

有机高性能纤维材料的轴向压缩变形行为

肖 长 发*

(天津纺织工学院, 天津, 300160)

提要 介绍了利用偏光显微镜、扫描电子显微镜及 X 射线衍射等方法研究具有伸直链结构的有机高性能纤维及膜材料的轴向压缩变形行为。在初级变形阶段, 因晶面滑移形成与纤维轴呈一定角度并较有规则的变形带。变形带内大分子受剪切作用发生挫屈或折断。随变形程度增加, 变形带堆积厚度以及分布密度增大。如果继续增大变形程度, 微原纤维间的相对滑移使材料大分子发生剧烈的侧向位移、高度取向和结晶材料所特有的结构各向异性同性化, 试样轴向长度明显缩短, 最终导致破坏。

关键词 芳香族聚合物纤维, 超高分子量聚乙烯膜, 轴向压缩, 晶面滑移

1 前言

继碳纤维之后, 近年来各种有机高性能纤维的研究与开发取得了很大进展, 它们作为增强纤维在复合材料中的应用愈加受到人们重视。这类特种纤维, 可通过不同的纺丝方法由刚性聚合物经溶液液晶纺丝或熔融液晶纺丝及必要的后处理获得, 如芳香族聚酰胺纤维、芳香族聚酯即聚芳酯纤维, 也可以利用柔性的高分子量聚烯烃通过冻胶纺丝-超拉伸^[1~3]、纤维状结晶^[4]、固态挤出^[5,6]等方法制成, 如高强度聚乙烯、聚乙烯醇纤维等。虽然这类纤维材料的化学组成以及结构各不相同, 但它们都具有伸直链结构, 沿着材料的轴向即拉伸方向, 大分子高度取向, 并具有很高的结晶度或很强的结晶性, 所以显示出优异的拉伸性能, 具有很高的拉伸强度和模量。它们除了一部分被用于制作特种纺织品外, 有相当一部分是作为增强材料用于开发新型或先进的纤维复合材料。

在纤维复合材料方面, 往往不仅要求增强纤维具有优异的拉伸性能, 而且还要求它们具有良好的压缩性能, 特别是在结构复合材料方面, 对压缩性能的要求就更为严格。因此, 研究

材料的轴向压缩变形行为, 对于合理地使用增强纤维, 以及寻求改进纤维或纤维复合材料压缩性能的途径, 都是有意义的工作。

通常, 影响纤维材料压缩性能的主要因素包括:

- (1) 纤维径向分子间作用力的大小;
- (2) 纤维大分子的聚集态结构;
- (3) 纤维及纤维集合体的横截面形状、集合方式;
- (4) 纤维与树脂基体的复合性能。

表1列出了文献中报道的几种高性能纤维材料的压缩强度的数值^[7]。显然, 由于测试方法各异, 所得结果的随机性很大, 用这些数据分析和探讨纤维压缩变形机理是困难的。

在材料轴向压缩变形行为的研究中, 偏光显微镜(POM)、扫描电子显微镜(SEM)以及 X



肖长发 1953年12月出生。1982年毕业于上海中国纺织大学化学纤维专业, 获工学硕士学位。1987~1990年在日本留学。现在天津纺织工学院高分子材料与工程教研室工作, 副教授。除教学工作外, 近年来主要从事有机高性能纤维材料

的研制、结构及性能等方面的研究工作, 现已发表论文20余篇。

* 本工作得到天津自然科学基金资助。

表 1 不同方法测定的几种纤维压缩强度,MPa

纤维品种	测试方法				
	弹性线圈法	弯曲梁法	反冲法	树脂包埋法	微张力法
P100	—	—	400	—	—
Kevlar TM	740~790	620	358	850	210
PBO	680	276	193	420	300
PBZT	680	270	276~413	276	—

P100—Amoco 公司中介相沥青碳纤维;KevlarTM—Do pont 公司聚对苯二甲酰对苯二胺纤维;

PBO—聚对苯撑苯并双噻唑纤维;PBZT—聚对苯撑苯并双噻唑纤维。

射线衍射等是几种比较常用且直观和有效的方法。借助这几种方法的试验结果,本文着重对几种较有代表性的刚性和柔性有机纤维及膜材料的轴向压缩变形行为,从分析和探讨变形机理的角度进行了介绍和讨论。

2 实验方法

将纤维或膜装入含甲基丙烯酸 β -羟丙酯溶液的容器中,聚合后制成一定长度和直径、横截面为圆形的棒状试样,在室温下用液压机械以1.5 mm/min 速度沿试样轴向进行压缩变形试验。然后用二甲基亚砷充分溶胀试样,除去包覆纤维或膜外层的树脂,用丙酮洗净,室温干燥直至使用。按下式计算压缩变形率(ζ):

$$\zeta(\%) = \frac{L - L'}{L} \times 100\%$$

式中 L ——纤维试样原长;

L' ——压缩变形后纤维长度。

通过改变单体的聚合温度、时间及引发剂

用量或种类,可以得到一系列压缩程度不同的试样。

用 POM 和 SEM 观察变形前后试样的形貌。用规角 X 射线衍射(WAXD)仪测定纤维结晶结构。用微 X 射线衍射摄像装置(狭缝直径0.05 mm)观测试样变形带处的微结构变化。

3 显微镜的观测结果

图1为两种压缩变形程度不同的聚(对羟基苯甲酸/6-羟基-2甲酸萘)[P(HBA/HNA)]纤维的 POM 结果^[8]。图中(a-1)、(a-2)和(a-3)为 POM 对角位观测的图象,(b-1)、(b-2)和(b-3)则为消光位的结果。从图(a)可以清楚看到,在压缩后的试样中,沿纤维轴方向出现较有规则的锯齿状变形带。在初级变形(即变形率较小)试样[图 1 (a-1)]中,变形带与纤维轴夹角约65°,变形带呈螺旋状纤维轴延展。随着变形程度增大,变形带的形态变化及分布方式趋

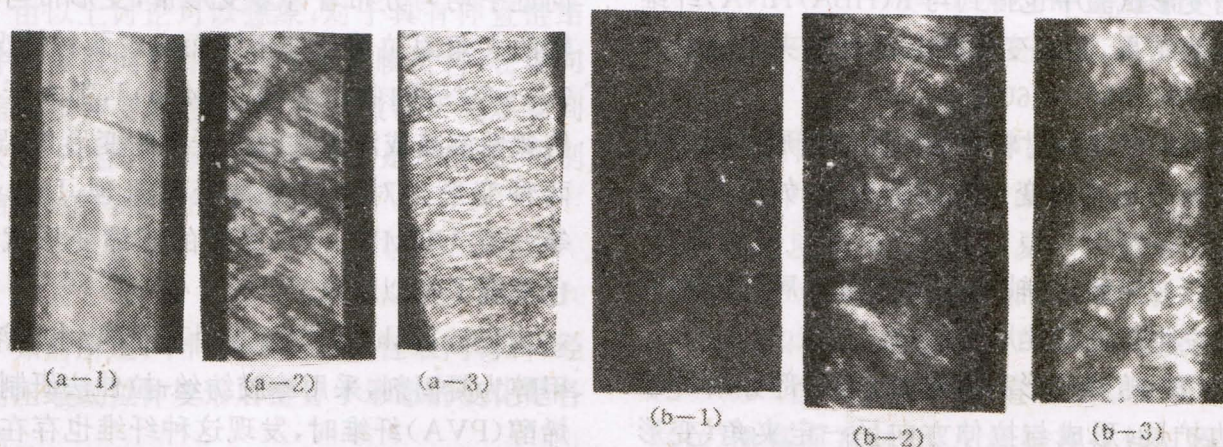


图 1 压缩变形 P(HBA/HNA)纤维的 POM 结果

于紊乱,变形带的堆积厚度增加,达数微米,大小变形带相互交错,几乎遍布整个纤维。由图1(b)可知,伴随着压缩程度逐渐增加,POM消光位的视野随之由暗变亮,表明伸直并高度取向大分子链所特有的偏光异性趋于同性化,大分子发生挫屈变形的同时,纤维径向分子间相互作用进一步减弱,诱发纤维原纤化,最终导致纤维破坏。

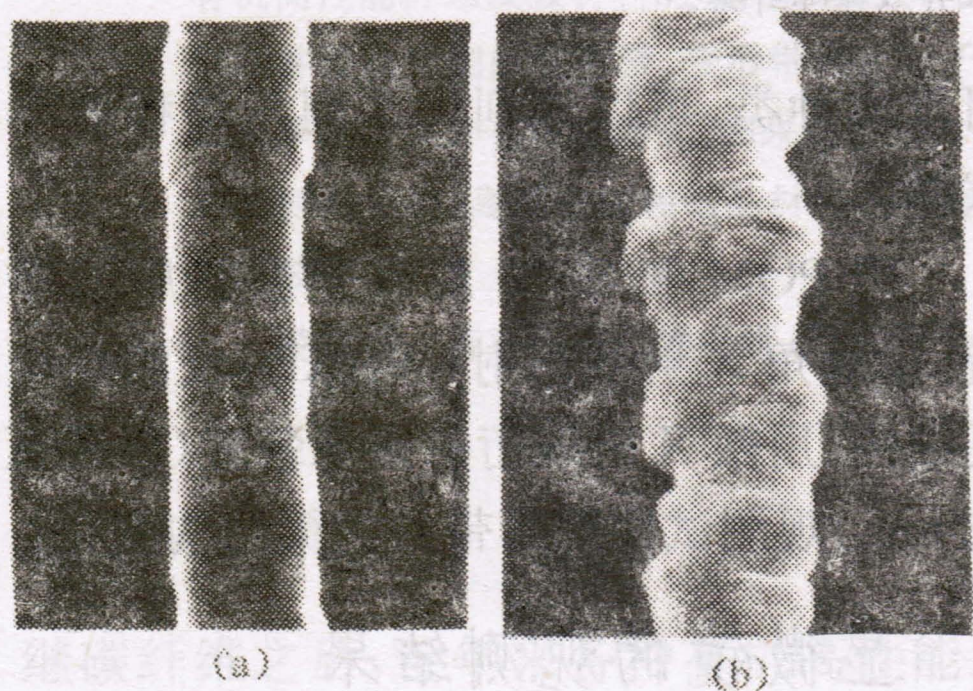


图2 压缩变形 P(HBA/HNA)纤维的 SEM 结果

图2为 P(HBA/HNA)纤维压缩变形试样的 SEM 结果。在应力集中部位发生挫屈并堆积形成变形带,与偏光显微镜观察到的明暗相间条纹相对应。随着压缩变形程度的增加,变形带的堆积厚度以及分布密度增大。

在聚(乙酰氧基苯甲酸/*p,p'*-二乙酰氧基联苯/对苯二甲酸/间苯二甲酸)(EKONOL)纤维^[9]和聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)纤维^[10]压缩变形试验中也得到与 P(HBA/HNA)纤维相似的结果,初级变形带与纤维轴夹角分别为 $60^\circ \sim 65^\circ$ 和 $50^\circ \sim 60^\circ$ 。

将上述几种材料在轴向压缩变形过程中纤维大分子形态的变化用简图表示,如图3。可以看出:

(1) 开始,在轴向压力作用下局部纤维大分子发生扭曲或挫屈变形;

(2) 随着变形程度增加,挫屈部分沿纤维周边扩展,形成与拉伸方向呈一定夹角(变形角)的变形带,变形角与材料结晶结构有关;

(3) 如果变形程度进一步增大,在已形成

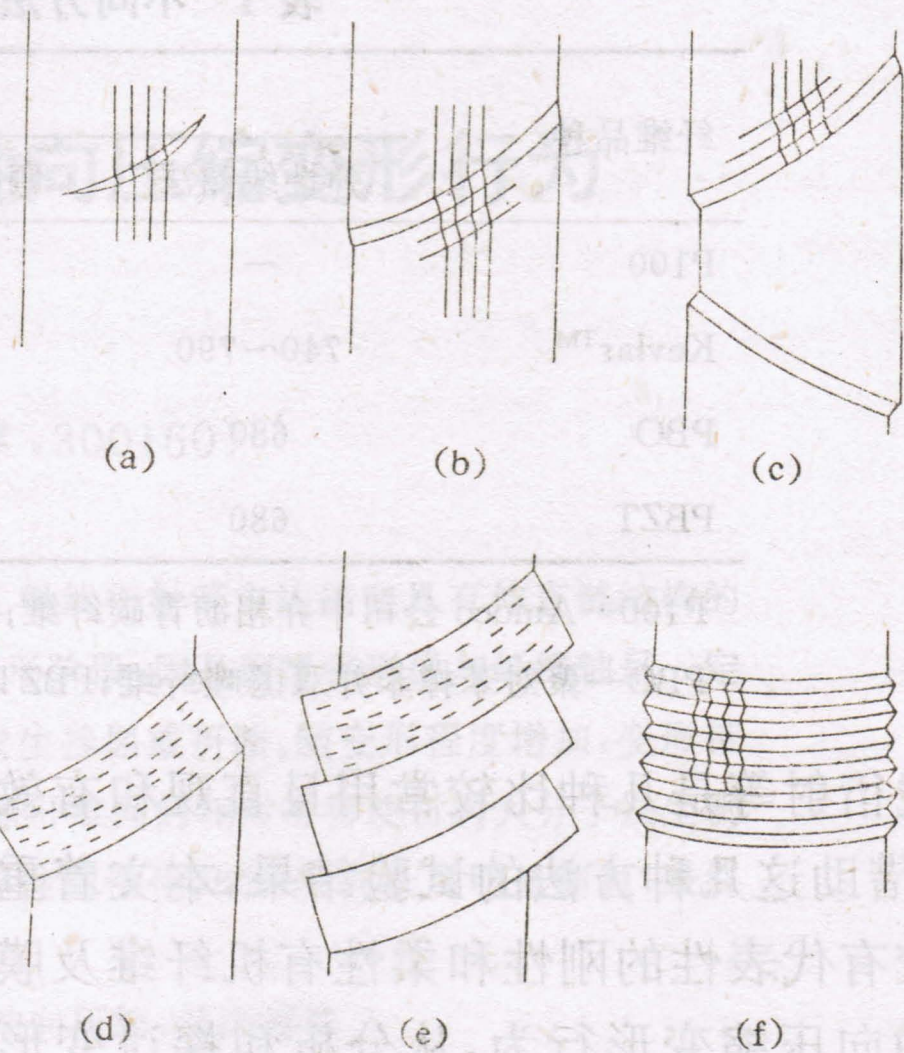


图3 轴向压缩变形过程中纤维形态变化示意图

的变形带附近还会发生应力集中,变形带出现严重的聚积、交错或叠加,同时,微原纤间的相对位移导致变形角向直角方向转变;

(4) 最后,变形带部分遍及整个试样,并与纤维轴趋于正交状态,纤维大分子发生强烈的挫屈和位错,伸直且高度取向和结晶纤维大分子所特有的结构各向异性趋于各向同性化,试样破坏。

用冻胶法制成超高分子量聚乙烯(UHMW-PE)膜,在热油浴中拉伸120倍^[11],压缩变形后用 POM 观测的结果如图4。可见,沿拉伸方向近乎均匀分布着许多变形带,变形带与拉伸轴的夹角因拉伸条件不同而出现两种情况,即 $75^\circ \sim 80^\circ$ [图4(a)] 或 90° [图4(b)],都大于前述熔致性液晶或液致性液晶纤维的变形角。显然,两种变形角对应着两种变形机理。Detereasa 等^[12]在 UHMW-PE 纤维的压缩变形试验中也发现了类似现象。

Takahashi 等^[13]以二甲基亚砜/水为溶剂、甲醇为凝固剂,采用冻胶纺丝-拉伸法研制聚乙烯醇(PVA)纤维时,发现这种纤维也存在类似压缩变形带的结构,变形带沿纤维轴方向呈螺旋形延伸,但带宽较窄,约 $1\mu\text{m}$,变形带与纤维

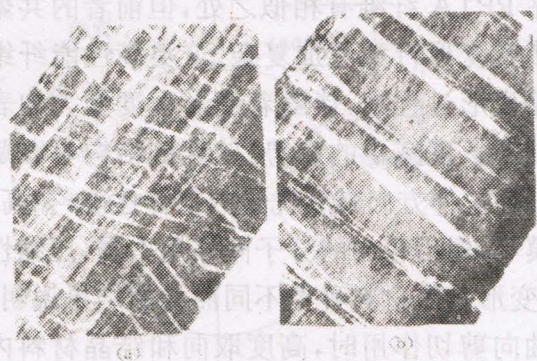


图4 压缩变形 UHMW-PE 膜的 POM 结果

轴夹角即变形角取决于拉伸温度,在 $75^{\circ}\sim 90^{\circ}$ 范围内变化。图5为PVA纤维变形带结构的示意图。图中(b)为(a)的平面展开图, θ 为变形角。

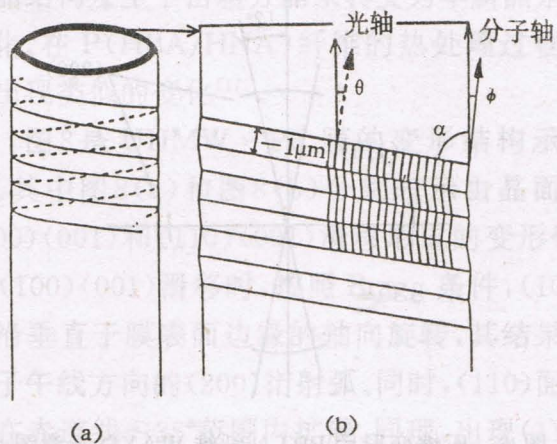


图5 PVA纤维变形带结构示意图

由以上讨论可以想象,对于具有伸直链结构并高度取向和结晶的纤维及膜材料,在轴向压缩或拉伸变形过程中,用显微镜所能观察到的大分子链的形态变化,实际上是其微观(特别是结晶)结构变化的宏观表现。

4 变形角

如前所述,不同类型的结晶性取向材料,经轴向压缩或拉伸变形后链分子形态的变化是各异的。

对于非结晶性取向材料,在压缩变形过程中大分子间的相对滑移对其变形行为起着决定

性的作用。Shigematsu等^[14]观察线型聚乙烯挤出物时发现,它具有典型的折叠链片晶结构,压缩变形后形成许多与挤出方向呈 50° 夹角的变形带,而位于变形带内的微原纤维则与原始方向偏离 70° 左右,指出无定形区大分子间的相对滑移是产生变形带的内在因素。显然,这种材料的变形角小于高度取向和结晶的伸直链结构材料,而更接近 45° ,即材料受到压缩作用时最有利于剪切应力发展的方向。

不难设想,对于具有伸直链结构的取向材料,压缩或拉伸变形时形成的变形带,不是因无定形区大分子或微原纤维间的相对位移引起的,而是由于晶区内某些晶面滑移所致,与无定形或低取向材料的变形机理是完全不同的。

对于因晶面滑移诱发产生的变形带,滑移面与变形面之间的夹角即变形角 θ 可以利用Orowan^[15]方程求出:

$$nc = 2md \cdot \text{ctg} \theta$$

式中 n ——正整数;

c ——滑移面方向晶格周期;

m ——滑移面的数目

d ——滑移面的面间距。

Orowan方程是通过假设相邻晶面滑移数目,即 $2md \cdot \text{ctg} \theta$ 为晶格周期正整数倍导出的。

根据Bunn^[16]的研究结果,单斜晶系PVA的晶胞参数:

$$a = 0.78 \text{ nm}$$

$$b = 0.252 \text{ nm (纤维轴)}$$

$$c = 0.551 \text{ nm}$$

$$\beta = 91^{\circ}42'$$

在这种结构的PVA中,结晶(101)面($d = 0.44 \text{ nm}$)内的碳原子呈平面锯齿形排布,原子的堆砌密度最大,所以最易出现滑移面系为(101)<010>,计算得到的变形角列于表2。

由表2看出,观察到的PVA纤维变形角为 $75^{\circ}\sim 90^{\circ}$ (图5),与计算值吻合。表明(101)<010>滑移面系对PVA纤维在拉伸过程中产生的与纤维轴呈 $\sim 75^{\circ}$ 夹角的变形带起着决定性作用。随着拉伸温度的升高,滑移面数目增

表 2 PVA 结晶(101)〈010〉滑移面系
变形角的计算值

n	m	$\theta(^{\circ})$	n	m	$\theta(^{\circ})$
1	1	74.5	2	1	61.1
	2	82.1		2	74.6
	3	84.7		3	79.6
	4	86.0		4	82.1
	5	86.8		5	83.7

多,所以变形角增大。

在高度取向的 UHMW-PE 膜中,(110)面和(100)面的原子堆砌密度相近,所发(110)〈001〉和(100)〈001〉是两个最可几的滑移体系。由于(200)面与薄膜表面平行,因此(100)〈001〉滑移产生的变形带与薄膜表面的夹角即变形角变应为 90° ,正如图4(b)所示。另外膜表面〔图4(a)〕。

EKONOL 和 P(HBA/HNA)纤维的结晶都属于斜方晶系,晶胞参数分别为^[9,17]:

$$a=0.810 \text{ nm} \quad a=0.796 \text{ nm}$$

$$b=0.533 \text{ nm} \text{ 和 } b=0.549 \text{ nm}$$

$$c=1.276 \text{ nm} \quad c=1.354 \text{ nm}$$

二者都属于熔致性液晶聚芳酯纤维,有相似的结构。由于(110)〈001〉和(100)〈001〉的原子堆积密度接近,它们之间靠范德华力结合,作用力弱,是变形中最易发生滑移的晶面系。由图2可知,P(HBA/HNA)纤维的变形角约 65° ,而2个(110)面($m=2$)或3个(200)面($m=3$)沿大分子轴向滑移一个晶格周期 $c=1.276 \text{ nm}$ ($n=1$),均满足 Orowan 方程。

随着变形程度的增加变形角增大并趋于 90° 的变化,主要与变形过程中纤维内微原纤维间的相对位移有关。变形过程中,当变形带边界处的链分子形态受到破坏时,沿滑移面变形带之间也将发生非晶性滑移。这种变化在纤维变形的后期亦即纤维趋于破坏时则比较突出。

5 X 射线衍射试验

熔致性液晶聚芳酯如 P(HBA/HNA)、

EKONOL 纤维的轴向压缩变形行为与液致性液晶 PPTA 纤维有相似之处,但前者的共聚结构使其变形行为更加复杂。这类高性能纤维在压缩变形过程中,伴随着变形程度增大均表现出轴向长度减小的趋势。伸直链结构可以赋予材料在拉伸方向具有优异的拉伸性能,如高强、高模等,但沿径向的分子间作用力弱,压缩性能差。变形角因材料种类不同而异的结果说明,受到轴向剪切作用时,高度取向和结晶材料内部结构的某些变化是产生变形带的根源,而主要的变化即晶面滑移。

图6是压缩变形后 PPTA 纤维的 WAXD 示意图。可以看到,除了在赤道线方向能观察到(200)面反射外,在子午线方位角 $\pm 12^{\circ}$ 处也能看到(200)面反射弧。表明尽管在(200)面内

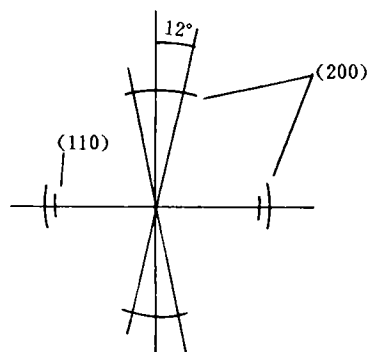


图 6 压缩变形后 PPTA 纤维 WAXD 示意图

PPTA 纤维大分子之间能够形成氢键结合,但(200)面仍发生了明显的位移,即(200)〈001〉滑移面系对 PPTA 纤维在压缩变形过程中的变形行为起着支配作用。

图7为用微 X 射线衍射摄像装置在 UHMW-PE 膜的变形带处获得的 X 射线衍射图的示意图。由图看出,除了赤道线方向能看到较强的(110)面反射外,在方位角 35° 附近也能观察到较弱的(110)反射弧,而(200)面反射则以弧的形式出现在子午线方向。显然,位于变形带内的结晶(200)面绕着垂直于薄膜表面的轴发生了旋转,否则不能满足 Bragg 衍射条件。同理,(110)面沿方位角旋转了 35° 左右。值得注意的

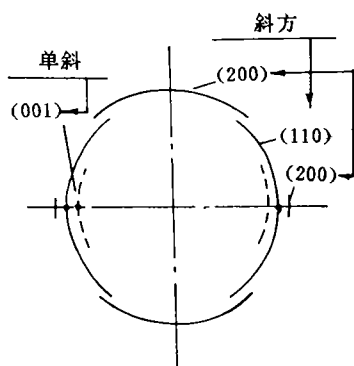


图7 压缩变形 UHMW-PE 膜微 X 射线衍射示意图

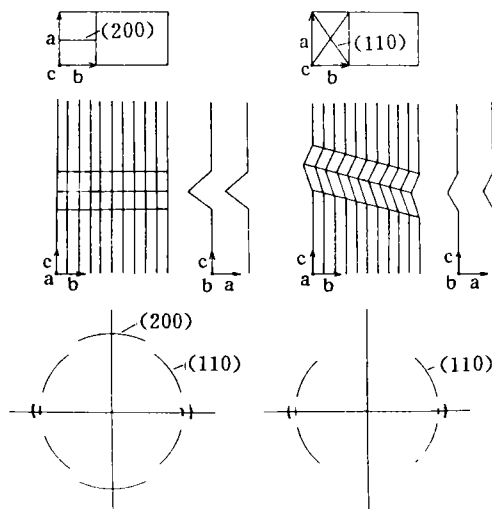
是,在图7的赤道线方向上出现了(001)面反射,表明压缩变形过程中,位于变形带附近的某些结晶结构发生了由斜方晶系转变为单斜晶系的变化。在 P(HBA/HNA) 纤维的热处理过程中也出现类似的变化^[17]。

图8是 UHMW-PE 膜的变形结构示意图。其中图8(a)和图8(b)分别表示由晶面系(100)⟨001⟩和(110)⟨001⟩滑移形成的变形带。当(100)⟨001⟩滑移时,按照 Bragg 条件,(100)面沿垂直于膜表面边缘的轴向旋转,其结果出现子午线方向的(200)衍射弧。同时,(110)面衍射在赤道线~35°范围内扩展。同理,出现(110)⟨001⟩滑移时,(110)面围绕垂直于(110)面的轴向旋转。

熔融态下大分子链的形态变化少、熵变小以及熔点高是刚性伸直链聚芳酯的基本特点^[18]。为使聚芳酯易于纺丝成形,一般都采用共聚的方法在大分子主链中引入柔性基团、不对称或非线性组分等,所以聚芳酯如 P(HBA/HNA)、EKONOL 等纤维的结晶结构远比普通均聚物纤维复杂,X 射线衍射点少,且较弥散,定量解析滑移面或滑移量是困难的。

6 结束语

对于具有伸直链结构、高度取向和结晶的有机纤维及膜材料,虽然它们能够显示出优异



(a)⟨100⟩⟨001⟩滑移;(b)⟨110⟩⟨001⟩滑移

图8 UHMW-PE 膜变形结构示意图

的抗张性能,但由于在垂直于拉伸方向大分子间的相互作用力弱,受到轴向压缩时,因晶面滑移而产生与拉伸轴呈一定角度的变形带。随着变形程度的增加,变形带的堆积厚度增大,大分子发生强烈挫屈变形,高度取向和结晶材料所特有的结构各向异性趋于同性化。与此同时,微原纤维以及非晶性大分子间的相对位移愈加显著,变形角逐渐接近90°,最后导致材料破坏。

7 参考文献

- Smith P, Lemstra P J. Makromol. Chem, 1979, 189: 2983
- Smith P, Lemstra P J. Polymer, 1980, 21: 1341
- Smith P, Lemstra P J, Pijpers J P L, Kiel A M. Colloid Polym. Sci, 1981, 259: 1070
- Torfs J C M, Pennings A J. J. Appl. Polym. Sci, 1981, 26: 303
- Perkins W M, Capitati N J, Porter R S. Polym. Eng. Sci, 1976, 16: 200
- Zacharides A E, Kanamoto T, Porter R S. J Polym. Sci. Polym. Phys. Ed, 1981, 18: 575
- Macturk K S, Eby R K, Adams W W. Polymer, 1991, 32: 1782
- 肖长发. 纺织学报, 1991, 12: 10
- Takahashia T, Xiao C F. Sen'i Gakkaishi, 1991, 47: 397
- Takahashi T, Miura M, Sakurai K. J. Appl. Polym. Sci, 1983, 28: 580

- | | |
|---|--|
| 11 肖长发,天津纺织工学院学报,1990,9:36 | Polym. Phys. Ed,1975,13:71 |
| 12 Deteresa S J,Porter R S,Farris R J. J. Mater. Sci,1988, 23:1886 | 15 Orowan E. Nature,1942,149:643 |
| 13 Takahashi T, Suzuki K, Aoki T, Sakurai K. J. Macro mol. Sci. Phys,1991,B30:101 | 16 Bunn,C W Garner E V. Proc. Roy. Soc,1947,A189: 39 |
| 14 Shigematsu K, Imada K, Takayanagi M. J. Polym. Sci. | 17 Xiao C F,Takhashi T. Sen'i Gakkaishi,1990,46:49 |
| | 18 肖长发.合成纤维工业,1992,15:39 |

Compressional Behavior of Organic High – performance Fibrous Materials

Xiao Changfa

(Tianjin Institute of Textile Science and Technology,Tianjin,300160)

Summary The present work is concerned with the axial compressional behavior of organic high – performance fibers and filmes by means of polarizing optical microscopy,scanning electron microscopy and X – ray diffraction. In the initial stage of compression,kink bands are formed at a proper angle to the draw axis,the molecular chains within the band were broken or bent,that local crystalline slip systems are responsible for the formation of the kink band. With progressive compression,new kink bands were formed near the kink bands that were formed in the initial stage of compression,indicating that compressional stress is concentrated at regions near the kink bands. In the final stage of compression,massive lateral displacement occurred from place to place along fiber axis and the fiber was almost squeezed out of shape. It can be assumed that intermicrofibrillar slip plays an important role at the final state of compression.

Key words Wholly – Aromatic Polymer Fibers,Ultra – High Molecular Weight Polyethylene Film,Axial Compression, Crystalline Slip

