

聚乙烯球晶在单向拉伸下的形变*

李 历 生 王 盈 康 刘 佩 珊

(北京大学化学系)

近年来合成纤维已经得到了极其广泛的应用,然而对于纤维的结构到目前为止还没有能够彻底阐明,根据一般从熔融体纺丝的过程可知,聚合物首先是从熔融体形成丝,然后在一定条件下经过拉伸而生成高度取向的纤维。大量的实验事实证明,结晶高聚物从熔融体结晶时通常都是形成球晶,因此从拉伸丝到形成纤维的过程很可能与球晶的形变相联系,然而许多作者在研究球晶的形变^[1-4]和纤维的结构^[5,6]时都没有注意到这点,他们只是分别地研究纤维的结构和球晶的形变,没有进一步将它们联系起来进行研究,因此从研究纤维所得的结果很难加以解释,例如,为什么在取向纤维中还存在完整的球晶?为什么纤维中存在许多空洞?纤维中的结构单元是什么?以及纤维中的结构如何从熔块中的结构变来等等。研究球晶形变的工作一般也都是在室温下拉伸具有球晶的薄膜^[1-4]。由于在室温下温度较低,聚合物的分子链或球晶中的结构单元没有足够的活动性,还在较小的形变下膜就发生破裂,因此只能发现球晶在拉伸下或者脆裂,或者沿边界裂开,而观察不到较大的形变。在研究熔块的拉伸时,虽发现在颈部有细的纤维生成^[1],但由于在拉伸过程中结构的变化无法直接观察,因而也不能阐明形成纤维的过程。我们考虑到上述工作中的一些问题,特别选用了研究得最详细的低压聚乙烯球晶作为研究对象,以便从已知的结构数据推测拉伸后的结构。此外,我们估计,在拉伸下熔块的和薄膜的形变机构将是类似的,拉伸薄膜而产生的形变过程可能是拉伸熔块的一个简化情况,因此我们首先制备出从熔融体结晶的薄膜,然后在室温以上的较高温度下进行拉伸,以便球晶中的结构单元具有足够的活动性,使形变易于发展,这样我们就能够利用偏光显微镜直接观察聚乙烯如何从球晶的结构转变到纤维的结构。

实 验 方 法

膜的制备

将粉末状的低压聚乙烯溶于二甲苯中,配制成浓度为 0.1—0.5% (重量百分数) 的溶液,然后将溶液加热至沸腾,用预热过的滴管直接将沸腾的溶液取出,并滴到事先已恒温到 110°C 的甘油表面上,溶液随即在表面上展开,待溶剂完全蒸发后形成一层薄膜。为了制备从熔融体结晶的薄膜,我们再将甘油加热到聚乙烯的熔点以上,使膜完全熔融,然后再缓慢冷却到室温,这样得到的膜可以很方便地用盖玻片从甘油表面上取出,并放到清洁的蒸馏水表面上,待膜上粘附的甘油完全扩散到水中去后,即可直接放在微型拉伸机上进行拉伸。

* 1963 年 7 月 12 日收到。

膜的拉伸

用微型拉伸机从水面将膜取出,放在空气中干燥后,膜即粘附在拉伸机上。在进行拉伸前,我們事先在偏光显微镜下检查膜的结构,然后在 100°C 下进行拉伸,拉伸后再在偏光显微镜下进行观察。

实验结果和讨论

聚乙烯球晶的拉伸过程

在进行拉伸前,我們先在偏光显微镜下观察膜的结构,发现膜完全是由多边形的区域所组成;在正交偏振棱镜下观察时,可以看到每一个多边形区域都有一个消光的黑十字,并且还有消光的同心圆圈,因此可以肯定,每一个多边形区域都是一个球晶(图 1 a,b)。这样的膜在 100°C 拉伸后,再在偏光显微镜下观察时,发现膜并没有被均匀地拉伸,而是在不同区域有不同程度的拉伸,因此在同一张膜上可以观察到球晶在单向拉伸下产生形变的各个阶段。

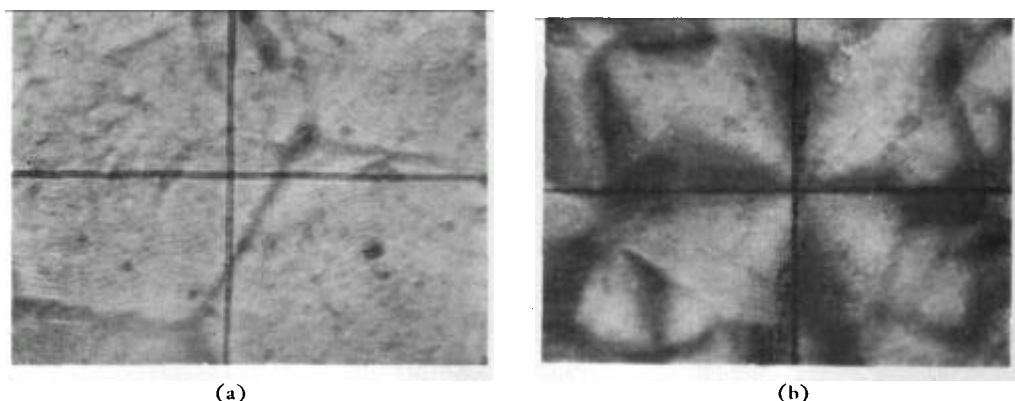


图 1 聚乙烯薄膜的球晶结构
(a) 未加正交偏振棱镜。400 $\times$ (b) 在正交偏振棱镜下。

形变的最初一个阶段是原为任意多边形的球晶沿拉伸的方向被拉长了,在正交偏振棱镜下观察到的同心黑圆圈变成了椭圆形,其长轴沿着拉伸的方向,球晶的中心也沿着拉伸的方向变成了一条长的较粗的纹线(图 2, 3, 4, 5)。明显地可以看出,在拉伸时,沿着拉伸方向球晶的中部首先被拉长,同心黑圆圈在此部分的黑纹线都沿着拉伸的方向平行排列,而球晶的两端仍为球晶的残余部分。从分析聚乙烯球晶的结构可知^[7,8],沿着球晶的半径方向是 b 轴的方向,而 a 轴和 c 轴的方向垂直于半径的方向。消光同心黑圆圈的出現,说明沿着球晶半径方向排列着的结构单元是螺旋形的晶片,其晶胞的 a 轴和 c 轴绕球晶的半径(b 轴方向)旋转,并同时沿半径的方向移动,因此每当 c 轴与显微镜的轴平行时,就不发生双折射现象,产生消光(聚乙烯晶体可近似地看成为单轴晶系^[8])。由此可知,球晶在单向拉伸时, b 轴首先沿垂直于拉伸的方向取向,由于在拉伸方向上球晶中部各结构单元的 b 轴或者垂直于拉伸方向,或者偏离此方向一个不大的角度,因此此部分最易于取向。在拉伸下凡 b 轴与拉伸方向的垂直方向偏离一个角度的结构单元都发生相应的移动和旋转,使得它们的 b 轴都垂直于拉伸的方向, ac 平面 [$(0k0)$ 平面] 都沿着拉伸

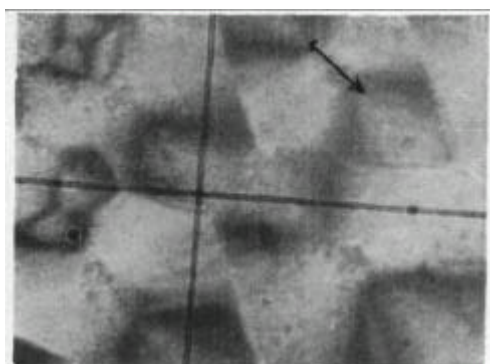


图2 聚乙烯球晶在单向拉伸下产生形变的第一阶段(在正交偏振棱镜下) $400\times$
图中箭头表示拉伸方向。

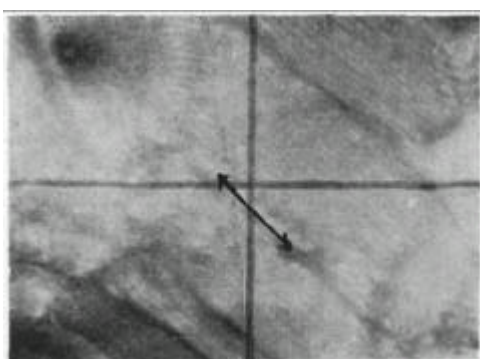


图3 图2中的球晶在进一步拉伸下变为椭圆形(在正交偏振棱镜下) $400\times$
图中箭头表示拉伸方向。

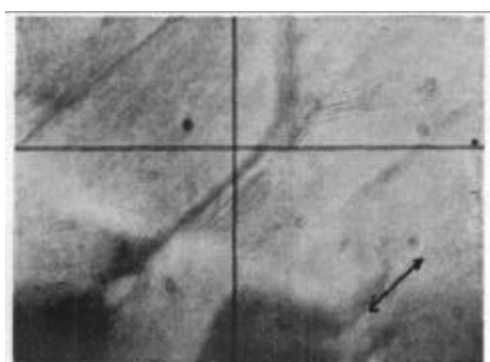


图4 同3 $400\times$

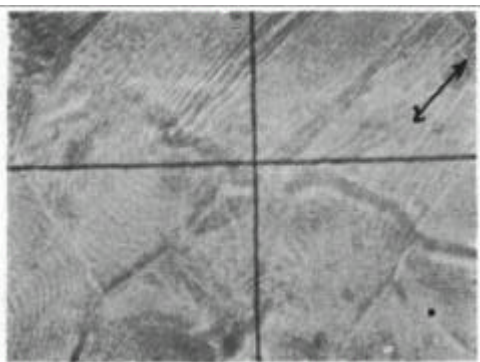


图5 同3(未加正交偏振棱镜) $400\times$

的方向排列,这样,球晶的中心就变成了一条长线,球晶的中部也变长了。由于在椭圆中部区域仍清晰可见消光的线条,因此可以断定,垂直于拉伸方向上排列着的结构单元仍为螺旋状的晶片,它们互相按非常整齐的方式排列着。为了证实椭圆中部区域晶胞按上述方式取向,我们将补偿器(Rot I)插入偏光显微镜的镜筒,并在正交偏振棱镜下观察,发现椭圆中部区域在拉伸的方向与补偿器的较大折射率方向重合时,光程差稍许有些增加,干涉色变为蓝色,当拉伸方向与补偿器的较大折射率方向垂直时,光程差稍许有些减小,干涉色变为黄色,因此垂直于拉伸方向上的折射率小于平行于拉伸方向上的折射率。由此可知, b 轴垂直于拉伸方向, ac 平面($0k0$)沿着拉伸的方向。从镜筒取出补偿器,转动载物台,并在正交偏振棱镜下观察,发现当拉伸方向平行于起偏振棱镜和分析棱镜的偏振方向时,椭圆中部区域发生完全的消光,由此可以证明,晶胞 b 轴的取向是相当好的。

沿着原来的拉伸方向再进一步拉伸时,椭圆继续伸长(图6),椭圆长轴的两端球晶的残余部分逐渐减小,各结构单元依次按照其 b 轴偏离垂直于拉伸方向的角度发生移动和旋转,最后椭圆长轴两端的球晶残余部分都被拉伸了,两端的消光线条变成了“ Λ ”字形(图7,8),此时整个球晶变成了纤维。旋转载物台,并在正交偏振棱镜下观察纤维,发现当拉伸方向与起偏振棱镜和分析棱镜的偏振方向一致时,也如前所述发生完全的消光。将补偿器插入镜筒观察,也可说明拉伸方向上的折射率大于垂直于拉伸方向上的折射率,但

比較球晶的和纖維的光学效应,发现纖維中消光綫条或者消失或者极不明显,因此可以估計,球晶从橢圓形变成纖維結構时,晶胞的取向可能发生进一步变化,使其 c 軸沿拉伸方向取向^[9]。

从图 9 可以看出,沿着拉伸方向有裂縫产生,根据裂縫端点正处在“ Λ ”字形处(图 9 右下方),或处在纖維与球晶残余部分二条交界綫的交点上(图 9 左上方),可以判断纖維是沿原橢圓长軸裂开的,由此可以推测,当球晶变为橢圓形时,由于結構单元发生移动和旋轉,球晶的中心变成了一条长綫紋,此处可能有狹縫产生,因此在进一步拉伸时,該处就成为薄弱环节,最易于裂开。

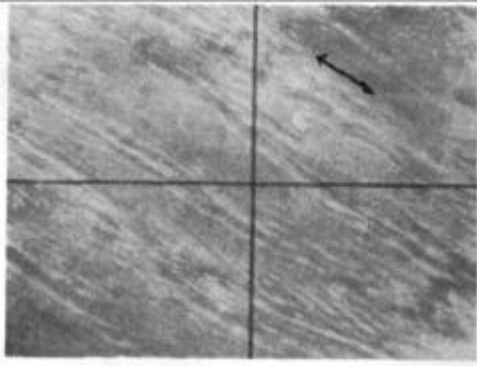


图 6 图 3 中的橢圓再經进一步的拉伸后变成了更长的橢圓
(在正交偏振稜鏡下) 400 ×

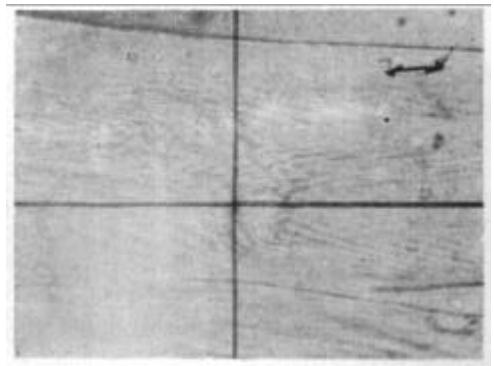


图 7* 图 6 中的长橢圓再經拉伸后变为纖維图中可見“ Λ ”字形的綫紋
(未加正交偏振稜鏡) 400 ×

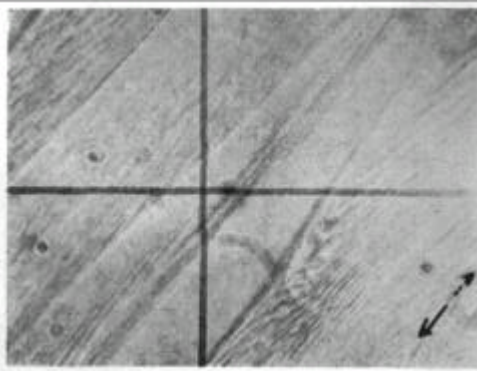


图 8* 同 7 400 ×

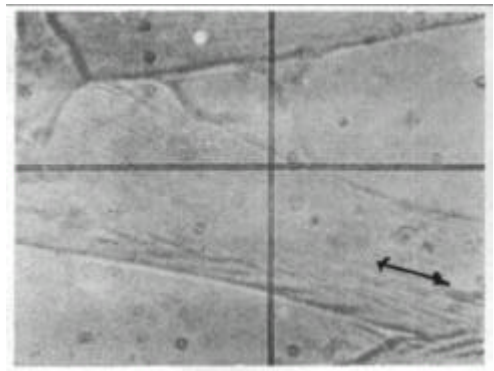


图 9* 纖維中的裂縫
(未加正交偏振稜鏡) 400 ×

与熔体紡絲情形的比較

上述的實驗結果均由拉伸薄膜而得到,但一般从熔体紡絲并非經過拉伸薄膜而得到纖維,而是經過熔体抽絲,然后拉伸而获得,那么从拉伸薄膜所得的結果是否对于拉伸大块聚合物情形也适用呢? H. D. Keith, F. J. Fadden^[1]用实验証明了它們的适用性。我們认为,从熔体获得纖維与从薄膜抽纖維不同之处只在于大块熔体結晶时所形成的球

* 在正交偏振稜鏡下纖維中消光綫条或者消失,或者极不明显,因此圖片是在未加正交偏振稜鏡的情况下拍摄的。

晶是立体的,而薄膜中的球晶是平面的,在立体球晶中, b 轴分布在空间的各个方向,如果从平面球晶所得的结果也适用于立体球晶的话,则立体球晶在被拉伸成纤维前将经过一个 b 轴垂直于拉伸方向取向的阶段。

此外,用电子显微镜研究合成纤维的超薄切片时^[5,6],发现纤维中有球晶存在,这可能与拉伸薄膜的情形一样是由于在样品的各处拉伸的程度不均匀所致。至于空洞的形成,我们估计也与拉伸薄膜的情形一样有相同的机构。

結 論

1. 用偏光显微镜研究了聚乙烯球晶在单向拉伸下的形变,发现球晶首先变成椭圆形,然后再变成长的纤维。

2. 聚乙烯球晶在单向拉伸时, b 轴首先沿垂直于拉伸的方向取向,此时球晶中各结构单元(螺旋状晶片)按其 b 轴与垂直于拉伸方向的角度依次发生移动和旋转,使其 b 轴垂直于拉伸方向, ac 平面($0k0$)平行于拉伸方向。

3. 进一步拉伸时,球晶由椭圆形变为纤维结构,此时晶胞的取向可能发生进一步变化,使其“ c ”轴沿拉伸方向取向。

4. 纤维中空洞的产生可能是由于在拉伸时螺旋状晶片发生重排,使原来球晶的中心处产生狭缝所致。

参 考 文 献

- [1] H. D. Keith, F. J. Fadden, J. Polymer Sci. **41** 525 (1959).
- [2] C. F. Hammer, T. A. Koch, J. F. Whitney, J. Appl. Polymer Sci. **1**, 169 (1959).
- [3] L. Barish, J. Appl. Polymer Sci. **6**, 617 (1962).
- [4] Y. F. Yu, R. Ullman, J. Polymer Sci. **60**, 55 (1962).
- [5] В. А. Берестнев, К. Х. Разиков, Е. С. Алексеев, В. А. Каргин, ДАН СССР **139**, 1093 (1961).
- [6] К. Х. Разиков, Г. С. Маркова, Высокомогл. Соед. **4**, 913 (1962).
- [7] Y. Fujiwara, J. Appl. Polymer Sci. **4**, 10 (1960).
- [8] A. Keller, J. Polymer Sci. **17**, 351 (1955).
- [9] A. Keller, J. Polymer Sci. **15**, 31 (1955).

ДЕФОРМАЦИЯ СФЕРОЛИТОВ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ

ЛИ Ли-Шен, ВАН Ин-Кан и ЛЮ Пэй-Шань

Резюме

С помощью поляризационного микроскопа проведено исследование процессов деформации сферолитов полиэтилена низкого давления при одноосном растяжении. Обнаружено, что в процессе растяжения сферолит в виде многоугольника вначале превращается в эллипс, а затем превращается в нити, и соответственно происходит переход от концентрических кругов погасания, появляемых в сферолите при рассмотрении в скрещенных николях под поляризационным микроскопом к концентрическим эллипсам затухания и линиям в виде "Λ". По вышесказанным оптическим эффектам можно предполагать, что при одноосном растяжении в первой стадии возникает ориентация осей b по направлению, перпендикулярному к направлению растяжения, и при этом структурные элементы в сферолите (спиральные пластинки) перемещаются и вращаются, чтобы их оси b были направлены перпендикулярно к направлению растяжения и их плоскости $(0k0)$ были расположены параллельно направлению растяжения.

В процессе растяжения ещё обнаружены трещины, возникающие в некоторых местах пленки, это явление объясняется тем, что при растяжении происходит перегруппировка спиральных пластинок, которая приводит к образованию микротрещины в месте бывшего центра сферолита, и она является источником образования большей трещины в пленке при дальнейшем растяжении.