C 。而对于热处理样品 AN 的热焓吸收峰的温度为 88°C 。

结 果 和 讨 论

聚氯乙烯的宏观性质与其分子链的构型和构象状态有着密切的关系。一般商品聚氯乙烯的间同度约为 55%, 即接近于无规结构。红外光谱是表征高聚物构象变化的有效手段。在聚氯乙烯的红外光谱中, 位于 $600\text{--}800\ \text{cm}^{-1}$ 区域的 C—Cl 伸缩振动谱带对其构型和构象变化非常敏感。以前的聚氯乙烯红外光谱研究表明^[14,15]: 位于 604 和 $637\ \text{cm}^{-1}$ 的谱带可表征聚氯乙烯晶区中长的 TTTT 间同结构链, 而 $615\ \text{cm}^{-1}$ 谱带对应于非晶区中短的间同 TT 结构。 $695\ \text{cm}^{-1}$ 谱带对应于非晶区中短的全同 TGTG 结构, 这条谱带的强度在升温过程中逐渐减弱, 说明这种较为稳定的 TGTG 结构向更加无序的结构转变。

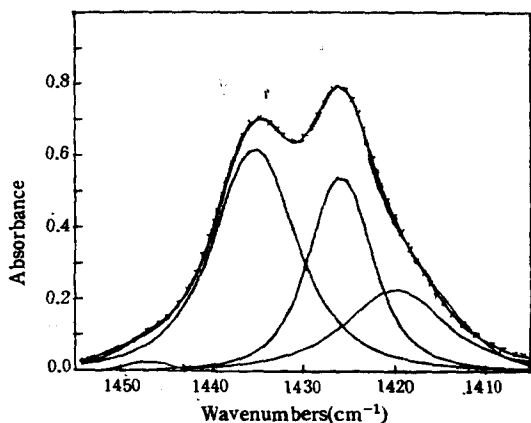


图 1 聚氯乙烯在 $1405\text{--}1455\ \text{cm}^{-1}$ 区域红外谱带的分峰结果

位于 660 和 722 cm^{-1} 的谱带则分别对应分子链缺陷的 TTTG^* 和 GG^* (或 TTGG) 结构^[16]。Koinig 等使用 Arrhenius 作图方法计算出这 TTTT , TTTG^* 和 TTGG 的构象活化能分别为 -1.11 ± 0.05 , 0.76 ± 0.01 和 $0.76 \pm 0.07\text{ Kcal/mol}$ ^[10]。

位于 1427 和 1435 cm^{-1} 的一对谱带分别归属为聚氯乙烯晶区和非晶区的 CH_2 变形振动谱带。我们发现这个区域的谱带实际上更为复杂。通过分峰方法证明, 这个光谱区域含有 1447 、 1435 、 1426 和 1420 cm^{-1} 四条谱带, 如图 1 所示。这 1447 和 1420 cm^{-1} 谱带的强度随着温度升高而增加, 表明它们是和更为无序的缺陷结构相对应。图 2 表示在 120 和 70°C 测量的光谱相减的结果, 可以看到这两条谱带均为正峰。

此外, 根据文献报道, 位于 957 、 1256 和 1337 cm^{-1} 的谱带也与聚氯乙烯的晶区结构有关^[17]。但 Koenig 等的工作表明, 在所有的聚氯乙烯结晶谱带中, 只有 604 cm^{-1} 谱带完全和晶区结构有关, 而其它结晶谱带或多或少都有非晶区长反式链段的贡献^[10]。

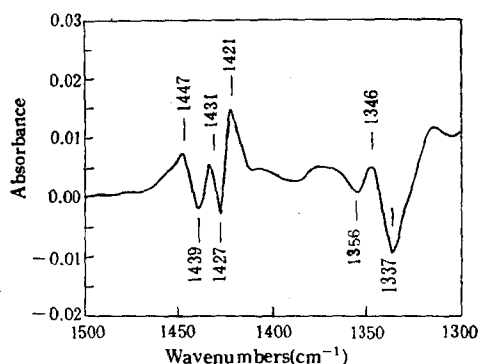


图 2 聚氯乙烯在 120 和 70°C 测量的红外光谱相减的结果($1300-1500\text{ cm}^{-1}$)

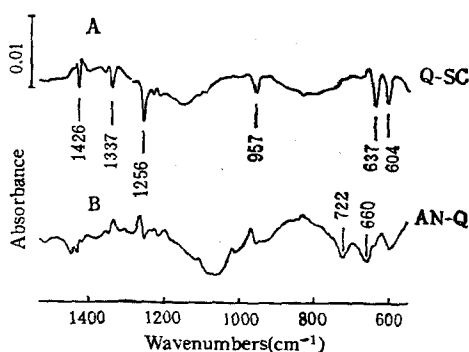


图 3 三种不同热历史的聚氯乙烯膜红外光谱相减的结果
A: Q-SC; B: AN-Q.

为了了解三种不同热历史聚氯乙烯膜 Q, SC 和 AN 之间的结构不同, 我们使用红外吸光度光谱相减技术, 以了解结构的微小差异。由于位于 $2700-3000\text{ cm}^{-1}$ 区域的 C-H 伸缩振动模式谱带的强度对聚氯乙烯分子链构象的变化不敏感, 故可作为相减的标准^[10]。图 3 中 A 为 Q-SC 的差示光谱。由图可知, 与聚氯乙烯结晶结构有关的 604 、 637 、 957 、 1256 、 1337 和 1426 cm^{-1} 谱带均为负峰, 而与分子链缺陷高能态结构有关的 660 、 722 、 1420 和 1447 cm^{-1} 谱带为正峰。说明缓冷的样品有较高的结晶度, 而淬火样品保持有较多的高能态不稳定结构, 这些结构是由于从高温淬火而被冻结的, 因而处于热力学非平衡态。图 3 中 B 为 AN-Q 的差示光谱。其中 722 和 660 cm^{-1} 谱带为负峰, 表征非晶区短的间同 TT 链段结构的 615 cm^{-1} 谱带为正峰, 而表征晶区中长的间同 TTTT 结构的 604 cm^{-1} 谱带的强度没有变化。这结果说明, 通过低于 T_g 温度热处理, 使样品中处于非平衡态的高能态构象减少, 转变为非晶区中较为稳定的 TT 结构, 体系逐渐向平衡态转变, 但没有新的结晶生成。

为了研究具有不同热历史样品在升温过程中通过 T_g 温度区域的构象变化, 我们使用在位红外光谱测量, 即在等速升温过程中每隔 4°C 间隔测量一次红外光谱, 然后把相邻温度测量的光谱相减, 得到一系列差示光谱。图 4 为淬火样品 Q 的升温差示光谱。可看

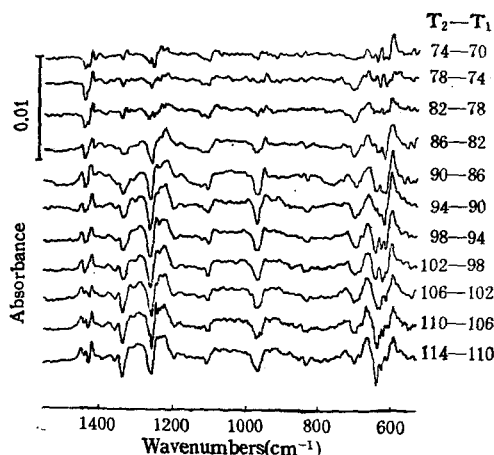


图4 淬火聚氯乙烯膜Q的升温红外差示光谱
 T_2-T_1 (T_2 和 T_1 的温度间隔为 4°C).

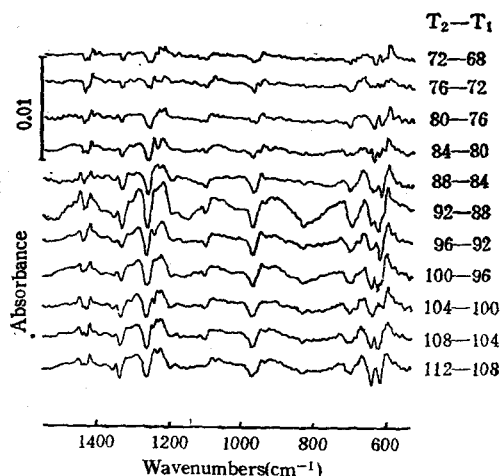


图5 经 72°C 热处理 48 小时的聚氯乙烯膜 AN 的
升温红外差示光谱
 T_2-T_1 (T_2 和 T_1 的温度间隔为 4°C).

到,随着温度升高,与规整链段结构有关的 615 、 638 、 957 、 1256 和 1337 cm^{-1} 谱带的强度均有所减弱,而与缺陷高能态结构有关的 660 、 722 、 1420 和 1447 cm^{-1} 谱带增强。表明随着温度升高,体系向不稳定的高能态构象转变。但这种转变在低于 T_g 温度 (82°C) 变化很小,而当温度高于 T_g 时转变加快。图 5 为经在 72°C (低于 T_g 温度) 热处理 48 小时的样品 AN 的升温红外差示光谱。由图可知,随着温度升高,其构象变化的总体趋势和淬火样品 Q 相同。但是在 $88-92^\circ\text{C}$ 温度区域谱带强度变化较大,说明有明显的构象变化发生。这个构象突变发生的温度正好和 DSC 曲线的热焓吸收峰的温度区域相同。和我们以前在测量经低于 T_g 热处理的淬火非晶态 PET 样品的升温实验中所发现的现象相同^[13]。这结果说明这种构象突变和热焓吸收峰有着内在的联系。

Perez^[18] 在论述高聚物变形机理时指出,在 T_g 温度以下拉伸时需要克服的主要能量位垒是分子间的内聚力。很显然,这种内聚力是通过分子链之间的相互接触产生的。因此,我们可以把这种在玻璃态的分子间的内聚力考虑为是分子链缠结的一种——物理缠结。缠结点的平均间隔一般大于 $30-50$ 个单体单元。淬火样品经低于 T_g 温度热处理是高聚物的分子链构象由热力学非平衡态向平衡态转变的过程,同时伴随着材料密度增加,分子间内聚力增加。根据我们上面的阐述,分子间内聚力的增加可以认为是形成了更多或更强的缠结点的结果。当样品的温度升高时,这些缠结点限制了分子链的热运动,阻止体系向较高温度的热力学平衡态转变。当温度升高到 T_g 温度附近时,由于分子链的热运动能增加到足以使这类缠结点破坏,即发生解缠结,使分子链达到新的平衡态链构象。这种解缠结以及构象的转变,将吸收热量,在 DSC 谱上产生吸热峰。缠结点的强度与数量与样品热处理温度有关。热处理温度愈高,时间愈长,形成缠结点的强度和数量也就愈强愈多,因而使这些缠结点解开所需的能量就愈高,即需要较高的解缠结温度。在 DSC 测量中,其热焓吸收峰的强度就愈大,并移向高温。由此我们得到如下结论:分子链间的物理缠结对高聚物的物理老化和热焓松弛起着重要作用。

参 考 文 献

- [1] Kovacs, A. J., *Adv. Polym. Sci.*, 1961, 3, 394.
- [2] Moore, R. S. and O'Loane, J. K., *ACS Organic Coating Plast. Chem. Prepr.*, 1978, 39, 224.
- [3] Bailey, R. T., North, A. M. and Pathrick, R. A., "Molecular Motion in High Polymers", Clarendon Press, Oxford, 1981.
- [4] Struik, L. S. E., "physical Ageing of Amorphous Polymers and Other Materials", Elsevier, Amsterdam, 1978.
- [5] Adam, G. A., Crass, A. and Haward, R. N., *J. Mat. Sci.*, 1975, 10, 1582.
- [6] Volkenstein, M. V. and Sharonov, Yu. A., *Vysokomol. Soed.*, 1961, 3, 1739.
- [7] Illers, K. H., *Macromol. Chem.*, 1969, 127, 1.
- [8] Hodge, I. M. and Berens, A. R., *Macromolecules*, 1981, 14, 1599.
- [9] Moore, R. S., O'Loane, L. K. and Shearer, J. C., *Polym. Eng. Sci.*, 1981, 21, 903.
- [10] Koenig, J. L. and Antoon, M. K., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1977, 15, 1379.
- [11] Joss, B. L., Bretzlaff, R. S. and Wool, R. P., *Polym. Eng. Sci.*, 1984, 24, 1130.
- [12] Magonov, S. N., Shen, D. and Qian R., *Makromol. Chem.*, 1989, 190, 2563.
- [13] Qian, R., Shen, D. and Li, H., *Chinese J. Polym. Sci.*, 1989, 7, 150.
- [14] Krimm, S., Folt, V. L., Shipman, J. J. and Berens, A. R., *J. Polym. Sci.*, 1964, B2, 1009.
- [15] Moore, W. H. and Krimm, S., *Makromol. Chem. Suppl.*, 1975, 1, 491.
- [16] Rubcic, A. and Zerbi, G., *Macromolecules*, 1974, 7, 759.
- [17] Witenhafer, D. E., *J. Macromol. Sci. -Phys.*, 1970, 134, 915.
- [18] Perez, J., in "Plastic Deformation of Amorphous and Semi-Crystalline Materials", Escaig, B. and G'Sell, G. Eds., Edition de Physique, Les Ulis, 1982, p265.

FOURIER TRANSFORM INFRARED STUDIES OF POLYVINYL CHLORIDE FILM IN THE GLASS TRANSITION REGION

JIN Shunzi and SHEN Deyan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100080)

ABSTRACT

Three specimens from solution cast polyvinyl chloride (PVC) films, one being ice-water quenched from 120°C (Q), one being slowly cooled from 120°C (SC) and one being quenched and sub- T_g annealed at 72°C for 48h (AN), have been studied by infrared difference spectra Q-SC and AN-Q and temperature difference spectra of T_2-T_1 for every 4°C step on heating to 120°C at 2°C/min. SC and AN showed more trans conformers than Q. It means that the PVC chain has more gauche conformers at higher temperatures and some of these are frozen during quenching through T_g . The temperature difference spectra on heating through T_g showed that the conformation changes in Q are gradual while a rather abrupt change occurs in AN at 92—88°C. A kind of chain entanglement mechanism is suggested which hinders the molecular conformation changes in AN below T_g until a sudden release occurs at T_g .

Key words FTIR, Glass transition, Polyvinyl chloride, Conformation, Chain entanglement.