

· 研究简报 ·

非晶聚对苯二甲酸乙二醇酯薄片在低温退火过程中的声发射现象*

沈静姝 崔珊玉** 任宏燕

(中国科学院化学研究所, 北京, 邮政编码: 100080)

关键词 声发射、低于玻璃化转变温度下退火、聚对苯二甲酸乙二醇酯

从熔体淬火得到的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 薄片在室温下呈非晶玻璃态, 已经证明这是一种非平衡态。很多文献

曾报道, 在 T_g 以下对它进行退火处理后虽然观察不到明显的结晶, 但是它的延伸性能及抗冲性能会迅速变坏。不少文献的实验表明这退火过程是试样的分子链从非平衡态转变到更接近于平衡态的过程^[1-3]。因而在这一过程中应该观察到试样内部的能量释放。本文报道了用声发射仪对淬火非晶 PET 薄片在 T_g 及 T_g 以下温度的退火过程进行监测, 观察在这一过程中产生的声发射讯号, 并把它与试样退火后变脆的行为联系起来。

非晶 PET 薄片试样由北京市塑料一厂提供。一些薄片分别在 50、60 和 70℃ 下退火 8 小时, 同时监测退火过程中试样的声发射讯号。监测用实验装置参见文献 [4]。监测结果见图 1。整个退火过程中都可观察到断断续续随机出现的声发射讯号。随着退火温度提高, 声发射讯号逐渐增强。

另一部分淬火试样则在 65℃ 下分别退火 1、3、5、10、20 和 36 小时。退火后的试样在

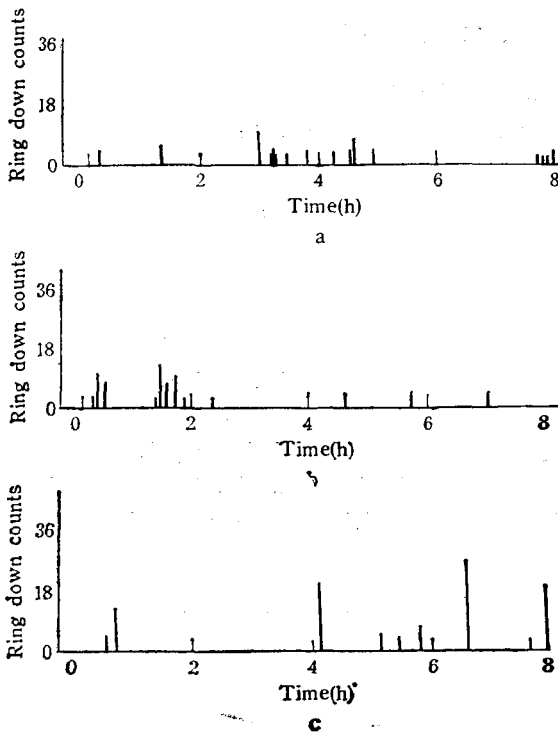


图 1 试样在恒温退火过程中的声发射活性
退火温度(℃) (a) 50; (b) 60; (c) 70.

* 1990年4月9日收到;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;

** 北京联合大学建材轻工学院。

Instron 1122 型试验机上作拉伸力学测定。结果见图 2。断裂伸长随退火时间增加呈指数规律下降, 退火时间超过 20 小时则不再发生明显变化。与 Sefcik 报道的试样在 61°C 下退火不同时间后的落重冲击试验结果相似^[2]。

用 Olympus BH-2 型反射光式光学显微镜对未退火和退火后的试样进行观察。发现退火后的试样中出现不少尺寸约为 0.01—0.001 mm 的小亮点, 退火时间越长则这类亮点越多, 见图 3。进一步用日立 S-530 型扫描电镜观察试样的形貌见图 4。未退火试样基本上观察不到微裂缝和微银纹, 而退火后的试样则可观察到随机分布的微小裂缝或银纹。

从对材料内部的声发射现象研究早已表明, 声发射是材料内部能量快速释放的瞬时弹性波, 材料内部由于应力集中或其它原因如位错、相变或在负荷下裂缝的生长引起的局部缺陷区或局部快速形变, 都会产生声发射^[5-9]。在淬火 PET 的退火过程中能观察到声发射现象表明由于退火使材料内部的一些区域出现了应力集中。当某些区域内的内应力水准达到一定的极限, 则应力突然释放而产生声发射。在相同的退火条件下的试样的红外光谱研究已经证明^[3] PET 主链的 $-OCH_2-CH_2O-$ 链段在淬火时被冻结下来的反式构象有一部分在 T_g 以下退火时会转变成左右式 (PET 分子链反式构象的能量比左右式的高^[10])。在固体试样中的这种分子链从非平衡态向平衡态转变就可能导

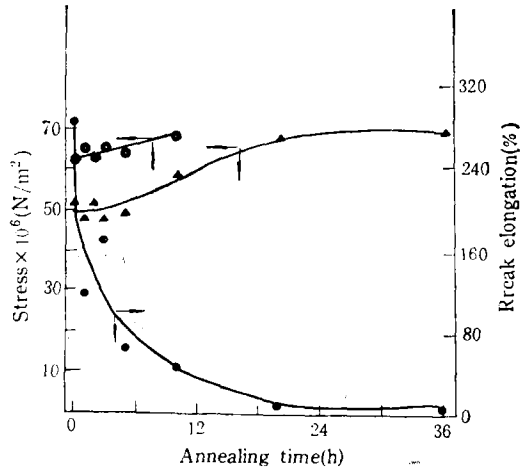


图 2 在 65°C 下退火不同时间的试样的拉伸力学性能
应变速率: 220(%/min); —○—屈服应力;
—▲—断裂应力; —●—断裂伸长。

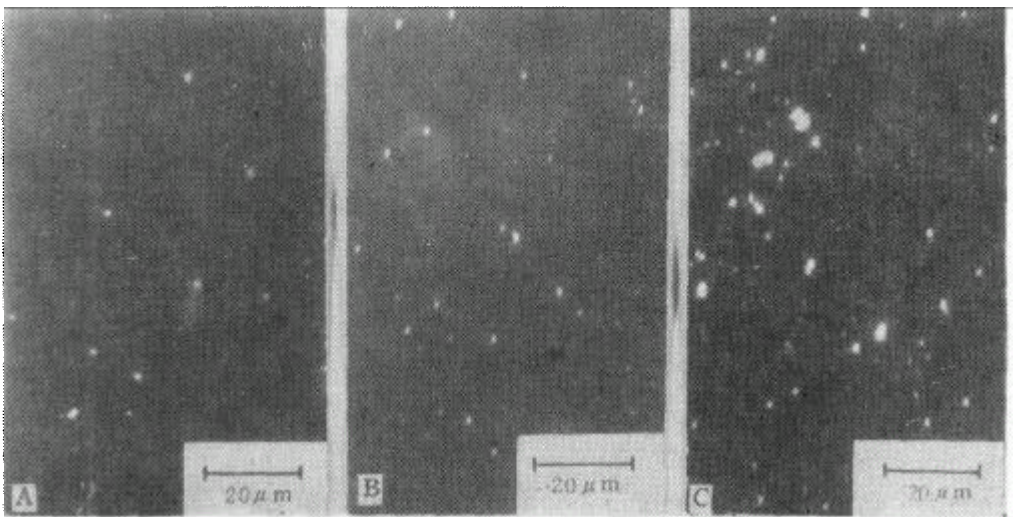


图 3 试样在 65°C 退火不同时间后的光学显微镜照片 (用反射光源)
(A) 未退火试样; (B) 退火 10 小时; (C) 退火 36 小时。

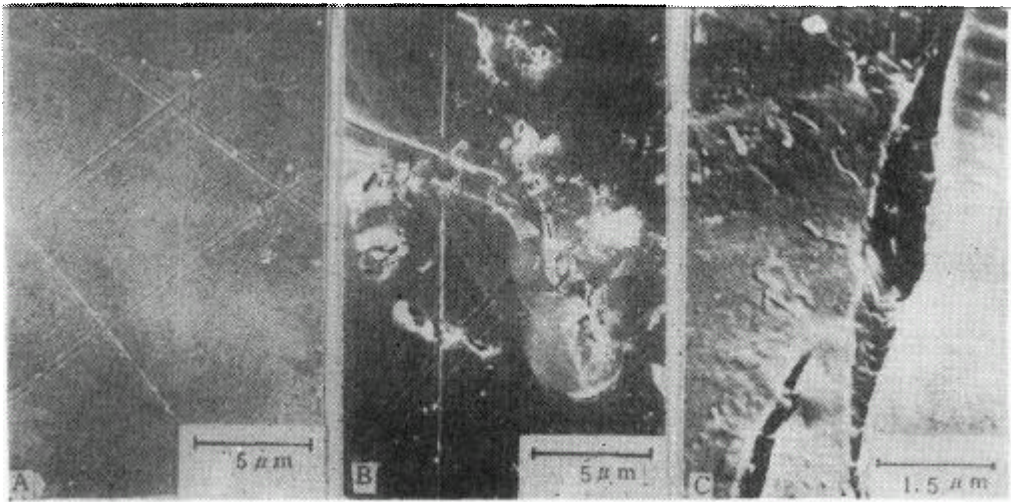


图 4 试样的扫描电镜照片

(A) 未退火试样；(B、C) 在 65°C 下退火后的试样。

致试样内出现应力集中，当达到一定的水准后会突然释放而产生声发射，同时形成微缺陷。这些微缺陷必然会影响到试样的大形变力学性能如延伸性及抗冲性。

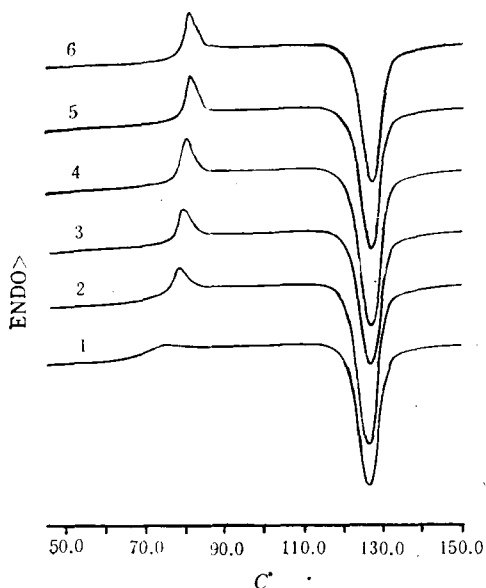


图 5 在 65°C 下退火不同时间的试样的 DSC 曲线退火时间(小时): (1) 淬火非晶 PET 试样; (2) 1; (3) 3; (4) 10; (5) 20; (6) 36.

在 T_g 以下退火使 PET 分子链的构象由非平衡态向平衡态转变，表明经退火后试样的凝聚状态发生了变化。为了考察退火不同时间以后试样的凝聚状态的差异，我们对在 65°C 下退火不同时间以后的试样用 Perkin-Elmer 7 系列热分析系统进行 DSC 测量，考察它们在玻璃化转变区附近的差别。升温速率为 10°C/min 见图 5。淬火试样在 T_g 附近无吸热峰，而退火试样则有。随退火时间增加吸热峰的位置向高温移动，峰的大小也有增加。与 Montserrat 的报道一致^[11]。这不仅反映了退火前后的试样链间的堆砌及链间的相互作用不同，并且证明随退火时间增加试样链堆砌的规整程度越高。我们还对在 65°C 下退火不同时间的试样再以 1°C/min 的速度升温至 85°C。观察在此过程中产生的声发射。表明这些试样的声发射特点也是不同的，如表 1 所示。热处理 1 小时的试样

在 63°C 附近出现较强的声发射讯号，试样的退火时间加长则在此温度附近出现的声发射会逐渐减弱，而出现声发射的温度范围变宽并分为两个温度区。表明这些具有不同凝聚状态的试样在 1°C/min 的升温过程中进一步发生的分子链间的变化也是不同的。

表 1 非晶 PET 在 65°C 下处理不同时间后, 再在 1°C/min 的升温过程中观察到的出现声发射讯号的温度范围

热处理时间 (小时)	1	2	3	20	36
出现声发射讯号的主要温度区(°C)	63±3	58—68	43—54 72—80	30—54 65—80	28—50 70—80
在整个升温过程中观察到的总声发射活性	较强 $\xrightarrow{\hspace{10em}}$ 较弱				

参 考 文 献

- [1] Mininni, R. M., *J. Macromol. Sci., Phys.*, 1973, B8, 343.
 [2] Sefcik, M. D., Schaefer, J., Stejskal, E. O. and McKay, R. A., *Macromolecules*, 1980, 13, 1132.
 [3] Qian, R., Shen, D. and Li, H., *Chinese Journal of Polymer Science*, 1989, 7, 150.
 [4] Shen, J., Xu, D., Yao, R., Liu, R. and Li, D., *Chinese Journal of Polymer Science*, 1990, 8, 69.
 [5] Mitchell, Jr. J., "Applied Polymer Analysis and Characterization", Hanser Publishers, Munich, Vienna and New York, 1987.
 [6] Grebec, I. and Peterlin, A., *J. Polym. Sci., Phys.*, 1976, 14, 651.
 [7] Jalus, K., Ritter, J. E. and Larses, C. A., *Polym. Eng. Sci.*, 1981, 21, 854.
 [8] Matsushige, K., Sakurada, Y. and Takahashi, K., *J. Mater. Sci.*, 1984, 19, 1548.
 [9] Betteridge, D., Connors, P. A., Lilley, T. Shoko, N. R., Cudby, M. E. A. and Wood, D. G. M., *Polymer*, 1983, 24, 1206.
 [10] Stokr, J., Schneider, B., Doskocilova, D., Lvy, L. and Sedlacek, P., *Polymer*, 1982, 23, 714.
 [11] Montserrat, S. and Cortes, P., *An. Quim., Ser. A*, 1986, 82(3, Supl. 1), 499.

ACOUSTIC EMISSION DURING SUB- T_g ANNEALING FOR AMORPHOUS POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE) SHEET

SHEN Jingshu, CUI Shanyu and REN Hongyan
(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100080)

ABSTRACT

Acoustic emission during sub- T_g annealing for amorphous polyethylene terephthalate (PET) sheet quenched from melt has been observed. The mechanical properties, texture and glass transition of annealed specimens have been studied. It is shown that some of PET chains change from non-equilibrium state to equilibrium state during sub- T_g annealing, which leads to stress concentration in specimen. When the level of internal stress approaches to the limit, the acoustic waves are emitted due to sudden releasing of stress and the micro-defects are formed. This is one of the important reasons, that causes the loss of mechanical properties to annealed specimens.

Key words Acoustic emission, Sub- T_g annealing, Poly(ethylene terephthalate)