

单轴取向 PET 薄膜的 α 松弛与力学行为的相关性*

沈静姝 王天贵 漆宗能 钱人元

(中国科学院化学研究所)

摘 要

本文用动态力学方法研究了在不同温度和速度下单轴自由拉伸的聚对苯二甲酸乙二醇酯薄膜的非晶区状态,表明从熔体骤冷的非晶态试片在不同热拉伸条件下拉伸,可以得到非晶状态有显著差别的单轴取向薄膜。它们的非晶状态可以用动态力学温度谱的 α 峰的高度,形状和位置来表征。具有不同非晶状态的试样的储能模量 $E'(25^\circ\text{C})$ 、屈服应力、负荷-伸长曲线与 α 松弛的参数以及其他结构参数间有很好的相关性。在一定的条件下热拉伸温度和速度存在 Arrhenius 型的速度-温度变换关系。

近年来,对固体高聚物非晶态结构的研究,有很大的兴趣^[1,2]。对于取向的结晶性高聚物的非晶区结构,由于晶区和非晶区的分子取向,而使得非晶区的状态更为复杂。这样,根据电子密度(原子密度)差异的实验方法(小角散射,电子显微镜,X线衍射)来评价非晶区的状态就不容易得到十分满意的结果。上出等提出用动态力学温度谱($\tan\delta$ -T曲线)来表征某些高聚物的非晶区状态,取得了一些满意的结果^[3]。

我们实验室曾用动态力学损耗热分析法来表征聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)在各种结晶和拉伸条件下非晶区的结构变化^[4]。认为反映 PET 主链微布朗运动的 α 松弛可以分为两类,在 70°C 附近的窄 α 峰反映 PET 从熔体骤冷得到的自由非晶态分子链的运动,而在 80 — 100°C 之间的宽损耗 α' 峰反映片晶之间的非晶区状态。不同的工艺条件可得到具有不同非晶区状态的试样。

由于半结晶性高聚物的非晶区状态对材料的力学性能有重要的影响^[5-7],所以研究聚酯薄膜的力学性能与非晶区状态的关系就有重要的意义。本工作的目的是研究在不同温度和速度下热拉伸单轴取向 PET 薄膜的非晶区状态与力学行为的关系,用动态力学温度谱 α 松弛峰来表征不同拉伸条件下薄膜的非晶区状态,并试图找出非晶区状态与力学性能间的联系,同时结合X线衍射、密度和双折射这些结构数据对实验结果进行讨论。

* 1980年2月9日收到。

实 验 部 分

原 料

熔体骤冷 PET 非晶态试片,用密度法测得结晶度 $<3\%$,用X线衍射法观察不到结晶。25℃时在苯酚-四氯乙烷溶液中测得 $[\eta] = 0.513$ 毫升/克, $\bar{M}_n = 14,000$ 。

单轴取向试样

用双轴拉伸试验机,在80℃、95℃、105℃对试样进行自由辐单轴拉伸。将 90×90 毫米²试样(除去夹具部份的实际尺寸为 82×82 毫米²)的非晶态试片放入恒温后的机箱内预热4分钟,然后拉伸,拉伸比均为3.5倍。拉伸过程结束立即开启箱盖,使试样在张力下冷却至室温。在拉伸试样的中心部分取平行于试样拉伸方向,尺寸为 3×45 毫米²的长条进行动态力学试验。

动态力学测量

用N-VES粘弹谱仪在1赫频率进行动态力学测量,升温速度为1.5—2.0℃/分。测试过程中伺服机构控制试样在恒定的预张力70—100克/毫米²。

负荷伸长曲线测量

用Instron 1122型拉力试验机,对平行于拉伸方向的长条试样(尺寸为 4×50 毫米²),在室温下以10毫米/分的拉伸速度测定试样的负荷伸长曲线,夹具间的距离为20毫米。

对拉伸后的试样还进行了广角X线衍射,双折射和密度(用密度梯度管法,在25℃时)的测定。

结 果 和 讨 论

1. 热拉伸条件对非晶区状态的影响

表 1 拉伸条件对试样物理力学性能的影响

类别	拉伸条件		$\tan \delta_{\max}$	T_g (℃)	$\Delta T_{1/2}$ (℃)	密度 d (克/厘米 ³)	双折射 Δn	屈服应力 σ_y (公斤/厘米 ²)	储能模量 E' (25℃) (达因/厘米 ²)
	温度(℃)	速度 (毫米/分)							
I	未拉伸非晶试样		1.20 ₀	69.5	8	1.336 ₁	—	4.93×10^2	2.8×10^{10}
	105	5500	1.80 ₀	74	8	1.335 ₉	0.009 ₉	3.97×10^2	3.0×10^{10}
	95	500	1.64 ₀	72.5	10	1.337 ₃	0.008 ₈	4.45×10^2	3.0×10^{10}
	95	1500	1.00 ₀	72.5	16	1.338 ₃	0.008 ₈	4.41×10^2	3.5×10^{10}
II	105	9600	0.53 ₃	75	36	1.340 ₇	0.015 ₇	5.45×10^2	3.8×10^{10}
	105	27000	0.40 ₄	86	39	1.351 ₄	0.029 ₉	6.79×10^2	3.9×10^{10}
	95	2700	0.48 ₄	79.5	39	1.349 ₃	0.020 ₈	5.89×10^2	4.4×10^{10}
	95	5500	0.46 ₀	83.5	36	1.356 ₂	0.045 ₄	6.71×10^2	4.4×10^{10}
	80	500	0.40 ₄	82	47	1.352 ₂	0.055 ₅	9.05×10^2	5.8×10^{10}
III	95	9500	0.27 ₃	96.5	47	1.369 ₇	0.090 ₁	9.78×10^2	1.0×10^{11}
	95	18000	0.26 ₀	99.5	48	1.372 ₂	0.094 ₄	10.59×10^2	1.05×10^{11}
	95	28000	0.25 ₄	100	47	1.373 ₃	0.105 ₅	11.01×10^2	1.05×10^{11}
	80	1500	0.30 ₄	92	54	1.359 ₆	0.084 ₄	10.73×10^2	8.2×10^{10}
	80	2700	0.29 ₃	93	54	1.361 ₁	0.091 ₁	11.97×10^2	8.5×10^{10}
	80	5500	0.24 ₄	104	56	1.360 ₂	0.103 ₃	14.04×10^2	1.10×10^{11}

图 1—3 是在三个不同温度下,以不同速度进行单轴拉伸的试样的动态力学温度谱。所有动态力学实验均是对试样进行第一次温度扫描的结果。试样的拉伸条件附于图下说明。试样的其他物理参数测量结果如表 1 所示,

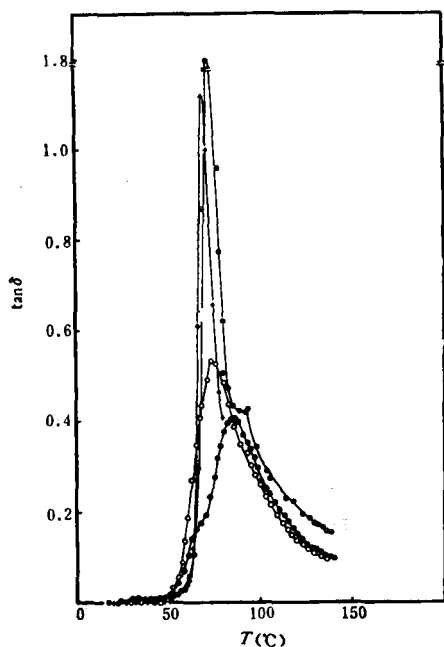


图 1 105°C 拉伸试样的 $\text{Tan}\delta$ - T 图

- + 未拉伸非晶试样
- 5,500mm/min
- 9,600mm/min
- 27,000mm/min

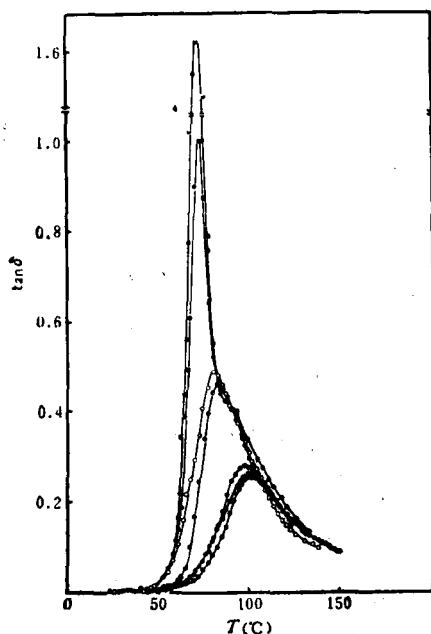


图 2 95°C 拉伸试样的 $\text{Tan}\delta$ - T 图

- 500mm/min ● 1,500mm/min
- 2,700mm/min ● 3,500mm/min
- 9,500mm/min ① 18,000mm/min
- 28,000mm/min

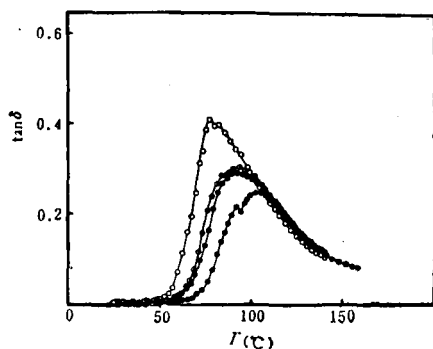


图 3 80°C 拉伸试样的 $\text{Tan}\delta$ - T 图

- 500mm/min ● 1,500mm/min
- 2,700mm/min ⊖ 5,500mm/min

从图中可以看到,在不同的拉伸条件下所得薄膜的 α 松弛峰有极大的差别。根据 α 峰的形状、位置和高度可以把它们分为三类,分别对应三类不同的非晶状态。

在 105°C, 5500 毫米/分拉伸的试样,其 α 峰与拉伸前的非晶态试样的峰很相似,只

是峰值和峰温略为增高。峰值变高可能是在拉伸过程中,使自由体积增加所致,这从它的密度($d = 1.3359$)略小于拉伸前的非晶态试样($d = 1.3361$)得到证实。密度数据也与 G. C. Adams 在 110°C 拉伸 240% 的试样的密度一致^[8]。广角 X 线衍射照片的结果也表明该拉伸条件下的试样并无结晶,基本上与拉伸前非晶态试样相同,见图 4(a)、(b)。图 4(b)的结果和表 1 中双折射的数据,还表明该试样中能与 X 线和可见光(Na 光)波长相比的小区域内,分子链取向很小。为了进一步考察有无大区域的分子取向,我们做了热收缩实验。将拉伸试样置于 100°C 的恒温下,在自由状态处理三分钟,测得其取向方向的线性收缩率为 26.5%,表明它存在大区域的取向。这些取向可能导致 α 峰的峰温比拉伸前非晶态试样的略高。虽然如此,从 α 峰的位置和形状仍表明这种试样中的非晶态与熔体中保留下来的自由非晶态相类似。在 95°C 下拉伸速度为 500 和 1500 毫米/分的试样,其 α 峰与拉伸前非晶态试样的也基本相同,它们的密度也相近($1.3373-1.3383$ 克/厘米³),小区域的取向很小($\Delta n = 0.0085$)。表明它们基本上也有自由非晶区状态。我们把这三种有自由非晶区状态的试样划为第一类。

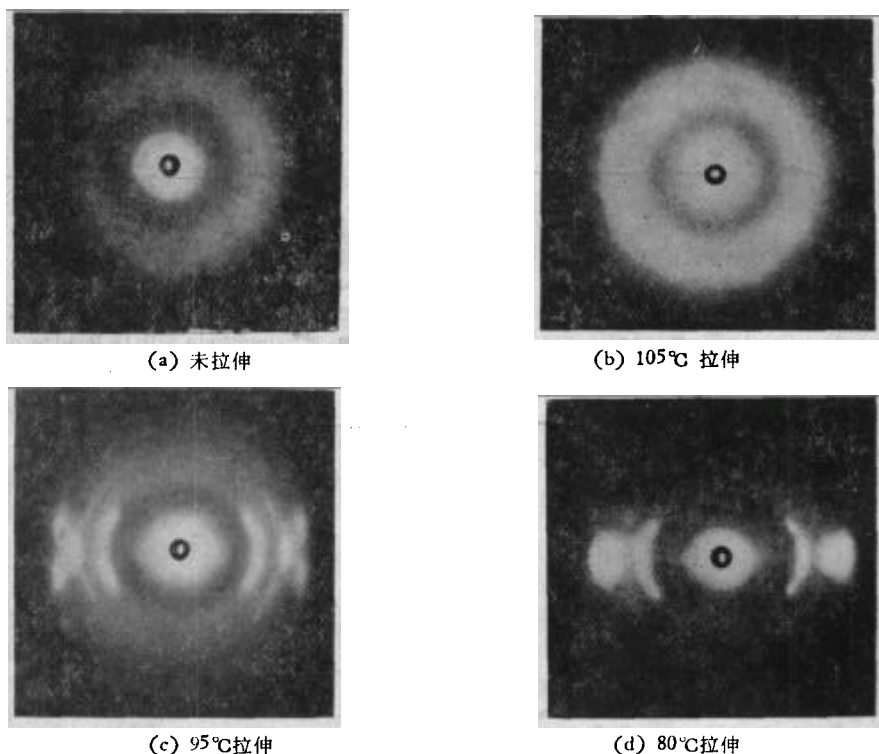


图 4 在 5,500mm/min 拉伸速度下不同拉伸温度
温度试样的 X 衍射图(拉伸倍率 3.5)

在 95°C 下,拉伸速度为 9500—28000 毫米/分以及在 80°C 下拉伸速度为 1500—5500 毫米/分的六个试样。它们的 α 损耗峰的高度剧烈下降,峰变得很宽,峰温 T_{α} 移向 $92^{\circ}-104^{\circ}\text{C}$ 之间。从图 4(d)X 线结果和表 1 双折射的结果表明试样有高的结晶度,而且晶区强烈取向,这样的 α 峰说明试样中主要存在的是片晶之间的非晶区,与第一类试样有极大的

差别,我们称为第三类试样。

按 α 峰的形状和位置可将 95℃ 拉伸速度为 2700 毫米/分和 5500 毫米/分;在 80℃ 拉伸速度为 500 毫米/分以及 105℃ 拉伸速度为 27000 毫米/分和 9600 毫米/分的试样划为第二类。它们的峰温在 80°—86℃ 之间,峰形较宽,既不同于第一类试样也不同于第三类试样。表明试样中既有球晶之间的自由非晶区,又有片晶之间的非晶区。从图 4(c)X 线衍射及表 1 的双折射数据说明它们都有一定程度的结晶,并且晶区也有取向。

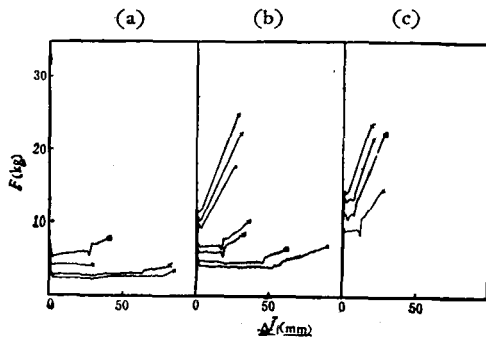
2. α 松弛与力学行为的相关性

上述按 α 峰形状和位置所划分的三类试样的非晶区状态的重大差异,必然会在它们的力学性能诸如储能模量和拉伸特性等得到反应。为此我们计算了动态力学实验得到的这些试样在 25℃ 时的储能模量和测定室温下的负荷伸长曲线。

既然第一类试样的非晶区状态与拉伸前非晶态试样的相似,因此它们的力学行为也应当基本相同,表 1 说明在 25℃ 时的储能模量和其它结构参数确是基本相同。图 5(a) 中的 I、II 和 5(b) 中的 I、II 曲线表明,它们的负荷-伸长曲线也相同,是典型的冷拉伸聚合物的负荷-伸长曲线。

既有自由非晶区,又有片晶之间非晶区的第二类试样,表 1 的结果说明它们的结构和性能参数相近,自成一类,而负荷伸长曲线也自成一类,形状特殊,(见图 5(a) 中的 IV, 5(b) 中的 III、IV 和 5(c) 中的 I)。

以片晶之间非晶区为主的第三类试样的力学行为与前两类大不相同,它们有相当高的储能模量,而且负荷-伸长曲线也完全是另一种形状(见图 5(b) 中的 V—VII 以及 5(c) 中的 II—IV),是典型的高度取向结晶聚合物的特征。由此可见,按 α 峰形状和位置所划分的三类不同非晶区状态的试样恰好具有彼此相对应的三类不同形状的负荷伸长曲线以及储能模量数值范围。



a. b. c 图中曲线的顺序自下而上为 I、II、III、IV、V、VI、VII、VIII

(a) 105℃ 拉伸

- I. 未拉试样
- II. 5,500mm/min
- III. 9,600mm/min
- IV. 27,000mm/min

(b) 95℃ 拉伸

- I. 500mm/min
- II. 1,500mm/min
- III. 2,700mm/min
- IV. 5,500mm/min
- V. 9,500mm/min
- VI. 18,000mm/min
- VII. 28,000mm/min

(c) 80℃ 拉伸

- I. 500mm/min
- II. 1,500mm/min
- III. 2,700mm/min
- IV. 5,500mm/min

图 5 不同拉伸条件试样的负荷-伸长曲线

我们将上述不同非晶区状态试样的 α 峰极大值 $\text{Tan}\delta_{\max}$ 对该试样的屈服应力值 σ_y 和 25°C 时的储能模量 $E'(25^\circ\text{C})$ 作图。由图 6 可知试样的实验点也可以划分成三个区域, 与前述三类试样有很好的对应关系。第一个区域与第一类试样对应, $\text{Tan}\delta_{\max}$ 有较大的变化, 但 σ_y 和 $E'(25^\circ\text{C})$ 基本不变。第二个区域与第二类试样对应。第三个区域与第三类试样对应, $\text{Tan}\delta_{\max}$ 变化很小, 而 σ_y 和 $E'(25^\circ\text{C})$ 变化很大。无论是根据内粘度理论或自由体积理论, 屈服过程都与聚合物内的局部软化有关^[9]。图 6 的结果表明, 非晶区分子链的聚集状态及取向程度的不同, 很可能会影响这种局部软化过程, 导致有不同的屈服应力值。又由于结晶高聚物中非晶区对模量有很大影响, 在我们的实验中, 不同拉伸条件下得到的 PET 试样的非晶区状态不同, 它们的储能模量和屈服应力自然就应与表征非晶量和结构的 $\text{Tan}\delta_{\max}$ 相关。

3. 拉伸温度和速度的 Arrhenius 关系

上述实验还表明在 T_g 以上不同的拉伸温度下, 用不同的拉伸速度可以得到基本相同的非晶态试样, 它们的力学性能也基本相近。例如在 80°C 速度 500 毫米/分; 在 95°C 速度 5500 毫米/分和 在 105°C 速度 27000 毫米/分下拉伸的试样, 它们的 $\text{Tan}\delta_{\max}$ 峰温 T_m 、峰宽 $\Delta T_{1/2}$ 、密度 d 基本相同, 负荷-伸长曲线形状也基本相同, 属于第二类非晶区状态,

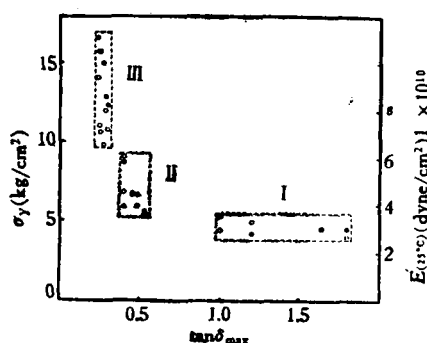


图 6 不同试样的 σ_y , $E'(25^\circ\text{C})$ 与 $\text{Tan}\delta_{\max}$ 的相关性 ○ 表示 σ_y 与 $\text{Tan}\delta_{\max}$ 相关
● 表示 $E'(25^\circ\text{C})$ 与 $\text{Tan}\delta_{\max}$ 相关

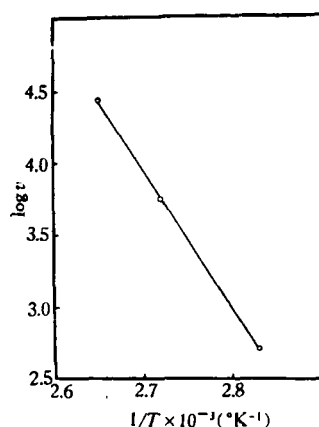


图 7 拉伸速度与拉伸温度的 Arrhenius 关系

$E'(25^\circ\text{C})$ 的值也较接近。对这三个试样, 以其拉伸速度的对数 ($\log V$) 对拉伸温度的倒数 ($1/T$) 作图, 可以得到一条直线 (见图 7)。这表明在一定的条件下, 热拉伸温度和热拉伸速度间存在 Arrhenius 关系。从这条直线的斜率求得表观活化能为 44 千卡/克分子。这与 PET 在 280°C 粘性流动时或 40°C 时蠕变的表观活化能 (约为 40 千卡/克分子)^[10] 的结果大致相同。说明在热拉伸过程中可能主要是分子链的流动。

参 考 文 献

- [1] Yeh, G. S. Y., *J. Macromol. Sci.*, **B6**, 451, 465 (1972).
- [2] Flory, P. J. and Yoon, D. Y., *Nature*, **272**, 226 (1978).
- [3] 上出健二、真锅征一, 纤维学会志(日), **34**(3), p-70 (1978).

- [4] 漆宗能、关家玉、沈静姝、钱人元, *Proceedings of China-U. S. Bilateral Symposium on Polymer Chemistry and Physics*. Beijing 1979, p. 213.
- [5] Jellinek, G., Ringens, W. and Heidemann, G., *Ber. Bunsen Ges. Physik. Chem.*, **74**, 924(1970).
- [6] Samuels, R. J., "Structured Polymer Properties", Wiley, 1974.
- [7] Tadokoro, H., Tashiro, K., Kobayashi, M. and Chatani, Y., *Polymer Preprints*, **20**(1), 240(1979).
- [8] Adams, G. C., *Polymer Preprints*, **19**(1), 333(1978).
- [9] Ward, I. M., "Mechanical Properties of Solid Polymers" Wiley, 1972.
- [10] Thompson, A. B., Woods, D. W., *Trans. Far. Soc.*, **52**, 1383(1956).

CORRELATION BETWEEN α -RELAXATION AND OTHER MECHANICAL BEHAVIORS OF UNIAXIAL ORIENTED PET FILMS

Shen Jingshu Wang Tiangu
Qi Zongneng and Qian Renyuan
(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

In this paper, we use the α -relaxation in dynamic mechanical behavior of poly(ethylene terephthalate (PET)) as a probe, to detect the difference in the state of molecular aggregation of PET in the amorphous region under various conditions of drawing.

Our studies show that, the quite different state of the amorphous regions of oriented PET samples can be obtained by variation of the speed and temperature of drawing, and the state of their amorphous regions is clearly demonstrated to be different by their α -peaks. Because the position, height and shape of the α -peak in mechanical-loss ($\tan \delta$)-temperature curve reflect the intermolecular interactions and hence the state of the amorphous region of oriented PET sample, so that, those parameters show reasonable correlation with other mechanical behaviors and some structure parameters of the PET sample.

Furthermore, the experimental results show that there is an Arrhenius type equivalence between the draw speeds and the draw temperatures of samples with similar amorphous state.