

过剩热焓松弛 CO_2 和甲苯在 PET 薄膜中渗透的影响*

柯毓才

(中国科学院化学研究所, 北京)

Bischoff Manfred

(西德斯图加特大学塑料测试研究所)

摘 要

本文研究了非晶态、未取向 PET 薄膜样品在低于 T_g 温度以下热处理, 结构的变化和过剩热焓松弛对 CO_2 和甲苯溶剂在样品中渗透速率的影响。结果表明, 随退火时间增加, 从 T_g 转变吸热峰确定的过剩热焓松弛量、 T_g 温度、密度增加, 而反式构象含量减少。除分子链堆砌密度提高或自由体积下降外, 没有发现非晶相有结构上的变化。因此, CO_2 在样品中随退火时间的增加渗透速率下降。然而, 由于样品脆性增加和甲苯的溶胀作用, 样品表面出现裂纹, 使甲苯在样品中的表现渗透速率增加。

小分子在高聚物内部的输运过程, 随着样品所处的历史状态、结构状态以及随着渗透剂分子的渗透, 高聚物内部的结构、形态进一步变化而改变。这与高聚物内部的自由体积、非晶区容纳低分子的能力和扩散通道、渗透剂分子的尺寸密切相关。

有些作者^[1,2]曾研究结晶高聚物在玻璃化转变温度以上热处理, 发现其渗透系数比未处理样品大。他们认为这种热处理, 会使晶桥的索结分子 (tie molecular) 被拔出或断掉, 而使非晶区结构的疏松导致渗透系数增加。

长时间以来, 人们^[3-6]已发现, 某些玻璃态高聚物从高于 T_g 温度淬火后, 是处于热力学不稳定状态。它在低于 T_g 温度以下退火处理, 可以逐步向平衡的玻璃态转化。这种不平衡状态, 可以用达到平衡玻璃态的过剩热力学性质, 如热焓或体积松弛量进行表征。由于这些材料在低于 T_g 温度以下储存或退火处理, 分子链将缓慢松弛, 因而在冷却这种材料后, 玻璃态中所获得的过剩自由体积, 将逐渐减失, 而使过剩热焓或体积被松弛下来, 分子链堆砌得更紧密。这种自由体积或热焓随时间的变化效应会明显改变材料的物理和力学性质, 如力学强度、 T_g 温度、样品密度提高, 而材料变得僵硬和脆。但过剩热力学性质对小分子在玻璃态高聚物中输运过程的影响的研究, 至今在文献中的报道还是极少。因此, 本文将研究非晶态、未取向 PET 薄膜样品在 T_g 温度以下 58.5°C 退火过程中, 结构

* 1984年3月22日收到。

的变化及甲苯液体和 CO_2 气体在样品中渗透过程的影响。

实 验 部 分

本实验所用的 PET 薄膜样品是由 Kalle AG 公司提供,通过密度及双折射的测定表明,样品基本上系属非晶态、未取向的样品。其厚度为 $140 \pm 10 \mu$ 。在进行低于 T_g 温度的退火实验之前,为了防止样品内部结晶,样品并未在稍高于 T_g 的温度上进行热处理。渗透剂甲苯溶剂是试剂级,在使用前经过干燥处理,但未进一步纯化。

甲苯或 CO_2 在膜中的渗透速率是通过气相色谱法进行检测^[7]。图 1 表示测量池的示意图。在检测 CO_2 气体(渗透剂)时,在渗透测量池与氢焰离子化鉴定器(FID)之间必需连接一个氢化装置。在装置中, CO_2 气体被氢气所还原。样品膜是夹在测量池的上半部渗透剂室和下半部测量室之间。将渗透剂通入或注入到上半室内,在下半室将载气 He 通到 FID 中。当渗透剂透过薄膜之后,由载气带到鉴定器中。记录与渗透剂流量成正比的信号 $S(t)$ 。经过一定时间后,它将逐步达到稳态值 S_p 。本文的载气流量维持在 30 ml/min 。

渗透速率 P 可由下式计算

$$P = J_s l = \frac{1}{e} \frac{l}{Am} K_p S_p$$

其中 J 是渗透剂透过薄膜单位面积的流速。 J_s 表示达到稳态平衡的值。 e 为检测信号与渗透剂浓度的校正因子。仪器的灵敏度为 K_p 。 l 和 Am 分别表示膜的厚度(cm)和面积(cm^2)。在计算气体-高聚物体系的渗透系数时,在上式中必将上半室和下半室之间的气体的压差考虑进去。甲苯在膜中的渗透实验温度为 45 、 50 和 55°C , CO_2 气体的渗透实验温度为 30°C ,温度控制在 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。

采用扫描量热仪 DSC Mettler TA 2000 进行热分析。扫描速度为 10°C/min 。热焓值包括在 T_g 温度区域的过剩热焓值是从峰面积与钢的熔化峰面积比较后换算出来的。样品的 T_g 温度是由吸热峰的基线与其最大斜率切线的交点所对应的温度点确定。

采用红外 $\text{C}-\text{O}$ 伸缩振动 973 cm^{-1} 的吸收峰带与作为厚度校正的 1053 cm^{-1} 带的比

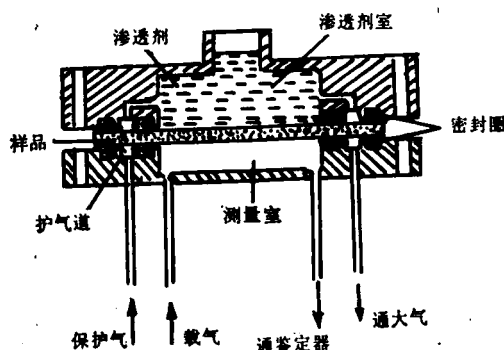


图 1 测量池示意图

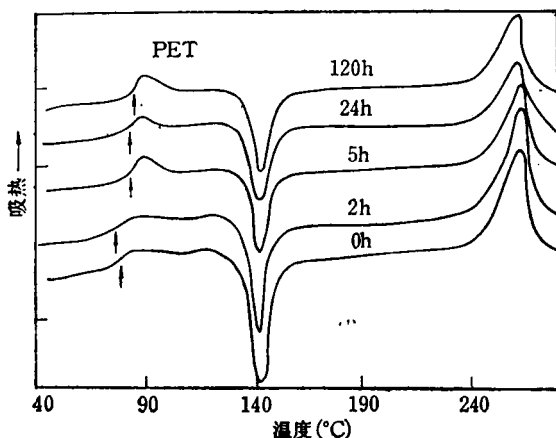


图 2 在 58.5°C 不同热处理时间 PET 样品的 DSC 图

值进行反式构象的测定。利用硝酸钙-水溶液的密度梯度管, 在 $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 测定样品的密度。原始样品的密度为 1.3360。

结果与讨论

图 2 表示在低于 T_g 温度(由 DSC 确定为 72°C) 58.5°C 不同热处理时间样品的 DSC

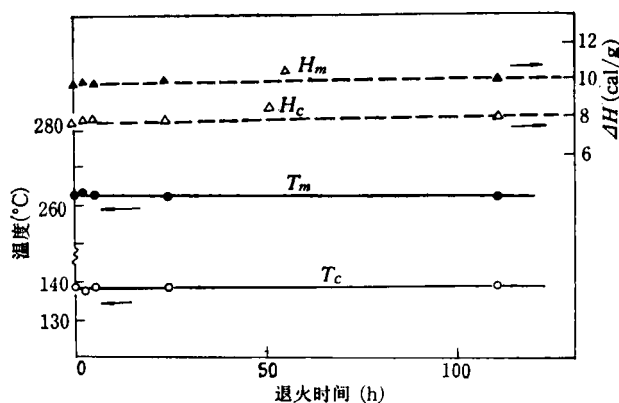


图 3 在 58.5°C 退火样品冷结晶温度 T_c 、熔点 T_m 及相应的热焓值 ΔH_c 、 ΔH_m 随退火时间的变化

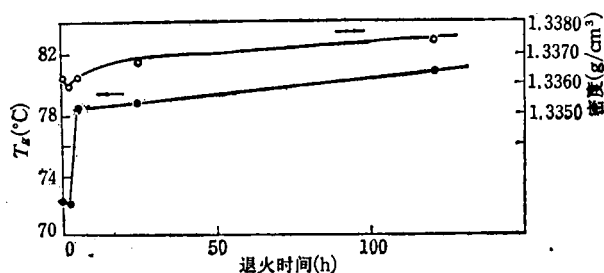


图 4 58.5°C 退火样品 T_g 温度和密度随退火时间的变化

图。由图看出,随热处理时间的增加冷结晶温度 T_c 、熔点 T_m 及相应的热焓值基本维持不变。如图 2 所示。从热焓值计算的结晶度^[8]也看出,处理与未处理样品的结晶度基本一样,没有任何变化(约 8—9%)。玻璃化转变温度 T_g , 密度和从 T_g 吸热峰所确定的过剩热焓松弛量,除了在开始的两个小时外,增加非常快,处理时间达到 24 小时或更长的时间后就逐步趋于平衡。如图 4、5 所示。达到 58.5°C 平衡玻璃态的过剩热焓值为 1.60cal/g 。但是,从图 5 看出,高分子链的反式构象量随退火时间却反而减少。这与 Ito 等^[9]的结果一致。说明在退火过程中,样品内部除了引起分子链堆砌密度提高或自由体积下降外,并没发现任何与结晶或局部有序有关的结构形式。即非晶相的结构基本是无序的。

这里需要指出,本实验所用的样品在出厂后直到进行低于 T_g 温度的退火实验之前,是未经过稍高于 T_g 温度的热处理,然后急速在冰水中淬火,以保证样品具有起始的玻璃态。因此,它同样也经历了一定时间室温的储存阶段,即经历了室温体积松弛过程而达到一定的热焓松弛量。由于热焓松弛的速率和达到平衡玻璃态的过剩热焓值与退火温度及

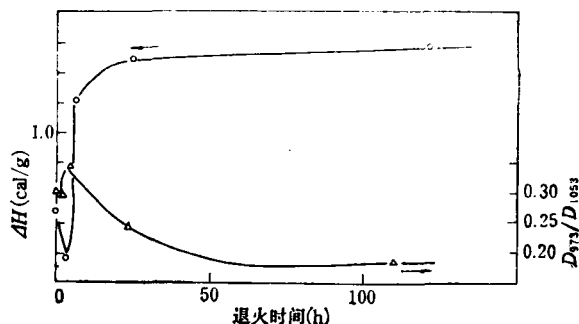


图 5 在 58.5℃ 退火样品 T_g 温度区域的热焓值和反式构象量随退火时间的变化

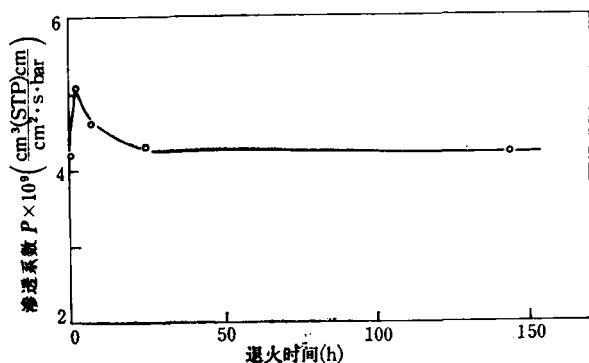


图 6 CO_2 气体在退火 PET 样品中 30℃ 时的渗透系数随退火时间的关系

在玻璃态时分子链段的活动性有关。因此，当温度从室温进一步在更高温度 58.5℃ 进行退火处理时，样品的体膨胀将可能使短时间退火阶段的热焓值，从室温储存阶段所具有的值先是降下来，过后才很快上升并逐渐达到 58.5℃ 所具有的过剩热焓平衡值。这结果同样使反式构象量、密度值等在这阶段也相应存在微小的变化。

从上结果看，可以预料低于 T_g 温度以下退火处理的样品，由于结构上致密程度的提高，自由体积下降，将使小分子在处理样品中的渗透速率降低。从图 6 中看出， CO_2 气体在处理样品中的渗透速率随退火时间（除在开始的两个小时外）而下降，最后趋于平衡值。这基本上与过剩热焓松弛趋势一致。但是，从图 7 看出，甲苯液体在热处理样品内的渗透速率却随着退火时间反而增加。而且从图 8 还看出，其渗透活化能值随退火时间先是稍微上升，而后也很快降下来，最后趋于一致。这与热焓松弛相对应，只是结果似乎与结构致密程度提高，自由体积下降相矛盾。其实不然，因为在渗透实验过程中，可以观察到样品不与溶剂直接接触的表面，出现了很明显的裂纹。图 9 展示了不同处理时间样品经 45℃ 渗透实验后的照片。可以看出，未处理样品没有明显可见的损坏。而处理 2 小时，就出现少量微裂纹。经 24 小时或更长时间的处理，裂纹变得明显的和均匀分布在样品的整个表面（本文只列出处理 24 小时渗透实验后的样品照片）。由于裂纹的存在，溶剂穿透到高聚物相的扩散路程缩短，在表观上渗透系数随处理时间增加，而渗透活化能值下降。

Mininni 等^[10]曾指出，在低于 T_g 温度以下，非晶态玻璃态 PET 的热处理，由于热焓的松弛，分子堆砌密度提高，自由体积下降，材料将从韧性向脆性破坏转化。如在 51℃ 只

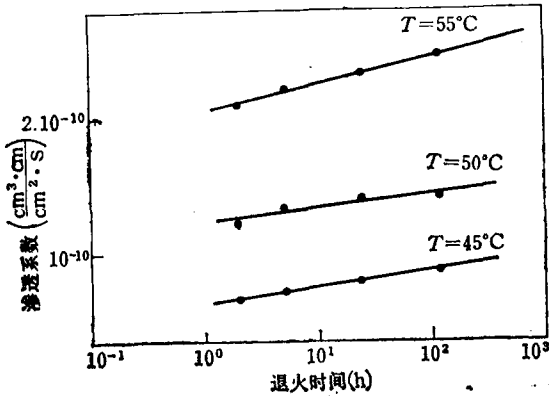


图7 不同温度下甲苯在 PET 退火样品中渗透系数随退火时间的关系

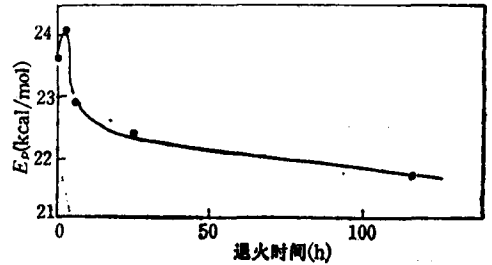


图8 甲苯在 58.5°C 退火的 PET 样品中渗透活化能值随退火时间的关系



图9 不同退火时间 PET 膜经 45°C 甲苯渗透实验后的照片 (a) 0h 退火; (b) 2h 退火; (c) 24h 退火。

处理 90min, 样品就可以从韧性向脆性转化。他们还确定了不同退火温度, 材料变脆性所需要的退火时间的阿累尼乌斯关系。借用这一结果可以估计在 58.5°C 处理, 只需退火 30min 就使样品从韧性变为脆性。另当溶剂扩散到高聚物内部时, 由于溶胀应力作用, 与溶剂接触的溶胀层将胀大, 实验上也观察到样品朝与溶剂接触方向鼓出来。因而在扩散前沿的边界上, 溶胀层受到压缩应力的作用, 而在未被扩散的玻璃态核部分将受到拉应力的作用。随着样品溶胀程度增加, 溶胀应力增加。当这种拉应力值逐步增加到玻璃态核部分的破坏应力或对应的破坏应变值时, 由于样品夹在渗透池上受到限制, 因此, 样品膜将产生破坏或局部破坏而出现裂纹。这正如 Alfrey^[11] 在研究苯乙烯共聚物在溶剂中的溶胀过程所观察到样品表面出现裂纹的现象是一样的。因此, 随热处理时间愈长, 脆性增加, 在溶胀应力的作用下愈易出现裂纹。与此相反, 当 CO_2 气体分子渗透到样品之后, 并未观察到样品开裂的现象。这可能是由于 CO_2 气体分子尺寸要比甲苯的小, 它仍然易于在这种致密结构的“孔”径中穿透。另外它对样品的溶胀程度也小多了。因此, 它在处理样品中的渗透速率的变化趋势与过剩热焓松弛、致密程度的提高或自由体积的下降对应比较一致。由此看来, 从研究高聚物结构与形态, 以及微空含量与尺寸、有效自由体积等, 可能采用气体输运过程的测定要比采用溶剂为渗透剂出现的现象简单及易于解释。

致谢: 本工作得到德国研究协会经费上的支持和得到西德 Stuttgart 大学塑料科学测试研究所以及该所教授 Eyerer, P. 的支持、Kalle AG 公司对本工作提供了聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 的薄膜样品, 在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Baddour, R. F., Michaels, A. S., Bixler, H. J., De Filippi, R. P. and Barrie, J. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1964, 8, 897.
- [2] Peterlin, A. and Williams, J. L., *Br. Polym. J.*, 1972, 4, 271.
- [3] Kovacs, A. J., *J. Polym. Sci.*, 1958, 30, 131.
- [4] Peilstocker, G., *Kunststoffe*, 1961, 51, 509.
- [5] Illers, K. H., *Makromol. Chem.*, 1969, 127, 1.
- [6] Petrie, S. E. B., *J. Polym. Sci., Part A2*, 1972, 10, 1255.
- [7] Dung Tu, Ph. D. Thesis, IKP Uni. Stuttgart, 1978.
- [8] Illers, K. H., *Colloid and Polym. Sci.*, 1980, 258, 117.
- [9] Iro, E., Yamamoto, K., Kobayashi, Y. and Hatakeyama, T., *Polymer*, 1978, 19, 39.
- [10] Mininni, R. M., Moore, R. S., Fick, J. R. and Petrie, S. E. B., *J. Macromol. Sci.-Phys.*, 1973, B8, 343.
- [11] Alfrey, T., Gurnee, Jr. E. F. and Lloyd, W. G., *J. Polym. Sci., Part C*, 1966, 12, 219.

EFFECT OF EXCESS ENTHALPY RELAXATION ON PERMEATION OF CO₂ AND TOLUENE THROUGH PET FILM

KE Yucai

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

Bischoff Manfred

(Institute of Plastic Testing, University Stuttgart, West Germany)

ABSTRACT

Structural change in an unoriented, amorphous PET film annealed at temperatures below T_g and the effect of excess enthalpy relaxation on permeation rates of CO₂ gas and toluene liquid in treated samples have been studied. The results suggest that the amount of excess enthalpy relaxation as determined from the endothermic peak in T_g interval, the T_g and density all increase with annealing time, but the trans-conformation component of samples decreases. No change of structure in the amorphous phase was found other than the normal densification of the molecular chain packing or a reduction in free volume had occurred during the annealing. Therefore, the permeation rate of CO₂ gas in treated samples reduced. While the apparent permeation rate of toluene liquid increased with annealing time because of a creation of extensive cracks at film surface arising from both the increase in embrittlement of polymer and the swelling action of toluene liquid on treated samples.