

· 研究简报 ·

拉伸热历史对取向聚对苯二甲酸乙二酯膜在
热处理过程中收缩和伸长的影响*

范庆荣 刘 勇 石 兵 钱人元

(中国科学院化学研究所, 北京 100080)

关键词 结晶、聚对苯二甲酸乙二酯、单轴拉伸膜、热收缩、热伸长

弄清取向非晶态聚合物在热处理过程中的收缩和伸长的变化规律, 以及所对应的结构变化, 有较大的实用意义和科学意义。

对于取向聚对苯二甲酸乙二酯的热收缩和热伸长已有很多研究^[1-24], 但对于拉伸热历史对取向 PET 在热处理过程中的尺寸变化的影响尚缺乏系统的研究。在热拉伸的过程中发生分子链的取向、热弛豫和结晶三个相互竞争的过程^[25]。因此, 改变拉伸条件可以得到具有各种不同取向和结晶的 PET 试样。当非晶态 PET 膜片在 80—105℃ 以较低的拉伸速率拉到一定的拉伸比时, 小尺度的取向由于弛豫时间很短可以基本上弛豫掉, 而大尺度的取向却来不及弛豫掉, 此时可以得到小尺度几乎不取向而大尺度高度取向的 PET 膜^[26-31]。本文采用改变拉伸温度和拉伸比的方法制备了一系列具有不同取向和结晶的 PET 试样, 系统地研究了拉伸热历史对取向 PET 膜在热处理过程中收缩和伸长的影响, 并试图弄清在尺寸变化过程中的结构变化。

试样: PET 非晶态试样由天津感光胶片厂和北京塑料一厂提供, 是熔体挤出到冷鼓骤冷制得, 厚度分别为 1.0mm 和 0.3mm。原始试样的密度值在 1.3364—1.3380g/cm³ 之间, 用偏光显微镜测定的双折射 $< 6 \times 10^{-4}$, 这些结果说明, 原始的 PET 膜为各向同性的非晶态。

单轴拉伸: PET 非晶态膜片的热拉伸在 Instron1195 型拉伸机上进行, 试样的尺寸为 70mm(长) × 14mm(宽), 以 50mm/min 速率(作特殊说明的例外)作单轴自由幅拉伸(即横向自由收缩)。拉伸温度为 65℃、88℃ 和 95℃, 拉伸后用空气骤冷到室温, 测定其均匀部分的分点标记, 计算出每一试样的实际拉伸比。

密度测量: 用四氯化碳和正庚烷配成的密度梯度管测定, 温度为 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

双折射: 用偏光显微镜加 $\lambda/4$ 补偿器, 按 Senarmont 法测定, 用钠光灯做光源。

动态力学损耗温度谱: 用日本岩本 N-VES 粘弹谱仪测定第一次升温扫描时的动态力学损耗的温度谱, 升温速率为 1.5—2.0℃/min, 频率为 3.3Hz, 测试过程中伺服机构控制试样有 50—100g/mm² 的预拉力, 试样尺寸为 40.0 × 5.0mm²。

广角 X-衍射: 使用 Cu 靶, 扫描速率为 2°/min, 2θ 为 0—40°。

热收缩和热伸长试验: 将 PET 膜片的均匀拉伸部分裁制成宽约为 0.5cm, 长约为

* 1990年1月10日收到; 参加工作的还有高金贵、邵宇。

7cm 的样条,放置于加热炉的中心位置,用空气介质加热。加热炉的内径为 10mm,长度为 160mm,用温度控制仪恒温到 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。每隔 5 或 20 分钟提高温度 5°C 。在试样的下端接一根很细的镍丝(室温线胀系数为 $12.5 \times 10^{-6}/\text{K}^{[34]}$),用测高仪测定镍丝下端位置的变化,以此来观察取向 PET 和聚苯乙烯膜在阶梯式升温(从 $50-130^\circ\text{C}$)的自由松弛状态中的尺寸变化。试样的原长为 l_0 ,升温到 T_g 以上时先发生收缩,收缩量为 Δl_1 ,然后发生伸长,伸长量为 Δl_2 ,热收缩率为 $\Delta l_1/l_0(\%)$,热伸长率为 $\Delta l_2/(l_0 - \Delta l_1)(\%)$ 。为了测定取向 PET 膜在热处理时尺寸改变所对应的结构变化,将试样进行阶梯式升温,在每个温度平衡 5 分钟(或 20 分钟)后,迅速冷却到室温,以进行密度和双折射的测量。

1. 拉伸热历史对 PET 膜取向和结晶的影响

在拉伸速率一定的条件下,改变拉伸温度和拉伸比可使拉伸后的试样具有不同的密度和双折射(见表 1 和图 1)。在较高的拉伸温度(如 95°C)时;当拉伸比为 3.4 时,试样仍为低取向的非晶态,密度为 $1.3367\text{g}/\text{cm}^3$,双折射约为 8×10^{-3} 。在稍低的拉伸温度(如 88°C)时,在 λ 增加时双折射逐渐增加,但在初始阶段密度值并不增加,广角 X-衍射和动态力学损耗温度谱(见图 2 和图 3)的结果都表明,在此条件下拉伸的 PET 膜仍保持为非晶态。在拉伸比增加到 3.6 以上时,试样才发生明显的结晶,这从密度值的增加,动态力学损耗温度谱的峰位向高温方向移动,以及广角 X-衍射的结果都可以看出,开始出现明显结晶时的拉伸比和在应力-应变曲线上应力开始上升时所对应的拉伸比相一致,这和文献 [32] 的结果一致。

当拉伸温度降到非晶态 PET 的玻璃化温度以下时(如在 65°C 以 $0.1\text{mm}/\text{min}$ 的速率拉伸),此时 PET 膜的密度和双折射已显著上升(见表 1),动态力学损耗温度谱的峰

表 1 不同条件下拉伸的单轴取向的 PET 膜在热处理前后的某些性质

拉伸条件		热处理前的性质		热处理后的性质		
温度($^\circ\text{C}$)	拉伸比	密度 (g/cm^3)	双折射	收缩率($\%$)	伸长率($\%$)	密度 (g/cm^3)
原始样	1.0	1.3380	$<6 \times 10^{-4}$	5.31	0	1.3767
65	3.5	1.3557	0.175	11.8	0	1.3849
88	2.0	1.3364	—	43.8	2.1	—
88	2.4	1.3383	6×10^{-3}	52.4	11.7	1.3680
88	2.7	1.3384	21×10^{-3}	42.0	17.3	1.3740
88	3.6	1.3367	23×10^{-3}	29.1	16.8	1.3780
88	4.4	1.3506	59×10^{-3}	13.3	8.3	1.3762
88	4.8	1.3475	41×10^{-3}	8.3	6.2	1.3786
95	3.0	1.3376	3.2×10^{-3}	45.7	3.1	—
95	3.4	1.3367	8.1×10^{-3}	52.9	3.0	1.3747
95	4.1	1.3368	8.4×10^{-3}	—	—	—

值已明显地向高温方向移动(见图 3),广角 X-衍射图的峰变高、变尖(见图 2),而尚未出现衍射峰,说明此时试样虽已开始结晶,但结晶还很差。

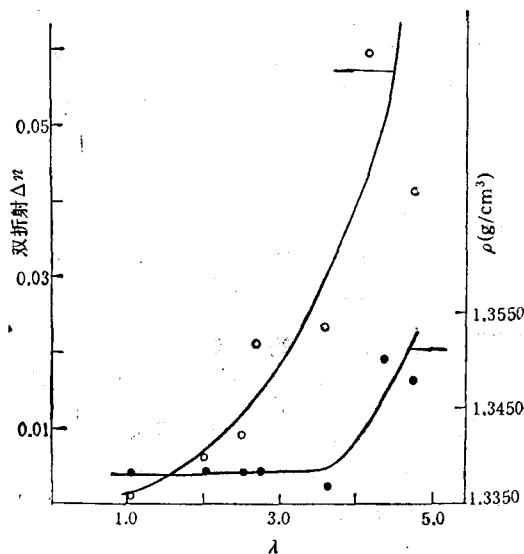


图1 单轴拉伸 PET 膜的密度、双折射和拉伸比的关系,拉伸温度 88°C , 拉伸速率 $70\%/min$.

这样,我们通过改变拉伸温度和拉伸比可以得到具有各种不同取向程度的 PET 试样。在 95°C 拉伸时可以得到小尺度基本不取向,而大尺度高度取向的试样。在 88°C 拉伸的试样,随 λ 的增加双折射逐渐增加,反映出小尺度取向程度随 λ 的逐渐增加。而在 T_g 以下以慢速拉伸可以得到小尺度高度取向、结晶性较差的 PET 膜。

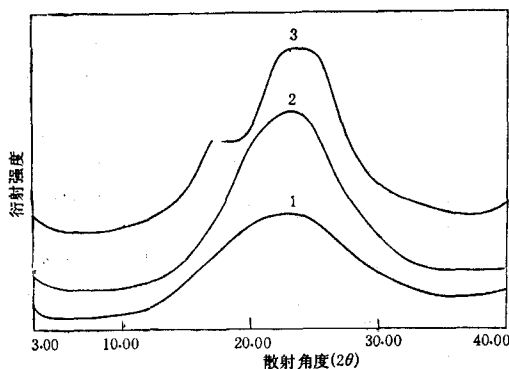


图2 不同条件下拉伸的 PET 膜的广角 x-衍射图
1- $T_{\text{拉}} = 88^{\circ}\text{C}$, $\lambda = 2.5$, $V_{\text{拉}} = 50\text{mm}/min$; 2- $T_{\text{拉}} = 65^{\circ}\text{C}$, $\lambda = 3.5$, $V_{\text{拉}} = 0.1\text{mm}/min$; 3- $T_{\text{拉}} = 88^{\circ}\text{C}$, $\lambda = 3.8$, $V_{\text{拉}} = 50\text{mm}/min$.

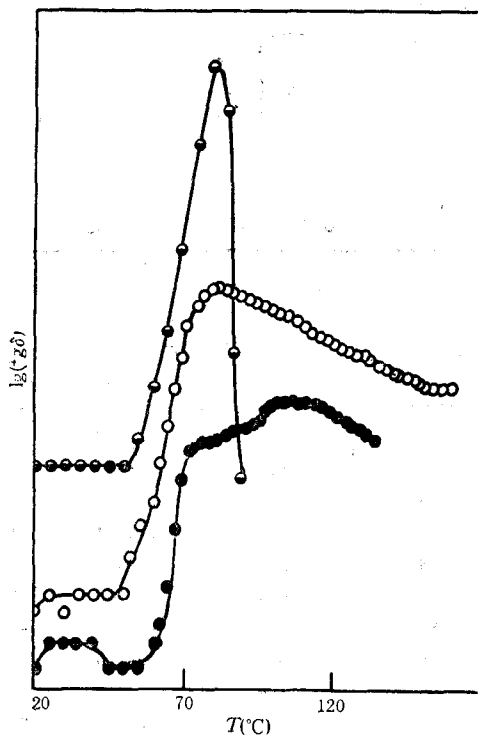


图3 不同条件下拉伸 PET 膜的动态力学损耗 ($\lg(\text{tg}\delta)$) 与温度的关系
拉伸条件 ●- $T_{\text{拉}} = 65^{\circ}\text{C}$, $\lambda = 3.5$, $V_{\text{拉}} = 0.1\text{mm}/min$; ○- $T_{\text{拉}} = 88^{\circ}\text{C}$, $\lambda = 4.1$, $V_{\text{拉}} = 50\text{mm}/min$; ◐- $T_{\text{拉}} = 88^{\circ}\text{C}$, $\lambda = 2.6$, $V_{\text{拉}} = 50\text{mm}/min$.

2. 自发伸长是和聚合物取向结晶相联系的

未经拉伸的非晶态 PET 膜在逐渐升温到约 105℃ 时会开始发生结晶, 但在整个过程中只表现出少量收缩(约 5%), 没有热伸长现象。在 T_g 以上热拉伸的取向聚苯乙烯膜在逐渐升温直至流动温度($\sim 160^\circ\text{C}$)的过程中也表现出较大的热收缩, 而没有热伸长现象。而在一定条件下制备的取向 PET 膜在逐渐升温的热处理过程中先出现热收缩, 接着发生热伸长(见图 4)。由此可见, 自发伸长是和聚合物取向结晶相联系的。

3. 影响取向 PET 膜在热处理过程中收缩和伸长的因素

(1) 拉伸比

图 5 画出在 88℃ 拉伸到三种不同拉伸比时所得取向 PET 膜在热处理时尺寸变化的比较, 从图中可见, 在升温过程中这三个试样尺寸变化的规律大致相似, 起初收缩率都随温度而增加, 从某一温度开始出现试样的自发伸长现象, 这种由收缩向伸长转变的温度随着试样拉伸比的增加向低温方向移动, 反映出结晶速度的变快。在出现这种转变前所达到的收缩率称为最大收缩率, 它和拉伸比的关系示于图 6, 从图中可见, 最大收缩率起初随拉伸比的增加逐渐增加, 约在 $\lambda = 2.3$ 时达到极大值, λ 更大时由于取向态结晶速度变快, 使最大收缩率出现随拉伸比的增加而减少的现象。最大伸长率随拉伸比的变化规律和最大收缩率相似, 也出现一个峰值(见图 6), 但峰值出现在较高的拉伸比($\lambda \approx 3.3$)的位置上, 此拉伸比值和图 1 中密度开始出现上升时的拉伸比值大致相同。

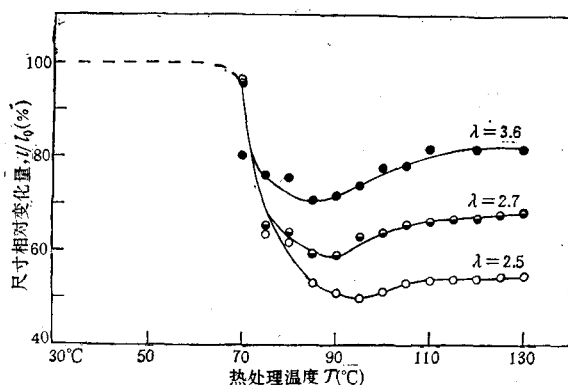


图 5 拉伸比 λ 对取向 PET 膜在热处理时尺寸变化的影响。
拉伸温度 88℃, 拉伸速率 70%/min。

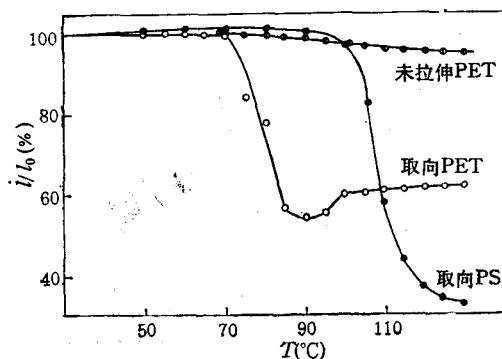


图 4 未拉伸 PET(○)、取向 PET(○) 和取向聚苯乙烯膜(●)尺寸(I/I_0)随热处理温度的变化。

随拉伸比的增加逐渐增加, 约在 $\lambda = 2.3$ 时达到极大值, λ 更大时由于取向态结晶速度变快, 使最大收缩率出现随拉伸比的增加而减少的现象。最大伸长率随拉伸比的变化规律和最大收缩率相似, 也出现一个峰值(见图 6), 但峰值出现在较高的拉伸比($\lambda \approx 3.3$)的位置上, 此拉伸比值和图 1 中密度开始出现上升时的拉伸比值大致相同。

(2) 拉伸温度

Мурзинов 等^[23]报道, 只有当 $\lambda < 3.0$ 时取向 PET 膜在热处理过程中才出现自发伸长现象, 而我们的实验结果表明: 当拉伸温度为 88℃ 和 95℃ 时, 即使在 $\lambda > 4.0$ 时, 在随后的热处理过程中仍有明显的自发伸长现象。而在拉伸温度低于 T_g 时(如在 65℃ 以 0.1mm/min 的速率拉伸到 $\lambda = 3.5$ 时)取向 PET 在热处理过程中只能观察到较少的收缩, 而没有自发伸长现象(见表 1), 这个结果和 Perieira 等^[24]报道的结果一致, 该文指出只有当挤出温度在 80—100℃ 之间, 取向的 PET 膜(挤出拉伸比为 2)在热处理的结晶过程中才表现出自发伸长现象, 并称自发伸长量的变化规律和 PET 试样在结晶后所达到的结晶度有很好的相关性, 但是在表

1 所列结果说明,这种相关性并不明显。

4. 取向 PET 膜在热处理过程中收缩和伸长所对应的结构变化

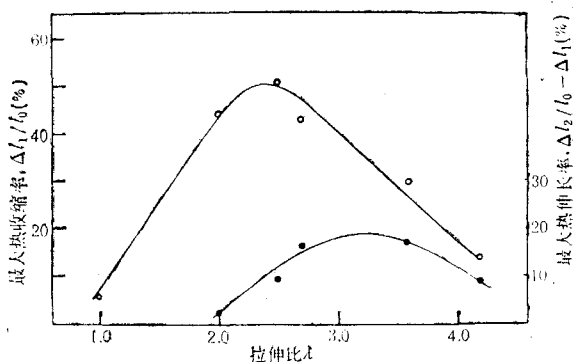


图6 单轴取向 PET 膜在热处理时的最大收缩率(○)、最大伸长率(●)和拉伸比的系拉关
伸温度 88℃, 拉伸速率 70%/min.

当经过热拉伸所取得的低取向 PET 膜(拉伸温度为 95℃, 拉伸比 $\lambda = 3.4$, 热处理前试样的双折射 $\Delta n = 8 \times 10^{-3}$), 在阶梯式的升温过程中, 在 T_g 附近(约 60℃)已开始发生双折射的下降, 从 8×10^{-3} 下降到 5×10^{-3} (见图 7), 反映出分子链段的小尺度运动导致解取向, 而分子链的大尺度取向几乎没有变化, 没有膜尺寸的收缩, 从 70℃ 到 100℃ 双折射基本保持不变, 试样仍保持为非晶态, 但试

样的尺寸从 70℃ 开始发生很大的收缩, 反映分子链大尺度取向的弛豫, 与热拉伸 PET 膜

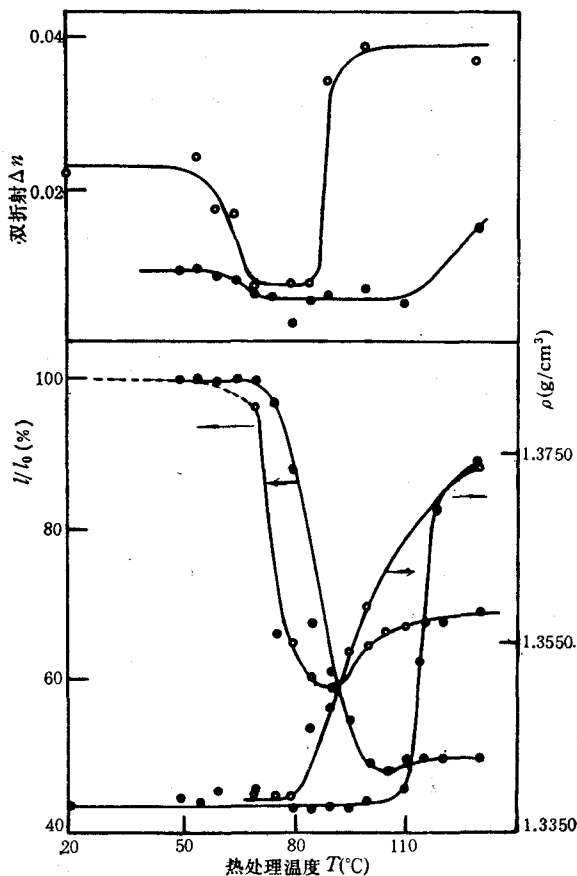


图7 取向 PET 膜的尺寸、密度和双折射随热处理温度变化的关系图。

●-拉伸温度 95℃, $\lambda = 3.4$; ○-拉伸温度 88℃, $\lambda = 2.7$ 。

在 110℃ 以前热处理时有明显的应力松弛的结果^[32]相一致。升温到 105—110℃ 之间试样发生结晶,表现出密度和双折射增加以及自发伸长现象。

当热拉伸 PET 膜的双折射较高时(拉伸温度 88℃,拉伸比 $\lambda = 2.7$, 热处理前试样的双折射为 21×10^{-3}),在阶梯式升温的热处理过程中也观察到类似的变化(见图 7)。一开始是部分小尺度取向的弛豫,然后是大尺度取向弛豫引起较大的热收缩,在 90℃ 附近试样发生结晶,表现出密度和双折射的增加,以及明显的自发伸长现象。

值得指出,试样在热处理前的双折射对它在热处理过程中的结晶有较大的影响,原始的双折射较大,它的结晶速率也就较高,在较低的温度下发生结晶。引起上述结果的一个可能的原因是原始双折射较高的试样中含有较多的平行排列的取向链,这些平行排列的取向链结合得较牢固,不容易被弛豫掉,在随后的结晶过程中似乎起着晶核的作用。在薄膜结晶初期,非晶态分子链沿横向压缩^[20,33],导致试样的自发伸长现象。

致谢 本工作得到中国科学院重大研究项目和国家自然科学基金的资助,天津感光胶片厂和北京塑料一厂提供了非晶态 PET 试样,表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Bhatt, G. M. and Bell, J. P., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Edn.*, 1976, 575.
- [2] Prevorsek, D. C., Tirpak, G. A., Harget, P. J. and Reimschuessel, A. C. *J. Macromol. Sci. Phys.*, 1974, B9, 733.
- [3] Wilson, M. P. W., *Polymer*, 1974, 15, 277.
- [4] Dumbleton, J. H., *Polymer*, 1969, 10, 539.
- [5] Prevorsek, D. C., Kwon, Y. D. and Sharma, R. K., *J. Mater. Sci.*, 1977, 12, 109.
- [6] De Vries, A. J., Bonnebat, C. and Beauteemps, J. J., *Polymer. Sci., C*, 1977, 58, 109.
- [7] Venkatesh, G. M., Khan, A. H., Bose, P. J. and Madan, G. L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1980, 25, 1601.
- [8] Samuels, R. J., (Ed.) "Structured Polymer Properties", John Wiley and Sons, 1973.
- [9] Ikeda, R. M., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Edn.*, 1980, 18, 325.
- [10] Nobbs, J. H., Bower, D. I. and Ward, I. M., *Polymer* 1976, 17, 25.
- [11] Gupta, V. B. and Kumar, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1981, 26, 1865.
- [12] Smith, F. S. and Steward, R. D., *Polymer*, 1974, 15, 283.
- [13] Venicek, J. and Janacek, J., *J. Polym. Sci., C* 1975, 53, 325.
- [14] Dumbleton, J. H., *J. Polym. Sci., A-2* 1969, 7, 667.
- [15] Statton, W. O., Koenig, J. L. and Hannon, M., *J. Appl. Phys.*, 1970, 41, 4290.
- [16] Heffelfinger, C. J. and Schmidt, P. G., *J. Appl. Polym. Sci.* 1965, 9, 2661.
- [17] Oswald, H. J., Turi, E. A., Harget, P. J. and Khanna, Y. P. *J. Macromol. Sci. Phys.*, 1977, B13, 231.
- [18] Вольнский, А. Л., Гроховская, Т. Е., Герасимов, в. и. Бакеев, н. ф., *Высокомолекулярные соед.*, 1976, A 18, 201.
- [19] Pinnock, P. R. and Ward, I. M., *Trans. Faraday Soc.*, 1966, 62, 1308.
- [20] Bosley, D. E., *J. Polym. Sci., C*, 1967, 20, 77.
- [21] McIord, E. B. and Scott, P. T. (to E. I. Du Pont De Nemours and Co., Inc.), *US Pat.*, 3091510(1963).
- [22] Liska, E., *Kolloid-Z. Z., Polym.*, 1973, 251, 1028.
- [23] Мурзинов, А. В., Цобкалло, Е. С., Сталевич, А. М., *Высокомол Соед.*, 1977, 19Б, 524.
- [24] Pereira, F. R. C., Porter, R. S., *Polymer* 1984, 25, 877.
- [25] Bourrellec, G. Le Monnerie, L. and Jarry J. P. *Polymer*, 1986, 27, 856.
- [26] Biangardi, H. J. and Zachmann, H. G. *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 1977, 62, 71.
- [27] Hinrichsen, G. Adam, H. G. Krebs, H. and Springer, H. *Colloid Polym. Sci.*, 1980, 258, 232.
- [28] Qi, Z. Guan, J. Shen, J. and Qian, R. *Proceedings of China-US Bilateral Symposium on Polymer Chemistry and Physics*, Beijing, 1979, Science Press, Beijing, 1981, P213.
- [29] 沈静姝、王天贵、漆宗能、钱人元, *高分子通讯* 1981, 81.

- [30] Qian, R. Shen, J. and Zhu, L. *Makromol. Chem., Rapid Commun.* 1981, 2, 499.
[31] Qian, R. He, J. and Shen, D. *Polymer Journal* 1987, 5, 461.
[32] 何加松, 钱人元, 高分子学报, 1987, 5, 364.
[33] Alfrey, T., and Mark, H. *J. Phys. Chem.* 1942, 46, 112.
[34] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, John Wiley and Sons Inc. New York, 4th Ed. 1971, P223.

EFFECTS OF DRAWING THERMAL HISTORY ON THE EXTENSION AND CONTRACTION BEHAVIOR OF ORIENTED PET FILMS DURING THERMAL TREATMENT

FAN Qingrong, LIU Yong, SHI Bing and QIAN Renyuan

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

ABSTRACT

The effects of drawing temperature and draw ratio λ on the contraction and extension of oriented amorphous PET film during thermal treatment has been studied. It has been shown that considerable thermal contraction of the oriented PET film before crystallization is due to relaxation of molecular chains in global sense while the spontaneous extension is related to crystallization of the oriented PET film. The maximum amount of contraction of the oriented PET film during thermal treatment increased with increasing λ for $\lambda < 2.3$, and decreased with increasing λ for $\lambda > 2.3$, owing to faster crystallization rate of PET film in highly oriented state. The maximum extension exhibits similar behavior as that of maximum contraction with increasing λ and showed a peak at $\lambda \cong 3.3$, which is almost the same draw ratio above which the density of PET film began to increase during drawing.

Key words Crystallization, Polyethyleneterephthalate, Uni-axially Drawn Film, Thermal Extension, Thermal Contraction