

不同结晶速率的 PET 薄膜在拉伸过程中的结晶与取向*

关家玉 刘尚琪 王淑丽** 徐 懋

(中国科学院化学研究所)

摘 要

用多种方法对两个结晶速率不同的PET样品在拉伸过程中的结晶和取向进行了研究。结果表明在同样的拉伸条件下,结晶速率较快的样品的结晶度和取向程度均比另一样品要高得多,这种结构变化上的差别说明把拉伸行为的差别归因于结晶速率的不同是合理的。

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)是广泛用于纤维和薄膜的高分子材料之一,有不少作者对PET拉伸过程中的结构变化进行过研究,讨论了拉伸条件,拉伸程度以及进一步热处理等对结构状况的影响^[1-13],我们^[1]曾发现两个PET薄膜样品编号S和T,它们的拉伸行为相差很大,实验表明这两个试样的分子量,分子量分布,玻璃化温度等是十分接近的,且基本上属于未结晶的各向同性的非晶态薄膜,两试样明显的差别是结晶速率不同。结晶速率较慢的样品T拉伸时应力增长较慢并可有较大的断裂面积比(试样断裂时的面积和其初始面积之比)。本文从不同的角度观察拉伸过程中两个试样中结晶变化程度和取向上的差别,其目的是论证结晶速率和拉伸特性之间的关系。

实 验 部 分

1. 样品制备

试样S和T均由工厂提供,由挤出机挤出,经冷却淬火而得厚度为0.9 mm的薄膜,经X射线衍射、双折射、密度测定为基本上没有结晶各向同性。试样的分子量,密度等基本参数见表1。由退偏振光强度法测得两个试样在229°C和119°C下等温结晶时的诱导期 t_{ind} 和半结晶时间 $t_{1/2}$ 列于表2。从表2可见它们结晶速率不同。试样S比T容易结晶。

2. 实验方法

薄膜试样裁成 $90 \times 90 \text{ mm}^2$,在日本东洋精机的双轴拉伸装置上进行单轴和双轴拉伸。后者包括同时和依次两种拉伸方式。拉伸温度为100°C和110°C,拉伸应变速率在 $1000-20000 \text{ \% min}^{-1}$ 间调节。不同拉伸条件下所得试样直接喷液氮将结构保存备用。

WAXS测量用Rigaku 3013型设备,采用Ni滤波的 CuK_α 辐射,电压40 KV,电

* 1982年6月21日收到。

** 北京化工研究院。

表 1 样品特性

样 品	\bar{M}_n^a	\bar{M}_w^b	\bar{M}_z^c	$\frac{\bar{M}_w^b}{\bar{M}_n^a}$	密度(克/厘米 ³)	T_g^c (°C)	T_g^d (°C)	T_m^d (°C)
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/四氯乙烯=1:1 (Wt) 中 25°C 测定的粘均分子量,所用方程式 $[\eta] = 2.1 \times 10^{-4} M^{0.82[14]}$; b-GPC 测量; c-动态力学测量; d-DSC 测量结果,升温速度为 20°C/分。

表 2 退偏振光强度测定数据

样 品	229°C		119°C	
	t_{ind} (分)	$t_{1/2}$ (分)	t_{ind} (分)	$t_{1/2}$ (分)
S	0.53	1.13	1.00	2.93
T	0.90	3.30	1.50	4.63

流 20 mA, 做结晶度测量时, 样品固定在样品转动架上以 72 rpm 转动以消除取向的影响。记录 2θ 在 8° 到 36° 间的衍射强度。按下式计算结晶度 X_c 。

$$X_c = \frac{1}{1 + k \frac{A_a}{A_c}}$$

A_a 和 A_c 分别是衍射强度曲线下面积的非晶区部分和晶区部分。k 值为 1.13。是根据结晶比较完善的试样的测量结果由 Chung 和 Stott^[15] 的公式换算而来。测定 ($\bar{1}05$) 晶面衍射峰 ($2\theta = 43.4^\circ$) 强度的方位角依赖性, 以表征 ($\bar{1}05$) 晶面法向相对于拉伸方向的取向状况^[6]。利用极图仪在固定 $2\theta = 26^\circ$ 时, 转动样品改变 x 射线对样品的人射角, 以测定 (100) 晶面相对于薄膜平面的取向情况, 测定时对改变入射角引起的 X 射线通过样品中的光路长度的差别进行了修正^[16]。试样的密度用密度梯度管测定 (四氯化碳/正庚烷), 测定温度 $25 \pm 0.01^\circ\text{C}$ 。DSC 测定是在 Perkin-Elmer DSC II 型示差扫描量热计上进行的。升温速度 20°C/分, 测量时通氮气保护, 用铟(熔点 429.6°C , 熔融热 6.79 卡/克) 为标准物质进行温度和热量标定。从 DSC 图上得出冷结晶热 ΔH_c 。用偏光显微镜色那蒙补偿器法测定取向试样的双折射。光源为钠灯。

结 果 和 讨 论

两种试样在不同拉伸情况的结晶度 X_c 见图 1、2, 试样的结晶度一般随拉伸的应变速率和拉伸程度的增加而增大, 值得指出的是不论是哪种拉伸方式, 试样 S 中的结晶度总比同样条件下样品 T 的结晶度高。图 1、2。给出了不同拉伸方式下试样密度和结晶度的变化, 可看出在结构变化的初期, 当结晶度 X_c 还保持在零附近时, 往往可看到密度值已明显地增大, 说明 PET 开始结晶时的状态用 WAXS 方法不能检测, 但它们的分子堆砌紧密程度已高于非晶态, 只是不存在结晶结构应有的三维长程有序性。此外, 和 X_c 测定结果一样, 在所有的实验中, 试样 S 的密度值总比相同条件下试样 T 的密度值大。

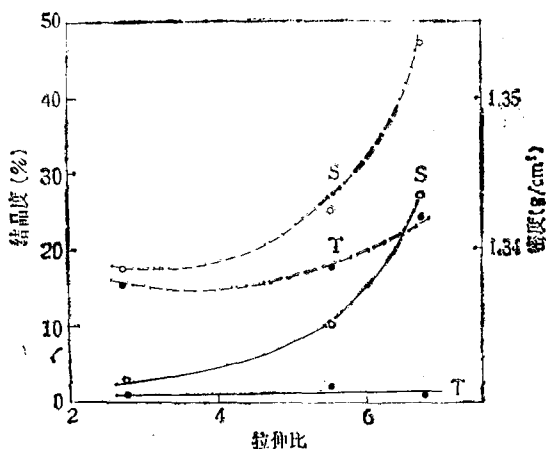


图 1 100°C 单轴拉伸时样品的结晶度和密度
应变速率 1560%min⁻¹; ——结晶度;-----密度

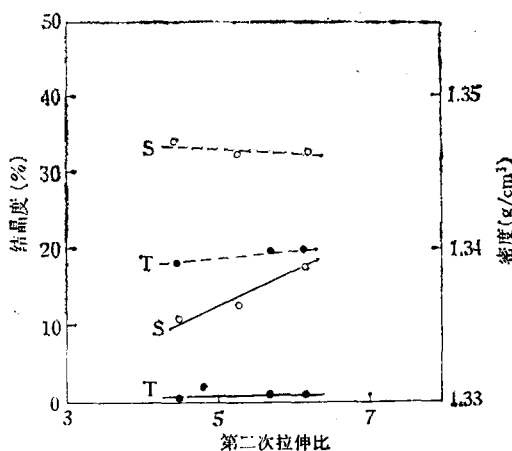


图 2 100°C 逐级拉伸时样品的结晶度和密度
第一次拉伸应变速率 2290%min⁻¹, 拉伸比 λ = 3;
第二次为 990%min⁻¹——结晶度;-----密度

在以前的工作中^[17], 我们曾得出 DSC 曲线上的冷结晶峰是试样中处于非晶态的物质开始发生结晶变化时的热效应。它应与处于非晶态物质的数量成正比, 这就提供了一种独立的测定样品中非晶态所占分数 X_a 的方法。

$$X_a = \Delta H_c / (\Delta H_c)_a$$

ΔH_c 和 $(\Delta H_c)_a$ 分别表示单位质量的未知样品和纯非晶态样品的冷结晶热, 通过对自熔体快速淬火样品进行测定, 得到 $(\Delta H_c)_a$ 的平均值为 7.3 ± 0.1 卡/克, 此值对 S 和 T 样品是相同的, 由此式计算的部分 X_a 值见图 (3)。可看到 S 样品的 X_a 值总比相应的 T 样品的值低, 表明在拉伸过程中 S 样品中的非晶态消失得更快些。

通过测定双折射 Δn 表征样品总的分子取向程度, 由于测定薄膜面内的 Δn 值, 因此得到分子链段在薄膜面内各方向上取向分布的各向异性, 图 4 是单轴拉伸时的结果, Δn 随拉伸速率, 拉伸程度的增加和拉伸温度的下降而增大。在拉伸条件相同时, 样品 S 的双

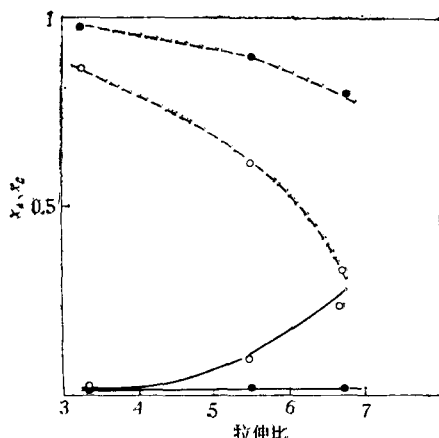


图 3 100°C 单轴拉伸时样品的结晶度值和 X_a 值。
应变速率 1560%min⁻¹;
—— X_c 值;----- X_a 值

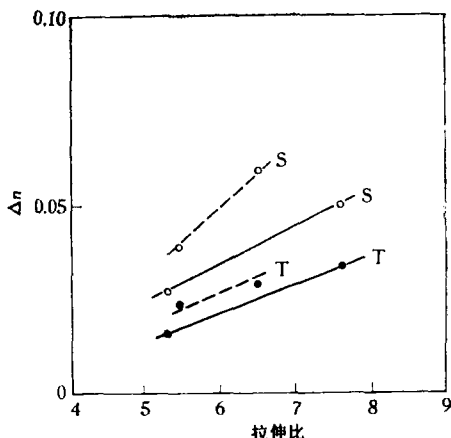


图 4 单轴拉伸时的双折射值
——11°C, 应变速率 6070%min⁻¹;
---100°C, 应变速率 2330%min⁻¹.

折射值均大于样品 T 的数值。

用 WAXS 方法可以测定样品中晶区的取向,结合 PET 薄膜拉伸时取向的特点,本文以 $(\bar{1}05)^{[6]}$ 晶面法向相对于拉伸方向的取向和 (100) 晶面相对于膜面的取向来反映 PET 薄膜拉伸后的取向状况^[4]。图 5 是一组单轴拉伸样品的 $(\bar{1}05)$ 晶面衍射强度的方位角依赖性, PET 属三斜晶系,高度取向时 $(\bar{1}05)$ 晶面衍射强度呈双峰形,峰顶左右偏离拉伸方向约 10° , 在我们的实验范围内 $(\bar{1}05)$ 晶面衍射的方位角依赖性均为单峰形,表明这一轴-轴取向程度并不很高,这时,取向程度的大小可以用 Stein 的二维取向因子 f_β 表示^[18]

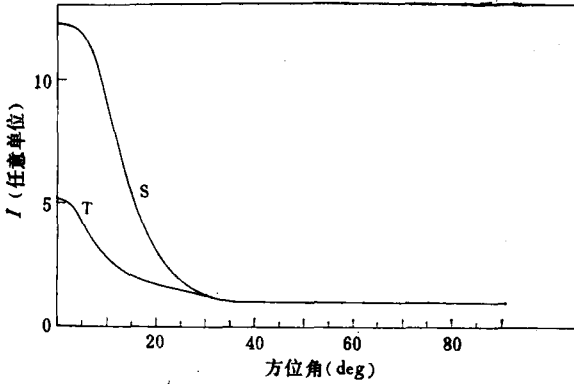


图 5 单轴拉伸时样品 $(\bar{1}05)$ 晶面衍射的方位角依赖性
100°C, 应变速率 $2330\% \text{ min}^{-1}$, 拉伸比 $\lambda = 5.4$

离拉伸方向约 10° , 在我们的实验范围内 $(\bar{1}05)$ 晶面衍射的方位角依赖性均为单峰形,表明这一轴-轴取向程度并不很高,这时,取向程度的大小可以用 Stein 的二维取向因子 f_β 表示^[18]

$$f_\beta = \frac{2\cos^2\beta - 1}{1}$$

β 是 $(\bar{1}05)$ 晶面法向与拉伸方向间的夹角。

取向程度通常随应变速率,拉伸程度的增加而增大,这与文献报道是一致的,需要指出的是在同样条件下

样品 S 的 $(\bar{1}05)$ 晶面法向相对于拉伸方向的取向程度往往比样品 T 的高。

图 6 是两样品在一定的拉伸条件下的 f_β 值随拉伸程度的变化情况,同时给出的是这些条件下试样中总的分子链取向情况的 Δn 值变化的情况。

(100) 晶面的取向反映样品的平面取向程度^[4],实验测量给出了位于由薄膜法向 n 和一个拉伸方向 X 构成的平面内的 (100) 晶面法向 $n(100)$ 的取向分布(图 7),同样可用二维取向因子 f_a 表示取向程度的大小。

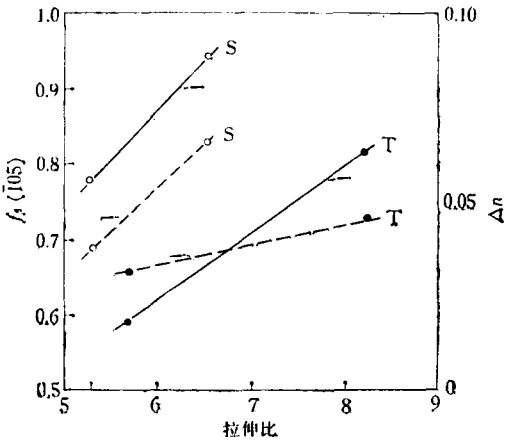


图 6 单轴拉伸时 f_β 值和 Δn 值
110°C, 应变速率 $21100\% \text{ min}^{-1}$

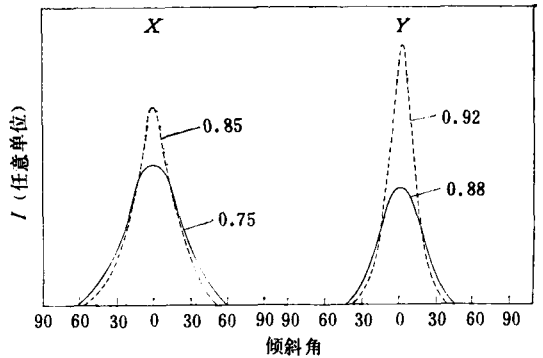


图 7 100°C 同时拉伸时 (100) 晶面衍射的倾斜角依赖性。
数字为 f_a 值。两个方向速率都是 $2590\% \text{ min}^{-1}$
——T 样品;-----S 样品

图 7 中同时给出了两个拉伸轴向 (x 和 y) 的平面内的取向分布,相应的 f_a 值亦列于

图中,一般说来,双轴拉伸的样品有较高的 f_a 值,而单轴拉伸时则该值较小,并且 S 样品的 f_a 值往往略大于 T 样品的数值。

Turi^[19] 在 DSC 研究中曾发现成纤性能不同的 PET 试样的结晶速率是不同的,但未进一步作细致的研究。

本文的结果表明,样品 S 和 T 在拉伸时的结晶和取向程度的变化是有明显差别的,在同样条件下结晶速率快的样品 S 总是具有较大的结晶变化和取向程度。这些因素显然会使样品 S 的进一步形变比样品 T 要困难得多。因此,将结晶速率看作影响 PET 薄膜拉伸行为的关键因素是合理的,这一结论对研究改善 PET 薄膜的加工行为具有实际意义。

参 考 文 献

- [1] 关家玉,刘尚琪,张秀梅,徐懋,待发表。
- [2] Statton, W. O. and Godard, G. M., *J. Appl. Phys.*, **1957**, 28, 1111.
- [3] Dulmage, W. J. and Geddes, A. L., *J. Polym. Sci.*, **1958**, 31, 499.
- [4] Heffelfinger, C. J. and Burton, R. L., *J. Polym. Sci.*, **1960**, 47, 289.
- [5] Heffelfinger, C. J. and Schmidt, P. G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1965**, 9, 2661.
- [6] Dumbleton, J. H. and Bowles, B. B., *J. Polym. Sci. A-2*, **1966**, 4, 951.
- [7] Dumbleton, J. H., *J. Polym. Sci. A-2*, **1969**, 667.
- [8] Heffelfinger, C. J. and Lippert, E. L. Jr., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1971**, 15, 2699.
- [9] Klement, J. J. and Geil, P. H., *J. Macromol. Sci.*, B5, **1971**, 505.
- [10] Spruiell, J. E., Meeord, D. E. and Beuerlein, R. A., *Trans. Soc. Rheol.*, **1972**, 16, 535.
- [11] Fischer, E. W. and Fakirov, S., *J. Mater. Sci.*, **1976**, 11, 1041.
- [12] Biangadi, H. J. and Zachmann, H. G., *Prog. Colloid. Polym. Sci.*, **1977**, 62, 71.
- [13] Misra, A. and Stein, R. S., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1979**, 17, 235.
- [14] Conix, A., *Makromol. Chem.*, **1958**, 26, 226.
- [15] Chung, F. H. and Scott, R. W., *J. Appl. Crystal.*, **1973**, 6, 225.
- [16] Schulz, L. G., *J. Appl. Phys.*, **1949**, 20, 1030.
- [17] 关家玉,徐懋,梅基邦,郭美华,高分子通讯, **1980**, (6), 372.
- [18] Stein, R. S., *J. Polym. Sci.*, **1958**, 31, 335.
- [19] Turi, E. A. and Sibilila, J. P., "Thermal Analysis" Ed. Chihara, H. Kagaku Gijutsu-Sha, Tokyo, **1977**, 202.

CRYSTALLIZATION AND ORIENTATION OF PET FILMS WITH DIFFERENT CRYSTALLIZATION RATES IN DRAWING PROCESS

Guan Jiayu, Liu Shangji, Wang Suli, Xu Mao

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

Crystallization and orientation of PET films of different crystallization rates have been studied doing various techniques during stretching. It is found that under the same conditions of stretching the extent of crystallization and degree of orientation are higher within the sample of higher crystallization rate

This difference in structural change implies that it is reasonable to ascribe the difference of the two samples in tensile behavior to their crystallization rates.