

热拉伸的超高分子量聚乙烯的晶体结构和力学性能*

张国耀 徐力平 姜宁 刘东

(中国纺织科学研究院 北京 100025)

摘要 讨论了超高分子量聚乙烯(UHMW-PE)的熔融一次拉伸和二次拉伸的晶体结构和力学性能。

利用 WAXD 和 SAXD 测定了拉伸片的晶体取向因子和极图,晶粒尺寸,晶体畸变,长周期等晶体结构。用 DSC 和 VES 测定热性能和动态力学性能。应力-应变实验测定拉伸片的杨氏模量,断裂强度和伸长。这些实验结果说明 UHMW-PE 经二次拉伸能产生正交晶系的伸直链晶体。二次拉伸片由折叠链片晶和伸直链晶体两元结构组成。二次拉伸片的杨氏模量比一次拉伸片有大幅度提高。二次拉伸片的晶体结构和力学性能是在一次拉伸的基础上形成的。

关键词 超高分子量聚乙烯,热拉伸,二次拉伸,晶体结构和力学性能

用 Ziegler-natta 催化剂在低压下可以合成粘均分子量高达 10^6 以上的线形聚乙烯,即超高分子量聚乙烯(UHMW-PE)。它比通常分子量的高密度聚乙烯(HDPE)有更好的韧性、耐磨性、自润滑性、吸湿性和化学惰性。

由 0.5~10% UHMW-PE 形成的凝胶溶液进行纺丝,得到凝胶纤维,经干燥后再牵伸~30 倍就能生成强度 4.3GPa,模量~119GPa 的纤维。另外如果把 0.5%的 UHMW-PE 溶液结晶而得到的凝胶自然干燥,再牵伸 500 倍能得到强度为 8.19GPa 模量为 200 GPa 的超高性能纤维^[1,2]。

然而,熔融结晶的 UHMW-PE,只有在高温下拉伸才能达到较高的拉伸比。Nakayama^[3] 在 UHMW-PE 的熔融态进行单轴拉伸,做到 20—25 倍的拉伸比,模量达到 15 GPa,强度 0.5GPa。

溶液结晶和熔融结晶的 UHMW-PE 的拉伸性能会有如此大的差别,显然与它们的凝聚态结构的差异密切相关。因此,对 UHMW-PE 的聚合结晶化物,溶液结晶化物,熔融结晶化物以及它们的高度拉伸产物的结构研究引起了极为广泛的关注^[3-8]。

我们的主要工作是把熔融热压的 UHMW-PE 片,在熔点以上进行一次单轴拉伸,将一次拉伸片经充分熔融后,在同样的条件进行二次拉伸。测定不同的拉伸比和二次拉伸后的结晶结构,热性能,动态力学性能和抗张性能。我们发现经过拉伸的 UHMW-PE 片,熔融后再进行二次拉伸,先前的结构和性能的历史并不因熔融而完全消逝,二次拉伸是一次拉伸的继承和发展。

1 实验部分

1.1 样品的制备

* 1993-08-11 收稿;部分内容作为 IUPAC 技术报告的一部分,曾在 Pure & Applied Chem., 1991, 62(12)上发表

本实验采用三井石油化学的 Hizex Mixien 240M UHMW-PE 粉末, $M_n = 1.9 \times 10^6$, $T_m = 141.2^\circ\text{C}$ 。将 240M UHMW-PE 在 210°C , $\sim 20\text{MPa}$ 的压力下, 模压制得厚为 1—1.5mm 的模压片。

把 240M 模压片裁制成 $9 \times 9\text{cm}$ 的方块固定在薄膜拉伸装置上 (Kokyo Seiki CO.) 进行单轴拉伸, 拉伸温度分别为 135°C 和 140°C 。

把拉伸后的片裁成 $50 \times 10\text{mm}$ 长方条, 用 Instron 拉力机, 夹距 25mm, 在 150°C 熔融 20 分钟后, 在 135°C 和 140°C 做 2~3 倍二次拉伸。

1.2 样品的表征

所有 X-射线衍射实验是在日本理学的 D/max- γA 衍射仪上进行的, 采用 $\text{Cu-K}\alpha$ 辐射, Ni-滤波。

广角 X-射线衍射 (WAXD) 实验的狭缝系统为 $\text{DS/RS/SS} = 0.5^\circ/0.15\text{mm}/0.5^\circ$ 。

晶粒尺寸是由 Scherrer 公式, 从 WAXD 曲线的积分宽度计算的。仪器加宽校正, 用单晶硅粉做为标准样。采用 $K_{\alpha 1}$ 和 $K_{\alpha 2}$ 峰分离的方法, 消除 $K_{\alpha 2}$ 加宽的影响。

晶体取向的测定既用了极图的方法也进行了晶体取向因子的计算。200 和 020 的极图是利用 B-7 半自动极图附件, 通过 Decker 透射法与 Schultz 反射法相结合测定衍射强度, 并做背景和样品的吸收校正。

a-轴和 b-轴取向因子 f_a 和 f_b 是通过极图测定时的方位角扫描强度, 利用 Hermans 公式计算的。c-轴取向因子, 根据 $f_a + f_b + f_c = 0$ 的关系求得。我们也利用 002 面的方位角扫描强度分布计算了 f_c 。

小角 X-射线衍射 (SAXD) 用 Kratky 狭缝 ($70\mu\text{m}$), 发生器功率为 $50\text{kV} \times 150\text{mA}$ 。散射强度经洛仑兹校正, 由 $2d \sin \theta = \lambda$ 求长周期 d_m 。

升温扫描 DSC 曲线用 Perkin Elma DSC-2 型差示扫描量热仪测定, 在高纯 N_2 气流下进行, 升温速度为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

动态力学性能用 DDV-II-EA 粘弹谱仪测定, 频率为 11Hz, 升温速度为 $3^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 保护。

抗张试验用 Instron-1122 拉力机, 样条长 $\times$ 宽为 $16 \times 0.5\text{mm}$, 拉伸速度 $4\text{mm}/\text{min}$, 在 20°C , 相对湿度 65% 测定。

2 结果与讨论

2.1 WAXD 和 SAXD

熔融拉伸的 UHMW-PE 的 200 和 020 极图示于图 1。M 方向为主轴方向 (即拉伸方向), T 为横向, N 为法线方向。200 和 020 极密度分布在 T-N 平面, 所以晶体的 C-轴平行拉伸方向取向。只是在低倍拉伸时还有少量 a-轴夹在拉伸方向和法线之间, 形成 a-轴的两种取向模式。200 极的最大值偏离法线方向 $5-15^\circ$, 在其两侧对称出现, 所以 a-轴是相对法线对称倾斜排列的, 这可能是由于聚乙烯晶体扭折所致。图 2 示出了 f_a 、 f_b 和 f_c 三个晶轴的取向因子随拉伸比的变化规律。从图可以看到 c-轴取向因子 f_c 随拉伸比增加而提高, 拉伸比 $\lambda > 6$ 以后, f_c 的变化逐渐趋于平稳。 f_a 比 f_b 的绝对值小, 而且随拉伸比的增加趋向 -0.5 的速度要慢。一次拉伸 11 倍的 UHMW-PE 片, 经 150°C 熔融后

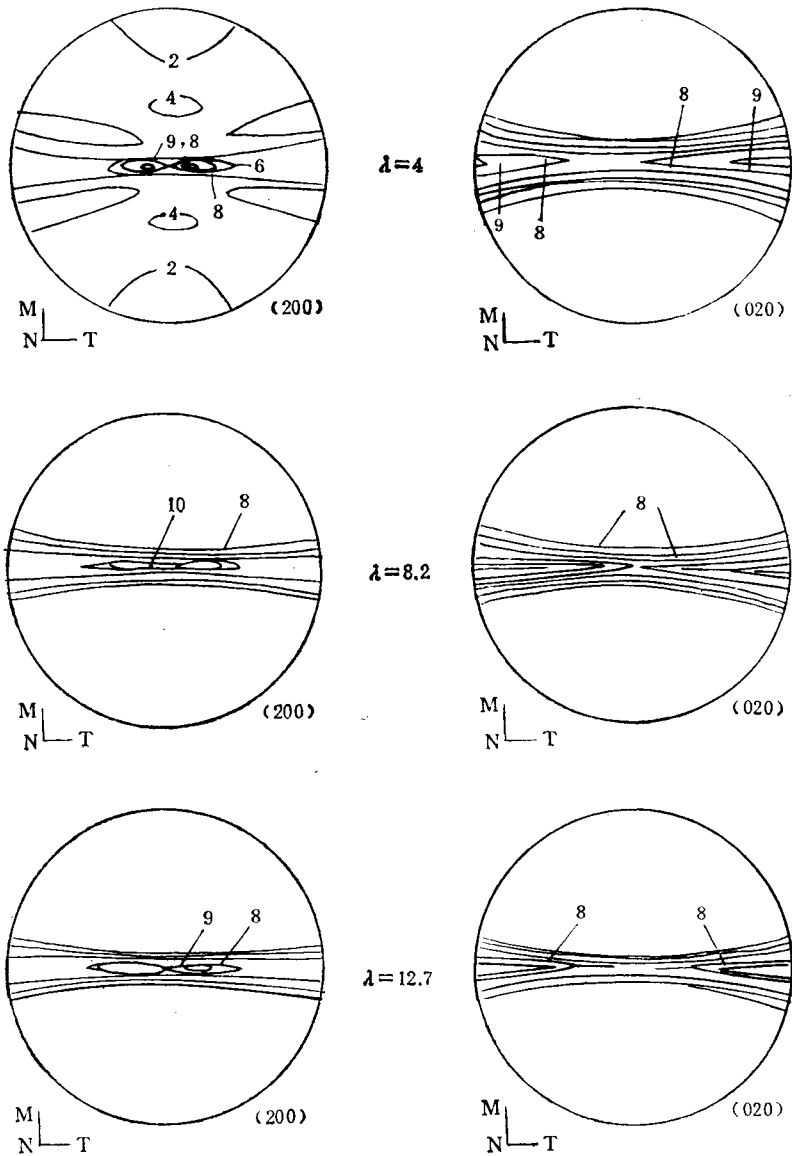


Fig. 1 Change of 200 and 020 pole figure of hot drawn UHMW-PE 240M sheets with draw ratio; Draw temperature 140°C λ : draw ratio

在 140°C 进行二次拉伸, 尽管拉伸比只有 2 倍, 但晶体取向仍保持相当于一次拉伸时的水平。

我们测定了 UHMW-PE 拉伸片的正交晶系晶体三个晶轴方向的晶粒大小及 110 方向的晶体畸变, 其结果列于表 1。表中数据说明, 随着拉伸比增加, 沿拉伸方向的晶粒尺寸增大。热拉伸过程并未引起严重的晶体畸变, 它一直都保持较低的畸变水平。二次拉伸片沿拉伸方向的晶粒尺寸比一次拉伸时小。

图 3 是 UHMW-PE 拉伸片的 SAXD 曲线, 拉伸比增加, 散射强度降低, 衍射峰变

Tab. 1 Crystal size and lattice distortions of hot drawn UHMW-PE 240M sheets

Drawn temp. (°C)	Draw ratio λ	D_{200} (nm)	D_{020} (nm)	D_{002} (nm)	110 distortions $\varepsilon(\%)$
135	5.9	22.5	22.0	30.9	0.07
	8.6	23.4	23.6	33.8	0.07
	10.6	21.1	21.9	33.4	0.31
	*11×2	18.8	20.1	32.0	0.35
140	6	22.4	23.2	32.3	0.36
	8.1	23.0	22.6	35.5	0.37
	11.0	24.1	23.1	36.2	0.11
	*11×2	22.5	22.3	34.0	0.25

* Twice drawn sheets; one-stage $\lambda = 11$, twice drawn $\lambda = 2$

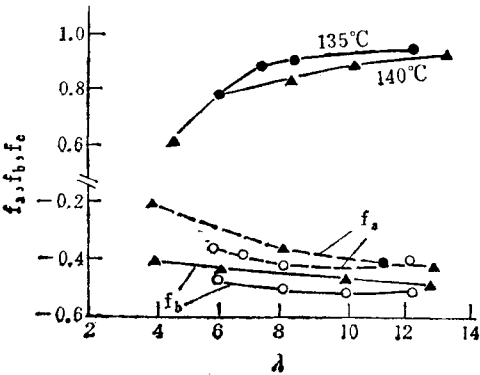


Fig. 2 Change of orientation factors of hot drawn UHMW-PE 240M sheets with draw ratio (one stages)

▲draw temperature 140°C O drawn temperature 135°C ----- f_a ——— f_b

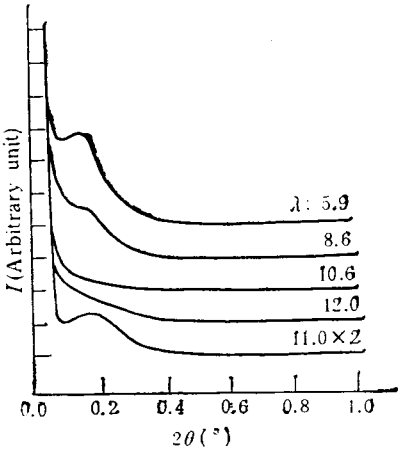


Fig. 3 SAXD curves of hot drawn UHMW-PE 240M sheets

Tab. 2 Long period and amorphous size of hot drawn UHMW-PE 240M sheets

Draw temp. (°C)	Draw ratio λ	$\cos\psi$	f_c	d (nm)	L (nm)
135	5.9	0.933	0.807	41.4	10.5
	8.6	0.962	0.888	41.2	7.4
	10.6	0.969	0.907	36.9	3.5
	*11×2	0.957	0.875	36.0	4.0
140	6.0	0.944	0.825	41.4	9.3
	8.1	0.945	0.839	40.1	4.6
	11.0	0.950	0.855	41.0	4.8
	*11×2	0.950	0.853	35.2	1.2

$\langle \cos\psi \rangle = \sqrt{(2f_c + 1)/3}$, f_c : C-axis orientation factor

* Twice drawn sheets

得较为平缓,说明片晶-无定型交替结构的周期性变差。二次拉伸的结果反而使 SAXD 曲线的峰更为明显。

从 SAXD 结果和晶体的取向因子可以计算拉伸片的实际长周期 $d = d_{\text{晶}} \times \cos \phi$, c-轴方向晶体间无定形区的大小为 $L = d - D_{002}$. 表 2 列出了这些值随拉伸比的变化. 拉伸比增加, L 值减小, 二次拉伸片的 d 值更接近 D_{002} 的大小, 无定形区变得更小.

2.2 DSC

由 UHMW-PE240M 热压片的升温 and 降温 DSC 测定结果说明, 它的起始熔融温度为 125.2℃, 熔融峰顶温度 133.5℃, 开始结晶温度 119.8℃. 我们设定的拉伸温度分别为 135℃和 140℃, 因此拉伸是在熔融态的条件下进行的.

不同拉伸比的 240M 拉伸片的升温 DSC 曲线示于图 4, 它们的熔融温度和熔融焓列在表 3 中. 随着拉伸比增加, 熔融吸热峰的高温侧明显变平缓, 出现肩, 并越来越突出. 从热性能的数据可以看到, 拉伸后的试样, 起始熔融温度向低温移, 熔融完结温度向高温移, 熔融吸热峰逐渐加宽. 峰顶温度在拉伸比为 10 时, 达到最高值, 随后略有降低. 把 135℃拉伸比为 6.7 倍的拉伸片在 150℃熔融后, 保持 135℃再拉伸 3 倍, 它的起始熔融温度没有继续下降, 峰顶温度降至 133.1℃, 更引人注意的是在 152.4℃出现第二个熔融峰. 同样, 140℃拉伸比为 10 的样片熔融后, 在 140℃再拉伸 2 倍, 峰顶温度降至 132.0℃, 第二个熔融峰出现在 153.1℃.

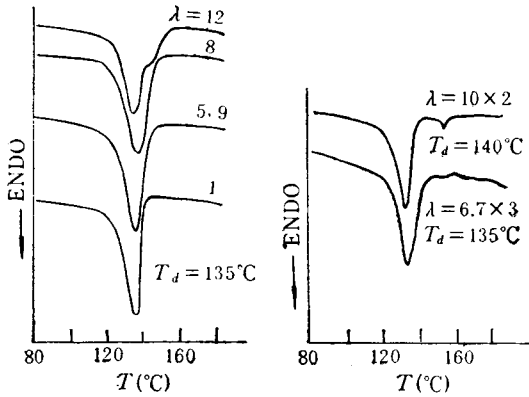


Fig. 4 DSC curves of hot drawn UHMW-PE 240M sheets

λ : draw ratio T_d : draw temperature

Tab. 3 Calorimetric data of hot drawn UHMW-PE 240M sheets

Draw temp. (°C)	Draw ratio λ	$T_{o.s.}$ (°C)	$T_{o.p.}$ (°C)	$T_{e.s.}$ (°C)	ΔH (J/g)	T_2 (°C)
135	5.9	127.3	135.3	149.1	139.3	
	8.0	125.4	135.8	147.7	159.4	
	10	125.7	137.9	148.8	162.8	
	12.0	125.0	135.2	153.2	162.5	
	*6.7×3	124.8	133.1	144.0	135.2	152.4
140	4.0	129.4	135.7	142.8	153.1	
	6.0	128.6	135.8	146.0	151.9	
	8.1	126.5	135.8	150.8	161.9	
	10	126.6	137.0	148.4	160.7	
	12.7	124.6	134.0	153.2	156.1	
	*10×2	124.6	132.0	144.1	100.4	153.1

$T_{o.s.}$ —Start melt temp. $T_{o.p.}$ —Melt peak top temp.
 $T_{e.s.}$ —End melt temp. T_2 —Second melt peak for twice drawn sheets
* Twice drawn sheets

2.3 动态力学性能

图 5 是在 140℃进行一次拉伸和二次拉伸的 UHMW-PE 240M 的储能模量, 损耗模

量和 $\text{tg} \delta$ 随温度变化的曲线。与 HDPE 相同,UHMW-PE 也有 γ 和 α 松弛转变峰,分别在 $\sim -90^\circ\text{C}$ 和 $110\text{--}130^\circ\text{C}$ 。引人注意的是二次拉伸片的损耗模量和 $\text{tg} \delta$ 损耗曲线都有 β -松弛转变峰出现,尽管较弱,但清晰可见。储能模量 E' 开始迅速下降的温度($\sim -40^\circ\text{C}$),即 β -松弛过程开始的温度。 β -松弛的峰温在 -4°C 左右。随拉伸比增加, β -松弛峰强度也发生变化。开始拉伸时强度增加,拉伸比 $\lambda > 6$ 以后,强度逐渐减弱, $\lambda > 12$ 时 β 峰几乎消失。二次拉伸样品的 γ -松弛峰变宽,直到 $\sim 0^\circ\text{C}$ 才终止,这时 E' 开始迅速减小, α -松弛过程开始, β -松弛完全消失。Pawlikowski^[9] 也曾观察到 UHMW-PE 的 β -松弛过程,但未做详细讨论。

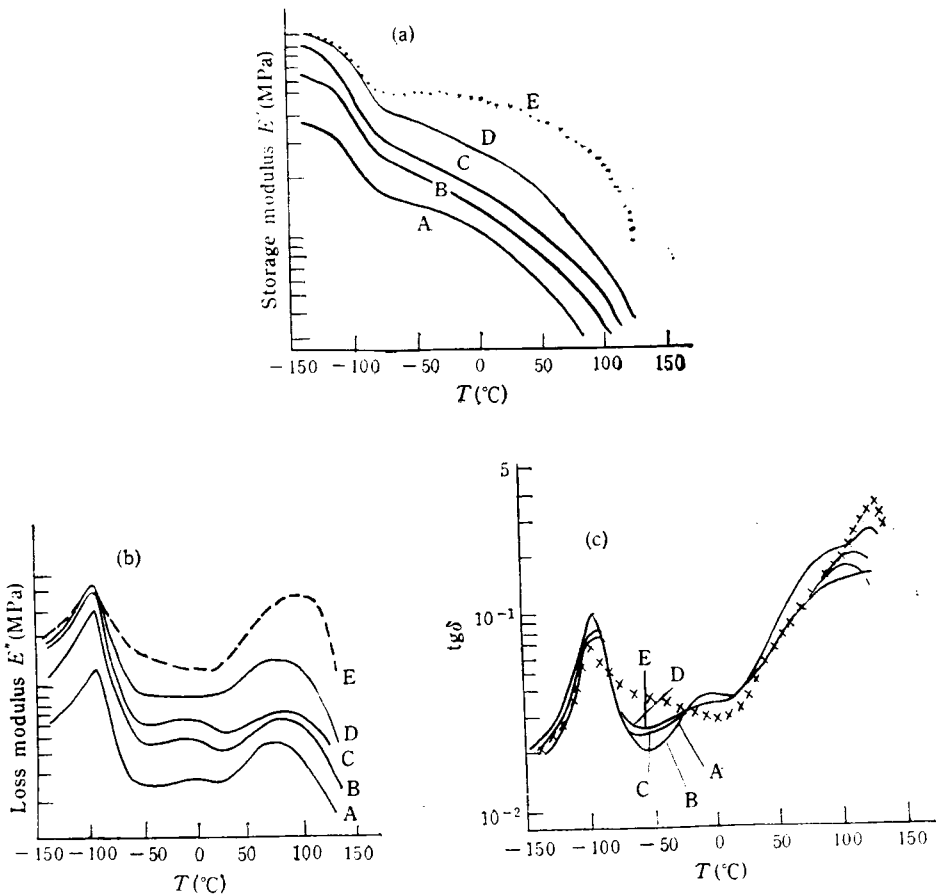


Fig. 5 Dynamic mechanical behaviors of UHMW-PE 240M sheets drawn at 140°C
 λ : draw ratio

(b): λ : A = 1, B = 6, C = 8.2, D = 12.7, E = 10×2 (twice-drawn)

2.4 抗张性能

从 UHMW-PE 240M 拉伸片的应力-应变曲线,得到弹性模量和断裂强度、极限伸长列于表 4。说明拉伸比增加模量、强度都提高,极限伸长降低。二次拉伸的结果有突跃性变化。例如 140°C 拉伸比为 10 的样品再进行 2 倍的二次拉伸,模量可高达 4.47GPa 。

Tab. 4 Mechanical properties of hot drawn UHMW-PE 240M sheets

Draw temp. (°C)	Drawn ratio λ *	Modulus (GPa)	Tensile strength (GPa)	Elongation (%)
135	5.9	0.66	0.078	82.6
	8.0	0.84	0.118	52.0
	9.3	0.84	0.137	64.7
	12.0	1.94	0.144	17.5
	*6.7×3	2.08	0.094	8.8
140	6.0	0.80	0.107	148.0
	7.8	0.92	0.135	68.7
	10.0	1.23	0.152	32.9
	12.7	1.30	0.147	45.6
	*10×2	4.47	0.12	6.2

* Twice drawn sheets

3 讨论

由于 UHMW-PE 有巨大的分子量,熔融时呈胶体状态,熔体粘度非常高。因此经过拉伸的样品,即使再熔融,聚合物分子链的松弛仍很慢,分子链的构象变化不是十分大,若紧接着进行二次拉伸,其结构和性能必然是二次拉伸前的继承和发展。我们的实验结果充分证明了这一推论。

从晶体取向的测定结果可以看到,在低倍拉伸时晶体生长既有沿拉伸方向的柱形晶体生长又有球晶的径向生长,导致 a-轴有两种取向模式,所以拉伸比 $\lambda < 6$ 时晶体取向因子 f_c 比较低, $\lambda > 6$ 以后,晶体主要沿拉伸方向生长,所以 f_c 较快的提高并逐渐达到平稳的变化。二次拉伸时由于分子链还未完全松弛即开始再拉伸,¹虽然拉伸比只有 2—3 倍,但 f_c 仍能大体保持二次拉伸前的取向程度。WAXD 与 DSC 的结果说明随着拉伸比增加主要表现为晶体长大,平均晶粒尺寸增加,DSC 曲线中熔融峰的温度也提高,较高倍拉伸有更大的晶体甚至伸直链晶体生成,表示这部分晶体熔融特征的 DSC 曲线高温侧的肩更加明显,熔融终结温度更高。二次拉伸的结果使 DSC 曲线有两个明显的吸热峰,这是由于二次拉伸时除有一部分熔融的晶体又形成折叠链晶体外,还有一些以完全未松弛的伸直链为核形成伸直链晶体的结果。第一个峰为折叠链晶体的熔融峰,占 95% 以上。另外在 152℃—153℃出现第二个吸热峰,是伸直链晶体的熔融峰。因此经过二次拉伸的样品具有折叠链晶体和伸直链晶体共同组成的二元结构,伸直链晶体穿过片晶间的无定形区。版见·宏等¹⁷报道了类似的结果,但他的实验是一次熔融拉伸。在我们的二次拉伸实验条件下,样品中伸直链晶体的含量<5%,另一方面折叠链晶体生长的更为完整,周期性更好,故 SAXD 曲线散射强度不但没降低而是略有增加,衍射峰更加突出。

一次拉伸的 UHMW-PE 样品的动态力学谱有 β -松弛转变很是引人注意。一般认为只有低密度聚乙烯才有 β -松弛过程。HDPE 和 UHMW-PE 是线形高密度聚乙烯,不存在 β -松弛转变。而我们在动态力学性能测定中,确实观察到 UHMW-PE 的一次拉伸样品有 β -松弛转变过程。并且随拉伸比变化, β 峰的强度也有不同。拉伸比 $\lambda < 6$ 时, β 松弛随拉伸比而增强。 $\lambda > 6$ 的拉伸片, β 峰的强度降低, $\lambda > 12$ 和二次拉伸的样品, β

峰大大退化以至完全消失。虽然目前还没有足够的证据说明UHMW-PE的 β -松弛转变分子机理,但依据一次拉伸和二次拉伸 UHMW-PE 的结构测定结果,可以认为 β 松弛转变的出现是拉伸 UHMW-PE 结构变化的结果。假若 UHMW-PE 的 β -松弛是较为疏松的缠结分子链构成的无定形区中链段运动过程,那么由于热压 UHMW-PE 片主要是球晶结构,无定形链受晶区限制, β -松弛很弱。低倍拉伸,开始有沿拉伸取向的片晶-无定形交替生长的柱形晶体生成。无定形区相对集中,无定形区较大,缠结的分子链开始解缠,链段运动相对自由,所以 β -松弛变强。随着拉伸比的提高,有较大的晶体形成,无定型区逐渐变小,甚至有伸直的分子链穿过无定型区,链段的运动受阻, β -松弛退化。二次拉伸的样品具有折叠链片晶和正交晶系的伸直链晶体的二元结构,不但非晶区小,而且伸直链晶体穿过无定型区,这样晶体部分严重地限制了无定型区的分子链运动,并影响到无定型链的曲柄运动。表现在粘弹谱上, β 峰完全消失, γ 峰降低而且加宽,使它的峰谷最低点拉向 α 峰的起点。二次拉伸使样品抗张模量明显提高,这与伸直链晶体的形成,无定型区变小,拉紧的连接分子增多有着密切关系。

二次拉伸片的结构和性能与二次拉伸前的状态有关。我们看到,拉伸比为 6.7 倍的拉伸片在 135°C再拉伸 3 倍,只产生大约 0.5%的伸直链晶体,杨氏模量为 2.07GPa。而拉伸比为 10 倍的拉伸片在 140°C再拉伸 2 倍,伸直链晶体已高达 4%以上,模量为 4.47 GPa。虽然两个样品的总拉伸比很相近 $6.7 \times 3 \approx 10 \times 2$,但结构和性能有很大的差异。

参 考 文 献

- [1] Kalb B, Pennings A. *Polymer*, 1981, **21**:3
- [2] Matuo W. *Macromolecule*, 1983, **15**:985
- [3] Keito A, Nakayama K, Kanetsuna K. *Polymer J*, 1982, **14**(10):757
- [4] Mihailov M., *Makromol Chem*, 1979, 180:2351
- [5] Smook J, Pennings A. *Colloid and Polymer Science*, 1984, **262**: 712
- [6] 版见宏,出石豊彦. 高分子论文集 1977,**34**: 652
- [7] 版见宏,出石豊彦. 高分子论文集 1979,**36**: 575
- [8] 版见宏,出石豊彦,饭田昌造. 高分子论文集 1981,**38**: 103
- [9] Pawlikowski G, Mitchell D, Porter R, et al. *J Polym Sci part B Polym Phys*, 1988, **26**(9):1865

CRYSTAL STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF HOT DRAWN UHMW-PE

ZHANG Guoyao, XU Liping, JIANG Ning, LIU Dong

(*China Textile Academy, Beijing 100025*)

Abstract The paper discussed the changes of crystal structure and mechanical properties of hot drawn and twice drawn sheets of UHMW-PE in melted state. The crystal orientation of the drawn sheets were tested by using WAXD, the 200 and 020 pole figers were made and the orientation factors f_a , f_b and f_c were calculated. The crystallite and amorphous region size along draw direction were obtained by measuring the integral breadth of the 002 reflection profile and long period for the drawn sheets. The DSC curves for twice drawn UHMW-PE sheets showed that besides a main peak, a small melt peak was observed at 152—153°C. The dynamic mechanical behaviour for the hot drawn sheets and twice drawn sheets indicated that β -relaxation appears in lower draw ratio sheets and in higher draw ratio and twice drawn sheets β -relaxation degenerated greatly or disappeared. The Young's modulus of twice drawn UHMW-PE were much higher than the first drawn one. The results showed that twice drawn UHMW-PE sheets had bi-component crystallization: most crystals were folded chain type, a few were extended chain crystals. Structures and properties of twice drawn sheets were improvement of first drawn one.

Key words Ultra high molecular weight polyethylene, Hot drawn, Twice drawn, Crystal structure and Mechanical properties.