

聚乙烯醇纤维轴向压缩变形结构研究*

肖长发 张宇峰

(天津工业大学材料科学系 天津 300160)

摘 要 研究了具有不同分子链形态 PVA 纤维的轴向压缩变形结构.结果表明,在具有带状结构的 PVA 纤维中,带状结构对纤维的轴向压缩变形行为有很大影响.压缩变形后纤维中的带状结构仍然存在,但带状结构内的分子链与纤维轴发生倾斜,随压缩变形程度增大,在有利剪切应力发展的方向形成褶皱变形带,最后导致纤维中所有带状结构破坏.X 光衍射实验结果表明,对于具有带状结构的 PVA 纤维,(101)[010]晶面系的滑移对其压缩变形过程有重要影响.

关键词 聚乙烯醇纤维, 轴向压缩, 变形结构

近年来高强度高模量聚乙烯醇纤维的研究与开发取得很大进展^[1].经湿法或冻胶纺丝可将聚乙烯醇(PVA)制成纤维.在低倍拉伸 PVA 纤维中,沿纤维轴方向出现由折叠链结构形成的晶区和非晶区,晶区和非晶区构成的长周期在小角 X 光散射图的子午线方向对应出现散射极大值,而在光学显微镜下观察时这种纤维具有均质结构;对于高倍拉伸 PVA 纤维,折叠链结构转变为伸直链结构,在小角 X 光散射图上观察不到子午线方向的散射,仅在赤道线方向出现弥漫散射,在光学显微镜下可观察到这种纤维具有带状结构^[2,3].研究高性能纤维的轴向压缩、弯曲及冲击变形问题,不论在学术或应用方面都具有重要意义^[4,5].本文研究了具有不同分子链形态 PVA 纤维的轴向压缩变形结构,发现在具有带状结构的 PVA 纤维中,带状结构对纤维的轴向压缩变形行为有很大影响.

1 实验部分

1.1 试样

用两种 PVA 纤维试样:①用水增塑平均聚合度 1700 的 PVA,熔融挤出干法纺丝,230℃拉伸 10 倍,在光学显微镜下其外观均匀,以 PVA-H 纤维表示;②以水为溶剂,将平均聚合度 4000 的 PVA 配置成纺丝溶液,湿法纺丝,240℃拉伸 20 倍,在光学显微镜下可观察到明显的带状结构,以 PVA-B 纤维表示.

1.2 轴向压缩试验

按文献[5]方法,用单体包埋纤维,聚合后制

成直径 7.5 mm 的纤维/树脂复合棒状试样,进行轴向压缩试验.

1.3 显微镜观察

用日本 Olympus 光学公司制偏光显微镜(POM)和日立 S-510 型扫描电子显微镜(SEM)观察变形前后纤维试样形貌.

1.4 密度测定

用密度梯度法测定纤维密度,轻液为二甲苯($\rho = 0.865 \text{ g/cm}^3$),重液为四氯化碳($\rho = 1.596 \text{ g/cm}^3$).

1.5 小角 X 光散射及广角 X 光衍射

用日本东芝公司 XC-40H 型 X 光摄像装置摄取纤维试样的 X 光衍射图.用日本电子公司 JRX-12VA 型 X 光衍射仪进行纤维试样的广角 X 光衍射(WAXD)测定, Ni 滤波, $\text{CuK}\alpha$ 射线.

2 结果与讨论

图 1 为 PVA-H 纤维和 PVA-B 纤维的偏光显微镜结果.图中的垂直和水平方向分别为通过起偏器和检偏器光的振动方向.如将 PVA-H 纤维平行于检偏器放置,则视野处于消光位,观察不到图像,所以将纤维倾斜 45°后摄像得到图 1(a).对于 PVA-B 纤维,即使将纤维平行检偏器放置,图像也未完全变黑,可观察到周期约 $1 \mu\text{m}$ 的带状结构,若将 PVA-B 纤维倾斜检偏器 7° 左右,则如图 1(b),可清楚观察到明暗相间的带状结构.在消光的带状结构内,由于分子链方向与检偏器(A)方向平行,所以为暗视野,而其相邻带状结构内,分

* 2002-01-17 收稿, 2002-06-08 修稿

子链与检偏器的角度增大,视野变亮.

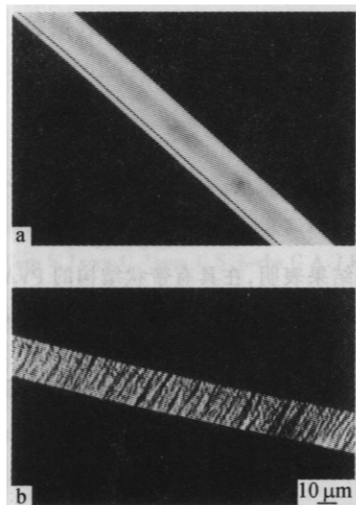


Fig.1 POM images of PVA fiber
a) PVA-H fiber; b) PVA-B fiber

用 WAXD 可对 PVA 纤维的结晶取向进行分析^[6].结果表明,PVA-H 纤维和 PVA-B 纤维沿纤维轴(结晶 b-轴)方向的取向系数, F_b 分别为 0.989 和 0.988,而垂直于纤维轴的两个方向 F_a 和 F_c 分别为 - 0.482、- 0.480 和 - 0.476、- 0.477.显然,尽管二者的平均聚合度有很大差异,但其成纤、拉伸后的结晶取向状态几乎没有区别.

用密度梯度法测定 PVA-H 纤维和 PVA-B 纤维的密度分别为 $1.310\text{ (g/cm}^3\text{)}$ 和 $1.323\text{ (g/cm}^3\text{)}$,后者明显高于前者.按 PVA 非晶区密度 $\rho_a = 1.269\text{ (g/cm}^3\text{)}$ 和晶区密度 $\rho_c = 1.345\text{ (g/cm}^3\text{)}$ 计算, PVA-H 纤维和 PVA-B 纤维的结晶度分别为 55.4% 和 72.2%.虽然用密度换算得到的结晶度有一定误差,但至少说明,在 PVA-B 纤维中,折叠的大分子被拉伸而趋于伸直,分子链堆砌密度增大.

图 2 为压缩变形率 32% PVA-B 纤维的 POM 结果.图 2(a)是将纤维平行于检偏器得到的结果.与变形前(图 1b)相比,可看到很多明亮的带状结构.在带状结构中,分子链的轴向倾斜于纤维轴一定角度.为观察消光的带状结构,将 PVA-B 纤维倾斜检偏器 11° ,得到图 2(b),此时 PVA 分子链与纤维轴倾斜 11° ,构成的带状结构沿纤维轴呈锯齿状排列.其中,与检偏器平行的带状结构为暗视野,而相邻带状结构中的分子链与检偏器的夹角较之图 2(a)时更大,所以视野更亮.图 2(b)中纤维与检偏器的夹角(11°)较之原试样(图 1b, 7°)大,表明压缩变形后带状结构中的分子链对纤维

轴发生了倾斜.另外,与原试样相比,在此状态下带状结构的整体与纤维轴的角度几乎没有大的变化.

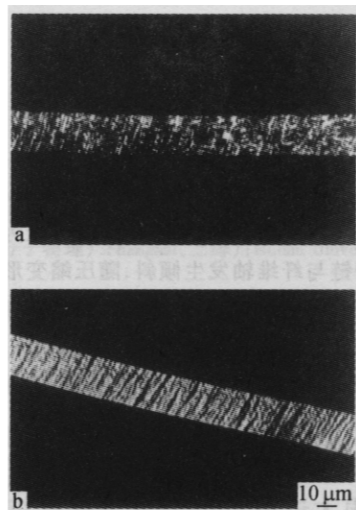


Fig.2 POM images of PVA-B fiber at 32% compressed deformation

图 3 是压缩变形率 56% PVA-B 纤维的 POM 图,与图 2(a)、2(c)相比,纤维原有带状结构被破坏,整体亮度更强.将纤维倾斜检偏器 21° ,得到图 3(b),可观察到许多与纤维轴约呈 55° 夹角的带状结构.这一结果表明,当对 PVA-B 纤维进行轴向压缩时,带状结构内的分子链只发生相应的倾斜变形,而在与带状内部结构无关的角度即有利于剪切应力发展的方向,分子链发生倾斜,形成扭曲变形带.由于这种变形的产生,使得 PVA 纤维中原有的带状结构受到破坏.

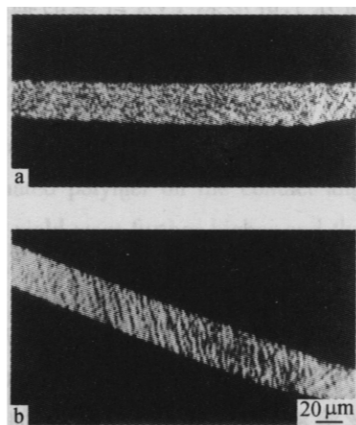


Fig.3 POM images of PVA-B fiber at 56% compressed deformation

图 4 为 PVA-B 纤维和压缩变形率 32% 纤维的 SEM 结果.图 4(a)与图 1(b)对应,图 4(b)与图 2(a)对应.可见,在 PVA-B 纤维原试样中,也存在与带状结构相关的凹凸结构,随轴向压缩进行,凹凸结构变得更加突出.由此可知,在轴向压缩过程

中,纤维中的分子链并不是在平行于纤维表面的面内相对于纤维轴而发生倾斜变形,所以在研究纤维变形时应以 PVA 光轴对纤维轴的倾斜程度来评价 POM 的结果^[3].因为光轴与纤维轴之间的夹角和分子链与纤维轴的夹角有密切关系,所以可将两者结合起来讨论压缩变形后的分子链变形程度.

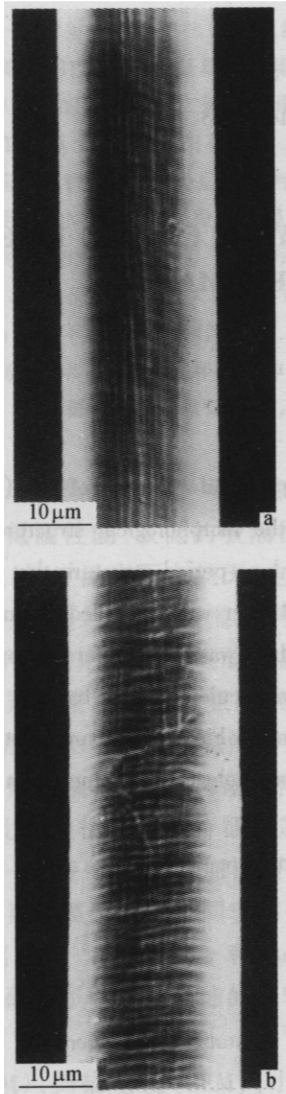


Fig.4 SEM images of PVA fiber
a)PVA-B fiber;b)PVA-B fiber with 32% compressed deformation

对于具有均匀外观的 PVA-H 纤维,压缩变形后(变形率 16%)POM 的结果如图 5 示,可以观察到与纤维轴呈 ~ 80°夹角的明暗相间的变形带结构.如果将纤维试样倾斜检偏器一定角度,仍可观察到明亮的视野,这一结果意味着 PVA-H 纤维受到压缩变形后,产生变形带结构,变形带内部的大分子,其发生的变形并非与纤维轴平行,而是呈一定角度.

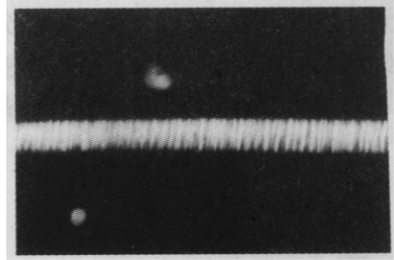


Fig.5 POM image of PVA-H fiber at 16% compressed deformation

为了进一步研究 PVA 纤维的变形机理,进行了 X 光衍射实验.图 6 是压缩变形率 30% PVA-B 纤维的 WAXD 图,可观察到弧状的 $[(101) + (10\bar{1})]$ 衍射,而其它 $(h01)$ 衍射仍集中在赤道线上,表明不论 (101) 面或 $(10\bar{1})$ 面,结晶面沿分子链方向的滑移都与带状结构内的分子链倾斜有关.由 PVA 晶胞参数可知,在 (101) 面内,两个链节靠氢键呈拉链式连接. (101) 面含有平面锯齿形分子链,是电子密度高的结晶面,也是在热处理或压缩变形过程中分子链容易沿纤维或薄膜表面发生取向的面,所以 (101) 晶面沿分子链方向的滑移与带状结构内的分子链倾斜有关.由于 $(10\bar{1})$ 面发生滑移时需要破坏氢键,所以难于发生.可以想象,至少在变形初期,结晶形态的变化对 PVA 纤维的变形机理起着重要作用.类似地,在研究芳香族聚酰胺纤维压缩变形行为时也发现,含氢键的 (200) 面对褶皱变形带的形成有重要影响,在电子衍射和 WAXD 图上,都能观察到 (200) 面衍射偏离赤道线方向的现象^[6].

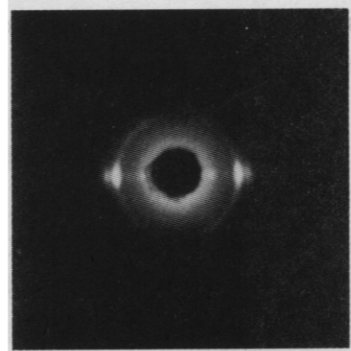


Fig.6 WAXD photograph of PVA-B fiber with 32% compressed deformation

对具有不同分子链形态结构 PVA 纤维的轴向压缩变形结构进行了研究,结果表明,对拉伸倍率较低(13 倍)的 PVA 纤维,在光学显微镜下观察时其结构均匀,而对拉伸倍率较高(21 倍)的 PVA 纤维,在光学显微镜下可观察到周期约 1 μm 的带状结构.具有带状结构的 PVA 纤维经压缩变形

后,带状结构仍然存在,但带状结构内的分子链与纤维轴发生倾斜,并趋于呈手风琴状.随变形程度增大,在沿有利剪切应力发展的方向形成褶皱变

形带,最后导致原有带状结构破坏.带状结构内的分子链倾斜纤维轴方向的程度,与含平面锯齿形分子链的(101)面沿分子链方向的滑移有关.

REFERENCES

- 1 Huang Ping(黄平). China Synthetic Fiber Industry(合成纤维工业), 2001, 24(5): 26 ~ 30
- 2 Cebe P, Grubb G. J Mat Sci, 1985, 20(17): 4465 ~ 4471
- 3 Takahashi T, Suzuki K, Aoki T, Sakurai K. J Macromol Sci-Phys, 1991, B30(1): 101 ~ 106
- 4 Xiao C F, Takahashi T. Sen'i Gakkashi(纤维学会志[日]), 1990, 46(2): 49 ~ 55
- 5 Xiao Changfa(肖长发). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 1995, 16(7): 1143 ~ 1145
- 6 Takahashi T, Miura M, Sakurai K. J Appl Polym Sci, 1983, 28: 579 ~ 583

STRUCTURAL INVESTIGATION OF POLY(VINYL ALCOHOL) FIBERS UNDER AXIAL COMPRESSIONAL DEFORMATION

XIAO Changfa, ZHANG Yufeng

(Department of Materials Science, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160)

Abstract The influence of supermolecular structures on the axial compressional behavior of poly(vinyl alcohol) (PVA) fibers was investigated. Two kinds of PVA fibers with different the morphological structure of molecular chains, PVA-H fiber and PVA-B fiber were studied. PVA-H fiber with a long-period structure that is made up of stacked folded-chain crystals has a homogeneous appearance, while PVA-B fiber with extended-chain crystals has a characteristic banded structure. The axial deformation behavior of PVA-B fibers was quite different from that of PVA-H fibers. When the PVA-B fibers were axially compressed, the PVA molecules in the banded structure were considerably kinked in zigzag fashion from band to band to form deep "crease". Finally, all banded structures in the fiber were destroyed. It is suggested that (101)[010] slip plays an important role in the deformation of the PVA-B fibers.

Key words Poly(vinyl alcohol) fiber, Axial compression deformation structure