

研究简报

涤纶薄膜拉伸过程中的电镜研究*

朱丽兰 杨启云 闻再庆
关家玉 徐 懋 钱人元
(中国科学院化学研究所)

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 是用于纤维和薄膜的最重要的高分子材料之一。在拉伸过程中拉伸温度、拉伸比、应变速率等不同因素对 PET 的结晶、取向以及所形成的织态等的影响已有过广泛的研究^[1-7]。但用电镜直接观察 PET 薄膜在不同拉伸条件下的高分子聚集态结构的变化则报道很少^[8,9]。我们选择丙烯酸^[10]作刻蚀剂处理拉伸方式、拉伸温度、应变速率和拉伸比不同的 PET 试样,用扫描电镜直接观察其形态的变化。

实 验 部 分

1. 试样制备

PET 薄膜试样分别是由上海化工厂 (S) 和天津感光材料厂 (T) 提供的。厚度约 0.9mm。薄膜经 X-射线衍射、双折射和密度等方法测定基本是各向同性的非晶态试样,两试样的分子量等基本参数见表 1。

表 1 试样特性

试样	M^a_v	M^b_w	M^b_n	M_w/M^b_n	密度 (g/cm ³)	$T_g(^{\circ}\text{C})^c$	$T_g(^{\circ}\text{C})^d$	$T_m(^{\circ}\text{C})^d$
S	17400	19100	10400	1.84	1.3396	70	78	255
T	16500	18000	10000	1.80	1.3385	70	77	254

a- 苯酚/四氯乙烷=1:1 (wt) 中 25℃ 测定的粘均分子量, 所用方程式 $[\eta] = 2.1 \times 10^{-4} M^{0.822117}$; b- GPC 测量; c- 动态力学测量数据, 所用频率 1 Hz, 升温速率 1.5—2℃/min; d- DSC 测量数据, 升温速率为 20℃/min。

由退偏振透过光强度测得两试样在高温和低温下等温结晶时的诱导期 t_{ind} 和半结晶时间 $t_{1/2}$ 。测定数据见表 2。

表 2 退偏振光强度测定数据

试样	结晶温度(℃)	$t_{ind}(\text{min})$	$t_{1/2}(\text{min})$
S	229	0.53	1.13
T	229	0.90	3.30
S	119	1.0	2.93
T	119	1.5	4.63

* 曾在 1982 年全国纺织及化学化工领域电子显微学交流会上宣读; 1982 年 9 月 16 日收到。

由表 1 可见, (S) 和 (T) 的分子量、分子量分布、密度、玻璃化转变和熔融温度都基本相同。但从表 2 清楚看到两试样的结晶速率却很不相同, 试样 S 比 T 的结晶速率快得多(两试样聚合所用的催化剂是不同的)。所用的丙烯胺为上海试剂厂出品, 纯度为 99%。

2. 实验方法

拉伸试验是在日本东洋精机的双轴拉伸机上进行的。薄膜试样裁成 $90 \times 90\text{mm}^2$, 用 40 个夹具夹住, 夹具经缩放机构和拉伸杆相联, 在拉伸过程中横向是不能自由收缩的。我们在 100 和 110℃ 以不同的应变速率(在 1000—6000 %/min 间调节) 进行了单轴和双轴同时和两次拉伸试验。在双轴两次拉伸时, 先在一方向上拉伸到 3 倍, 立即进行第二方向的拉伸。不同拉伸条件下所得试样用直接喷液氮的方法^[2]将结构冻结保存下来以供研究比较。表 3 列出不同拉伸条件下的 PET 薄膜。将不同拉伸条件下得到的 PET 试样置于密闭容器中, 在室温下用丙烯胺饱和蒸汽处理 15 小时, 然后取出并置于真空烘箱中在室温下抽除残留的丙烯胺气体。用中国科学院科学仪器厂生产的 SEM·DX-3A 型扫描电镜直接观察试样的形态, 并进行照像记录。

表 3 不同拉伸条件下的 PET 薄膜

试样编号	拉伸方式	拉伸温度 $T(^{\circ}\text{C})$	应变速率 (%/min)	拉伸比	密度值 (g/cm^3)
S-214	单轴	100	23.30	3.4	1.3388
T-123	单轴	100	23.30	3.4	1.3374
S-222	单轴	110	60.70	7.6	1.3490
S-112	双轴同时	100	25.90	3.4	1.3569
T-171	双轴同时	100	25.90	3.4	1.3512
S-256	双轴两次	100	32.7/9.86	3×3.7	1.3491
T-246	双轴两次	100	24.7/17.10	3×3.7	1.3466

结 果 和 讨 论

1. 单轴拉伸试样

对大多数试样来说均能看到一些亮的条带, 其宽度从几个 μm 到 10—30 μm 不等。拉伸程度较低时, 亮条较粗, 而且不完全与拉伸方向平行。在同一温度下, 拉伸比愈大, 应变速率愈高则取向程度愈高。值得指出的是在同样拉伸条件下天津试样中的亮条比上海试样中的亮条要粗, 而其形状, 取向则更杂乱, 有些类似于龟裂(见图 1a, b)。而在拉伸温度为 110℃ 时则基本上看不到这些亮条, 而呈现较为模糊的网状结构(见图 2a, b)。这是由于应变的松弛随温度的升高增加很快, 分子链段活动性增加而引起的。

2. 双轴两次拉伸试样

与单轴拉伸的试样相比较, 只能看到一些断续的小亮点所组成的细条, 这些条带与拉伸方向并不完全一致。这些小亮点基本上是 PET 低聚体的结晶, 呈规正的棒状结构(见图 3a, b)。对结晶度较高的试样, 可看到整个背景呈网状结构(见图 4)。

3. 双轴同时拉伸试样

除看到有杂乱分布的小亮点外, 没有其它有规排列。同时可看到易受丙烯胺攻击的

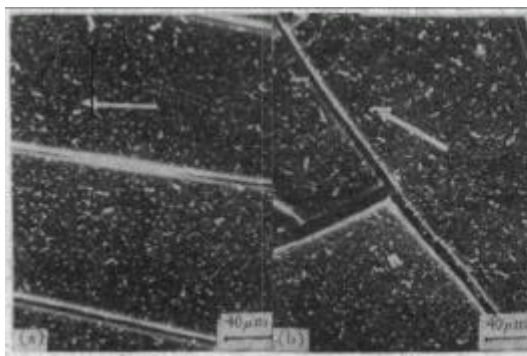


图1 100°C 单轴拉伸试样的 SEM 图
a- 试样 S-214; b- 试样 T-123. 箭头
所示为拉伸方向。

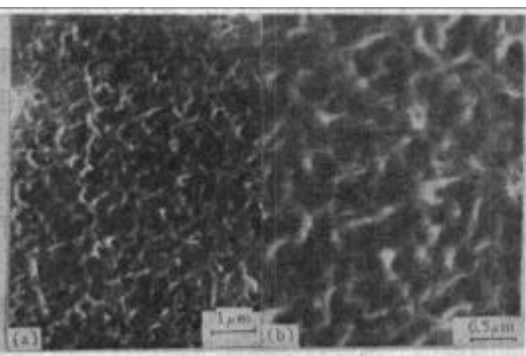


图2 110°C 单轴拉伸试样 S-222 的 SEM 图
b 为 a 的局部放大图。

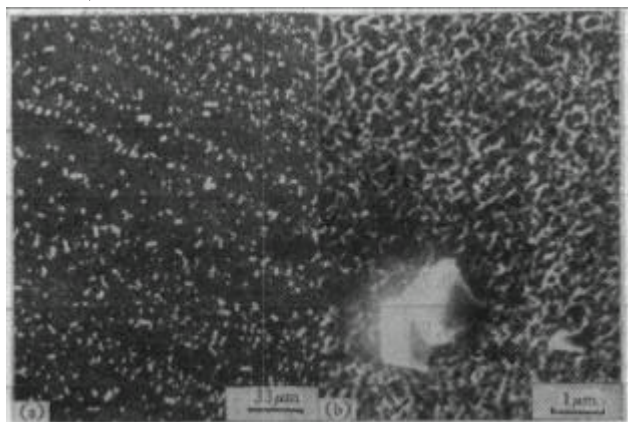


图3 100°C 双轴逐段拉伸试样 S-256 的 SEM 图

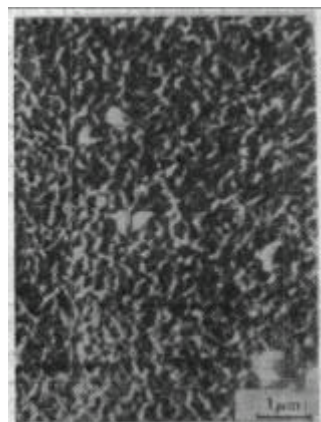


图4 S-246 试样的 SEM 图

微区呈现清晰的网状结构, 组成网状的小亮条的宽度在 $0.1-0.3\mu\text{m}$ 间。在同样的拉伸条件下天津试样的小亮带宽度较上海的试样大, 而交联网的密度则较低些(见图 5a,b)。

以上结果表明, 上海试样和天津试样虽然其分子量、分子量分布、密度和 T_g 等都基本相同, 但在拉伸过程中形态结构差别是很大的。这种结构变化的差异是由于这两种试样结晶速率的差别而引起的。从而也可推断对不同结晶速率的 PET 薄膜必须采用不同的加工条件才能得到相似聚集态结构的产品。而对同一试样来说改变拉伸条件即意味着改变结晶速率, 分子链段取向速度和应变松弛速率, 而最终的形态正是这三者竞争结果所决定的。这些结构形成的机理以及对性能的影响都有待于进一步研究。

此外我们对丙烯酸处理 PET 薄膜的条件(包括时间长短和浓度大小等因素)对形态的影响也进行了研究。对于单轴拉伸试样中出现的亮条, 其宽度并不随丙烯酸处理时间的长短而有所变化, 这说明这些亮条是试样所固有的。对不同的试样其亮条出现的具体刻蚀条件是不同的。例如对所谓“拉伸后非晶非取向”的 PET 试样来说, 只能用丙烯酸瞬时浸泡的方法才能观察到约为 $1-2\mu\text{m}$ 宽的亮暗条带间隔的区域(见图 6)^[3]。这说明在所谓链段非取向的 PET 薄膜中, 在大于分子链尺寸的意义上说分子链是取向的。至于丙烯酸刻蚀 PET 薄膜的详细机理还需进一步研究。

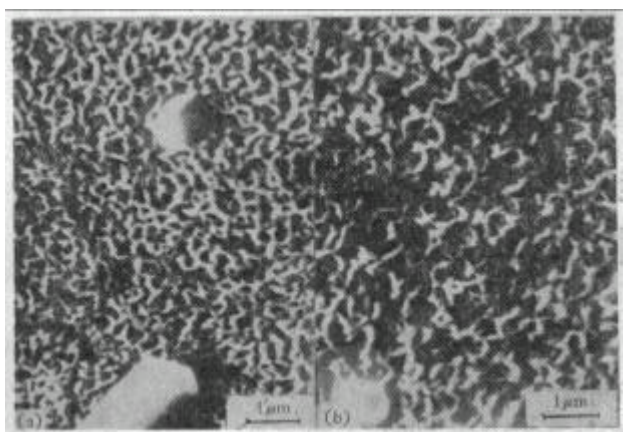


图5 100°C 双轴同时拉伸试样的 SEM 图
(a) S-112; (b) T-171.

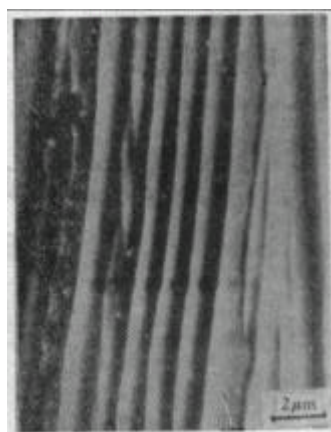


图6 105°C 单轴拉伸时“拉伸后
非晶非取向”PET 的 SEM 图

参 考 文 献

- [1] Dulmage, W. J. and Geddres, A. L., *J. Polym. Sci.*, 1958, 31, 499.
- [2] Heffelfinger, C. J. and Schmidt, P. G., *J. Appl. Polym. Sci.* 1965, 9, 2661.
- [3] Dumbleton, J. H., *J. Polym. Sci., A-2*, 1969, 7, 677.
- [4] Fischer, E. W. and Fakirov, S., *J. Mater. Sci.*, 1976, 11, 1041.
- [5] Movherla, K. K. and Bell, J. P., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1973, 11, 1799.
- [6] Misra, A. and Stein, R. S., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1979, 17, 235.
- [7] Biangadi, H. J. and Zachmann, H. G., *Prog. Colloid Polym. Sci.* 1977, 62, 71.
- [8] Baker, W. P. Jr., *J. Polym. Sci.*, 1962, 57, 993.
- [9] Chu, C. M. and Wilkes, G. L., *J. Macromol. Sci-Phys.*, 1974, B10(4), 551.
- [10] Wegner, G., Zhu, L. L., Lieser, G. and Tu, H. L., *Makromol. Chem.* 1981, 182, 231.
- [11] Conix, A., *Makromol. Chem.* 1958, 26, 226.
- [12] 刘尚琪、关家玉、徐懋, 塑料工业, 1982, (3), 12.
- [13] Qian Renyuan, Shen Jingshu, and Zhu, Lilan, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1981, 2, 499.

ELECTRON MICROSCOPIC STUDIES OF PET FILMS OBTAINED FROM DIFFERENT DRAWING PROCESSES

Zhu Lilan, Yang Qiyun, Wen Zaiging, Guan Jiayu,
Xu Mao and Qian Renyuan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Using allylamine as a chemical selective degradant, the morphological changes in drawing process of two PET samples with different crystallization rates have been investigated by means of scanning electron microscopy. Different types of morphology in different size of domain in the sample have been observed under different stretching conditions (including stretching mode, temperature, rate and stretching ratio).