

结晶聚合物的单轴拉伸和取向态结构

I 拉伸结晶聚合物的形变机理

闫荣江

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

摘要 本文综述了关于拉伸结晶聚合物形变机理的研究工作, 重点介绍了拉伸聚合物在形成细颈过程中, 从原来的球晶(或堆积片晶)结构向纤维结构的转化过程, 以及有关这一形变过程。目前存在的不同观点及各方面的实验证据。指出拉伸结晶聚合物的形变机理可能依赖于拉伸条件。

关键词 结晶聚合物, 拉伸, 形变机理, 片晶, 纤维

拉伸结晶聚合物在出现细颈之前, 发生球晶结构连续的塑性形变, 其中包括堆积片晶的剪切、滑动和转动、晶相转变和晶格扭曲及单个片晶内的链倾斜及滑动。在这整个过程中, 样品仍保持球晶、堆积片层和单个片晶的各个整体。在形成细颈之后, 球晶结构转变为高度各向异性的纤维结构^[1~6]。广角 X 射线衍射(WAXD)结果^[1,2]表明, 在这一转变过程中, 晶粒取向的变化似乎是连续的。然而, 关于聚乙烯(PE)和等规丙烯(IPP)样品详细的 WAXD 和小角 X 射线散射(SAXS)研究表明, 这一转变是不连续的。样品拉伸时, 其 SAXS 长周期及 WAXD 测得的晶粒尺寸在细颈处发生突变。拉伸材料的长周期仅是拉伸温度的函数, 而与初始样品长周期无关^[3,4,6]。在高拉伸倍数的样品中, 晶粒尺寸和取向亦不依赖于初始样品的热历史^[5]。弄清拉伸样品在成颈处发生的这种不连续的结构转变过程, 是研究结晶聚合物形变机理的核心问题。至今对有关这一转变过程的描述仍有较大分歧。

按照 Peterlin^[7]的结构模型, 在样品形成细颈时, 其中的片晶通过形成微细颈破裂成小的晶块, 逐渐被归入微纤维中。这些小的晶块横向聚集形成新的片层, 并与非晶层交替沿纤维方向排布。在形变的单晶和球晶 PE 样品的电子显微

镜照片中, 可直接看到晶区破裂处抽出的微纤维^[8,9]。经拉伸的本体 PE 样品的表面复型电镜照片显示出, 垂直于纤维轴向的小的晶块横向聚集形成了很好的片层堆积^[10,11]。

Robertson^[12]研究了取向且退火 PE 的扭曲带的结构变化, 提出一种球晶向纤维结构转化的形变机理。按照这一形变机理, 原来片层间的连结分子所在的位置, 并不是片晶破裂滑移的位置(这一点与 Peterlin 模型不同), 而是未变化的连结分子构成了微纤维的“脊骨”。Petermann 等人^[13]用透射电镜研究 PE 和聚苯乙烯(PS)的形变过程, 观察结果既不符合分子完全解折叠的形变模型, 也不符合折叠链片晶破裂成晶块归入纤维材料的观点。Tagawa 等人^[14]用扫描电镜研究了堆积片晶结构的 PE 薄膜的



闫荣江 博士, 助理研究员。1963年生, 1989年底在中国科学院长春应用化学研究所获高分子博士学位。此后, 于该所参加工作。在做学位论文期间, 对结晶聚合物的单轴拉伸过程(或形变机理)及取向态结构进行了深入的研究。工作至今, 主要从事多

组分聚合物的相容性、形态结构和性能以及工程塑料改性研究。在国内外期刊上已发表和被接收论文13篇, 会议论文9篇。

形变,原样品中最基本的结构单元由3~10个片晶紧密堆积而成,它们在形变时以整体形式运动,并非分离为单个片层,只是沿拉伸方向在这些单元之间形成许多连结纤维。

Juska 和 Harrison^[15]提出一种与 Peterlin 模型完全不同的形变机理。他们借鉴 Flory 和 Yoon^[16,17]提到过的一种观点,认为结晶聚合物拉伸时发生熔融重结晶,这一过程类似于玻璃化非晶聚合物形成裂纹的机理。结晶聚合物在应力作用下,首先从固态转化为熔融橡胶态,其次橡胶相延伸形成伸展链晶核,之后材料重结晶成为取向纤维(见图1)。拉伸样品的 SAXS 长周期仅依赖于位伸温度,且这种依赖性完全类似于未取向材料长周期对结晶温度的依赖性^[18],该结果是对熔融重结晶形变机理的有力支持。

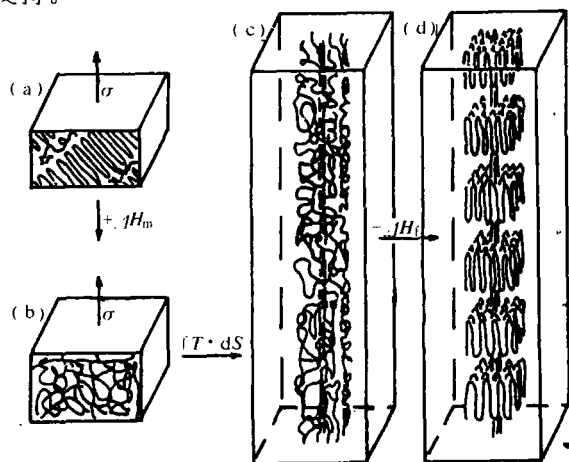


图1 描述结晶聚合物形变成颈的熔融重结晶机理示意图

(a)受应力 σ 作用的未取向结晶聚合物一单元;(b)在应力作用下体积单元吸收力学能 ΔH_m 相变为熔融橡胶态;(c)橡胶相延伸产生伸展链核和穴化现象,此时,体系熵减小 $\int T \cdot dS$;(d)橡胶相放出热量 ΔH_f 形成带有一连串晶核的拉伸纤维^[15]

Wignall 和 Wu^[19]把少量氘代 PE 不均匀地混入普通 PE 中,用小角中子散射(SAXS)测量其表观分子量 M_w 。样品在50~119℃拉伸之后 M_w 明显减小,而未拉伸样品在相应温度退火

时, M_w 不受影响。拉伸引起的分子量减小,与共混物熔融快速淬火时的情况相似。由此表明,塑性形变包含的分子链重排程度相当于样品熔融重结晶的情况。但 Wu 等人^[20]用 SAXS 观测在室温下聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的形变,并不显示任何熔融重结晶。

Liu 等人^[21]测量了在不同条件下拉伸 IPP 样品的熔融热,发现拉伸6倍 IPP 样品的熔融热仅依赖于拉伸温度,与初始样品结晶度无关,该结果支持熔融重结晶形变机理。拉伸速率对熔融热的影响,归因于样品在某一环境温度下由于停留时间的不同而引起结晶度的微小差别。

拉伸结晶聚合物细颈处的温度升高早已被人们认识到^[22]。成颈处的温度升高能否达到样品熔点,是区别 Peterlin 和 Juska 提出形变机理的关键。Balta - Calleja 等人^[23]从真应力-应变曲线计算得到了不同的拉伸速率 IPP 细颈处温度升高的数值。结果表明,降低拉伸温度或提高拉伸速率,温度升高幅度增加,但样品成颈处总的温度远未达到其熔点。他们用拉伸速率对样品成颈处温度的影响来解释室温拉伸 IPP 长周期随拉伸速率的增加。Liu 和 Harrison^[24]提出一种简便方法测量 PE、IPP 拉伸成颈处的温度,结果是在室温下高拉伸速率时,温度升高达40℃左右。

振动波谱方法已用于研究拉伸高密度聚乙烯(HDPE)的相转变^[25]和分子键断裂^[26]。在拉伸 HDPE 中,单斜结晶相的含量及其与拉伸比的关系依赖于拉伸温度、速率和样品所在的媒介,这可以用拉伸引起样品局部温度增加和样品在形变环境的热损失来解释。既然单斜结晶相能够很快转化为正交结晶相,HDPE 样品内部温度应在熔点附近;另一方面,Hammond 等人^[26]定量的红外光谱结果和 Peterlin^[27]的资料一致说明,在形变过程中极少分子链发生断裂, Peterlin 的塑性形变机理难以解释这一结果。因此,Hammond 等认为,在形变样品成颈处发生了局部熔融和重结晶。然而,詹才茂^[28]用红外光谱和 WAXD 研究了拉伸 PE 中单斜相的变化,

对 Hendra 等人^[25]关于拉伸 HDPE 相转变的实验结果提出异议。

Phillips 和 Philpot^[29]用腐蚀表面的透射电镜方法,研究以 50.8 mm/min 拉伸的 PE 屈服带的结构,结果直接观察到屈服带的大部分结晶显出熔融,但一些最厚的片晶没有熔融且发生塑性形变。因此,样品内部的温度不可能高于 135 ℃。

Chuah 等人^[30]研究了伸直链 PE 和淬火得到的折叠链 PE 在 70~125 ℃挤出的单轴形变,在挤出的伸直链样品的 SAXS 曲线上,出现一极大值。样品的热分析和 SAXS 结果表明,这一极值起因于样品结晶时被排除的少部分低分子量材料。细致的研究结果表明,在所用挤出条件下,伸展链结晶 PE 没有经历熔融重结晶。

Saraf 和 Porter^[31]研究了单轴压缩 IPP 从单斜晶相向近晶相的转变,发现样品在 120 ℃(远高于近晶相的稳定温度 70 ℃)形变时,仍有相转变发生。他们提出了一种类似熔融重结晶的形变机理,称之为解晶-重结晶(decrystallization-recrystallization)。这里所谓的片层解晶,并不形成完全无序的橡胶态。Saraf 和 Porter^[31]认为,在压缩取向 IPP 中,近晶相来源于一些片层碎片的解晶和从片晶中抽出分子链的重结晶。

显然,不同的形变机理对得到取向样品结构的描述有所不同。尽管拉伸样品的长周期与其始态结构无关^[4,6],样品结构的其它方面可以有所不同^[32],但考察样品始态结构对取向态的影响仍非常有助于理解材料的形变机理,而近年来这方面的工作很少。De Candia 等人研究了不同淬火条件下 IPP 样品的拉伸行为及取向态结构^[32,33],得到与以前工作^[34]不一致的结果,即样品始态结构影响取向样品的模量。同时,淬火到 -70 ℃和 100 ℃两种样品(近晶型和单斜晶型 IPP)在较低拉伸比时,前者达到的分子取向程度明显较高,尤其是非晶链的高度取向使得它有较高的弹性模量。

综上所述,就目前的实验证据而言,很难严

格区分片晶破裂和熔融重结晶两种形变机理,但极少证据表明样品形变时力学功能引起结晶的彻底熔融。极为可能的是,结晶聚合物的形变机理在不同形变条件(例如形变速率、温度)下会有所不同。低形变速率时,可以不计材料的熔融重结晶^[35];在较高形变速率时,除考虑片晶破裂发生塑性形变外,部分片晶的熔融也很重要^[29]。这方面有待进一步深入地研究。

参考文献

- 1 Kasai N, Kakudo M. J. Polym. Sci, 1964, A2:9955
- 2 Oda T, Nomura S, Kawai H. J. Polym. Sci, 1965, A3: 1933
- 3 Corneliusen R, Peterlin A. Makromol. Chem, 1967, 105:193
- 4 Balta-Calleja F J, Peterlin A. J. Mater. Sci, 1969, 4:722
- 5 Meinel G, Morosoff N, Peterlin A. J. Polym. Sci, 1970, A2(8):1723
- 6 Morosoff N, Sakaoku K, Peterlin A. J. Polym. Sci, 1972, A2(10):1237
- 7 Peterlin A. J. Mater. Sci, 1971, 6:490
- 8 Geil P H. J. Polym. Sci, 1964, A2:3813
- 9 Sakaoku K, Peterlin A. Makromol. Chem, 1967, 108:234
- 10 Peterlin A, Sakaoku K. Kolloid-Z. Z. Polym, 1966, 51: 212
- 11 Sakaoku K, Peterlin A. J. Appl. Phys, 1967, 38:4152
- 12 Robertson R E. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed, 1972, 10:2437
- 13 Petermann J, Kluge W, Gleiter H. ibid, 1979, 17:1043
- 14 Tagawa T, Ogura K. ibid, 1980, 18:971
- 15 Juska T, Harrison I R. Polym. Eng. Sci, 1982, 22(12): 766
- 16 Flory P J, Yoon D Y. Polymer, 1977, 18:509
- 17 Idem. Faraday Discuss. Chem. Sci, 1979, 68:288
- 18 Wumderlich B. Macromolecular Physics. New York: Academic Pr, 1976. Vol. 2
- 19 Wignall G D, Wu W. Polym. Commun, 1983, 24:354
- 20 Wu W, Zachman H G, Rickel C. Polym. Commun, 1984, 25:76
- 21 Liu T M, Juska T D, Harrison I R. Polymer, 1986, 27: 247
- 22 Vincent P I. Polymer, 1960, 1:7
- 23 Balta-Calleja F J, Peterlin A, Crist B. J. Polym. Sci, 1972, A2(10):1749

- 24 Liu T M, Harrison I R. *Polymer*, 1987, 28:1860
25 Hendra P J, Talor M A, Waillis H A. *Porlymer*, 1985-26; 1501
26 Hammond C L et al. *Polymer*, 1988, 29:29
27 Peterlin A. *J. Polym. Sci.*, 1969, A2(7):1151
28 詹才茂. *高分子学报*. 1989, 1:93
29 Phillips P J, Philpot R S. *Polym. Commun.*, 1986, 27:307
30 Chah H H, Lin J S, Porter R S. *Macromolecules*, 1986, 19:2732
31 Saraf R F, Porter R S. *Polym. Eng. Sci.*, 1988, 28:842
32 De Candia F, et al. *ibid*, 1988, 28:974
33 De Candia F, et al. *Colloid Polym. Sci.*, 1987, 265:696
34 Ciferri A, Ward I M. *Ultra-high modulus polymers*, London:Appl. Sci. Pr, 1979
35 Reed P E, Zhao G Q. *J. Mater. Sci.*, 1982, 17:3327

Structure of Crystalline Polymers Oriented by Uniaxially Drawing

I. Deformation Mechanism of Drawn Crystalline Polymers

Yan Rongjiang

(Changchun Institute of Applied Chemistry. Academia Sinica, Changchun 130022)

Summary The studies on deformation mechanism of drawn crystalline polymers have been reviewed. Special attention is paid to different points of view and experimental data of structural transformation of drawn polymers from spherulite (or lamellar stacks) to fiber structure during necking. It is suggested that deformation mechanism of crystalline polymers may be different depending on drawing condition.

Key words Crystalline polymers, Drawing, Deformation mechanism, Lamellar crystal, Fiber.

(上接第243页)

- 64 皆腾诚等. *高分子次年大会*. 1985, 34:568
65 Kondo S, et al. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1991, 2:243
66 Regen S L, et al. *Tetrahedron Lett.*, 1978, 2757
67 a. Tomoi M, et al. *Chem Lett*, 1976, 473
b. Tomoi M. et al. *Tetrahedron Lett.*, 1978, 3757
68 Kondo S, et al. *Pure Appl. Chem.*, 1988, 60:387
69 Kondo S, et al. *Polym. Bull.*, 1986, 15:77
70 Chiellini E, et al. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1977, 231
71 Colonna S, et al. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1978, 8
72 Hodge P, et al. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, 1983, 2205
73 黄锦霞等. *湖北大学学报*. 1989, (3):43

Advances on Synthesis of Polymer - Supported Phase Transfer Catalyst

Yang Jianwen, Yu Shanxin

(Department of Chemistry, Hunan Normal Universith, Changsha, 410081)

Summary This paper reviews the advances during the passed years on synthesis of five patterns of insolube polymer - supported phase transfer catalyst using onium salts, crown ethers & cryptants, polyethylene glycol catalyst using onium salts, crown ethers & cryptants, polyethylene glycol (PEG) & its derivates, cosolvents and optically active quaternary ammonium salts as their active site respectively, and presents the characteristic of some of them.

Key words polymer - supported, phase transfer catalyst, advance, sythesis