

· 研究简报 ·

溶液成膜的温度对聚对苯二甲酸乙二酯结晶度的影响*

李惠鸣 沈德言

(中国科学院化学研究所北京, 邮政编码: 100080)

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯、结晶度、溶液成膜、红外光谱

用溶液成膜是制备聚合物薄膜的常用方法之一。但是溶液成膜的条件,如成膜温度、溶液浓度等对半结晶聚合物结晶度的影响研究报道较少。制备聚对苯二甲酸乙二酯(PET)非晶态薄膜通常使用熔融热压其后淬火的方法。由于PET在熔点附近易于降解,在薄膜中产生气泡,因而很难制备较大面积的均一厚度的薄膜,如在拉伸试验中所需要的尺寸的薄膜。用溶液法制膜通常是把PET的氯仿-三氟醋酸溶液浇铸在玻璃板上在室温下成膜。但是用这种方法制备的PET膜具有一定结晶度^[1]。在本工作中,我们研究了溶液成膜的温度,溶液的浓度等对PET膜结晶度的影响,通过提高成膜温度的方法,可得到非晶态的PET薄膜。

实验方法:

样品制备 PET粒料为北京燕山长征化工厂生产,特性粘数为0.67分升/克。氯仿为北京化工厂产,AR级,沸点为62℃。三氟醋酸为瑞士Fluka化学公司出品,沸点为72℃。把PET粒料溶解在容量比为4:1的氯仿-三氟醋酸混合溶剂中,溶液的浓度分别为9%和12%。把载玻片(面积为26×76毫米)用夹子悬挂在特别制做的金属丝架上,置于烘箱内恒温预热(温度从室温至100℃)。待温度恒定后,把载玻片浸入到PET溶液中,并迅速取出,继续放在烘箱中恒温,待溶剂挥发成膜后取出,用水浸泡以使薄膜和载玻片脱离。其后把所制备的薄膜置于40℃的真空烘箱中保持四天,以除去残存的溶剂。薄膜厚度约为10μ。

红外光谱测量 使用Bruker公司产IFS 113 V真空型傅里叶变换红外光谱仪测量。光谱分辨率为2cm⁻¹,每张光谱为100次扫描的累加平均。

结果和讨论:

与熔融淬火制备的PET膜相比,溶液制备的膜较为松散,因此无法用密度法测量其结晶度。以前的文献中,经常用红外光谱法测量PET膜的结晶度。并把所测得的结果与用密度法或X-射线衍射法测量的结果相比,可以得到很好的线性关系^[2-4]。在红外光谱测量中,常选用973cm⁻¹和795cm⁻¹两谱带的吸光度比值 A_{973}/A_{795} 来测量PET的结晶度^[2,3]。其中973cm⁻¹谱带为处于反式构象的乙二醇链段的C—O伸缩振动模式;795cm⁻¹谱带对结晶度的变化不敏感,可作为内标谱带。对于熔融淬火的PET膜,其 A_{973}/A_{795} 比值约为0.6。这是由于在非晶区中也有一部分反式构象存在,另一方面熔融淬火的样品也可能有少量的结晶。

* 1990年7月10日收到;国家自然科学基金会和中国科学院重大基金项目

图 1 表示以浓度为 9% 的 PET 溶液成膜时, 所测量的 A_{973}/A_{795} 值和成膜温度的关系。由图可知, 在成膜温度低于 50℃ 时, 所制备膜的 A_{973}/A_{795} 值均大于 2, 远远大于 0.6。这种膜透明性很差, 性脆很容易断裂, 这是由于在薄膜内生成大的球晶的结果。当成膜温度在 65° 至 75℃ 之间时, A_{973}/A_{795} 值低于 0.6, 薄膜柔软透明, 可进行高倍率拉伸。广角 X-射线衍射的结果也表明薄膜是非晶态的^[5]。当成膜温度高于 80℃ 时, A_{973}/A_{795} 值略高于 0.6, 可能有少许结晶生成。图 2 表示以浓度为 12% 的 PET 溶液成膜时, 所测量的 A_{973}/A_{795} 值和成膜温度的关系(图中●所示), 和 9% 溶液成膜的情况相比, 得到非晶态膜的温度区间较低, 约在 45° 至 60℃ 之间。但随着成膜温度升高, 其 A_{973}/A_{795} 值增加较多。说明具有较高的结晶度。

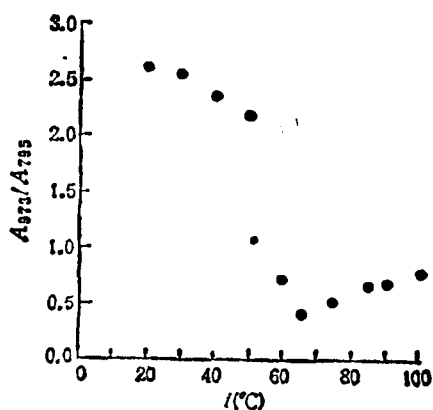


图 1 浓度为 9% 的 PET 溶液成膜时, 所测量的 A_{973}/A_{795} 值和成膜温度的关系

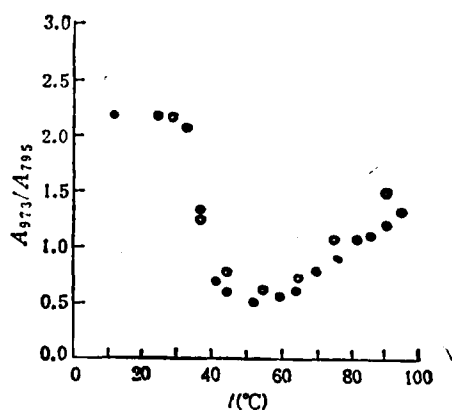


图 2 PET 溶液成膜时, 所测量的 A_{973}/A_{795} 值和成膜温度的关系

●: 12% 浓度的溶液; ○: 12% 浓度的溶液 + 5% 的 1, 1, 2, 2-四氯乙烷。

由于溶液成膜时, 对薄膜结晶度的影响因素极为复杂。我们认为, 在形成薄膜的瞬间, 残存溶剂的数量和挥发速度可能对薄膜的结晶度起着关键作用。以前曾有许多有关溶剂诱导聚合物结晶的研究报道^[6-9]。Vicini 等在研究丙酮-水混合溶剂体系诱导非晶态 PET 膜结晶的工作中指出^[8], 由于聚合物吸附溶剂, 使得非晶聚合物分子链段间的流动性增强, 其玻璃化转变温度 T_g 降低, 致使结晶过程能在比较低的温度发生。

在溶液成膜的情况, 当溶剂挥发形成聚合物膜时, 尚有未挥发的溶剂残存在膜内。这种残存溶剂的影响显然要比溶剂诱导结晶的情况更大, 使聚合物最后成膜的一瞬间, 形成结晶。显然聚合物膜的结晶程度与残存溶剂挥发的快慢有关。表 1 列出 9% 浓度的溶液成膜温度与溶剂挥发时间及膜透明度的关系。在较低温度成膜, 膜内残存溶剂挥发较慢, 溶剂诱导结晶的时间长, 聚合物有充分时间形成晶核, 并迅速生长成大的球晶。在较高温度成膜时, 残存溶剂挥发速度增快, 聚合物膜还没有来得及形成结晶, 残存溶剂已挥发掉, 因此可以得到非晶膜。当成膜温度进一步升高时, 由于温度对结晶速率的影响增加, 因此薄膜会有一部分结晶生成。

为了证明溶剂挥发速率对所形成聚合物膜结晶的影响, 我们在 12% 浓度的溶液中另

加入 5% 较高沸点的 1, 1, 2, 2-四氯乙烷 (沸点为 146°C)。所得到膜的结晶度和成膜温度的关系如图 2 中 O 点所示。可知其结晶度要比不加高沸点溶剂的略高一些。这个结果说明, 残存溶剂的挥发速度的确对 PET 膜的结晶度有所影响。

表 1 9% 浓度溶液成膜温度与溶剂挥发时间及膜透明度的关系

温 度 (°C)	20	40	50	60	70	85	100
时 间 (min)	7.00	4.38	2.66	2.25	2.00	1.33	0.66
透 明 度	乳白	乳白	微透明	半透明	透明	透明	半透明

最后需要指出, 用溶液成膜时, 溶剂从样品表面挥发, 因此表面层最先成膜, 从而妨碍了内层残存溶剂的挥发。这种影响在制备较厚薄膜时, 变得更加明显, 由于内部残存溶剂挥发受阻, 易于引起聚合物结晶。我们的研究表明, 用溶液成膜法可制备厚度为 10 μ 左右的非晶 PET 膜, 但想制备厚度在 20 μ 以上的非晶 PET 膜是很困难的。

参 考 文 献

- [1] D'Esposito, L., Koenig, J. L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1976, 14, 1731.
- [2] Schmidt, P. G., *J. Polym. Sci., A*, 1963, 1, 1271.
- [3] Lin, S. B., Koenig, J. L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1982, 20, 2277.
- [4] Aharoni, S. M., Sharma, R. K., Szobota, J. S., Vernick, D. A., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1983, 28, 2177.
- [5] Qian, R., Shen, D., Li, H., *Chinese J. Polym. Sci.*, 1989, 7, 150.
- [6] Khan, A. H., Venkatesh, G. M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1981, 19, 589.
- [7] Lin, S. B., Koenig, J. L., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1983, 21, 1539.
- [8] Vicini, L., Seves, A., Canetti, M., Sadocco, P., Galli, R., *Polymer*, 1984, 25, 1774.
- [9] Durning, C. J., Rebenfeld, L., Russel, W. B., Weigmann, H. D., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1986, 24, 1321, 1341.

TEMPERATURE EFFECT ON CRYSTALLINITY DURING SOLUTION CAST FILM OF POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE)

LI Huiming, SHEN Deyan

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

ABSTRACT

PET pellets were dissolved in chloroform-trifluoroacetic acid (4:1 vol.). The concentrations of solution were 9 and 12 wt% respectively. A glass plate was inserted into the solution, then taken out and held at different temperature (from room temperature to 100°C) to make the solution cast films of ca. 10 μ m thick. The absorbance ratio A_{973}/A_{795} of 973 cm^{-1} and 795 cm^{-1} infrared bands was used to measure the crystallinity of the solution cast PET films. The result shows that the film cast at room temperature was semi-crystalline and the film cast at higher temperature was amorphous.

Key words Poly (ethylene terephthalate), Crystallinity, Solution cast film, Infrared spectra