

超高分子量聚乙烯冻胶纺丝-拉伸纤维结构的研究*

肖长发 安树林 贾广霞 张宇峰

(天津纺织工学院材料科学系 天津 300160)

摘 要 以煤油为溶剂,汽油为萃取剂,采用冻胶纺丝-拉伸技术纺制了超高分子量聚乙烯(UHMW-PE)纤维.利用广角X-射线衍射(WAXD)试验、偏光显微镜(POM)观察等方法研究了拉伸过程中纤维结构的变化.结果表明,在拉伸过程中,纤维大分子折叠链向伸直链转变的同时,斜方结晶的堆砌密度增大,微晶尺寸分布变窄并趋于均匀,拉伸40倍纤维的晶胞参数为 $a = 0.732\text{nm}$, $b = 0.491\text{nm}$, $c = 0.254\text{nm}$.在拉伸40倍左右的纤维中还能观察到因大分子结晶晶面滑移而产生的折皱带结构.在作者研究条件下,观察不到折皱带结构对纤维整体的取向态和结晶态结构的影响.

关键词 超高分子量聚乙烯,冻胶纺丝-拉伸纤维,结构变化,折皱带

以十氢萘为溶剂,用平均分子量在 1×10^6 以上的UHMW-PE通过冻胶纺丝-拉伸技术纺制抗张强度 $2 \sim 7\text{GPa}$ 、初始模量 100GPa 以上的高性能纤维在工业上已得到实施^[1,2].与大分子刚性很强的芳香族聚酰胺或芳香族聚酯不同,线性聚乙烯是一种典型的柔性分子,在通常熔融或溶液状态下PE大分子呈无规线团状,分子内和分子间容易相互缠结,用常规方法纺丝成形和拉伸处理后,所得纤维具有折叠链结构,折叠链堆砌规整的晶区之间仅靠少数缚结分子连接,因此纤维的实际强度和模量远低于基于单位纤维横截面上大分子C—C键能的累加值计算得到的理论强度和模量.冻胶纺丝的目的在于使分子量很高的PE大分子在适当溶剂中舒展即解缠,并在此状态下纺丝成形、经数十倍的热拉伸,使大分子沿纤维轴方向充分舒解和伸直,折叠链结构转变为伸直链结构.UHMW-PE的分子量高,利用冻胶纺丝-拉伸技术得到的纤维中大分子的末端数少,取向度和结晶度高,纤维的力学性能明显高于常规纺丝纤维.

我们用价廉易得的煤油为溶剂,汽油为萃取剂,试制出力学性能良好的UHMW-PE纤维^[3].对纤维结构与性能的初步研究表明,当拉伸倍率超过30倍以后,纤维的声速取向因子和结晶度的增加趋于缓慢,而强度和模量随拉伸倍率几乎呈线性增加,即拉伸过程中纤维力学性能如强度、模量等与纤维结构参数如结晶度、声速取向因子之间呈非线性渐增关系.另外还发现,伴随着初生纤维的拉伸,大分子由折叠链结构向伸直链结构转变的同时,纤维结晶形态也发生了某种变化.

本文利用广角WAXD、POM等方法,对煤油系冻胶纺丝UHMW-PE纤维在拉伸过程中的结晶结构变化进行了研究.结果表明,在拉伸过程中,纤维大分子折叠链向伸直链转变的同时,纤维结晶的堆砌密度增大,尺寸分布变窄并趋于均匀.在高倍拉伸的纤维中还能观察到由于大分子晶面滑移而产生的折皱带结构,但在本研究条件下,观察不到折皱

* 1998-01-05 收稿,1998-11-09 修稿

带结构对纤维整体的取向态和结晶态结构的影响。

1 实验部分

以煤油(沸点 $>160^{\circ}\text{C}$)为溶剂调制浓度 5% 并含少量热稳定剂及助剂的 UHMW-PE ($M_w = 3 \times 10^6$, 北京助剂二厂产品)溶液, 采用冻胶纺丝工艺用自制小型纺丝机纺制冻胶原丝, 在 2°C 左右的冷水中骤冷, 经相平衡后用汽油(沸点 $<140^{\circ}\text{C}$)萃取, 40°C 定长状态下干燥, 制成干冻胶原丝。拉伸在自制连续二级拉伸机上进行, 拉伸和卷绕罗拉的直径为 95mm。在 $\leq 100^{\circ}\text{C}$ 下进行 ≤ 10 倍的一级拉伸, 在一级拉伸基础上, 于 $\leq 148^{\circ}\text{C}$ 下进行二级拉伸, 得到一系列拉伸倍率不同的纤维。

在日本理学电机 2028 型 X-射线衍射仪上进行纤维试样的赤道线和子午线方向的 WAXD 试验, Ni 滤波, $\text{CuK}\alpha$ 射线。管电压和电流分别为 40kV 和 150mA。在摄取 WAXD 图时, 试样与相机之间的距离用硅粉校正。

以四氯化碳为重液, 正庚烷为轻液, 用密度梯度管法测定试样的密度。

用 Olympus 偏光显微镜观察不同拉伸倍率纤维试样的形貌。

2 结果与讨论

为减小大分子缠结程度, 配制半稀状态的纺丝溶液, 并在此状态下进行纺丝成形、骤冷得到冻胶原丝。原丝中沿纤维轴方向大分子基本保持着非缠结状态, 具有一定的远程有序。图 1 为三种纤维试样的 WAXD 图。由图 1a 可见, 原丝(初生纤维)为典型的结晶无取向结构, 虽然聚乙烯是一种柔性很强、易形成折叠链结晶结构的大分子, 其纺丝溶液流经喷丝孔道时会发生某种程度的流动取向, 但由于 UHMW-PE 的分子量大, 弹性效应显著, 其流动取向效应甚微, 所以在未拉伸纤维的 WAXD 图中只能观察到各向同性的衍射环。随着拉伸的进行, 在 X-光衍射图上赤道线附近的衍射强度迅速增加, 而子午线附近的衍射强度减小。其中最强的衍射为位于 $2\theta \approx 21.9^{\circ}$ 和 24° 附近的斜方晶(110)和(200)面衍射。在高倍拉伸纤维的 WAXD 图和衍射强度曲线上, 还可观察到(210)、(020)、(310)以及层线方向的(011)、(111)、(201)和(211)面衍射。另外, 在最强的(110)面衍射内侧, 即使在较低拉伸倍率(如 5 倍以上)纤维试样的 WAXD 图上也能观察到位于 $2\theta = 19.5^{\circ}$ 左右的衍

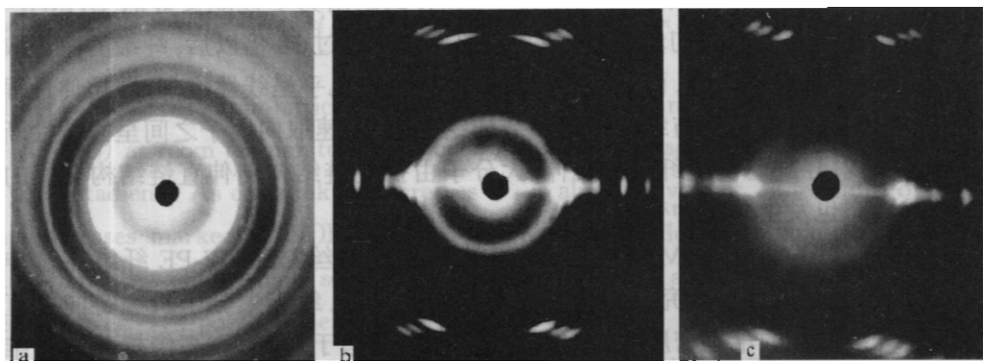


Fig. 1 WAXD patterns of the UHMW-PE fiber with the draw ratio
(a) as-spun, (b) $\times 25$, (c) $\times 40$

射. 研究在 155℃ 共挤出的反应粉末 UHMW-PE 挤出物时发现, 在 $2\theta = 20.0^\circ$ 附近出现的六方结晶(100)衍射, 未拉伸前, 其取向性弱, 表现为较弥散的衍射弧, 随着拉伸($\geq 150^\circ$)的进行, 六方结晶向斜方结晶转变, 这一衍射逐渐消失^[4]. 在本研究中, $2\theta = 19.5^\circ$ 衍射不仅不随拉伸过程的进行而减弱或消失, 反而衍射强度有增加的趋势^[3], 因此可以说, 19.5° 附近的衍射更接近单斜晶系^[5,6].

不考虑 $2\theta = 19.5^\circ$ 附近的一个衍射, 根据赤道线方向的(200)和(020)衍射, 可以求出 UHMW-PE 纤维斜方结晶的晶胞 a 轴和 b 轴的尺寸, 由 WAXD 图第一层线的衍射可求出纤维周期, 即晶胞 c 轴的长度. 所得结果如表 1 所示. 可见, 随着拉伸倍率提高, 晶胞 a 轴和 b 轴长度及 a/b 有减小的趋势, 而 c 轴几乎不变, 纤维密度则增大. 晶胞参数的变化意味着拉伸过程中纤维大分子运动的结果使常规折叠链片晶结构向伸直链结构转变的同时, 晶胞尺寸也相应发生了变化, 晶胞体积趋于减小而密度至拉伸倍率 30 倍左右几乎一直呈线性增大, 结合 DSC 热分析的结果^[3], 表明伴随着拉伸过程中折叠链向伸直链转变的同时, 纤维中斜方结晶的规整度提高, 尺寸分布变窄并趋于均匀, 确切密度增大.

Table 1 Drawing ratio dependencies of lattice parameters and specific volume of UHMW-PE fibers

Draw ratio	a -Axis(nm)	b -Axis(nm)	c -Axis(nm)	a/b	Specific volume(cm^3/g)
As-spun	0.749	0.499	0.254	1.501	1.033
5	0.748	0.498	0.255	1.502	1.029
10	0.747	0.497	0.253	1.503	1.024
15	0.742	0.497	0.253	1.493	1.022
20	0.740	0.495	0.254	1.495	1.018
25	0.739	0.495	0.253	1.493	1.016
30	0.737	0.494	0.253	1.492	1.014
35	0.734	0.492	0.254	1.492	1.013
40	0.732	0.491	0.254	1.491	1.011

从图 2 纤维试样的 WAXD 子午线衍射强度曲线上容易看出, 由于 PE 是一种结晶性很强的高聚物, 即使未经拉伸的干冻胶原丝也有一定的结晶度, 但这种结晶是折叠链片晶结构, 沿纤维轴(结晶 C 轴)方向基本呈无规取向, 所以其赤道线与子午线方向的衍射峰形无明显差异. 随着拉伸的进行, 纤维的折叠链片晶结构向伸直链结构转变, 其最明显的特征即子午线方向的($hk0$)衍射逐渐减弱并消失, 而 $2\theta = 74.8^\circ$ 附近的(002)衍射明显增强. 在拉伸 40 倍左右的纤维试样的衍射图上, 已观察不到明显的($hk0$)衍射. 通过测定子午线(002)方位角 Φ 方向的强度分布 $I(\Phi)$, 利用下式^[7]可以求出大分子的取向函数, 即

$$f_c = \frac{3 \langle \cos^2 \Phi \rangle - 1}{2}$$

其中

$$\langle \cos^2 \Phi \rangle = \frac{\int_0^{\pi/2} I(\Phi) \sin \Phi \cos^2 \Phi d\Phi}{\int_0^{\pi/2} I(\Phi) \sin \Phi d\Phi}$$

所得结果如图 3 所示.取向函数是基于子午线(002)衍射强度计算得到的结果,可见,结晶的取向程度基本随拉伸倍率增加而增大.

由 Sherrer 方程^[7],利用 WAXD 强度曲线可以计算出微晶尺寸,即

$$D_{hkl} = \frac{\lambda \cdot (180/\pi)}{(H^2 - 0.01)^{1/2} \cdot \cos\theta}$$

其中, λ 为 X-射线波长; θ 为与 (hkl) 对应的 Bragg 衍射角; D_{hkl} 为垂直于衍射面的微晶尺寸; H 为 (hkl) 衍射峰的半高宽;0.1 为衍射仪的校正系数.计算结果表明,纤维的微晶尺寸随拉伸倍率增加而有所增大.拉伸 40 倍的纤维试样,其结晶 C 轴方向的 D_{002} 约 50nm,而其侧向宽度 D_{200} 约 10nm. Smook 等^[7]研究以石蜡油为溶剂的冻胶成形、热拉伸 70 倍的 UHMW-PE 试样时发现, D_{002} 约 70nm,而 D_{200} 约 20nm.显然,随着拉伸倍率增加,折叠链吸收能量熔融-重排-再结晶向三维有序程度更高的伸直链结构转变,伴随着此过程,纤维的结晶度以及微晶尺寸增大.由于 Sherrer 方程是基于理想晶体模型而忽略晶格畸变如内部缺陷建立起来的,所以计算得到的微晶尺寸有一定误差.

图 4 为用 POM 观察两种纤维试样所得的结果,其中(a)、(b)为拉伸 5 倍的试样,(c)、(d)为拉伸 40 倍的试样.可见,低倍率拉伸的试样,在 POM 对角位(a,亮视野)下可观察到沿纤维轴方向随机分布若干不连续的毛细管状沟槽,这是由于原丝在拉伸过程中,由疏松的网络结构向致密的原纤结构转变所致,随拉伸倍率的提高,这些毛细管状沟槽逐渐消失,纤维结构亦明显致密化.若使 POM 对角位视野偏转至直角位即消光位,所得结果如图 4(b)所示,与图 4(a)相比无本质区别,表明 5 倍左右的低倍率拉伸还不足以使纤维有足够的结晶取向程度,以使其在 POM 下显示出结晶材料所特有的偏光各向异性.而对于

高倍率拉伸如图 4(c)所示拉伸 40 的试样,纤维不仅具有光泽的表面形态,而且结构致密化程度明显提高,同时还可观察到与拉伸轴方向约呈 $75 \sim 80^\circ$ 左右的折皱带.图 4(d)是与图 4(c)对应的消光位观察结果,显而易见,由于位于折皱带结构中的大分子其沿纤维轴向的取向态结构受到严重破坏,即使在消光位也能观察到明

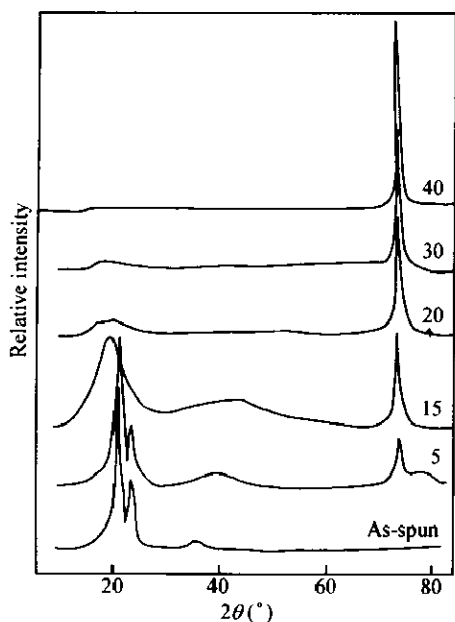


Fig. 2 Meridional diffractograms recorded at varying draw ratio

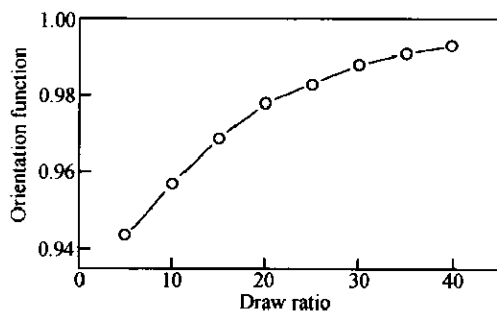


Fig. 3 Orientation function as a function of draw ratio

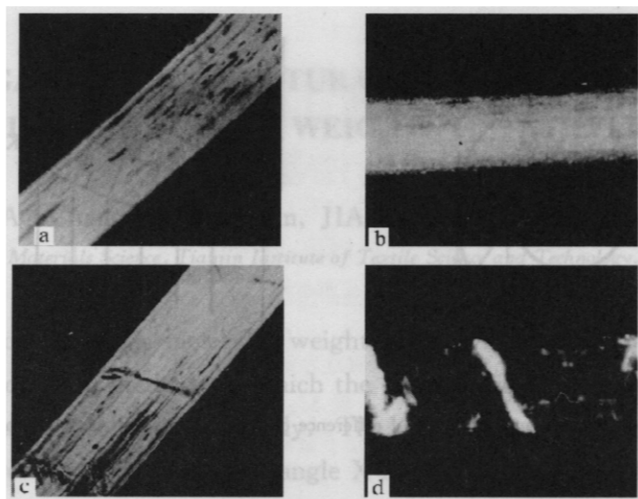


Fig. 4 POM patterns of UHMW-PE fiber with the draw ratio
(a)、(b) $\times 5$, (c)、(d) $\times 40$

亮的视野。

聚对苯二甲酰对苯二胺(PPTA)是一种典型的液致性液晶聚合物,将其进行纺丝成形时PPTA大分子受到剪切作用,使得成形后的纤维中含有残余应力而使纤维趋于收缩,这种作用的结果在纤维中形成与纤维轴呈 90° 、沿纤维径向分布的折皱带,在POM下可观察到周期 $250\sim 300\mu\text{m}$ 、明暗相间的折皱带结构^[8,9]。另外,在采用冻胶纺丝-拉伸技术制成的聚乙烯醇(PVA)纤维中,拉伸后残余应力即收缩应力作用的结果,使得PVA结晶中 $(101)\langle 010\rangle$ 晶面体系滑移,形成与纤维轴呈 $75\sim 90^\circ$ 夹角、尺寸 $\sim 1\mu\text{m}$ 左右的折皱带结构^[10]。如图4(c)、(d)所示,在本研究中观察到的折皱带,其分布周期较之PPTA或PVA大得多,而且与拉伸倍率即大分子的伸直程度有密切关系,其形貌特征更接近于压缩变形程度较低的液晶聚芳酯纤维^[11]。与具有刚性伸直链分子结构的纤维不同,UHMW-PE大分子是一种典型的柔性分子,其伸直链结构是在特定条件下由折叠链结构转变而成的。同样的柔性大分子,其链结构形态不同,受载荷作用时的变形机理亦不同。例如,具有折叠链结构的线性聚乙烯挤出物受到压缩载荷作用时产生许多与挤出方向呈约 50° 夹角的折皱带,而经冻胶挤出-拉伸技术成形的具有伸直链结构的UHMW-PE纤维状物,其折皱带与纤维轴的夹角约为 75° 或 90° 。对于折皱带结构的形成,前者是由于无定形区大分子间的相对滑移,而后者则与结晶中某些晶面滑移有关^[5,10]。我们的研究表明,对于低倍率拉伸或未经卷绕的纤维试样,基本观察不到折皱带,而当增大卷绕罗拉直径(如由 95mm 增大为 150mm)时,所得纤维的折皱带结构亦随之弱化。因此,如图5所示,可以设想,高倍拉伸后在纤维中出现的折皱带可能是由于基本处于伸直链状态的纤维大分子在卷绕过程中受到非平行于拉伸方向的分力所致,而这一分力与卷绕过程中纤维受到的卷绕弯曲张力的大小即罗拉直径有关,即卷绕罗拉的直径越小越容易产生折皱带。我们还观察了十氢萘溶剂法冻胶纺丝-拉伸纤维,虽然也有类似的现象出现,但其分布密度或数量较之本研究体系的少。

按照Orowan's方程^[5],在UHMW-PE纤维结晶中,当滑移面与变形面之间的夹角即

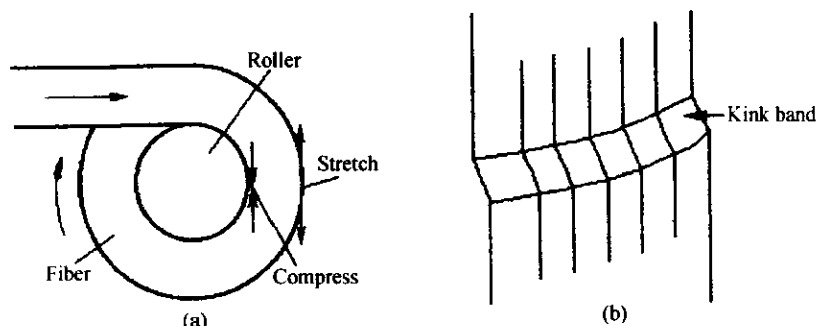


Fig.5 Schematic representation of difference of contraction strain between the two sides of the fiber when wound up

变形角为 $75 \sim 80^\circ$ 左右时, 斜方结晶中 $(110) \langle 001 \rangle$ 是最有可能出现的滑移面系, 因 (110) 晶面大致垂直取向于纤维表面, 产生的折皱带应倾斜于纤维表面. 因此, 可以认为, $(110) \langle 001 \rangle$ 滑移对在拉伸后具有伸直链结构的 UHMW-PE 纤维中产生的折皱带结构起着重要作用. 值得指出的是, 虽然在高倍拉伸后的纤维中出现了微结构缺陷即在折皱带结构中大分子的取向态结构被破坏, 而这种微结构缺陷还不足以对纤维整体的取向态和结晶态结构产生明显的影响.

致谢 本研究部分工作得到日本福井大学高桥利禎教授的帮助, 在此谨表谢意.

REFERENCES

- 1 Smith P, Lemstra P J, Booi H C. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1981, 19: 877 ~ 888
- 2 Tsubakihara S, Nakamura A, Yasuniwa M. Polymer Journal, 28: 489 ~ 495
- 3 Xiao Changfa, An Sulin, Jia Guangxia, Zhang Yufeng. J Appl Polym Sci, 1996, 59: 931 ~ 935
- 4 Uehara H, Kanamoto T, Kawaguchi A, Muurukami S. Macromolecules, 1996, 29: 1540 ~ 1547
- 5 Takahashi T, Suzuki K, Sakurai K. J Macromol Sci-Phys, 1990, B29: 101 ~ 116
- 6 Michael F B, Athene M D, Wirm B, Geoffrey R M, Gareth E D, Anthony R. Macromolecules, 1995, 28: 6383 ~ 6393
- 7 Smook J, Pennings J. Colloid & Polymer Sci, 1984, 262: 712 ~ 722
- 8 Dodd M G, Johnson D J, Saville B P. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1977, 15: 2201 ~ 2211
- 9 Panar M, Avakim P, Blume R C, Gardner K H, Gierke T D, Yang H H. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1983, 21: 1955 ~ 1969
- 10 Takahashi T, Suzuki K, Aoki T, Sakurai K. J Macromol Sci-Phys, 1991, B30: 101 ~ 118
- 11 Takahashi T, Xiao C F, Sakurai K. Sen-I Gakkaishi, 1991, 47: 397 ~ 402
- 12 Shigematsu K, Imada K, Takayanagi M. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1975, 13: 73 ~ 86

INVESTIGATION ON STRUCTURAL CHANGES OF GEL-DRAWN ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE FIBRES

XIAO Changfa, AN Shulin, JIA Guangxia, ZHANG Yufeng

(*Department of Materials Science, Tianjin Institute of Textile Science and Technology, Tianjin 300160*)

Abstract Fibres of ultra-high molecular weight polyethylene(UHMW-PE) were prepared with the gel fibre drawing method, in which the solvent and extraction solvent used were a general kerosene and gasoline respectively. The structural changes in the fibres during drawing process were examined by wide-angle X-ray diffraction(WAXD), polarising optical microscopy(POM) and density gradient column. During drawing process, folded chain structure transformed into extended-chain one in the fibre, the density of fibres increased, and the dimensions of orthorhombic crystallite size trended towards a narrow distribution with the increasing draw ratio simultaneously. The orthorhombic unit cell dimensions for the fibre with a draw ratio of 40 were $a = 0.732\text{nm}$, $b = 0.491\text{nm}$, and $c = 0.254\text{nm}$. In the fibre with a draw ratio of about 40, kink bands were observed. They are suggested to correspond to the local crystalline slip due to the effect of winding tension, and the smaller the winding roller diameter, the more clearly they can be observed. In present work, the effect due to the existence of kink bands on the structure of orientation and crystallinity of fibre bulk was not observed.

Key words Ultra-high molecular weight polyethylene, Gel-drawn fibers, Structural changes, Kink bands