

显微红外热分析 PTT 的非等温结晶过程

宋 亮 吴 彤 吴丝竹 吴 刚

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 采用显微红外光谱技术在较宽的温度范围内, 同步跟踪聚对苯二甲酸丙二酯 (PTT) 的冷却过程, 研究了 PTT 分子中各基团对结晶过程的贡献。从计算得到的各特征基团的表观焓变 H 可知, PTT 中苯环和乙二醇 ($\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$) 的各种振动模式的能量状态变化对 PTT 的结晶过程有不同程度的贡献。

关键词: 聚对苯二甲酸丙二酯 (PTT); 非等温结晶过程; 显微红外光谱; 表观焓变 H

中图分类号: TQ317.3; TQ342.29

聚对苯二甲酸丙二酯 (Polytrimethylene Terephthalate, 简称 PTT), 在化学结构上可以看成是聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 和聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 的同系物, 都属于工程类热塑性芳香族聚酯。尽管早在 40 年代就有采用对苯二甲酸和 1,3-丙二醇缩合聚合 PTT 的报道, 但直到 90 年代环氧乙烷氢甲酰化合成 1,3-丙二醇单体的新技术发展后, PTT 才大规模的商业化生产^[1]。PTT 是一种新兴的高分子材料, 对其结构与性能之间关系的研究报道还不多; 物理性能与同类芳香族聚酯也有明显不同^[2-3], 这与 PTT 内部的奇数亚甲基的分子结构有关。PTT 纤维能产生高回弹性, 许多文献^[4-8]认为来源于聚合物的结晶结构, 因此研究 PTT 聚合物的结晶过程和结晶结构, 更具有理论和现实意义。

本研究工作主要侧重于 PTT 的非等温结晶过程。许多研究^[9-13]发现非等温结晶过程对聚合物的红外光谱吸收峰强度、峰形和吸收频率都有显著影响。引起这一变化的原因, 一是热收缩改变了聚合物内部化学键的力常数和相互作用, 从而改变了分子振动偶极矩的性质; 二是聚合物分子中有红外吸收的基团浓度随温度降低而改变。利用这一特性可以分析聚合物样品相变过程中分子结构变化的细节, 再通过计算获得分子结构变化的表观焓变, 从而可以利用红外光谱对聚合物进行热分析。本文拟通过测定 PTT 连续降温过程中的红外光谱并计算特征基团的表观焓变 (H), 以图谱的形式直观展示

出来, 以期同时获得分子结构和对应基团能量变化的信息。

1 实验部分

1.1 原料

聚对苯二甲酸丙二酯 (PTT) 由 SHELL 公司提供, 熔点 $225 \sim 228$, 相对密度 $1.30 \sim 1.44$ (20), 经质量比为 60/40 的苯酚-四氯乙烷混合溶剂测得的切片特性黏度为 0.92 dL/g 。切片在 120 下真空干燥箱中干燥 48 h。

1.2 测试

Bio-Rad 公司 FTS6000 型傅立叶红外光谱仪和 UMA500 型红外显微镜, 扫描 16 次, 光谱分辨率为 4 cm^{-1} 。ICL 公司的显微镜用热台, 控温精度 ± 1 , 体系以 80 /min 从室温升至 250 , 恒温 5 min, 然后以 2 /min 降至 40 。

2 结果与讨论

比较 PTT 在 250 和 40 的红外光谱图 (图 1 所示) 可以看出, 各特征基团吸收峰峰值都有不同程度的偏移, 这种偏移可以认为是同一种振动模式下官能团的两种不同能量状态之间达到的平衡。在等压条件下, 这两种状态 (分别为 L, H) 之间 $E_L = E_H$ 的平衡常数 K 与温度 T 有关。

同一种官能团的两种能量状态浓度 c_L 和 c_H 与温度的关系可由等压状态下的 Van 't Hoff 关系式来描述^[14], R 为气体常数。

$$\ln K = \ln [c_L / c_H] = -G / RT \quad (1)$$

其中浓度 c 与吸光度 A , 摩尔吸光度 和样品厚度 b 的关系由伯朗-比耳定律确定, 即

收稿日期: 2004-09-08

第一作者: 男, 1979 年生, 硕士生

E-mail: songliang @grad. buct. edu. cn

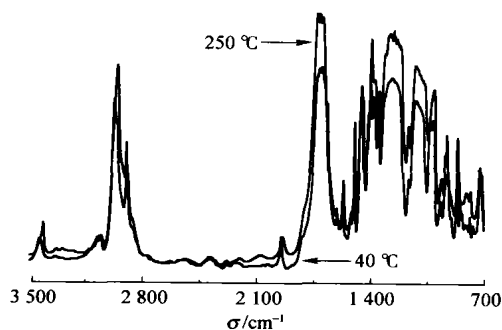


图 1 250 和 40 °C PTT 的红外谱图

Fig. 1 Infrared spectra of PTT at 250 °C and 40 °C

$$A_H = \epsilon_H c_H b, A_L = \epsilon_L c_L b \quad (2)$$

$$c_L / c_H = [A_L / \epsilon_L] / [A_H / \epsilon_H] \quad (3)$$

G 为同一种官能团振动模式的两种能量状态转变的吉布斯自由能变化, 可以表示成

$$G = H - T S \quad (4)$$

(3)、(4) 式代入 Van 't Hoff 关系式并整理后得

$$\ln[A_L / A_H] = -H / RT + S / R - \ln(\epsilon_H / \epsilon_L) \quad (5)$$

相对于加热台这个体系来讲, 样品的量是微乎其微的。因此, 可以假设在升温过程中样品的某一个振动模式的两种能量状态的表观焓变 H 和熵变 S 在微小的温度区间与温度无关; 而且假设两种能量状态的摩尔吸光度 ϵ_L 和 ϵ_H 与温度的关系类似, 其比值接近一常数。这样, 可以通过不同温度下的 A_H / A_L 值测定两种能量状态转变的表观焓变 H , 即

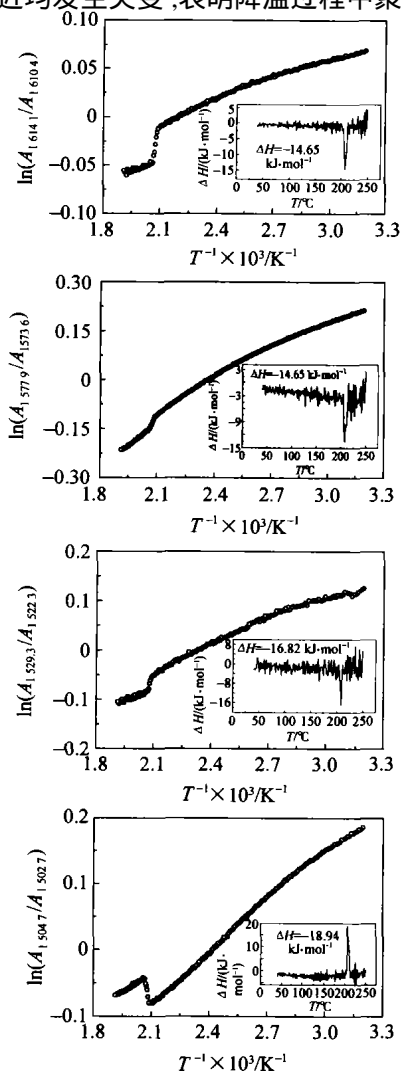
$$H = -R \partial[\ln(A_L / A_H)] / \partial(1/T) \quad (6)$$

因此, 有可能将降温过程的红外光谱中计算得到的某官能团振动能态转变的表观焓变 H 与 DSC 测得的焓变 H 进行比较, 并可以比较聚合物在降温相变结晶过程中各基团的参与情况。

PTT 分子刚性强, 同时由于对位苯环结构的大分子对称性好, 具有高度立构化学规整性, 分子间作用力大, 因此易于结晶。PTT 结构单元中的亚甲基数介于 PET 和 PBT 两者之间, 兼具了 PET 的刚性和 PBT 的柔性; PTT 中的丙二醇单元, 在结晶结构中采取旁式-旁式构象, 这种构象在空间上表现为紧密排列的缠绕结构, 而 PTT 的许多特殊性质都归因于这种构象。基于以上认识, 本文着重讨论 PTT 分子链结构中各基团在非等温结晶过程中参与方式以及相关能量变化的情况, 而对于在降温过程中构象的变化将在其它文章中讨论。

在对 PTT 红外光谱进行归属时, 采用与 Ward^[3] 相同的方法, 假定谱带的归属基于一个链单元并且振动的模式可以分为苯环的振动和丙二醇单元的振动。这种方法虽然忽略了羰基的影响, 但是对分析整个谱图来说将是很好的切入点。

图 2 是降温过程中 PTT 分子中与苯环振动有关的几种基团两种能态吸光度的比值 A_L / A_H 和振动能态转变的表观焓变 H 的典型曲线。图 3 是丙二醇单元中的亚甲基对应变化的典型曲线。表 1 是 PTT 分子中所有对应振动基团表观焓变 H 值和吸收峰的归属 (H_{208} 即 208 cm^{-1} 时的焓变值)。综合图 2、3 和表 1 的数据可以看出, PTT 分子中所有相关基团的两种能态吸光度比值在 208 cm^{-1} (即 $1/T = 2.08$) 附近均发生突变, 表明降温过程中聚合物发生

图 2 苯环中相关振动的 $\ln(A_L / A_H)$ 和温度倒数关系图Fig. 2 A typical plot of $\ln(A_L / A_H)$ vs. reciprocal temperature represented benzene ring vibration in PTT

了相转变。当表观焓变 H 为负时,表现为趋于有序的放热过程;表观焓变 H 为正,说明该基团在参与聚合物结晶时表现为吸热。

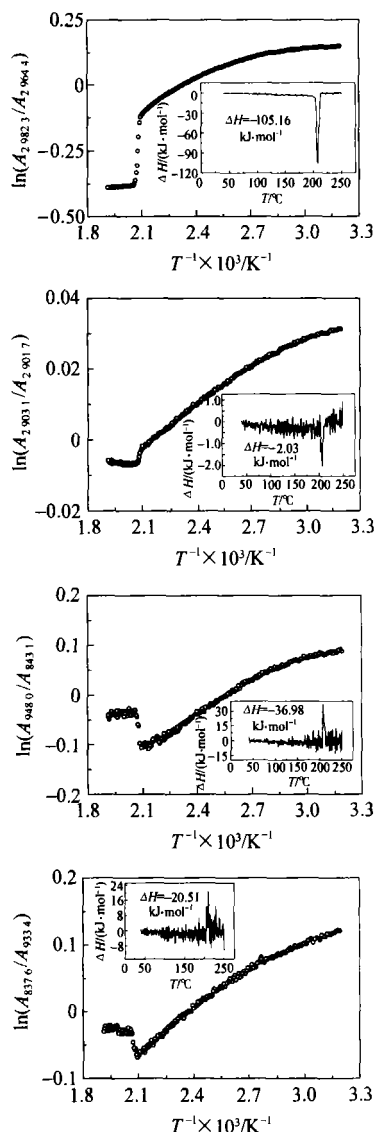


图3 丙二醇单元中相关振动的 $\ln(A_L/A_H)$ 和温度倒数关系图

Fig. 3 A typical plot of $\ln(A_L/A_H)$ vs. reciprocal temperature represented ethylene glycol vibration in PTT

首先来分析苯环相关基团在非等温结晶过程中能量变化情况。由于羰基和苯环间形成一个共轭的体系,使它们成为一个整体,导致柔软的链段和苯环只能作为一个整体而振动,这意味着作为一个整体苯环内部的基团振动会受到丙二醇残余基团变化的影响。表1中3066.6/3076.5,1614.1/1610.4,1577.9/1573.6,1529.3/1522.3,1504.7/1502.7,1173.0/1174.8,872.3/871.2等谱带对应的基团

振动方式都与苯环有关。其中3066.6/3076.5是苯环上C—H的伸缩振动;1614.1/1610.4,1577.9/1573.6,1529.3/1522.3都与苯环上C—C伸缩振动有关;1173.0/1174.8对应于苯环C—H的面内弯曲振动。与它们对应的表观焓变均为负值,表明在结晶过程中,苯环上的这些基团通过C—C和C—H的伸缩振动和弯曲振动的形式参与分子有序的规整排列,在形成结晶的过程中放出多余的能量。而1504.7/1502.7和872.3/871.2分别对应于苯环C—H的面内弯曲振动和面外弯曲振动,其表观焓变为正值,可以认为这两种基团振动模式在PTT的结晶过程中体现出吸热的现象,而这在DSC中是无法体现的。同时这些与苯环有关谱带对应的表观焓变的值大小接近,表明这些基团通过改变自身振动能态来促使苯环重新形成中心对称结构,以这样的方式规整排列进入聚合物晶格,但其过程较平缓,能量变化不大。

表1 PTT中振动基团的表观焓变 H 值和吸收峰归属

Table 1 Grouped apparent enthalpy H of vibration energy states transformation in PTT and band assignments^[1,15-16]

基团	L/ H	H_{208} / (kJ/mol)	红外归属
—CH—	3066.6/3076.5	-15.86	(苯环中CH)
—CH ₂ —	2982.3/2964.4	-105.16	as(CH ₂)
—CH ₂ —	2903.1/2901.7	-2.03	s(CH ₂)
—COO—	1737.5/1744.0	-5.78	(C=O)
—CH=C—	1614.1/1610.4	-14.65	(苯环中C—C)
	1577.9/1573.6	-13.61	(苯环中C—C)
—CH=C—	1529.3/1522.3	-16.82	(苯环中C—C)
	1504.7/1502.7	18.94	(苯环中CH in-of-plane)
—CH ₂ —	1464.4/1467.4	-18.52	(CH ₂)
—CH ₂ —	1390.0/1391.1	-6.78	(CH ₂)
—CH ₂ —	1357.8/1359.1	-13.10	(CH ₂)
—CH=C—	1173.0/1174.8	-5.46	(苯环中CH in-of-plane)
—CH ₂ —CH ₂ —	1043.2/1030.1	-51.13	as(C—C)
—CH ₂ —	948.0/943.1	36.98	r(CH ₂)
—CH ₂ —	937.6/933.4	20.51	r(CH ₂)
—CH=C—	872.3/871.2	9.05	(苯环中CH out-of-plane)

注: 为伸缩振动; 为剪式振动; 为面外弯曲振动; r为摇摆振动; as为不对称; s为对称。

对于PTT的丙二醇单元(—O—CH₂—CH₂—CH₂—O—)来说,三个亚甲基单元组成的柔顺链段

内旋转较容易,可以通过对应基团的各种振动形式进行有序排列而形成结晶结构。从表 1 的数据可以看出 2 982.3/2 964.4, 2 903.1/2 901.7, 1 464.4/1 467.4, 1 390.0/1 391.1, 1 357.8/1 359.1, 1 043.2/1 030.1, 948.0/943.1, 937.6/933.4 谱带均与丙二醇单元的振动有关。其中 2 982.3/2 964.4 和 2 903.1/2 901.7 谱带分别对应着亚甲基的不对称和对称伸缩振动; 1 464.4/1 467.4 和 1 390.0/1 391.1 对应亚甲基的弯曲振动; 1 357.8/1 359.1 对应亚甲基的面外摇摆振动; 1 043.2/1 030.1 归属于 CH_2-CH_2 中 $\text{C}-\text{C}$ 伸缩振动。这些与丙二醇单元相关的振动吸收峰的表现焓变均表现为负值,意味着这些基团的运动对聚合物的结晶过程有不同贡献。而 948.0/943.1 和 937.6/933.4 归属于亚甲基的面内摇摆振动,其相应表现焓变为正值,是吸热过程。另外,酯基 $\text{C}-\text{O}$ 的伸缩振动谱带 1 737.5/1 744.0 在 208 $^{\circ}\text{C}$ 附近有少量放热现象,说明它们的焓变对 PTT 的结晶相变过程也有一定的贡献。

对照表 1 中各基团振动的能量变化可以知道,当聚合物处于熔融状态时,整个 PTT 分子链具有足够的能量克服空间位阻充分伸展;而当温度逐渐降低时,分子链中各种基团通过自身的协调运动逐渐聚集。在规整排列形成结晶结构过程中,整个分子在向能量较低状态转变时,多数基团放出热量,而少数基团为了保证整体能量最低,自身转变成另一种较高能态的振动,因此表现为吸热。在这个过程中,PTT 中各种基团都以不同形式和不同程度地参与结晶,其中丙二醇单元中相关基团的振动模式贡献最为显著,而苯环也借助与之相连的酯基和丙二醇的协调运动,在结晶结构中彼此镶嵌形成紧密结构,也影响着聚合物的结晶过程。因此运用红外光谱对 PTT 的降温过程进行分析,可以把 DSC 测量到的结晶过程的热贡献分解成分子中各个相关基团能态变化的表现和对结晶过程的不同贡献,将样品的宏观性质与微观分子结构有效地结合起来,变化趋势显著,官能团变化趋势的分类也十分明确,特别是可观察到在 DSC 中看不到的微观信息。

3 结论

通过对 PTT 各种特征基团在两种能态处吸光度的表现焓变 H 数据进行分析处理和对比,可以把结晶过程细化分解成分子中每个基团运动的能量变化以及各自对结晶过程贡献的大小,从而从分子

水平分析了 PTT 的结晶过程。这样就将样品的宏观性质与微观分子结构有效地结合起来,是分析聚合物非等温结晶过程的一种新的研究方法。

参 考 文 献

- [1] Kim K J, Bae J H, Kim Y H. Infrared spectroscopic analysis of poly (trimethylene terephthalate) [J]. *Polymer*, 2001, 42(3): 1023 - 1033
- [2] Jakeways R, Ward I M, Wilding M A, *et al.* Crystal deformation in aromatic polyesters [J]. *Journal of Polymer Science (Polymer Physics Edition)*, 1975, 13 (4): 799 - 813
- [3] Ward I M, Wilding M A, Brody H. The mechanical properties and structure of poly (m-methylene terephthalate) fibers [J]. *Journal of Polymer Science (Polymer Physics Edition)*, 1976, 14(2): 263 - 274
- [4] Zhang Jialiang. Study of poly (trimethylene terephthalate) as an engineering thermoplastics material [J]. *Journal Applied Polymer Science*, 2004, 91(3): 1657 - 1666
- [5] Poulin-Dandurand Suzie, P éez Serge, Revol Jean-Francois, *et al.* The crystal structure of poly (trimethylene terephthalate) by X-ray and electron diffraction [J]. *Polymer*, 1979, 20(4): 419 - 426
- [6] Desborough I J, Hall I H, Neisser J Z. The structure of poly (trimethylene terephthalate) [J]. *Polymer* 1979, 20 (5): 545 - 552
- [7] Ho Rong-Ming. Crystal structure and banded spherulite of poly (trimethylene terephthalate) [J]. *Macromolecules*, 2000, 33(20): 7529 - 7537
- [8] Chuah Hoe H. Orientation and structure development in poly (trimethylene terephthalate) tensile drawing [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(20): 6985 - 6993
- [9] O'Reilly James M, Mosher R A. Conformational energies of stereoregular poly (methylmethacrylate) by fourier transform infrared spectroscopy [J]. *Macromolecules*, 1981, 14(3): 602 - 608
- [10] Coleman Michael M, Lee Keun Ho, Skrovanek Daniel J, *et al.* Hydrogen bonding in polymers. 4. infrared temperature studies of a simple polyurethane [J]. *Macromolecules*, 1986, 19(8): 2149 - 2157
- [11] Schrader B. *Methods and Applications Infrared and Raman Spectroscopy* [M]. Weinheim Basel Cambridge: VCH Verlagsgesellschaft mbh, 1995, 684 - 687
- [12] 吴 强, 李晨曦, 李学臣, 等. 红外光谱法热分析液晶相变过程 [J]. *高等学校化学学报*, 2001, 22(12): 2123 - 2125
- [13] 吴 强, 李晨曦, 李学臣, 等. 二维红外相关光谱分析

- 对十二烷氧基苯甲酸的相变过程[J]. 光谱学与光谱分析, 2001, 21(6): 778 - 782
- [14] Koeing J L. Spectroscopy of Polymer[M]. Washington DC: American Chemical Society, 1992, 107 - 109
- [15] Ouchi Isuke, Hosoi Masahiro, Shimotsuma Sakae. Infrared spectra of poly (ethylene 2,6-naphthaltate and some related polyesters[J]. Journal Applied Polymer Science, 1977, 21(12): 3445 - 3456
- [16] Ward I M, wilding M A. Infrared and Raman spectra of poly (m-methylene terephthalate) polymers [J]. Polymer, 1977, 18(4): 327 - 335

Thermal analysis of the non-isothermal crystallization process of PTT using FTIR microspectroscopy

SONG Liang WU Tong WU Si-zhu WU Gang

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Thermal spectra of poly(trimethylene terephthalate) were collected over a temperature range of 250 ~ 40 by FTIR microspectroscopy. Conformational apparent enthalpy differences H in the crystallization process were calculated by Van 't Hoff equation at a constant pressure and plotted with temperature. The analysis shows that the energy state changes of benzene ring and the trimethylene glycol unit ($O-CH_2-CH_2-CH_2-O$) of PTT at the crystal temperature range give different contributions to crystallization of PTT.

Key words: poly (trimethylene terephthalate) (PTT); non-isothermal crystallizing process; FTIR microspectroscopy; apparent enthalpy H

(责任编辑 朱晓群)

(上接第 49 页)

Improvement of preservation of iron relics with polyurethane emulsion by adding assistant

HE Hai-ping XU Chun-chun

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: A new composite protective technique for iron relics was made up of bottom and top coats. Polyurethane emulsion added corrosion inhibitors was used as the bottom coat and the nanoparticles of TiO_2 and SiO_2 were dispersed in the polyurethane emulsion to form the top coat. The properties were assessed by Transmission Electron Microscope (TEM), Scanning Electron Microscope (SEM) and Ultraviolet Spectroscopy, etc. The results show that the bottom coat by adding corrosion inhibitors and the top coat by adding nano-materials have excellent ultraviolet resistance and corrosion resistance and result in a good protection of iron relics.

Key words: polyurethane emulsion; corrosion inhibitor; nano-material; preservation

(责任编辑 朱晓群)