

聚对苯二甲酸乙二酯非晶态膜片单轴热 拉伸中的结晶与松弛*

何嘉松 钱人元
(中国科学院化学研究所, 北京)

摘 要

用动态力学损耗温度谱作为测试手段, 研究了非晶态 PET 膜片在 78—112°C 温度范围内的单轴拉伸。实验结果说明, 在较低温度下所得结晶的拉伸试样, 完全由于应变诱发结晶, 发生在应力-应变曲线的屈服后应力开始上升的阶段。在较高温度下(90°C 或更高)拉伸可得非晶态而且光学各向同性的试样, 是由于分子链的小尺度取向在拉伸过程中已完全热松弛所致, 而分子链的大尺度取向要通过高弹态流动而松弛, 其速率较慢, 用拉伸后试样两端固定时的应力松弛进行了观察。在较低温度下应力松弛后仍为非晶态, 在较高温度下应力松弛到起始应力的 10% 下才开始结晶。FTIR 研究表明在这种状态下的结晶有一结晶诱导期, 其时间尺度与应力松弛阶段相当。

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯、单轴热拉伸、应变诱发结晶、应力松弛

聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 非晶态膜片在 T_g 温度以上的单轴拉伸形为, 已有很多研究^[1-3], 拉伸后的试样是结晶或仍是非晶态, 视拉伸温度、拉伸速率而异。拉伸速率高、拉伸温度低都促使拉伸后试样呈结晶态^[3,4], 反之呈非晶态。前文^[4]中还论证了在较高温度下拉伸所得非晶态试样中高分子链虽然其局部(小尺度)完全无规取向, 从大尺度来看是高度取向的。但是为什么在较低温度下拉伸得结晶试样, 在较高温度下拉伸得非晶态试样; 似与一般的结晶速率的温度依赖性相反, 这里必然是由于分子链大尺度取向的热松弛^[4,5], 否则难于理解。本工作企图说明拉伸后如果得到的是结晶试样, 究竟结晶是在拉伸时的那个阶段发生的? 还是在拉伸完成后发生的? 并将讨论单轴取向非晶态 PET 膜片的热松弛行为。

实 验 部 分

试样 PET 非晶态膜片试样由天津感光胶片厂提供, 是熔体挤出到冷鼓骤冷制得, 厚 1.0mm, $[\eta](25^\circ\text{C}, \text{苯酚-四氯乙烷 } 1:1w)$ = 60ml/g, 由 $[\eta] = 2.1 \times 10^{-2} M^{0.82[6]}$ 计算的 $M = 1.63 \times 10^4$ 。WAXD 显示非晶态, 无规取向, 双折射率 $\Delta n < 6 \cdot 10^{-4}$ 。 $T_g = 76^\circ\text{C}$ (DSC, 20°C/min)。用光学解偏振法^[7]测得, 从熔体速冷到 119°C 等温结晶时半结

* 1987年4月10日收到。

晶期是 4.5 分。

单轴拉伸 PET 非晶态膜片的热拉伸, 低拉伸速率实验在自制的应力松弛仪上 (A) 进行, 尺寸 50(长) × 16(宽)mm, 片上画分格线, 取 16、20、30mm 有效长度以 10mm/min 速率拉伸, 在 76—100℃ 范围作单轴自由幅拉伸(即横向自由收缩), 标称拉伸比 3.5、2.5、1.7, 拉伸后使试件直接接触空气冷却至室温。高拉伸速率实验在 Instron 1195 型试验机上 (B) 进行, 试件尺寸 80(长) × 12(宽)mm, 取 30mm 有效长度, 以 20、100、500mm/min 速率在 76—90℃ 范围内作单轴自由幅拉伸到标称拉伸比 3.5。拉伸后空气骤冷。所有试样均按拉伸均匀部位的分格线间距求得实测拉伸比 λ 和应变值, 换算成工程应力-应变曲线。曾将热电偶紧贴试件表面观察 93℃, 33%/min 拉伸到标称拉伸比 1.7 时(A), 试件温升约有 3℃, 在上述两种不同拉伸设备上拉伸, 由于加热炉腔大小不同 (A 较小), 拉伸时试件温度略有不同, 用 B 时温升较小。

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温度谱, 频率 3.3Hz, 升温速率 1.5—2℃/min。根据试样的取向、结晶程度不同, 在测试过程中伺服机构控制试样有 50—100g/mm² 的预拉力。

应力松弛 拉伸应力松弛仪是自制的, 螺杆驱动夹具移动, 配有 BL 型簧片拉力传感器, PZ-8 型数字电压表, TP-801 型单板机记录试样在不同温度下的应力松弛曲线。用热电偶放在离试样极近的距离内记录温度。

双折射 用偏光显微镜加 $\lambda/4$ 片补偿器按 Senarmont 法测定, Na 光灯作光源。

热收缩 将画有分格线的试样经热拉伸后骤冷冻结, 再放入 80℃ 水中处理 1 小时, 从拉伸均匀部位分格线间距的变化计算收缩率:

$$\text{收缩率} \% = \frac{l_1 - l_2}{l_1 - l_0} \cdot 100$$

式中 l_0 、 l_1 、 l_2 分别是试样拉伸前、拉伸后、热处理后的分格线间距。

结果和讨论

单轴拉伸过程与结晶 前文^[3]已阐明非晶态 PET 膜片经拉伸后骤冷的试样可借动态力学损耗-温度谱来判别 PET 分子链的聚集态, 其 α 峰峰位和峰高、宽可分为三类: I 类峰位在 80℃ 以下, 峰窄而高, 属自由非晶态的 T_g 转变; III 类峰位在 100℃ 左右或更高, 峰宽而低, 属于晶片间非晶态的 T_g 转变; II 类的峰形介乎 I、III 两类之间或近于两者的迭加。拉伸温度较高拉伸速率较小时得第 I 类, 拉伸速率高、拉伸比大时得第 III 类。非晶态 PET 膜片经不同条件下拉伸后用肉眼观察仍是透明的, 但动态力学特性属第 I 类和第 II 类的试样, 经动态力学测试后, 试样发白, 而属第 III 类的试样仍然透明。说明在动态力学测试的温度扫描下, 第 I 类和第 II 类的试样在温度扫描中发生了结晶, 在几种拉伸条件下拉伸 PET 非晶态膜片的实验数据如表 1, 典型的图例如图 1—3。拉伸时的工程应力-应变曲线也示于图中。从此可以看到试样屈服以后, 在拉伸曲线上如应力值有上升(应变变硬)的, 所得试样有结晶发生 (II 或 III 类动态力学图谱), 而拉伸后呈 I 类动态力学谱的试样在拉伸曲线上只出现应变变软, 即屈服后应力值连续下降。

为了更清楚地揭示在拉伸过程中达到什么拉伸比时发生结晶, 将一批非晶态膜片分

表 1 PET 非晶态膜片的单轴拉伸结果

拉伸机	拉伸条件			动态力学 $\epsilon_g \delta$ 特征				双折射 $\Delta n \cdot 10^3$
	温度 ($^{\circ}\text{C}$)	速率 (%/min)	λ	$\epsilon_g \delta_{\max}$	T_{α} ($^{\circ}\text{C}$)	半峰宽 ($^{\circ}\text{C}$)	α -峰类别	
	未拉伸非晶态膜片			1.17	76	8	I	<0.6
A	88	60	2.2	1.28	77	8	I	4.2
	78	60	2.2	1.37	77	8	I	10.9
A	88	90	4.3	1.44	80	11	I	
	82	90	4.0	0.90	82	14	II	
	78	90	3.8	0.54	102	43	III	
A	87	105	5.5	0.29	77;94	55	II	
	84	105	5.0	0.27	75;97	56	II	
B	89	75	4.2	1.40	77	7	I	10.0
	80	75	3.8	0.35	94	52	II	45.9
B	86	70	3.5	1.37	78	13	I	
	86	370	3.8	0.43	113	46	II	
	86	1870	3.8	0.25	102	54	III	
	80	1870	3.8	0.25	104	56	III	

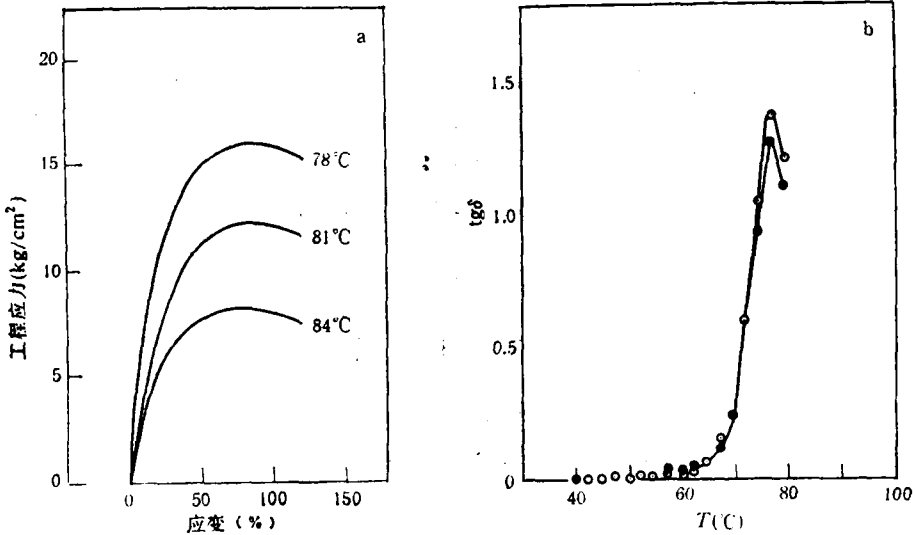


图 1 PET 非晶态膜片的热拉伸

拉伸温度 78、81、84 $^{\circ}\text{C}$, 速率 60%/min, $\lambda = 2.2$. (a) 拉伸时的工程应力-应变曲线; (b) 膜片经拉伸骤冷后的 $\epsilon_g \delta$ -T 图.

-○- 78 $^{\circ}\text{C}$ 拉伸; -●- 88 $^{\circ}\text{C}$ 拉伸.

别在 78 $^{\circ}\text{C}$ 、105%/min 下拉伸到不同的拉伸比时即停止拉伸, 骤冷后进行动态力学测试, 所得结果如图 4. 可以很清楚地说明当应力-应变曲线上经屈服后应力开始上升时所得试样就有结晶发生, 用 WAXD 图也说明这事实. 因此可以论断应变变硬是由于应变诱发结晶所致.

然而应变诱发结晶究竟是在拉伸时就发生的, 还是在拉伸终了到骤冷这一段时间内

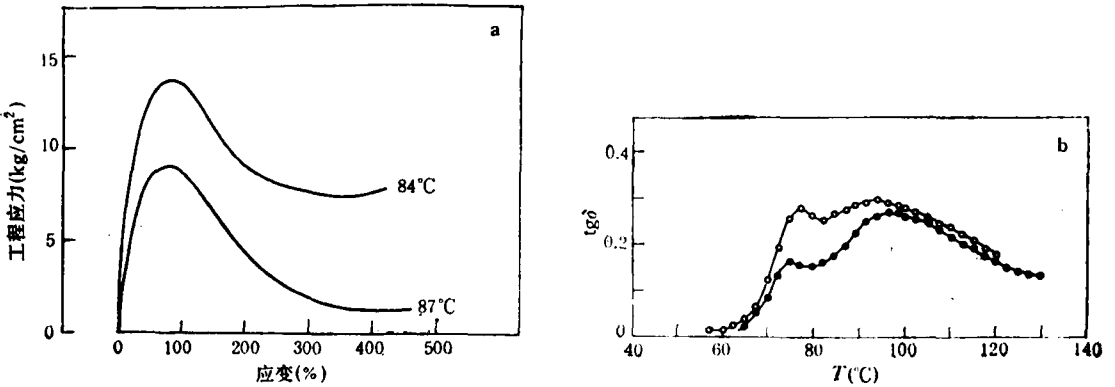


图2 PET 非晶态膜片的热拉伸

温度：84、87°C，速率 105%/min， $\lambda = 5.0 - 5.5$ 。(a) 拉伸时的工程应力-应变曲线；(b) 膜片经拉伸骤冷后的 $\lg\delta-T$ 图。

-●- 84°C 拉伸； -○- 87°C 拉伸。

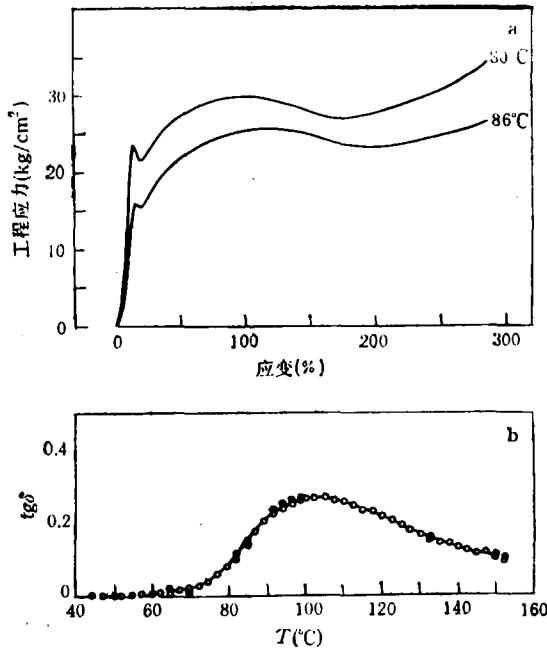


图3 PET 非晶态膜片的热拉伸

80°C，75%/min， $\lambda = 2.8 - 3.2$ 。

(a) 拉伸时的工程应力-应变曲线；(b) 膜片经拉伸骤冷后的 $\lg\delta-T$ 图。

-○- 80°C 拉伸； -●- 86°C 拉伸。

发生的呢？曾将一组非晶态膜片在 78°C、120%/min 下拉伸到 $\lambda = 2.2$ ，停止拉伸，在此温度下分别停留 2、5、10 分钟再骤冷，这批试样的动态力学图谱均属 I 类，尚未结晶，如图 5。如果继续拉伸到 $\lambda = 3.2$ ，拉伸时间只需比 2.2 延长 1 分钟，就会得结晶的试样。因此，可以证明非晶态 PET 胶片热拉伸时的结晶完全是应变诱发的。

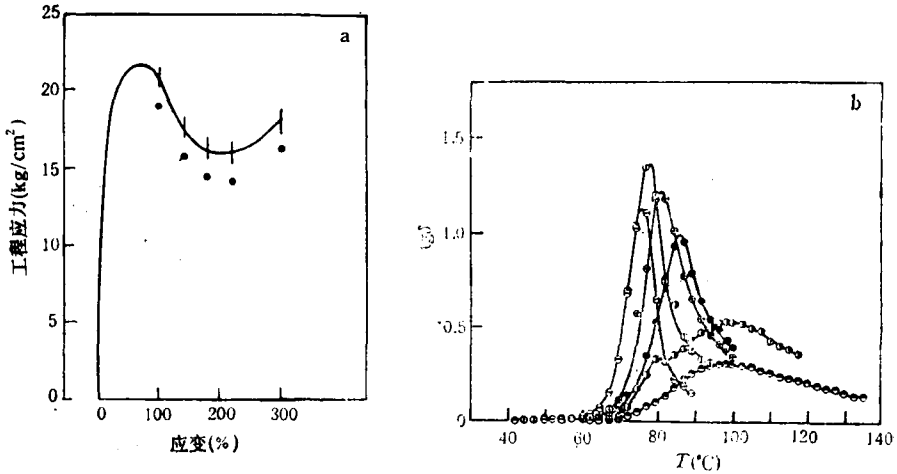


图 4 PET 非晶态膜片的热拉伸

78°C, 105%/min; (a) 拉伸时工程应力-应变曲线, 竖线表示几个试样拉伸到此应变值时停止拉伸骤冷; (b) 膜片经拉伸到不同应变时骤冷后的 $t_g\delta$ - T 图。标记与(a)图中相对应。

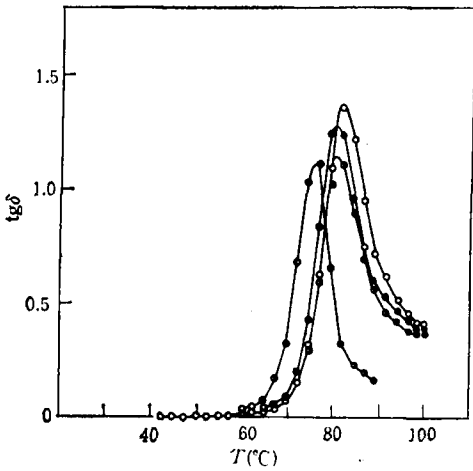


图 5 PET 非晶态膜片经拉伸骤冷后的 $t_g\delta$ - T 图

78°C, 120%/min, $\lambda = 2.2$. -○-拉伸前的膜片; -●-, ○-, ○-拉伸后分别恒温 2、5、10min 然后骤冷。

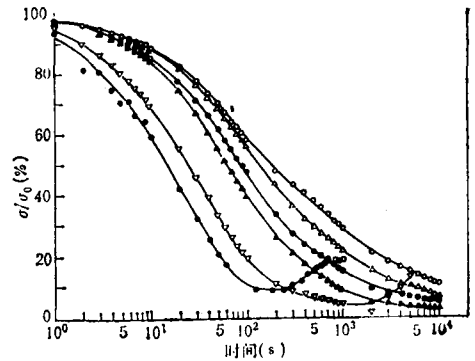


图 6 PET 非晶态膜片经热拉伸到标称拉伸比 1.7 后的应力松弛曲线

拉伸速率: 33%/min, 松弛温度: ○82、△85、●90、▲97、▽105、●112°C, 拉伸温度略低于松弛温度。

取向非晶态的热松弛与结晶 非晶态 PET 膜片在略高于 T_g 温度下单抽拉伸除极低拉伸速率外均得结晶的拉伸膜片, 而在较高温度(90°C 左右或更高)反而可得非晶态拉伸膜片, 而且光学各向同性^[4], 在这过程中热松弛必然在起重要的作用^[4,5]。分子链的小尺度取向在这温度下的拉伸过程中已经全部松弛(光学各向同性, 红外各向同性), 但分子链的大尺度取向要通过高弹态流动而松弛, 这松弛时间较长, 而且与分子量有关。为了进一步了解这大尺度取向的松弛过程, 将非晶态 PET 膜片在 82—112°C 间不同温度下以

33%/min 的拉伸速率拉伸到标称拉伸比 1.7, 在恒温下观察其应力松弛, 所得结果如图 6。如果比较应力松弛到起始应力的 50% 时所需时间, 则 82°C 时需时 92 秒, 105°C 时只需 25 秒。从 96°C 时松弛不同时间后经骤冷的试样, 放在 80°C 水中 1 小时观察热收缩率, 可知不可逆形变(高弹流动)随松弛时间的增长而增大, 如表 2, 证明在热松弛过程中发生了高弹态流动。另外从非晶态膜片在 76—95°C 间不同温度下以 50%/min 拉伸到 $\lambda = 2.0$ 后立即骤冷所得试样, 在 80°C 水中 1 小时所得热收缩率, 可以了解在拉伸过程中高弹形变(可回复形变)与流动(不可逆形变)所产生的形变相对量随拉伸温度的变化, 这些数据也列于表 2。可见在较高温度拉伸时有显著的高弹态流动发生。从图 6 还可以看到在 100°C 以上热松弛时应力松弛曲线在后期发生应力上升, 103°C 约在 100 秒, 112°C 时约在 200 秒时发生。这应力上升很可能是在拉伸后维持试样长度不变下的结晶。用 FTIR 研究在这种状态下的结晶过程^[8]说明有一结晶诱导期, 相当于应力松弛的阶段。高分子链在非晶态热拉伸后有大尺度取向, 很难设想在没有先进行较大区域的链段运动发生时就会形成晶相。有趣的是在 97°C 时, 热松弛到起始应力值的 5% 以下(10⁴ 秒)亦不发生结晶, 用动力学图谱证明了这一点; 而在 100°C 以上当应力松弛到起始应力的 10% 以下后才发生结晶, 从表 2 的数据可知此时高弹形变已接近全部松弛掉了。因此, 在这样的条件下结晶已不能作为拉伸取向态结晶。

表 2 取向非晶态 PET 膜片的热松弛

(a) 拉伸温度 93°C, 拉伸速率 33%/分, $\lambda = 1.7$; 拉伸中试样升温 3°C; 在 96°C 恒温下观察应力松弛。					
热松弛时间, 秒	1	10	10 ²	10 ³	10 ⁴
松弛后骤冷试样在 80°C, 1 小时的热收缩率, %	60	33	13	5	2
(b) 拉伸速率 50%/分, $\lambda = 2.0$.					
拉伸温度, °C	76	81	84	92	95
拉伸试样骤冷后在 80°C, 1 小时的热收缩率, %	90	90	85	60	55

参 考 文 献

- [1] Biangardi H. J. and Zachmann, H. G. *Prog. Coll. Polym. Sci.*, 1977, 62, 71.
- [2] Hinrichsen, H. Adam, H. G. Krebs, H. and Springer, H., *Coll. Polym. Sci.*, 1980, 258, 232.
- [3] 沈静姝、王天贵、漆宗能、钱人元, 高分子通讯 1981, 81.
- [4] 钱人元、沈静姝、朱丽兰, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1981, 2, 499.
- [5] Bourvellec, G. Le Monnerie, L. and J. P. Jarry, *Polymer*, 1986, 27, 856.
- [6] Conix, A. *Makromol. Chem.*, 1958, 26, 226.
- [7] 徐振淼、陈寿羲, 高分子通讯 1979, 129.
- [8] 钱人元、何嘉松、沈德言, *Polym. J.*, 1987, 19, 461.

CRYSTALLIZATION AND RELAXATION DURING UNI-AXIAL STRETCHING OF AMORPHOUS POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) FILM

HE Jiasong and QIAN Renyuan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing)

ABSTRACT

The uni-axial stretching of amorphous poly (ethylene terephthalate) (PET) film has been studied in the temperature range of 78—112°C by means of the temperature scanned dynamical mechanical loss curve of the stretched film. Amorphous PET films stretched at lower temperatures were crystalline, caused solely by straininduced crystallization which took place when the stress-strain curve started to show an increase (strain hardening) after yielding. Amorphous films stretched at higher temperatures, around 90°C or higher, remained amorphous and optically isotropic. The latter resulted from complete relaxation of the local chain orientation during hot stretching, while the global orientation of the chain could only be relaxed by rubbery flow which would be rather slow. The thermal relaxation of the global chain orientation have been studied by stress relaxation of the stretched amorphous film with fixed ends. At lower temperatures the films after almost complete relaxation remained amorphous. At higher temperatures the film started to crystallize during stress relaxation after the stress had relaxed to a value below 10% of the initial stress. FTIR studies showed that this stressrelaxation time corresponds to the induction period of crystallization under such conditions.

Key words Poly (ethylene terephthalate), Uni-axial stretching, Strain induced crystallization, Stress relaxation