

取向非晶态聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 膜的结晶*

范庆荣 钱人元

(中国科学院化学研究所, 北京, 邮政编码: 100080)

STAMM, M.,

(联邦德国, 美茵茨, 马普高分子研究所)

摘 要

采用小角和广角 X-散射法比较了未拉和热拉 PET 膜在结晶性能方面的差别, 热拉试样在分子链段的小尺度范围内基本上是无规取向, 而在分子链的大尺度范围内却是高度取向的。研究结果表明: 热拉 PET 膜的结晶诱导期较短, 长周期发展得较快, 结晶后小角 X-线散射表现出明显的各向异性, 在热处理过程中先出现显著的热收缩, 随后又表现出结晶伸长现象, 这些都和未拉试样有明显的差别。

关键词 结晶、聚对苯二甲酸乙二酯、单轴拉伸膜

非晶态聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 在其玻璃化温度 T_g 以上热拉伸时, 发生分子链的取向, 弛豫和结晶三者相互竞争的过程^[1,2]。因此, 取决于拉伸温度、拉伸速率和拉伸比, 拉伸后的 PET 膜可以具有不同的取向和结晶。当非晶态 PET 膜在 85—105°C 以较低的拉伸速率拉到一定的拉伸比时, 分子链段的小尺度取向由于弛豫时间较短基本上可以弛豫掉, 而整个分子链的大尺度取向却来不及弛豫掉, 此时通过热拉得到的 PET 膜从密度测量、广角 X-衍射和动态力学谱的结果可以证明它是非晶态。从广角 X-衍射、红外两色性、声速法和光学双折射测量可以证明链段基本上处于各向同性的非取向态^[3-7], 但此时在大尺度范围内分子链却是高度取向的, 这从热收缩、热传导和应力-应变行为的各向异性以及扫描电镜的结果可以判断^[7]。

本文采用密度法、广角和小角 X-散射法比较了未拉和热拉 PET 膜在结晶性能方面的差别, 同时也比较了上述两种试样在热处理时尺寸变化等方面的差别。

实 验 部 分

试样 PET 非晶态膜片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 1mm 和 0.3mm, 粘均分子量为 1.63×10^4 , 原始试样的密度值在 1.3364—1.3380g/cm³ 之间, 用带贝瑞克补偿器的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 膜基本上为各向同性的非晶态。

* 1990 年 5 月 3 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资助。

单轴拉伸 PET 非晶态膜片的热拉伸在 Instron 1195 型拉伸机上进行, 在 95℃ 以 70%/min 的速率拉伸到 $\lambda = 2.5$ 和 3.0, 拉伸后用空气骤冷到室温。

小角和广角 X-散射 采用日本理学电机的转动阳极产生的强 X-射线 (50kV × 200mA), 并用二维位敏检测器测定试样的小角和广角 X-散射强度的分布。

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 $20 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

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 0.5cm, 长约 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 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 $12.5 \times 10^{-6}/\text{K}$), 用测高仪测定镍丝下端位置的变化, 以此来观察 PET 膜在阶梯式升温(从 50—130℃)过程中长度的变化 l/l_0 , 其中 l_0 为试样的原始长度, l 为升温后试样的长度。

结 果 与 讨 论

1. 未拉和热拉 PET 膜在热处理时长度变化上的差别

表 1 未拉和热拉 PET 膜一些性质的比较

拉伸温度(℃)	拉伸比	密度 (g/cm ³)	双折射	动态力学损耗峰的位置(℃)	从小角 X 散射得到的半结晶时间*, $t_{1/2}(\text{s})$
未拉试样	1.0	1.3364	$< 6 \times 10^{-4}$	70	255
95	2.5	1.3368	3×10^{-3}	70	245
95	3.0	1.3380	8×10^{-3}	70	215

* 在汉堡 DESY 的同步辐射实验室测定, 结晶温度 110℃, 试样两端固定状态结晶。

从表 1 所列的密度、动态力学谱的数据及图 1 的广角 X-衍射的结果可见, 热拉膜(拉伸温度 95℃, $\lambda = 3.0$)和未拉膜在热处理前均为非晶态, 而且在分子链段的小尺度范围内基本上是各向同性的, 这从双折射和广角 X-衍射的结果可见。但两者在分子链的大尺度取向上存在着显著的差别, 未拉 PET 膜基本上是各向同性的, 而热拉 PET 膜却是高度取向的。

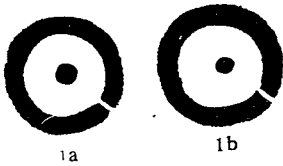


图 1 未拉和热拉 PET 膜在热处理前的广角 X-衍射图的比较

a. 未拉 PET 试样, b. 热拉 PET 试样, 拉伸温度 95℃, 拉伸比 $\lambda = 3.0$ 。

上述两个 PET 膜在阶梯式升温的热处理过程中, 都在 105℃ 左右发生结晶, 出现密度的明显增加。但在长度变化的规律上两者却表现出显著的差别, 热拉 PET 膜在升温到 100℃ 前, 由于大尺度取向的弛豫, 出现显著的($\sim 50\%$)热收缩, 在 105℃ 以上又表现出取向结晶所引起的热伸长现象($\sim 3\%$)(见图 2)。而未拉 PET 膜在此过程中只发生少量的($\sim 5\%$)热收缩, 没有热伸长现象^[9]。

2. 未拉和热拉 PET 膜在小角和广角 X-散射上的差别

如前所述, 在热处理前, 热拉(拉伸温度 95℃, $\lambda = 3.0$)和未拉 PET 膜基本上都是各

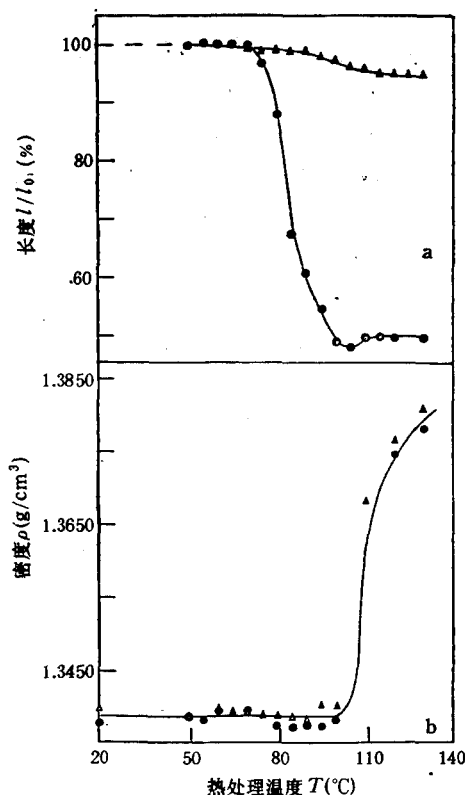


图2 未拉(▲)和热拉(●) PET 膜在热处理过程中的长度变化 (a) 和密度变化 (b) 热拉温度 95°C , 拉伸比 $\lambda = 3.0$

向同性的非晶态, 在广角 X-衍射图上 (见图 1) 看不出什么差别, 但在 110°C (试样两端固定) 热处理 20 分钟后的结晶衍射图上已可以看到一些差别 (见图 3), 未拉 PET 膜在热处理后, 无论在小角 X-散射图和广角 X-衍射图上, 都仍基本上表现为各向同性; 而热拉 PET 膜结晶后在广角 X-衍射图上可看到轻微的取向, 在小角 X-散射图上表现出明显的各向异性, 结晶的分子链明显地沿拉伸方向取向, 上述结果也说明在结晶前热拉膜中的分子链是取向的。

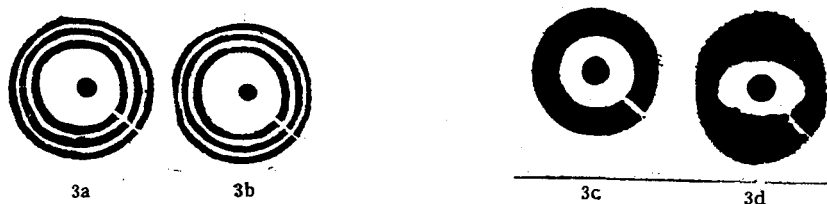


图3 未拉和热拉 PET 膜在 110°C 处理 20 分钟后的小角和广角 X-散射图的比较
试样两端固定状态结晶

a. 未拉试样在热处理后的广角 X-衍射图; b. 热拉试样在热处理后的广角 X-衍射图; c. 未拉试样在热处理后的小角 X-散射图; d. 热拉试样在热处理后的小角 X-散射图。

3. 未拉和热拉 PET 膜在结晶诱导期和结晶速率方面的差别

图 4 画出未拉和热拉(拉伸温度 95°C , $\lambda = 2.5$) PET 膜在 110°C 硅油中,处于自由态结晶时密度随结晶时间的变化。结果表明,上述两试样在结晶行为上的一个主要差别表现在结晶初始阶段的诱导期上,热拉试样的诱导期较短,约为 5—6 分钟,而未拉试样在 110°C 的结晶诱导期大于 10 分钟。这个结果和文献[8]所报道的结果不同,该文采用链的晶区反式构象来观察 PET 膜的结晶动力学,得到的结果表明,热拉 PET 膜在 110°C 结晶时有 5—6 分钟的结晶诱导期,而未拉 PET 膜在此条件下的结晶诱导期不大于 45 秒。文献[8]报道的未拉膜在 110°C 时的结晶诱导期明显地偏短,产生上述现象一个可能的原因是,该文中采用溶液成膜的试样,未拉试样中可能含有少量溶剂,导致结晶诱导期变短。

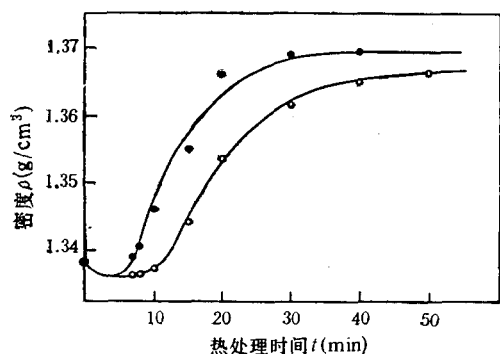


图 4 PET 热拉膜(·)和未拉膜(○)在 110°C 热处理时试样密度随热处理时间的变化
热拉温度 95°C , $\lambda = 2.5$

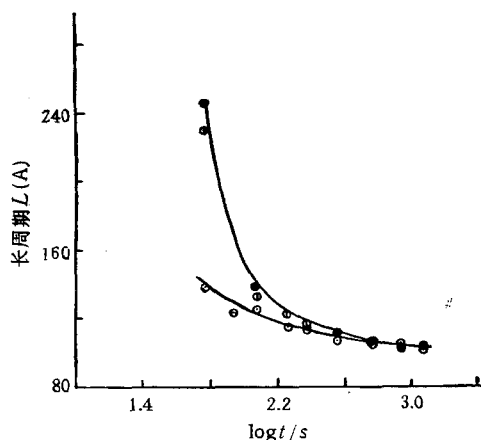


图 5 未拉和热拉 PET 膜在 110°C 结晶时长周期随结晶时间变化的比较
--- 未拉试样, -○- 95°C 拉伸, $\lambda = 2.5$,
-○- 95°C 拉伸, $\lambda = 3.0$

用同步辐射产生的强 X-线进行了 PET 结晶动力学的研究,未拉和热拉 PET 膜试样两端固定时在 110°C 结晶,测定小角 X-线散射总积分强度随结晶时间的变化,从中求出半结晶时间 $t_{1/2}$ (见表 1),结果表明,未拉和热拉 ($\lambda = 2.5$) PET 膜在结晶速率上相差不多。当试样两端固定时热拉 PET 膜在 110°C 时由于收缩应力使分子链产生橡胶态流动^[8],在几十秒内分子链的大尺度取向可能已完全弛豫,因而使结晶速率与未拉膜相似。

4. 未拉和热拉 PET 膜在热处理过程中长周期变化的比较

用小角 X-散射测定 PET 膜在试样两端固定, 110°C 结晶时长周期随结晶时间的变化,结果示于图 5。未拉和热拉 PET 膜的长周期随结晶时间的变化规律大致相似,一开始长周期都随结晶时间迅速下降,以后变化趋缓,逐渐达到一平衡值,对于在 110°C 结晶的未拉和热拉膜,最终达到的长周期几乎相等,均为约 $100 \text{ \AA}$ 。不同拉伸比热拉试样在长周期变化方面的差别仅出现在结晶初期,拉伸比较大 ($\lambda = 3.0$, 95°C 拉伸) 的 PET 膜与拉伸比较小的膜 ($\lambda = 2.5$, 95°C 拉伸) 相比,前者的长周期发展得较早,在结晶前期

的长周期较小,而后者的长周期随结晶时间的变化与未拉 PET 膜几乎没有差别。

参 考 文 献

- [1] He, J., Dissertation Ph. D., Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 1985.
- [2] Bourvellec, G. Le, Monnerie, L. and Jarry, J. P., *Polymer*, 1986, 27, 856.
- [3] Biangardi, H. J. and Zachmann, H. G., *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 1977, 62, 71.
- [4] Hinrichsen, G., Adam, H. G., Krebs, H. and Springer, H., *Colloid Polym. Sci.*, 1980, 258, 232.
- [5] Qi, Z., Guan, J., Shen, J. and Qian, R., Proceeding of China-US Bilateral Symposium on Polymer Chemistry and Physics, Beijing, 1979, Science Press, Beijing, 1981, P213.
- [6] 沈静姝,王天贵,漆宗能、钱人元,高分子通讯,1981, 2,81.
- [7] Qian, R., Shen, J. and Zhu, L., *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, 1981, 2, 499.
- [8] Qian, R., He, J. and Shen, D., *Polymer Journal*, 1987, 9(5), 461.
- [9] 范庆荣、刘勇、石兵、钱人元,高分子学报,1990,4,506.

CRYSTALLIZATION OF POLY(ETHYLENE TEREPHTHALATE) FROM ORIENTED AMORPHOUS FILM

FAN Qingrong, QIAN Renyuan

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code: 100080)

STAMM, M.

(MPI F. Polymerforschung, Mainz, FRG)

ABSTRACT

Crystallization behavior of undrawn and hot drawn PET film with random orientation in chain segments and high orientation in the global sense has been compared using SAXS and WAXD. As compared with undrawn PET film, the hot drawn PET film showed shorter crystallization induction period, faster development of long period, anisotropic in SAXS and WAXD patterns, with considerable thermal contraction along the direction of drawing and small lengthening in the direction of drawing during crystallization.

Key words Crystallization, Polyethyleneterephthalate, Uni-axially Drawn Film