

非晶态聚对苯二甲酸乙二酯膜应力屈服机制的 示差扫描量热研究*

王 勇 李凤奎 沈德言 钱人元

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

摘 要 采用示差扫描量热法、应力应变测量研究了物理老化对非晶态聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜单轴拉伸过程中应力屈服行为的影响。结果表明,非晶高聚物经物理老化后屈服应力,应力屈服峰及热焓吸热峰均增大;屈服前后的DSC结果表明,经过屈服点后试样热焓吸热峰消失,屈服后的试样经物理老化后,应力屈服峰又再现。从凝聚缠结的观点解释了非晶高聚物物理老化和应力屈服的本质。

关键词 DSC, 物理老化, 应力屈服, 热焓吸热峰, 链缠结

应力屈服是高聚物的主要物理性能之一,目前国际上对于结晶高聚物的应力屈服机理已有较多研究,认为在外力作用下晶粒破坏、片晶发生滑移是产生应力屈服现象的主要原因。但对于非晶态高聚物拉伸过程中的应力屈服现象,其机理研究还很少,目前仅泛泛地用“克服分子间的相互作用”加以解释^[1],过于笼统。因此从微观的角度弄清非晶高聚物应力屈服机理不仅在理论上而且在材料的加工应用中均有重要的意义。

近来,钱人元在描述非晶态高聚物结构时提出了一种新的链缠结观点^[2,3]:高分子链的局部凝聚缠结,认为在非晶高聚物中由于分子链间范德华吸引力的各向异性,有趋向使两条链的链段间局部平行排列形成缠结点。这种不同尺度、不同强度的缠结点形成物理交联网,从而将对非晶态高聚物在 T_g 和 T_g 以下的各种物理性能产生重要的影响。在对非晶态高聚物拉伸变形的动态红外光谱研究中^[4],我们发现处于热力学非平衡态的非晶聚对苯二甲酸乙二酯(PET)膜在应力屈服过程中有构象弛豫发生,与物理老化的高聚物在升温过程中的解缠结现象相类似,因此考虑到非晶高聚物的应力屈服也可能与克服高分子链段间的凝聚作用—分子链的凝聚缠结有关。本文的研究目的就是进一步用示差扫描量热法(DSC)探讨非晶态高聚物物理老化和应力屈服前后的热焓吸收峰的变化规律,寻求物理老化和应力屈服的内在联系,从而把这两个重要的物理现象的本质有机地联系起来。

1 实验部分

试样: PET 粒料由燕山石化公司长征化工厂提供,特性粘数为 0.65 dl / g。将粒料熔融挤出,冷鼓淬火,制得厚度为 0.15 mm 的膜片,经红外光谱证明,近于完全非晶态。

* 1996-01-12 收稿; 1996-02-26 修回; 得到国家重大基础研究项目“高分子凝聚态的基本物理问题研究”的资助

将非晶 PET 膜片在 92 °C 热处理 15 min, 以消除热历史, 然后快速淬火到冰水中, 得到高弹态淬火的试样. 淬火试样在 65 °C 等温热处理不同时间, 得到物理老化试样.

应力-应变测定: PET 非晶膜的应力应变曲线的测定是在自制的小型拉伸机上进行. 试样尺寸 20 mm(长)×6 mm(宽)×0.15 mm(厚), 拉伸速率为 5 mm/min, 拉伸温度为 67 °C, 拉伸后使试样接触空气冷却至室温.

压缩: 非晶态 PET 膜在 Dezimalpresse DP36 液压型压片机上进行压缩变形.

DSC 测量: 在 Perkin-Elmer-4 型示差扫描量热仪上进行, 氮气氛, 升温速率控制在 20 °C/min.

2 结果与讨论

图 1 为聚对苯二甲酸乙二酯膜高弹态淬火及经过不同物理老化的试样在低于 T_g 温度 (67 °C) 下拉伸的应力应变曲线. 可见淬火的玻璃态试样其应力应变曲线的屈服点(应力屈服峰)宽而平缓. 而经物理老化的试样开始出现明显的屈服高峰, 随着物理老化时间的增加, 屈服应力值明显升高, 且应力屈服峰变得高而尖锐. 这与 Petrie^[5] 和 Tant^[6] 等人的结果相一致. 上述试样相应的 DSC 升温曲线见图 2. 淬火试样在 DSC 图上只是一个吸热阶跃曲线, 在低于 T_g 温度进行热处理后, 开始在 T_g 附近出现吸热峰, 随物理老化时间的增加, 吸热峰的强度也呈增大趋势. 上面的结果显示: 屈服应力随吸热峰的增加而增大, 物理老化、应力屈服以及 DSC 吸热峰三者之间存在着某种内在联系.

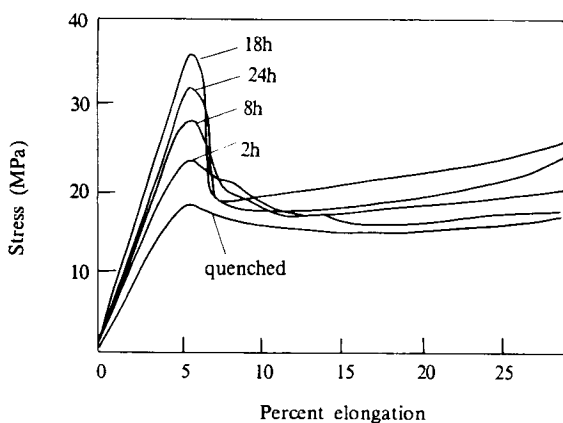


Fig.1 Stress-strain curves measured at various sub- T_g annealing times for amorphous PET, $T_a=65$ °C

Ageing times are shown on the figure

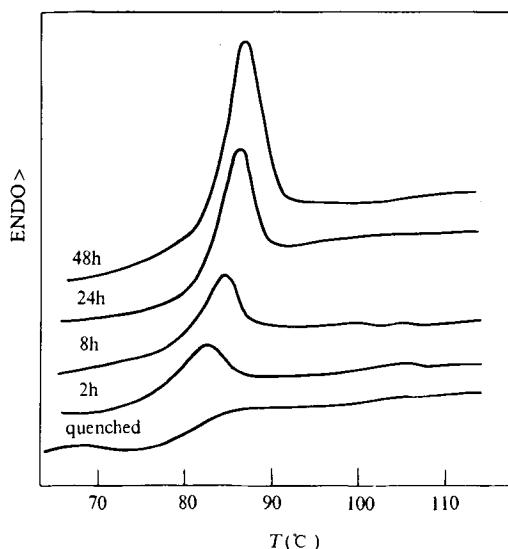


Fig.2 The DSC curves measured at various sub- T_g annealing times for amorphous PET

$T_a=65$ °C; Ageing times are shown on the figure

经物理老化的非晶高聚物在升温过程中进行在位红外光谱研究中^[7], 我们曾发现淬火试样经低于 T_g 温度热处理后, 将在与 DSC 吸热峰相应的温度区间有构象突变发生.

这种现象可解释为淬火试样经物理老化后，一部分分子链之间形成了新的凝聚缠结点。当试样的温度升高时，这些缠结点限制了与玻璃化转变相关的大尺度链段运动，阻止体系向较高温度的热力学平衡态转变，当温度升高到 T_g 温度附近时，由于分子链的热运动能增加到足以使这类缠结点破坏即发生解缠结，将吸收热量，从而在 DSC 谱上出现吸热峰。缠结点的强度和数量与试样热处理条件有关，热处理温度越高、时间越长，形成缠结点的强度和数量也就愈强愈多。在 DSC 曲线上其热焓吸收峰的强度就愈大，并移向高温(图 2)。淬火的非晶态试样由于其分子链间凝聚状态冻结在 T_g 以上的状态，在快速冷却过程中来不及形成新的缠结点，因而升温时不需打开凝聚缠结就能实现高弹态，所以在 DSC 谱上只是一个吸热阶跃曲线。

Perez^[1] 在论述非晶高聚物变形机理时指出，在 T_g 温度以下拉伸时，材料需要克服的主要能量位垒是分子间的内聚力，很显然这种内聚力将使分子间相互靠近。从本文作者的观点看，就是由于高分子链段局部形成凝聚缠结所造成的。随着物理老化的进行分子链间产生更多更强的凝聚缠结点，使这些缠结点解开所需能量也就愈大，因而老化后的 PET 非晶试样屈服应力值升高(见图 1)。

在 T_g 温度以下一定范围内的拉伸，应力应变曲线由屈服点分为两部分。我们将一批非晶 PET 膜在 67℃，5 mm/min 下分别在未过屈服峰和刚过屈服峰即停止拉伸，骤冷后进行 DSC 升温测试，从 DSC 在 T_g 附近的吸热峰的变化，研究应力屈服前后的微观结构差异，结果见图 3。在到达应力屈服点之前，各试样的 DSC 吸热峰均无明显变化，当应变到达屈服点后的应力软化阶段，DSC 吸热峰消失，与淬火的玻璃态试样相似，只呈现一个吸热阶跃曲线。说明在拉伸屈服过程中凝聚缠结点已在应力作用下破

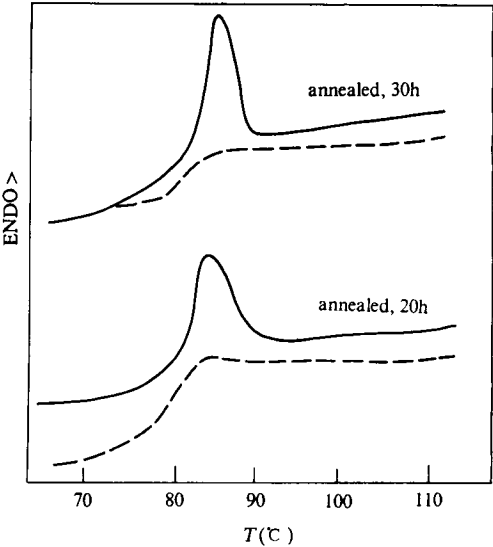


Fig.3 The DSC curves of amorphous PET samples
The solid curve is for the annealed sample before yielding, The dotted curve is for the annealed sample drawing beyond the yield point.

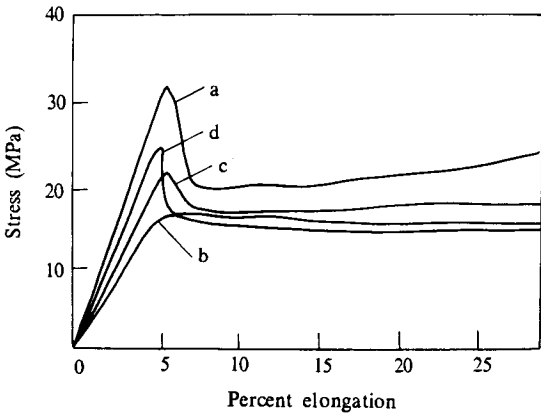


Fig.4 Stress-strain curves for amorphous PET with different thermal and mechanical histories
(a) as molded, annealed at 65℃ for 40h; (b) after yielding not annealed; (c) after yielding, annealed at 65℃ for 8h; (d) after yielding, annealed at 65℃ for 24h

坏, 导致 DSC 升温曲线上的热焓吸收峰消失. 当大量凝聚缠结点被外力解开时, 试样进入高弹态, 因而应力下降, 在应力应变曲线上形成应力屈服峰.

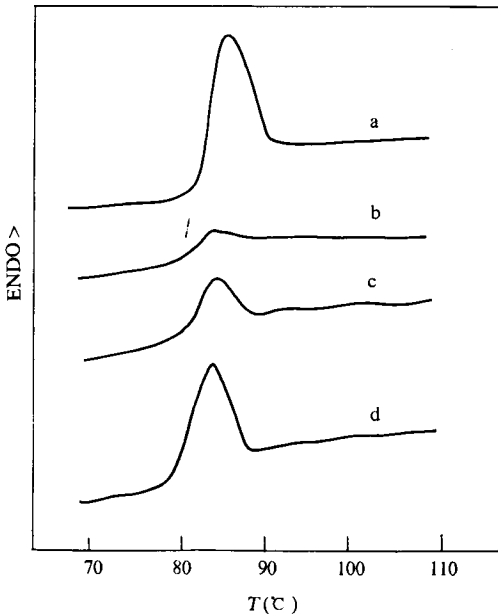


Fig.5 The DSC curves for amorphous PET
a, b, c, d same as those in fig.4

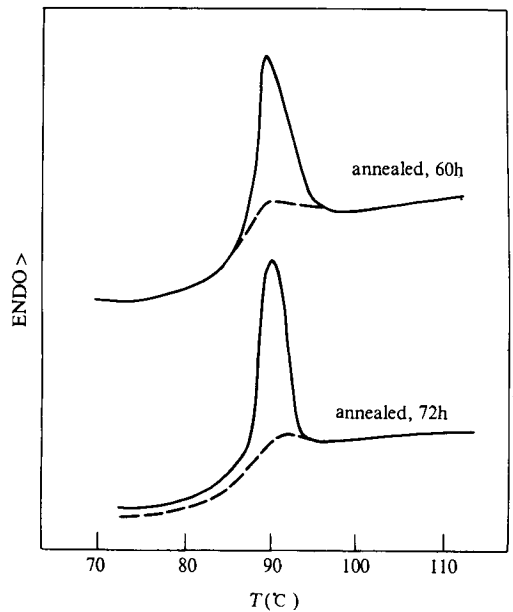


Fig.6 The DSC curves for amorphous PET
The solid curve is for the annealed sample before cold pressing, the dotted curve is for the annealed sample which was cold pressed from 0.15 mm to 0.085 mm

为了进一步弄清应力屈服的本质, 我们研究了物理老化对屈服后拉伸行为的影响. 图 4 显示了非晶 PET 膜拉伸屈服后, 再经不同物理老化处理后的应力应变曲线. 试样第一次拉伸的应力应变曲线出现明显的应力高峰, 屈服后的试样未经热处理再次拉伸时, 其应力应变曲线上已无明显的应力屈服峰, 呈现应力平台. 如将屈服后的试样在第二次拉伸前经不同的物理老化处理, 则应力应变曲线上又重新出现了应力高峰, 随老化时间的增加, 应力屈服峰和屈服应力值增大. 相应的 DSC 结果见图 5. 与应力应变曲线相对应, 试样在第一次拉伸前 DSC 曲线有一个明显的吸热峰, 拉伸屈服后吸热峰消失, 屈服后的试样在经物理老化处理后, 吸热峰又再现, 且随着热处理时间的增长而增大. DSC 曲线的变化反映了体系屈服过程中分子链间凝聚缠结点形成和解开的信息. 屈服的试样, DSC 上只呈现一条升温阶跃曲线, 凝聚缠结点已经解开, 再次拉伸时已无明显的应力屈服峰. 在低于 T_g 温度下热处理后, DSC 上又出现热焓吸热峰, 分子链间又形成了新的凝聚缠结点, 因而在第二次拉伸时又重新出现屈服高峰. 这一现象表明物理老化和应力屈服存在着内在的联系.

图 6 为非晶 PET 膜片压缩变形前后吸热峰的变化. 单轴压缩变形等同于横向的多轴拉伸, 实验结果说明通过压缩变形也可以消除物理老化的影响, 老化的非晶 PET 膜经压缩后 DSC 吸热峰消失. 试样经压缩后, 密度增加, 自由体积应减小, 使这一结果

用自由体积理论已无法解释^[8]。我们将压缩变形后的试样进行拉伸试验, 其应力应变曲线的屈服峰变得宽而平缓, 与淬火的玻璃态试样的拉伸行为相似。进一步显示应力屈服和 DSC 吸热峰有着内在的对应关系。以上的结果表明, 非晶高聚物的屈服过程可看作是在外应力作用下的凝聚缠结的解开, 在物理老化过程中形成的凝聚缠结点在拉伸屈服过程中被破坏, 缠结点的破坏导致屈服后应力下降即应力软化, 在应力应变曲线上形成应力屈服峰。

参 考 文 献

- [1] Perez J. in "Plastic Deformation of Amorphous and Semi-crystalline Materials", ed by Escaig B. G' Sell G. Edition de physique, Lee Ulis: 1982, p265
- [2] 钱人元, 全国高等学校高分子化学和物理学学术讨论会论文集, 广州: 1993
- [3] Qian R, Wu L, Shen D, *et al.* *Macromolecules*, 1993, **26**: 2950
- [4] Shen D, Long F, Wen Z, *et al.* *Makromol. Chem.*, 1991, **192**: 301
- [5] Petrie S E B. In *polymeric Materials: Relationships Between Structure and Mechanical Behavior*, Am Soc for Metals, Metal Park, OH. 1975
- [6] Tant M R, Wilkes G. *J Appl Polym Sci*, 1981, **26**: 2813
- [7] Qian R, Shen D, Sun F, *et al.* *Macromol Chem Phys*, 1996, **197**(4): 1485
- [8] Song H H, Roe R J. *Macromolecules*, 1987, **20**: 2723

THE STUDY OF MECHANISM OF STRESS YIELD FOR AMORPHOUS POLY (ETHYLENE TEREPHTHALATE) FILMS BY DIFFERENT SCANNING CALORIMETRY

WANG Yong, LI Fengkui, SHEN Deyan, QIAN Renyuan

(Institute of Chemistry, Acadimia Sinica, Beijing, 100080)

Abstract Effects of physical ageing on the yield behavior during uni-axial stretching of amorphous PET film were studied by differential scanning calorimetry and stress-strain measurements. It was shown that the endothermic peak at T_g , the yield stress, and the stress yield peak in the stress-strain curve all increased as physical ageing progressed. On passing through the yield point, DSC indicated that the endothermic peak disappeared. Post-yield amorphous film followed by further heat treatment below T_g , a yield stress peak in the stress-strain curve was shown again during re-stretching. The nature of the physical ageing and stress yield were explained on the basis of cohesional entanglements.

Key words DSC, Physical ageing, Stress yield, Endothermic peak, Cohesional entanglement