

· 研究简报 ·

试样两端固定或松弛态结晶对取向非晶态聚对苯二甲酸乙二酯膜结晶的影响*

范庆荣 林 辛 高金贵 赵得禄

(中国科学院化学研究所, 北京, 邮政编码: 100080)

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯、结晶、应力诱导结晶、单轴拉伸膜

在研究聚合物的结晶过程中, 有时(如在同步辐射法、X-衍射法和红外法的测定中)须将试样两端固定, 有时(如研究热处理过程中取向聚合物的尺寸和结构变化)须将试样处于松弛状态。因而研究两端固定或松弛状态对取向聚合物结晶速率和结构的影响引起了人们的兴趣。一些研究结果得出^[1,2], 与松弛状态结晶相比, 试样两端固定态结晶使取向聚合物的结晶速率变慢, 但有时也出现相反的结果^[3]。此外, 在上述文献中所用的原始试样都已具有较高的结晶度。为了弄清这一问题, 我们用密度、双折射和应力测量等方法对取向程度不同的非晶态 PET 膜进行了深入和系统的研究。结果表明, 试样两端固定与否对结晶速率的影响与试样原始的取向程度有关。

试样: PET 非晶态膜由北京塑料一厂提供, 是熔体挤出到冷鼓骤冷得到, 厚度约为 0.3mm, 原始试样的密度在 1.3364—1.3380g/cm³ 之间, 用偏光显微镜测定的双折射 $< 6 \times 10^{-4}$, 这说明该试样基本上是各向同性的非晶态, 将上述试样在 Instron 1195 型拉伸机上拉伸, 拉伸速率为 70%/min, 拉伸温度分别为 88℃ 和 95℃, 拉伸倍数 $\lambda = 2.6$, 拉伸后 PET 膜的密度、双折射、动态力学性能和广角 X-衍射的数据(见表 1)说明, 在上述条件下拉伸的 PET 膜仍为非晶态, 但已有某些程度的取向, 在较高温度(95℃)下拉伸的试样 B 双折射很低, 文献[4—8]的研究结果表明, 该试样在分子链段的小尺度范围内基本上是各向同性的, 而在分子链的大尺度范围内却是高度取向的。在较低温度(88℃)下拉伸的试样 A 具有较高的双折射, 该试样在分子链的大尺度范围内和分子链段的小尺度范围内都有较高的取向。

表 1 拉伸后 PET 膜的性质

试样编号	拉伸条件		拉伸后 PET 膜的性质			
	温度(℃)	拉伸比	密度(g/cm ³)	双折射 $\Delta n \times 10^3$	动态力学损耗峰的位置(℃)	广角 X-衍射测定的结晶形态
试样 A	88	2.6	1.3380	23	70	非晶态
试样 B	95	2.6	1.3376	8	70	非晶态

* 1992 年 1 月 10 日收到; 中国科学院重大研究项目; 国家自然科学基金资助项目

热处理是在恒温的硅油浴中进行的,温度波动为 $\pm 1^\circ\text{C}$,分别在试样两端固定和松弛状态热处理一定时间后,将试样取出,在室温的硅油浴中淬火,去除试样表面的硅油进行结构和性能的测定。

密度用四氯化碳-正庚烷配制的密度梯度管测定,温度为 $25 \pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

双折射用偏光显微镜加 $\lambda/4$ 补偿片,按 Sernarmont 法进行测量,用钠光灯做光源。

应力变化用 Instron 1195 型材料试验机测定,在室温下将试样两端固定,逐渐升温,记录在升温过程中试样上所受应力的变化。

1. 两端固定与否对取向 PET 膜结晶的影响

图 1 为试样 A 在 110°C 结晶时密度随结晶时间的变化,由图 1 可见,对于取向度较高的非晶态 PET 膜(试样 A, $\Delta n = 23 \times 10^{-3}$),两端固定态的结晶速率大于松弛状态的结晶速率。对于双折射很低的、取向非晶态 PET 膜(试样 B, $\Delta n = 8 \times 10^{-3}$)却得到相反的结果(见图 2),两端固定膜的结晶速率比松弛态的低。对于具有不同取向度、基本上为非晶态的 PET 卷绕丝,试样两端固定与否对结晶速率的影响,也得出和 PET 膜相同的规律,有关的数据将另文发表。

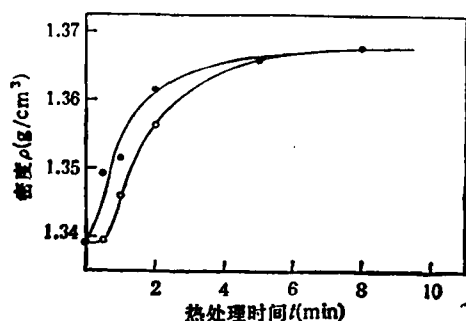


图 1 取向非晶态 PET 膜、试样 A ($\Delta n = 23 \times 10^{-3}$) 在 110°C 结晶时密度随结晶时间的变化

— 试样两端固定态结晶; ○—松弛状态结晶

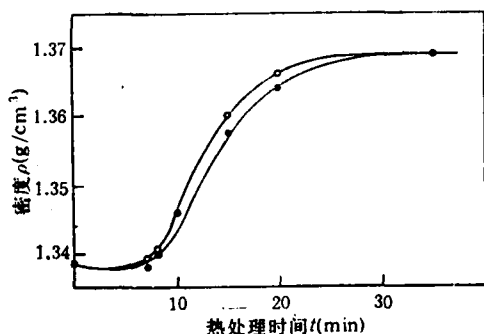


图 2 取向非晶态 PET 膜、试样 B ($\Delta n = 8 \times 10^{-3}$) 在 110°C 结晶时密度随结晶时间的变化

— 试样两端固定态结晶; ○—松弛状态结晶

2. 两端固定或松弛态热处理对双折射的影响

在逐渐升温时试样 A 在两端固定或松弛态的双折射和密度变化分别示于图 3 和图 4。由图可见,在结晶前(试样的密度不变),两端固定时试样 A 的双折射随热处理温度而增加,松弛态的双折射随热处理温度而下降;在结晶后(试样的密度明显增加),两者的双折射都显著地增加。

对于双折射很低的非晶态 PET 膜(试样 B),即使在试样两端固定态热处理,试样的双折射在热处理的初始阶段仍表现出明显的下降,只有在结晶后(表现出密度的上升),双折射才迅速增加(见图 5)。

3. 在固定态逐渐升温时试样中应力的变化

文献[9]中曾报道,对于分子链段小尺度范围内基本上是各向同性、分子链大尺度范围内高度取向的试样 B,在低于结晶温度、试样两端固定热处理时,会出现应力随热处理时间而下降的弛豫现象。我们的实验结果(见图 6)也证明了这一点。对于试样 B,在两

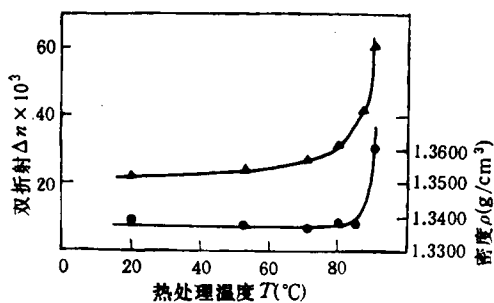


图3 试样A在两端固定态热处理时双折射(▲)和密度(●)随处理温度的变化
热处理时间为 20min

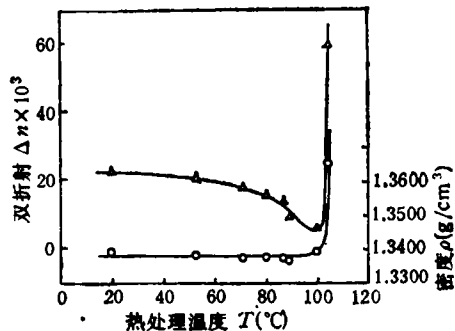


图4 试样A在松弛态热处理时双折射(▲)和密度(○)随处理温度的变化
热处理时间为 20min

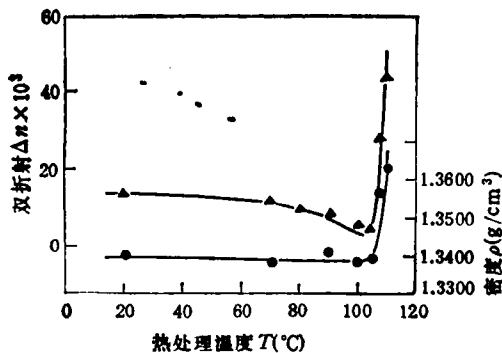


图5 试样B在两端固定态热处理时双折射(▲)和密度(●)随处理温度的变化
热处理时间为 20min

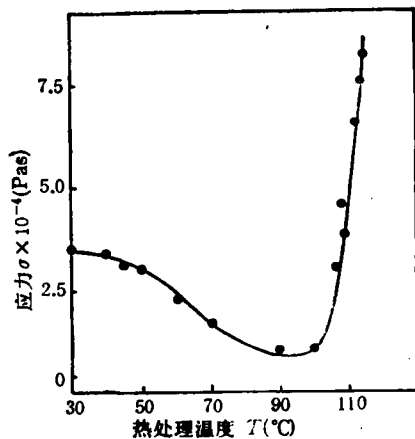


图6 试样B在两端固定、逐渐升温过程中应力的变化

端固定、逐渐升温的过程中,在发生结晶前试样上的应力出现明显的下降,在开始结晶后,应力才表现出显著的增加。而对于双折射较高的试样A,在达到结晶温度前,试样上的应力已表现出明显的增加(见图7)。这些规律和试样上述双折射的变化规律相一致。

取向非晶态 PET 膜在松弛态、逐渐升温的过程中,在 T_g 以上到开始结晶的温度范围内,由于分子链取向的弛豫,试样表现出显著的热收缩^[10,11]。如果将试样A两端固定进行热处理,此时不让试样收缩,相当于在试样上加一个拉力,这种拉力引起试样A中应力和双折射的增加,这就是试样A在两端固定时结晶速率变快的原

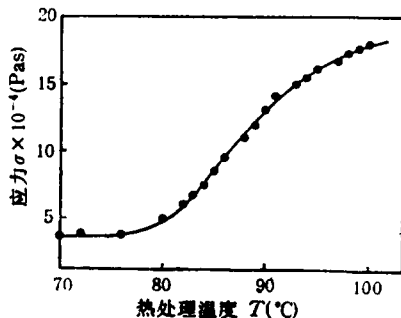


图7 试样A在两端固定、逐渐升温过程中应力的变化

因。

对于小区域基本不取向,大区域高度取向的试样 B 在两端固定的热处理过程中,分子链取向的弛豫引起流动、“滑脱”现象,表现为试样中应力和双折射的下降。在结晶过程中需要有分子链的运动,试样两端固定在某种程度上限制了这种分子链的运动,因而使试样 B 在固定态的结晶速率反而比松弛态的慢。

参 考 文 献

- [1] Hochman, V., *Chemiefasern*, 1973, 337
- [2] 陈寿羲、钱人元, *高分子通报*, 1965 7(4)
- [3] Gupta, V. B., Kumar, S., *J. A. P. S.*, 1981, 26, 1865
- [4] Biangardi, H. J., Zachmann, H. G., *Prog. Colloid Polymer Sci.*, 1977, 62, 71
- [5] Hinrichsen, G., Adam, H. G., Kribs, H., Springer, H., *Colloid Polym. Sci.*, 1980, 258, 232
- [6] Qi, Z., Guan, J., Shen, J., Qian, R., *Proceeding of China-US Bilateral Symposium on Chemistry and Physics*, Beijing, 1979, Science Press, Beijing, 1981, P213
- [7] 沈静姝、王天贵、漆宗能、钱人元, *高分子通讯*, 1981, 2, 81
- [8] Qian, R., Shen, J., Zhu, L., *Macromol. Chem. Rapid Commun.*, 1981, 2, 499
- [9] Qian, R., He, J., Shen, D., *Polymer Journal*, 1987, 9(5) 461
- [10] 范庆荣、刘勇、石兵、钱人元, *高分子学报*, 1990, 4, 509
- [11] 范庆荣、钱人元, Stamm, M., *高分子学报*, 1991, 5, 567

COMPARISON OF CRYSTALLIZATION UNDER FREE AND CONSTRAINED CONDITIONS FOR ORIENTED AMORPHOUS PET FILM

FAN Qingrong, LIN Xin, GAO Jingui, ZHAO Delu

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

ABSTRACT

The Crystallization of constrained and free oriented amorphous PET films were studied by using density, birefringence and stress measurements. It has been shown that depending on the birefringence of original sample, the effect of fixing two ends of samples on the Crystallization rate shows different behavior. For amorphous PET film with high birefringence the Crystallization rate of constrained sample is faster. For oriented amorphous PET with very low birefringence the Crystallization rate of free sample is faster.