

结晶聚合物的单轴拉伸和取向态结构

Ⅱ. 取向结晶聚合物的结构模型和塑性形变

阎荣江

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

提要 概述了有关取向结晶聚合物结构及塑性形变的各种模型和实验证据, 共包括参考文献42篇。

关键词 结晶聚合物, 拉伸, 结构模型, 塑性形变

从本工作的前一部分可见, 拉伸取向结晶聚合物的结构和未取向聚合物有很大差异。未取向结晶聚合物一般为球晶(或堆积片层)结构, 而取向材料则为纤维结构, 后者有明显的各向异性。取向聚合物的一些基本结构特征已经比较清楚, 但许多研究者基于自己的实验结果, 曾提出多种多样的模型, 定性或定量地描述样品结构及其在取向态继续进行的塑性形变。

1 取向结晶聚合物的结构模型

从结晶聚合物拉伸得到的纤维材料都有如下结构特征: 小角 X 射线散射(SAXS)测得的晶区和非晶区近于有规则交替排列^[1]; 广角 X 射线衍射(WAXD)^[2]和红外二向色性^[3]测量表明, 结晶相有高度取向, 非晶相有部分取向; Raman 光谱测量表明, 结晶链的规整排列形成结晶片层^[4]。已提出的大多数结构模型符合于这些结论。另外, 由于晶区中大量缺陷的存在, 晶区密度小于理想晶相密度; 由于部分分子链有序, 非晶区密度高于它们在完全松弛的过冷熔体密度^[5]。

Peterlin^[6,7]按照他的形变机理, 提出关于 PE、PP 的纤维结构模型(图1)。纤维结构由并排的微纤维组成。微纤维长有几个微米, 其横向尺寸仅0.01 μm 左右。每个微纤维中, 折叠链结晶块与非晶层交替排列。原来球晶中片层破裂时解折叠的分子链, 形成纤维内连结分子(TM)越过非晶层。原来片层结构中不多的连

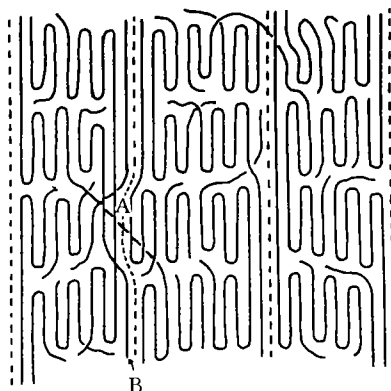


图1 纤维结构的微纤维模型^[6]

A—纤维间连结分子; B—纤维内连结分子

结分子(约占晶格中链总数的1%^[8]), 形成了连接着不同微纤维中晶块的纤维间连结分子。纤维内和纤维间 TM 分数之比很可能在10:1和5:1之间。两种 TM 都主要位于微纤维的边界, 因此, 纤维的横向密度分布在微纤维中心有极小值, 而在其边界处有极大值。取向材料的模量可按 Takayanagi 式计算。整个样品视为由结晶非晶单元交替排列的三维重复。假定拉紧的连结分子(TTM)均匀分布于非晶层, 则材料模量:

$$E = E_c \frac{\beta + (1-\beta)E_a/E_c}{1 - (D/L)(1-\beta)(1 - E_a/E_c)}$$

$$\sim E_c \frac{\beta}{1 - (D/L)(1-\beta)} \sim E_c \beta / (1 - \alpha) \quad (1)$$

其中 L 和 D 各为样品长周期和结晶层厚度, β

为 TTM 的体积分数, E_c 和 E_a 各为结晶和非晶区的轴向模量, α 为体积结晶度, 假定 TTM 完全分布在结晶非晶层的旁侧(微纤维的边沿), 则有

$$E = E_c \left[\beta + \frac{1-\beta}{1 + (D/L)(E_c/E_a - 1)} \right] \quad (2)$$

对 PE 而言, $E_c/E_a \sim 500$, 则有 $\beta \sim E/E_c$, 真正的 TTM 分布或样品中真实的 TTM 体积分数 β 应在上述两极端情况之间。利用浓硝酸腐蚀高拉伸 PE, 可以消除旁式构象的分子链节, 而保留全部反式构象, 结果测得 β 值达 30%^[9]。事实上, 由于没有确切的测量技术验证, 关于 TTM 的存在形式尤其不清楚^[10]。例如, 相对片层的形态而言, TTM 的形态、位置、重量或体积分数、连结分子(TM)的构象和作用, 它们是在纤维内或在纤维之间, 是拉紧的还是松弛的, 这些问题都有待进一步澄清。目前, 尚没有有效的方法表征 TTM。拉伸样品在受热时的收缩应力与 TTM 的分数密切相关^[11~13], 聚乙烯(PE)的红外谱带 2016 cm⁻¹ 的吸收, 以及拉曼光谱测量的各向异性无序相分数, 都含有 TTM 的贡献^[13,14]。最近, Prasad 和 Grubb^[15] 研究拉伸 PE 纤维的拉曼谱带 1063 cm⁻¹ 峰的位移, 发现该谱带连着一宽的低强度“尾巴”(出现在低波数一端), 这被认为产生于纤维间的 TMM。

Prevorsek 等人^[16,17] 提出 Nylon 6 取向态结构模型, 纤维结构由分布在类似结晶点阵中的微纤维构成。在样品拉伸时, 微纤维相互剪切, 从微纤维表面分离的分子形成伸展链结构的非晶相, 其密度接近微纤维平均密度, 而微纤维内部结构并不改变。处于微纤维之间的伸展链类似于 Peterlin 模型中的 TTM, 使得纤维材料有高的张力强度和模量。

Takayanayi 和 Kajiyama^[18] 提出一个模型, 用来描述结晶聚合物在较低温度下的拉伸形变。按照这一模型, 样品主要形变是片层晶体破裂成镶嵌块。动态粘弹性结果表明, 本体结晶聚合物的 α 松弛可区分为, 与片层晶粒剪切有

关的 α_1 吸收和相应于镶嵌块之间分子运动的 α_2 吸收。 α_1 吸收含有类似 Peterlin 模型中的连结分子的贡献。

Clark 和 Scott^[19] 发展了两步拉伸方法, 得到高强的聚甲醛纤维, 并提出一个模型描述材料结构。在这一模型中, 取向纤维是无规分布着链折叠的连续晶体。之后, Taylor 和 Clark^[20] 研究了两步拉伸有规聚丙烯(IPP)的结构和性能, 给出一类似的结构模型, 用小的非晶区代替原来模型中无规分布的链折叠(见图 2a)。早期, Fischer 和 Goddar^[21] 提出一个模型, 描述拉伸高密度聚乙烯(HDPE)的结构(图 2b), 它可以解释 SAXS 的极大值随拉伸比增加而消失。Taylor 和 Clark 模型(图 2a)与 Fischer 和 Goddar 模型(图 2b)有相似之处。它可以解释超拉伸 IPP、PE 没有 SAXS 子午极大值和自由退火时不发生收缩等实验结果。

Arridge 和 Barham^[22,23] 提出一个两相的纤维复合模型。几乎完全结晶的针状单元, 并排分布在完好的非晶点阵中, 两者各具有理想的模量 E_c 和 E_a 。该模型预言的纤维结构的杨氏模量可以解释: (1) 模量的拉伸比的关系; (2) 拉伸行为的温度依赖性; (3) 非线性粘弹蠕变行为, 以及固定退火样品的自硬化现象^[22,23]。

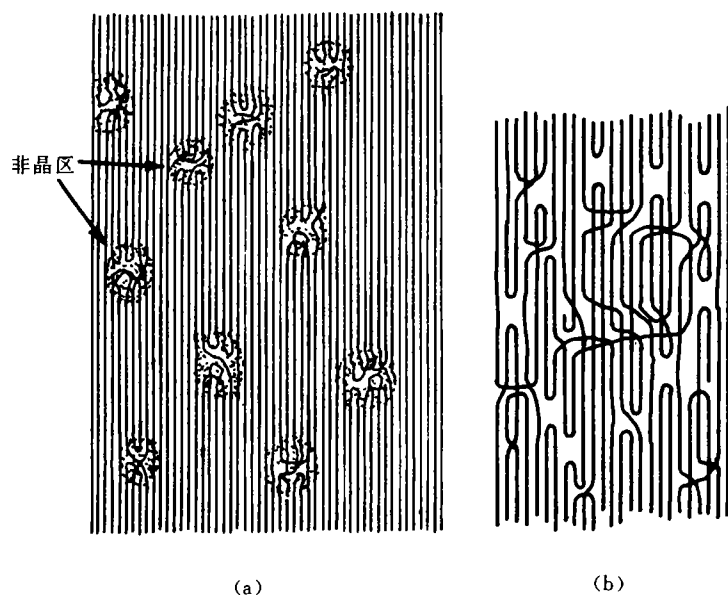
Grubb^[24] 从链缠结的概念提出一个关于高模量 PE 的结构模型, 拉伸或挤出得到的高取向 PE 由不完善的结晶微纤维组成, 微纤维直径 10~30 nm, 其长度正比于拉伸比的平方 λ^2 ($\lambda=30$ 时它为 1 μm), 微纤维末端存在一些链缠结, 它们分布在低模量的结构点阵中。该模型类似于从溶液结晶的“Shish - Kebabx”结构。它所预言的样品模量 E 、熔点 T_m 与拉伸比 λ 的关系为

$$E^{-1} = B + C\lambda^{-2} \quad (3)$$

$$T_m = X - Y\lambda^{-2} \quad (4)$$

其中 B 、 C 、 X 、 Y 均为常数。已有的实验结果较好地符合上述关系。

此外, 早期对取向结晶聚合物的研究还提出其它的结构模型, 如“瑞士干酪”模型^[16]、纒

图2 高拉伸聚合物纤维的连续晶体结构模型^[20,21]

状微束模型^[26]、Beresford 和 Bevan^[26]的折叠链模型等。这些模型都或多或少地与前述模型有相近之处。Peterlin^[10]已评价了几种典型结构模型的优缺点。

2 纤维材料的塑性形变

拉伸结晶聚合物在形成细颈之后,即转化为各向异性的纤维结构,随着细颈沿样品的展开,纤维材料的拉伸比也逐渐增加。纤维材料的轴向和横向模量均高于原来的片层结构样品的模量,但轴向模量比横向模量高得多^[27,28]。粘弹谱吸收强度^[29]和动态模量^[27]都依赖于施加应力方向和样品取向轴的夹角。相对轴向一定角度进一步拉伸时,因硬的微纤维单元发生轴向滑动而得到扭曲的材料^[30]。材料形变时,从同一个裂纹形成的微纤维很可能具有同样的拉伸比,且趋向于归入一个纤维中^[31]。然而,邻近纤维的拉伸比或晶粒取向可能是彼此不同的。因此,在张力实验近断裂点时,样品劈裂成许多纤维单元,一个一个独立断裂,那些强度最弱或已获得最大应变的纤维首先断裂^[32]。

高度各向异性的纤维,只能通过纤维或微纤维之间的滑动发生塑性形变^[33]。样品进一步

的拉伸,主要引起其中纤维的轴向位移,纤维的质量中心近似以仿射形变发生位移。纤维本身的剪切对样品伸长的贡献几乎可以忽略。然而,纤维内部很小的微纤维剪切(如:100nm),将大大增加连结邻近微纤维的 TTM 分数。在此过程中,原来很短的 TTM 必须从折叠链晶区抽出100 nm 长的分子链,使其越过更多的非晶区。这样,样品横截面单位面积的力传递(或轴向模量)会有很大增加^[34]。这些长而并排的纤维间 TTM 位于结晶块的旁侧,很容易归入邻近晶格点阵,或者它们由于受应力作用,保持类似于 Prevorsek 模型^[12]中的伸展链非晶态,有关这方面的结构信息尚不十分清楚。无论如何,拉伸比增加时,样品的密度、熔融热均有所增加^[35,36]。退火 PE 在低拉伸比时,结晶度有所减少,之后随拉伸比增加而逐渐增加,结晶度的减少起因于:(1)纤维结构的结晶度有较大的次晶无序性^[37];(2)球晶结构转化为纤维时,长周期减少使晶粒表面积与体积比增加(因此密度减小)。Prevorsek 和 Sharma^[38]发现 Nylon 6 拉伸时,晶粒取向方向(分子链的轴向)尺寸变化不大,而晶粒宽度(横向尺寸)减小,这意味着结晶度将减小。

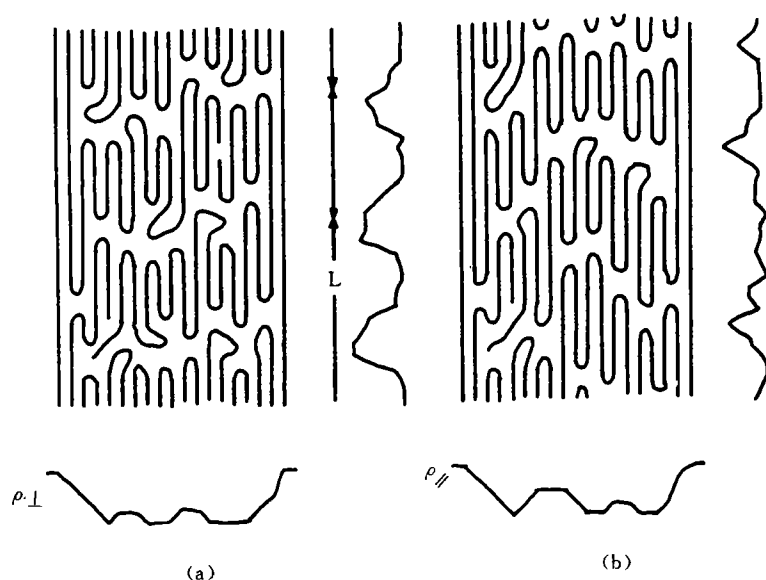


图3 微纤维内折叠链区的形变和在平行和垂直轴向的密度分布^[39]
 (a)原形成的微纤维;(b)在剪切形变微纤维内形成的穿过非晶层的准晶桥,
 $\rho_{\parallel}$ 和 $\rho_{\perp}$ 分别为微纤维在平行和垂直方向的密度分布

微纤维之间相互剪切,使得它们受到同样大小的剪切力,其内部晶区分子链也受到一定剪切力,这趋向于使晶格中分子链沿轴向移动。由于晶区分子链节长度相对微纤维尺寸很小,分子链对轴向移动的抵制很弱。但是,相对邻近微纤维的移动而言。晶区分子链对自身轴向移动的抵制要强得多。因此,微纤维移动100 nm,晶区分子链可能仅移动1~10 nm,这一小的轴向移动对结晶非晶界面有很大影响。结晶链向非结晶区的任意凸出,减少了有效电子密度差和散射相干长度,因此,子午线方向的 SAXS 极大值逐渐消失成为噪音背景(图3)^[39]。同时,它增加了结晶的桥式联系,在极端情况下,晶桥可能与邻近晶格完全接合,使非晶区分成多个区块,由此增加了结晶区新的联系和应力场的均匀性,它们和 TTM 一起,使材料模量随拉伸比以高于线性幅度增加^[34]。然而,随拉伸温度和速率的增加,纤维的移动更为容易,而晶区的形变则相对较差,纤维内的微纤维则居于二者之间。因此,纤维间 TTM 随拉伸比以弱于线性幅度增加,而在微纤维内相邻晶块之间形成准

晶桥的过程将受到阻碍。结果,随着拉伸温度和速率增加,样品模量随拉伸比弱于线性增加,温度和拉伸速率太高时,则最后达到一恒定值^[40]。

在低拉伸比时,如在形成细颈的初期,球晶向纤维结构的转化是不完全的^[6,41]。形成细颈后的材料,除发生纤维和微纤维之间的滑移外,残留球晶向纤维结构的转化仍然存在,例如,完成未完成的微细颈等。另外,样品的成颈过程依赖于拉伸条件和初始样品形态。在特定条件下,结晶聚合物受到拉伸时,可以不形成细颈而发生均匀形变,例如,纺丝 PE 纤维受到进一步拉伸^[42],或尼龙6以很低的速度拉伸^[32]时,情况正是如此。在这种情况下,微裂纹或多或少地均匀分布在整個应变样品中,片层材料的塑性形变、结构的转化和纤维材料的塑性形变同时发生。样品的组分逐渐从纯粹的片层转化为纯粹的纤维结构,在许多方面,样品的形变行为象由纤维材料增强的(片层)复合材料,这类材料详细的形变行为见文献[32]。

3 参考文献

- 1 Porod G. Adv. Polym. Sci., 1961, 2: 363
- 2 Oda T, Nomura S, Kawai H. J. Polym. Sci., 1965, A3: 1933
- 3 Read B E, Stein R S. Macromolecules, 1968, 1(2): 117
- 4 Olf H G, Peterlin A. J. Polym. Sci., Phys., 1973, 12: 358
- 5 Fischer E W, et al. J. Polym. Sci., Phys., 1969, A2(7): 37
- 6 Peterlin A. J. Mater. Sci., 1971, 6: 490
- 7 Peterlin A. J. Polym. Sci., 1965, C9: 61
- 8 Peterlin A. Colloid Polym. Sci., 1975, 253: 809
- 9 Meinel G, Peterlin A. J. Polym. Sci., 1968, A2(6): 587
- 10 Peterlin A. Ultra-high modulus polymers. London: Appl. Sci. Pr., 1979. Chap. 10
- 11 De Candia F, et al. J. Appl. Polym. Sci., 1982, 20: 1175
- 12 De Candia F, et al. J. Appl. Polym. Sci., 1985, 30: 4159
- 13 Yan R J, Jiang B. J. Appl. Polym. Sci., 1992, in press
- 14 Yan R J, Jiang B. Chinese J. Polym. Sci., 1993, 11(1): 1~8
- 15 Prasad K, Grubb D T. J. Polym. Sci. Polym. Phys., 1989, 27: 381
- 16 Prevorsek D C, et al. J. Macromol. Sci., 1973, B8(1~2): 127
- 17 Reimschuessel A C, Prevorsek D C. J. Polym. Sci., Phys., 1976, 14: 485
- 18 Takayanagi M, Kajiyama T. J. Macromol. Sci., 1973, B8: 1
- 19 Clark E S, Scott L S. Polym. Eng. Sci., 1974, 14: 682
- 20 Tylor Jr W N, Clark E S. Polym. Eng. Sci., 1978, 18: 518
- 21 Fischer E W, Goddar H. J. Polym. Eng. Sci., 1969, C16: 4405
- 22 Barham P J, Arridge R G. J. Polym. Sci. Phys., 1977, 15: 1177
- 23 Idem. Polymer, 1978, 19: 654
- 24 Grubb D T. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed., 1983, 21: 165
- 25 Statton W O. ibid., 1959, 41: 43
- 26 Beresford D R, Bevan H, ibid., 1963, 135: 613
- 27 Owen A J, Ward I M. J. Macromol. Sci., 1973, B7(3): 417
- 28 Nagou S, Oba S. ibid., 1980, B18(2): 281, 297
- 29 Sachurshi Z H, Ward I M. J. Polym. Sci., 1968, A2(6): 1083
- 30 Hinton T, Rider J G. J. Mater. Sci., 1971, 6: 558
- 31 Peterlin A, Sakaoku K. J. Appl. Phys., 1967, 38: 4152
- 32 Peterlin A. Polym. Eng. Sci., 1977, 17: 183
- 33 Peterlin A, Sakaku K. Colloid Polym. Sci., 1975, 253: 890
- 34 Meinel G, Peterlin A. J. Polym. Sci., 1971, A2(9): 67
- 35 Peterlin A. J. Polym. Sci., 1966, C15: 427
- 36 Perkins W G, Capiati N J, Porter R S. Polym. Eng. Sci., 1976, 16: 200
- 37 Wyckoff H W. J. Polym. Sci., 1962, 62: 83
- 38 Prevorsek D C, Sharma R K. Polym. Eng. Sci., 1974, 14: 778
- 39 Peterlin A. J. Appl. Phys., 1977, 48(10): 4099
- 40 Ciferri A, Ward I M. Ultra - high modulus polymers. London: Appl. Sci. Pr., 1979
- 41 Read P E, Zhao G Q. J. Mater. Sci., 1982, 17: 3327
- 42 Fung P Y F, Carr S H. J. Macromol. Sci., 1972, B6: 621

Structure of Crystalline Polymers Oriented by Uniaxially Drawing

II. Structural Models and Plastic Deformation of Oriented Crystalline Polymers

Yan Rongjiang

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

Summary Various models describing the structure and the plastic deformation of fibers of oriented crystalline polymers and experimental results supporting these models have been reviewed. Total 42 references are included in this review.

Key words Crystalline polymers, Drawing, Structural model, Plastic deformation