

单向和双向拉伸聚酯 (PET) 薄膜取向的光学评价*

胡 世 如 徐 懋

(中国科学院化学研究所)

通常人们采用 X-射线法和红外二向色性法等^[1-4]获得有关高聚物材料的晶区取向和分子链上某些特定基团的取向状况,但存在着设备要求高且操作复杂的弊端。Schael 和 Samuels^[5-6]等发展了利用改装型阿贝折射仪,可以方便地同时获得高聚物薄膜样品(聚烯烃和羟基丙基纤维素等)三个轴向上的折射率^[7,9]。有关聚酯 (PET) 的报道则不多见。本工作主要研究了不同拉伸条件(拉伸方式和拉伸速率等)对 PET 薄膜取向状况(折射率和双折射)的影响。

实验用未拉伸膜片(厚度为 140 微米),经测定,基本为各向同性的无定形样品(密度为 1.3385 克/厘米³),在双轴拉伸装置(日本东洋精机)上于 100℃ 进行单向拉伸、双向同时拉伸和双向逐次拉伸,有关拉伸条件汇总于表 1。经不同拉伸条件得到的薄膜试样分

表 1 试样拉伸条件

样 品 编 号	拉伸方式	拉伸比	应变速率(分 ⁻¹)
836-M-1	定幅单向拉伸	5	28.5
-2		5	15.3
-3		5	10.4
-4		5	5.0
-5		5	3.0
836-TM-1	双向逐次拉伸	3×4	10.4/45.9
-2		3×4	10.4/28.5
-3		3×4	10.4/10.3
-4		3×1	10.5/—
836-(MT)-1	双向同时拉伸	3.5×3.5	18.7/17.9
-2			9.0/9.2
-3			5.0/5.3

别测定各自的三个轴向上的折射率,测量是在改装的 Zeiss G 型折射仪上进行的。有关实验技术细节见文献 [6]。

PET 试样单向拉伸时,以拉伸方向为 X 轴(折射率为 n_x , 见图 1)。为便于比较,对于双向逐次拉伸来说,设定以第二次拉伸方向为 X 轴。若已知三个轴向上的折射率 n_x 、 n_y 和 n_z , 则可按下式计算试样的平均折射率 $\bar{n}$:

$$\bar{n} = (n_x + n_y + n_z)/3 \quad (1)$$

* 1983 年 11 月 21 日收到

作者认为定义如下两种双折射来表征高聚物薄膜样品的取向是有实用意义的,即

$$\Delta_{XY} = n_X - n_Y \quad (2)$$

$$\Delta_{(XY)Z} = \left(\frac{n_X + n_Y}{2} \right) - n_Z \quad (3)$$

其中 Δ_{XY} 反映薄膜平面内的各向异性程度,而 $\Delta_{(XY)Z}$ 则用来表征其平面取向的程度。

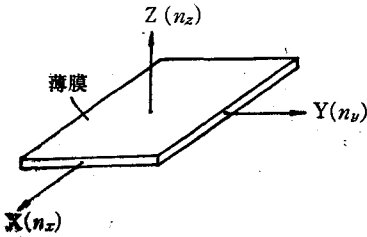


图1 坐标图

折射率

从图 2a 可以看出,单向拉伸时,随应变速率的增加而 n_X 急剧增大。这时,虽 n_Y 稍有下降,但 n_Z 的减小要大得多。这是因为定幅单拉时试样横向不能自由收缩而导致了稍许平面取向的缘故。 $\bar{n}$ 值的增大是由于应力诱导结晶随应变速率的增大而增加所致。

与单向拉伸的情况不同,随着应变速率的增加,双向同时拉伸试样的 n_X 和 n_Y 同时急剧增大, n_Z 则迅速减少。同样, $\bar{n}$ 亦略有增加(图

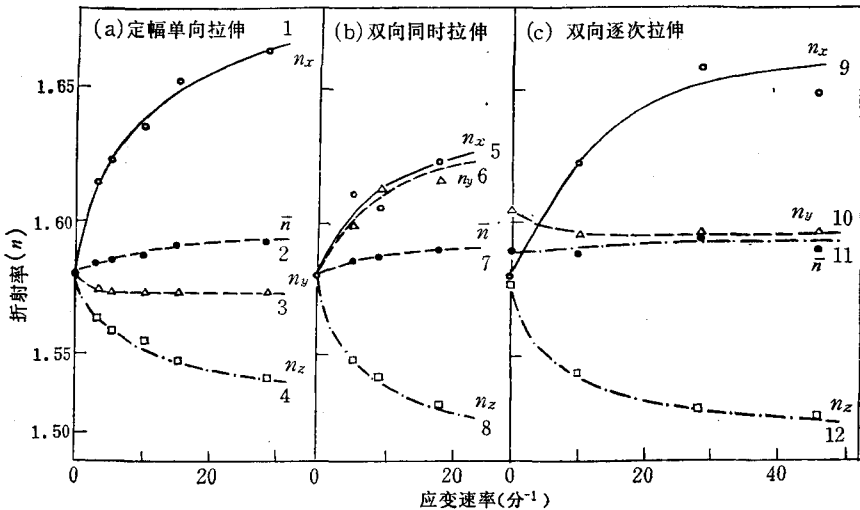


图2 不同拉伸方式下 PET 三维折射率(n_X 、 n_Y 和 n_Z)与应变速率的依赖关系

2b)。双向(拉伸倍率相同)同时拉伸可使 n_X 和 n_Y 基本相等,平面内各向异性不大,因此常用此法获得平衡膜。

双向逐次拉伸的第二次拉伸属于各向异性薄膜的拉伸过程,情况比前两者要复杂得多。图 2c 给出了双向逐次拉伸过程第二次拉伸时的应变速率对试样折射率变化的影响。第二次单拉使得与第一次单拉方向垂直方向上的折射率(即原图 2a 中 n_Y 此时成为图 2c 中的 n_X)随应变速率增大;平行方向(即原图 2a 中 n_X 此时成为图 2c 中的 n_Y)则减小。与此同时, n_Z 则在第一次单拉基础上继续降低。

众所周知,折射率是分子可极化的量度。对于同种高分子链来说(暂且不讨论分子链堆砌的影响),在平面内沿某特定方向折射率的增大与其分子链沿该方向有序排列程度的增大有关。与此同时,垂直于平面方向上的折射率的减小则意味着分子链沿平面方向取向

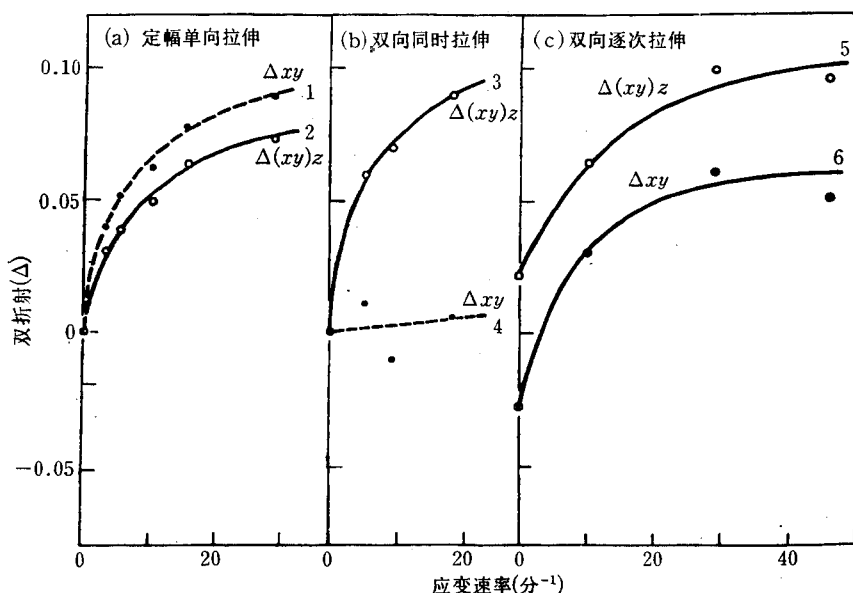


图3 不同拉伸方式下 PET 面内各向异性 (Δ_{xy}) 和平面取向程度 $\Delta_{(xy)z}$ 随应变速率的变化

程度增加。从下面有关双折射的讨论可以更清楚地了解这一点。

双折射

图3给出了不同拉伸方式下双折射 Δ_{xy} 和 $\Delta_{(xy)z}$ 随应变速率的变化规律。可以看出,单向拉伸时(图3a),薄膜平面内各向异性程度 Δ_{xy} 随应变速率迅速增大,然而 $\Delta_{(xy)z}$ 总是小于 Δ_{xy} 。双向拉伸情况下(图3b和3c)则均观察到与上述相反的情况,即反映平面取向程度的 $\Delta_{(xy)z}$ 随应变速率而增大,且 $\Delta_{(xy)z}$ 明显大于 Δ_{xy} 。进一步比较图3b和3c还发现,双向逐次拉伸较比双向同时拉伸更有利于形成薄膜平面内的各向异性。

从上述讨论不难得出,单向拉伸的效果主要是增大薄膜平面内分子链取向的各向异性程度——面内各向异性;双向拉伸的主要效应则是提高其分子链在薄膜平面内的取向程度——平面取向程度。反之,从双折射 Δ_{xy} 和 $\Delta_{(xy)z}$ 的相对大小,亦可以粗略估计某种高聚物薄膜是否经过拉伸,特别是双向拉伸方式处理,具有一定的实用意义。

参 考 文 献

- [1] Alexander, L. E. "X-ray Diffraction Methods in Polymer Science", London, Sydney, Toronto, New York, 1969.
- [2] Ward, I. M. Ed., "Structure and Properties of Oriented Polymers", Wiley, New York, 1975
- [3] Stein, R. S. (美)讲授,徐 懋等译,“散射和双折射方法在高聚物结构研究中的应用”,科学出版社,1983.
- [4] 沈德言编著,“红外光谱法在高分子研究中的应用”,第七章,科学出版社,1982.
- [5] Schael, G. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1964, 8, 2717.
- [6] Samuels, R. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 1383.
- [7] Schael, G. W., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1968, 12, 903.
- [8] Samuels, R. J., *J. Polym. Sci., Part 2* 1969, 7, 1197.

OPTICAL EVALUATION OF ORIENTATION OF UNIAXIALLY AND BIAXIALLY STRETCHED PET FILMS

HU Shiru and XU Mao

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing*)

ABSTRACT

The influence of strain rate on three dimensional orientation of polyethylene terephthalate (PET) films has been studied by means of refractometry in the case of uniaxial and biaxial (including simultaneous and sequential) stretchings.

Two birefringence values $\Delta_{xy}=n_x-n_y$ and $\Delta_{(xy)z}=(n_x+n_y)/2-n_z$ (where Z axis perpendicular to the film plane, X and Y are axes within the film plane) have been suggested to evaluate the orientation of film specimens. It is shown that the uniaxial stretching mainly results in the anisotropy within the film plane, while the biaxial stretching technique is conducive to improving the degree of planar orientation in the films.