

·研究简报·

口模拉伸共聚高密度聚乙烯单丝的取向结构探讨*

益小苏 邹湘坪

(浙江大学高分子系 杭州 310027)

谭洪生

(齐鲁石化公司树脂所 淄博 255436)

关键词 共聚型聚乙烯, 增强型单丝材料, Cox 复合材料模型, Gibson & Ward 晶桥模型, 口模拉伸工艺

高密度聚乙烯(HDPE)具有很高的理论弹性模量和拉伸强度. 本文利用口模拉伸的工艺, 制备得到具有增强结构的 HDPE 丝, 然后运用 Cox 复合材料模型^[1]和 Gibson/Ward 的晶桥模型^[2], 分析了晶体(桥)含量、及其变形和长径比对不同拉伸比 HDPE 材料力学性能的影响规律.

1 半晶型高聚物的取向模型

Barham^[3]等认为, 半晶型高聚物可看作是由两种组分(结晶相和无定形相)组成的复合材料. 在高取向状态, 这两种组分都取向. 结晶相在形变过程中, 首先产生微原纤(microfibrils)或针状晶体相, 随着微原纤的聚集而形成了原纤(fibrils). 这些原纤在同时取向的无定形相中, 沿拉伸方向平行排列, 类似于短纤维复合材料的纤维相. 根据纤维复合材料的 Cox 理论^[1], 可以整理得到高取向聚合物的模量表达式:

$$E = \chi E_c \left\{ 1 - \frac{\tanh x}{x} \right\}$$
$$x = \frac{L_c}{r_c} \left[\frac{G_m}{E_c \ln 2\pi / \sqrt{2.25}} \right]^{1/2}$$

其中 C 为针晶体积含量, 近似为结晶度, E_c 分别为原纤的弹性模量, G_m 是基体的剪切模量, L_c , r_c 分别是原纤的长度和半径. 在 PE 的玻璃化温度附近($\approx -110^\circ\text{C}$), 非晶态的弹性模量可以忽略.

Takayanagi 等^[4]发现取向聚乙烯结构与晶粒的规则堆积理论相符合, 由此提出了并联-串联模型, 即在平行方向上施加应力时晶区和非晶区串联, 承受相同的应力; 而在垂直方向上则为并联. Gibson 和 Ward^[2]等人以此提出了晶桥模型, 认为当 PE 拉伸比达到一定值时, 晶粒有规则地堆砌. 进一步拉伸, 非晶相的取向明显加强, 无序区与晶片交替出现, 一部分相邻的晶片由晶桥连接起来. 假设这些晶桥无规出现, 连接相邻晶片的概率可

* 1996-05-17 收稿; 1997-11-28 修稿

以用 p 来表示. 总的弹性模量可认为是由晶桥连接的晶片和无序区以及少数未被连上的晶片两部分组成, 经推导可得:

$$E = \chi E_c p(2 - p) + E_a \frac{[1 - x + x(1 - p)^2]^2}{1 - x + x(1 - p)^2 E_a/E_c}$$

式中 E_a 为非晶相的模量, c 仍是结晶度, c 和 p 可由 X-射线衍射测出.

2 实验

高密度聚乙烯(HDPE)为齐鲁石化公司共聚产品, 牌号 DGDB2480; 单丝采用口模拉伸工艺^[5]. 单螺杆挤出机为 BRABENDER 公司产, 螺杆直径为 30mm, 长径比为 25. 主拉伸的模口温度为 90℃, 单丝模具锥角 45 度. 主拉伸比 λ = 原坯料截面积/产品截面积.

广角 X-射线衍射(WAXD)在日本理学公司的 D/Max 1200 型衍射仪上进行, 铜靶 (Cu-K α 辐射), 石墨单色器, 旋转样品架. X-射线衍射照相法采用该公司的 D/Max-ra 型转靶 X-射线衍射仪, 铜靶, 镍滤光片, 单丝垂直于光束, 距底片 40mm, 管电压 30KV, 电流 20mA, 时间 2h. 扫描电子显微镜(SEM)观察是将单丝或原丝在液氮中冷冻 20min, 使之纵向劈裂脆断, 置于密度为 1.4g/cm³ 的硝酸中, 室温下蚀刻 2h, 凉干镀 Au/Pd, 在电镜下观察样品的断面形貌. 动态力学分析(DMA)采用日本 TMI 公司的 DDV-III EA 型动态粘弹谱仪测定, 频率为 3.5Hz, 升温速度为 2℃/min. DSC 采用美国 TA 公司的 DSC 2910 型表示扫描量热仪测定, 升温速度为 20℃/min.

3 结果与讨论

由 DSC 图谱中可知, 随着拉伸比 λ 的提高(图 1), 材料的结晶度逐渐升高(见表 1), 说明在拉伸过程中, 存在着应力诱导结晶过程. DSC 曲线为吸收单峰, 表明晶体结构为一种取向的变形晶体.

从 SEM 观察可以发现, 口模拉伸丝均呈现明显的纤维结构, 原纤沿牵伸方向有规则的排列, 其清晰程度取决于 λ . 在低 λ 样品中, 原纤模向尺寸较大, 丝与丝之间的界限不十分明显, 纤维结构还很很不完善. 随着 λ 的增大, 原纤轮廓逐渐清晰, 直径变小.

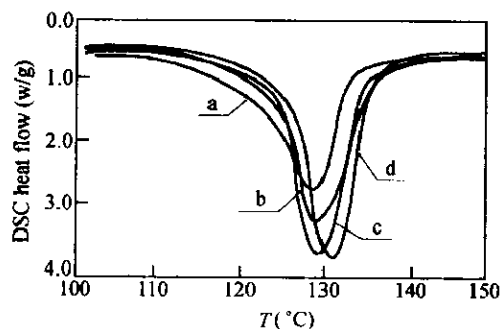
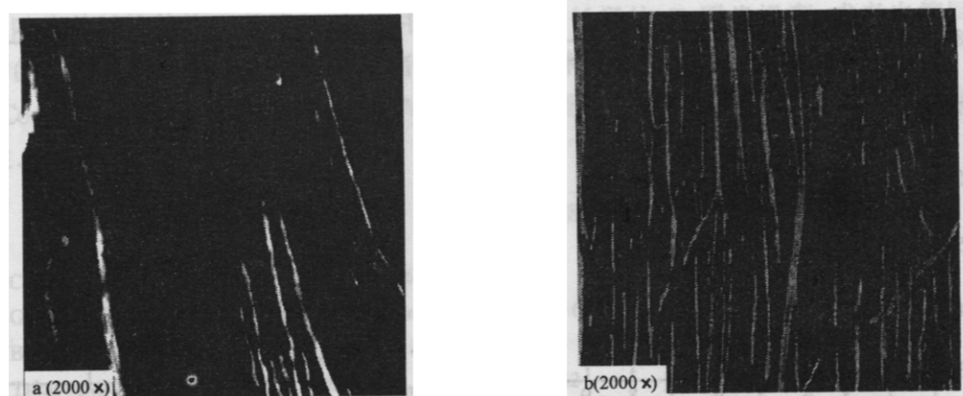
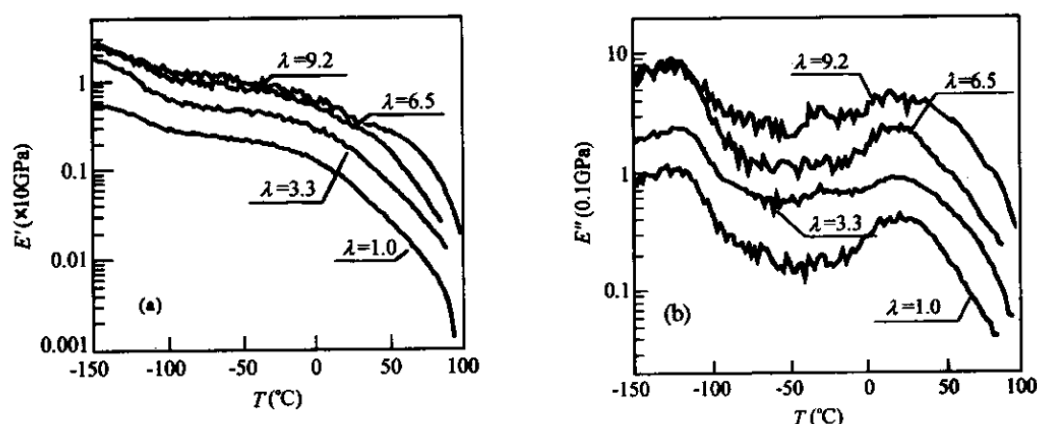


Fig. 1 DSC curve of HDPE monofilaments by die drawing process

a-1.0; b-3.3; c-6.5; d-9.2

设口模拉伸 HDPE 丝的材料结构符合 Cox 短纤维复合材料模型, 其中纤维相为平行的变形晶体.

对拉伸丝作 DMA 测试发现, 取向聚乙烯在约 -50℃ 时出现模量平台(图 3). 由 Takayanagi 的并联-串联模型^[4], 在此区域的非晶相模量对材料的拉伸模量贡献可以忽略. 取 -50℃ 时材料杨氏模量(E_{-50})进行表征, 表 1 为 DSC 和 DMA 测试的部分结果与拉伸比 λ 的关系. 可以认为取向度随 λ 的大幅度提高而形成的纤维结构是丝材料力学性能大幅度提高的根本原因^[6,7].

Fig. 2 SEM micrographs of HDPE monofilaments, a: $\lambda = 3.3$; b: $\lambda = 9.2$ Fig. 3 The storage modulus E' (a) and the loss modulus E'' (b) as a function of temperature for HDPE monofilament by die drawing processTable 1 Crystallinity and Young's Modulus under -50°C of HDPE monofilaments

Draw ratio(λ)	Crystallinity (%)	E_{-50} (GPa)
1	56.12	2.16
3.3	57.01	4.89
6.5	61.22	8.65
9.2	66.26	9.68

由 1 式, 取晶体的长径比 $R = \frac{L_c}{r_c}$, G_m 与 E_c 分别取理论值: $G_m = 1\text{GPa}$, $E_c = 300\text{GPa}$.

根据表 1 中 λ 与 χ 的关系, 利用方程(1)和表 1 的 E_{-50} 值, 获得所对应的变形晶体长径比 (R)-拉伸比(λ)关系如图 4. 由图可见, 当拉伸比 λ 增加时, 变形晶体的长径比 R 逐渐增加但趋势渐缓, 说明纯粹通过本实验拉伸工艺来提高单丝材料的力学性能终将有一个极限值. 图 5 为不同拉伸比的单丝的 X-射线衍射峰的变化, 也充分地说明了这种趋势.

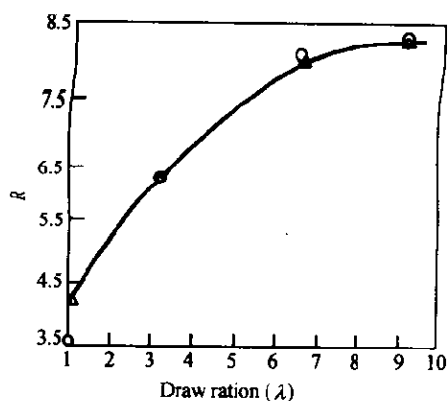


Fig. 4 Influence of draw ratio(λ) upon needle crystal aspect ratio(R)

△—Experimental ○—Theoretical

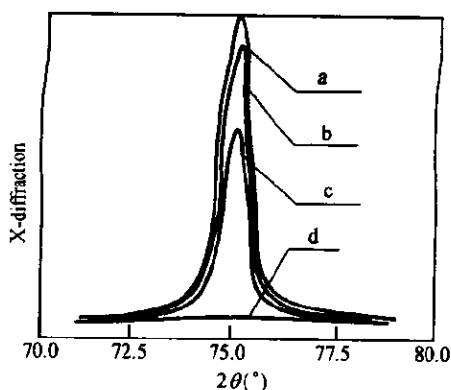


Fig. 5 XRD pattern of HDPE monofilament

a: $\lambda = 1$, b: $\lambda = 3.3$, c: $\lambda = 6.5$, d: $\lambda = 9.2$

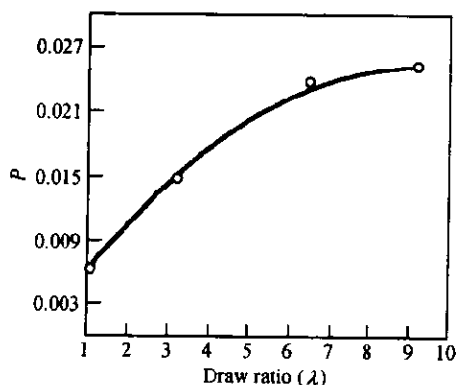


Fig. 6 Influence of draw ratio(λ) upon parameter(P) of inter-crystalline bridges

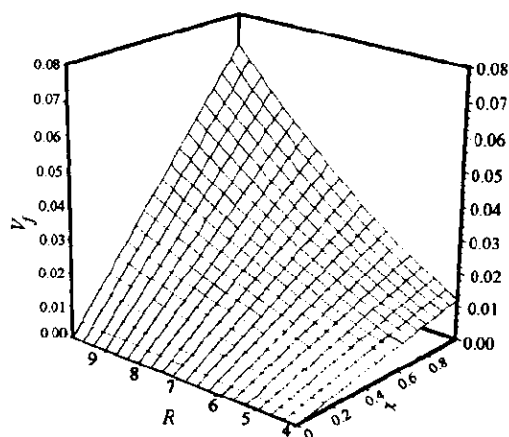


Fig. 7 Crystalline bridge volume fraction(V_f) as a function of crystallinity (c) and needle aspect ratio(R)

类似地,由 Gibson/Ward 晶桥模型简化可得: $E = \chi E_c p(2 - p)$

取不同拉伸比 λ 的单丝结晶度和 -50°C 时的杨氏模量,可以按上式获得此时的晶桥参数 p 与拉伸比 λ 的关系(图 5),可见晶体得以贯穿无序区和相邻晶粒连接的几率 P 随拉伸比增加而升高,但最终也逐渐趋于平缓,同样也说明本实验拉伸工艺来提高单丝材料的力学性能是有极限的。

由方程 1, 2 可知: $\frac{E_i}{E_{c\chi}} = p(2 - p) = 1 - \frac{\tanh RA}{RA}$

其中: R 为变形晶体的长径比, A 为系数;拉伸单丝材料中的晶桥体积分数 $f = \chi p(2 - p)$

随着单丝拉伸比 λ 的增加,材料中变形晶体的长径比 R 逐步提高,或者也等同于材料中的晶桥体积分数 V_f 的升高,两者均促使了材料的力学性能稳步的改善(图 6, 7),因此, Cox 复合材料模型和 Gibson & Ward 晶桥模型对口模拉伸的 HDPE 丝具有类似的适用性.

REFERENCES

- 1 Cox H L. Brit J. Appl Phys, 1952, 3:72~76
- 2 Gibson A G, Davies G R, Ward I M. Polymer, 1978, 19:683~693
- 3 Barham P J, Arridge R G C. J Polymer Sci, Polymer Phys Ed, 1977, 15:1177~1190
- 4 Takayanagi M. Mem Fac Eng Kyushu Unive, 1963, 23:41~62
- 5 Ward I M. British Polymer Journal, 1986, 18:216~225
- 6 Capaccio G, Ward I M. Polymer, 1977, 18:967~979
- 7 Owen A J. Colloid Polym Sci, 1981, 259:252~264

AN INVESTIGATION ON STRUCTURE MODEL OF ORIENTED COPOLYMERIZED HDPE MONOFILAMENTS BY DIE DRAWING PROCESS

YI Xiaosu, ZOU Xiangping

(Department of Polymers, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

TAN Hongsheng

(Institute of Polymer Resin and processing, Zibo 255436)

Abstract Self-reinforced Polymerized HDPE monofilament were prepared by die drawing process. According to Cox model for fiber composite and Gibson & Ward crystalline bridges' model, the reinforced mechanism was discussed to reveal that the mechanical improvement of monofilament was due to the growth of needle-like crystal with larger aspect ratio or the increase of volume fraction of the crystalline bridge. Based on the experimental results obtained by DMA, DSC and SEM, the theoretical prediction was also analyzed and discussed, and found the theoretical values could well-explain the monofilament behavior.

Key words Co-polymerized PE, Reinforced monofilament materials, Cox model for composites, Gibson & Ward Crystalline-bridge model, Die drawing process