

聚乙烯拉伸过程中晶态变化及形变机理*

詹才茂

(武汉大学分析测试中心)

摘 要

用红外光谱和 X-射线衍射研究了室温拉伸的聚乙烯,结果显示单斜晶存在于室温拉伸的聚乙烯中. 对 Hendra 等关于拉伸过程机理的“微熔融”理论及其所根据实验结果提出异议,而本文的实验结果支持了 Peterlin 模型.

关键词 单斜晶、聚乙烯、形变、红外光谱、X-射线衍射

关于结晶聚合物形变机理的争论由来已久^[1,2]. 目前普遍接受的为 Peterlin 模型^[3-5]. 该模型认为在应力作用下,球晶发生塑性形变、破裂;片晶发生倾斜、滑移、取向而形成纤维结构. 另一理论为“熔融-再结晶”模型^[6],认为晶相在拉伸时溶解,然后重结晶呈取向晶态. 本文用红外光谱和 X-射线衍射研究了室温拉伸聚乙烯的晶态变化,认为 Hendra 等^[7]的实验结果及推论是不正确的,支持了 Peterlin 模型.

实 验 部 分

高密度聚乙烯 Rigidex 006-60 在 160—180℃ 热压成 0.05—0.15 mm 厚的薄片用于红外光谱测定;厚度为 0.3 mm 左右的试样用于 X-射线衍射. 聚乙烯薄片在水中或空气中急剧冷却后,切割成长 5 cm、宽 1.5 cm 的条形试样,用墨水划出相隔 1 mm 的线,拉伸后量出墨线间的距离,求得拉伸比. 拉伸实验在 Instron 材料试验机上进行.

红外光谱测定在 Nicolet MX-1 上完成,分辨率为 1cm^{-1} ,扫描时间 2 分钟,单斜晶的吸收 716cm^{-1} 峰的分离由减法完成,即从拉伸试样的谱图中减去经 70℃ 退火处理的谱图,单斜晶含量由式 (1)^[7] 求得.

$$M(\%) = 1.2(A_{716}/A_{731}) \quad (1)$$

X-射线衍射为铜靶,镍片过滤的波长 1.542Å 的单色射线. 试样拉伸方向与射线垂直放置,衍射图记录在平板胶片上. 用显微光密度计将黑度转换成强度曲线,然后由杜邦公司的 Curve Analyzer 分出重叠峰,单斜晶含量 M 由曲线下峰的相对面积用式 (2) 求得.

$$M(\%) = I_{M001}/\sum I = I_{M001}/(I_{0110} + I_{020} + I_{M001}) \quad (2)$$

聚乙烯分子链轴和拉伸方向间的夹角由 $\sin \theta = \sin \phi \cos \theta_{\text{Bragg}} / \sin \alpha$ ^[8,9] 求得. 其中 θ 为衍射弧中心和赤道的夹角, α 为晶面法线与 200 面法线夹角. 将 θ 代入 Herman 公式求出取向函数 f .

* 1987 年 3 月 3 日收到.

结 果 与 讨 论

聚乙烯的晶态通常为正交晶, 形变过程中转变为单斜晶^[10,11]。由熔融态冷却而未经

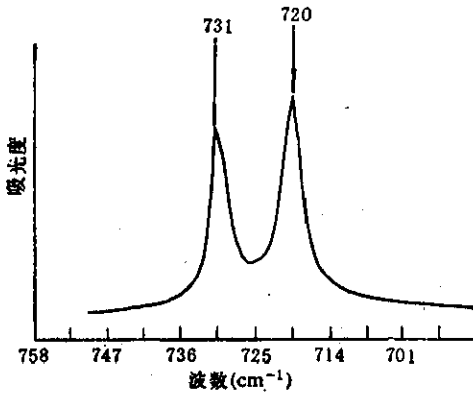


图1 未形变 PE 的红外光谱
(758—892 cm^{-1})

形变的试样的红外光谱在 720 cm^{-1} 处有尖锐的吸收峰(图1)。经室温拉伸后在 716 cm^{-1} 处出现肩峰(图2、3)。此肩峰经 Krimm 等^[10]证明为单斜晶的 CH_2 摇摆振动。肩峰强度与拉伸比的关系如图2。即在低拉伸比($\lambda < 6$)时, 随着拉伸比增大而增强, 在拉伸比达到6以后, 不再有显著的增强。

拉伸速率对 716 cm^{-1} 肩峰的影响如图3。可见在高速拉伸试样的红外光谱中, 位于 716 cm^{-1} 处的肩峰依然存在, 不因拉伸速率高而明显减弱。

Hendra 等^[7]认为, 在室温拉伸时, 716 cm^{-1} 峰的强弱依赖于拉伸速率, 即低速时峰

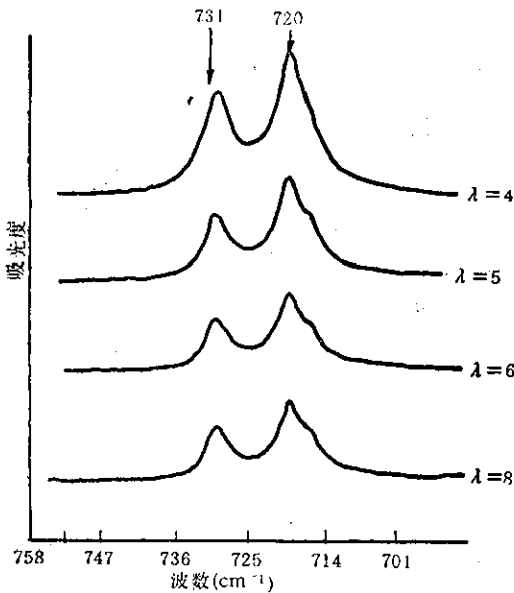


图2 匀速拉伸的 PE 的红外光谱
拉伸速率: 0.02 mm/s

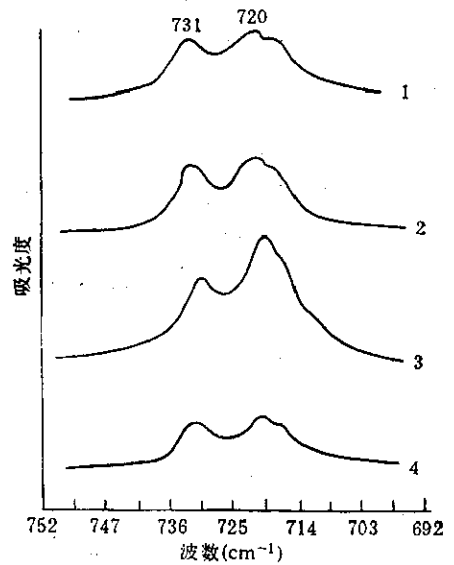


图3 高速拉伸的 PE 的红外光谱
拉伸速率 (mm/s): 曲线: 1, 0.84; 2, 2.14; 3, 4.23; 4, 8.46

强度高, 高速时峰强度低, 速率达 0.42 mm/s 时, 该峰消失, 表明单斜晶不复存在。从图3可见 Hendra 的结论不能成立。事实是, 笔者从所有能得到的室温拉伸的低压聚乙烯试样(包括高速下断裂的)颈部都观察到 716 cm^{-1} 肩峰的存在, 其速率比 0.42 mm/s 高数倍至 20 倍。

716cm^{-1} 峰与 720cm^{-1} 峰相距仅 4 个波数, 且强度很弱, 几乎被后者所掩盖, 因而精确的分峰和定量是十分困难的。在此情况下进行分峰, 容易掺入主观因素。公式 (1) 也缺乏严密的依据, 但在相同情况下, 用于相对比较还是可行的。故在本实验中仍然使用 Hendra 的方法, 但用差减法分峰, 计算了拉伸速率对单斜含量的影响, 结果如表 1。

表 1 不同速率拉伸下 PE 单斜晶含量

试 样	1	2	3	4	5
拉伸速率 (mm/s)	0.02	0.42	0.85	4.2	8.5
拉伸比	5.0	5.0	5.0	6.0	7.0
单斜晶含量 (%)	10	9	9	7	12

Hendra 等^[7]用聚乙烯型变过程中产生的单斜晶作为“分子水平温度计”(molecular level thermometer) 来测量拉伸过程的热效应。从表 1 可见, 单斜晶含量不因拉伸速率的增加而有明显降低。如以单斜晶含量即 716cm^{-1} 峰作为“分子水平温度计”检测拉伸过程中的温度, 那么结论必然是: 形变过程中的热效应不能使单斜晶恢复到正交晶, 更不足以融化结晶相。

形变聚乙烯中的单斜晶结构最早由 X-射线衍射法观察到, 并确定了晶胞参数^[8,9], 比红外光谱法的物理意义更为明确。本实验用 X-射线衍射法研究了在室温下经不同速率拉伸的低压聚乙烯试样, 得到了 X-射线衍射照片, 计算了单斜晶含量, 求出了取向函数。

图 4 为具有不同拉伸速率 PE 的 X-射线照片。照片中除常见的正交晶 110、200 晶

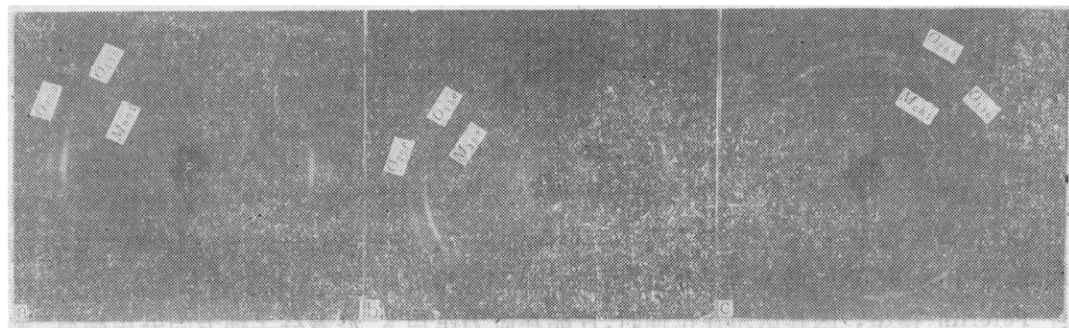


图 4 不同拉伸速率下的 PE 的 X-射线衍射照片
a. 0.05mm/s , $\lambda = 5.5$; b. 0.42mm/s , $\lambda = 2.0$; c. 0.85mm/s , $\lambda = 2.0$

面衍射外, 在 $2\theta = 19.5^\circ (4.552 \text{ \AA})$ 处出现一新的衍射环, 其位置虽与非晶衍射的极大值 (19.5° , $4.55 \text{ \AA}$) 重叠, 然而衍射环清晰, 在显微光密度曲线 (图 5) 上有尖锐的峰型, 与弥散的非晶衍射绝然不同; 其位置与文献^[10,11]报道值相同; 在拉伸过程中随拉伸比增加而向赤道集中, 与正交晶面行为相似, 故可确认其为单斜晶的 001 面衍射。图 4 中 b、c 分别经受了 0.42 和 0.85mm/s 的速度拉伸, 而衍射环仍然清晰, 也证明 Hendra 等所谓当速度达 0.4mm/s 时, 单斜晶不存在的说法不能成立。

从 M_{001} 衍射强度求得的单斜晶含量如图 6。从图中可见, 单斜晶对拉伸比有决定性的依赖关系, 即单斜晶在拉伸开始阶段很快出现, 此时拉伸比仅 1.5 左右。尚未达到成颈阶段; 随后含量很快达到极大值, 以后则随拉伸比增加逐渐减弱, 在拉伸比达到 7 以后, 变得十分微弱。而拉伸速度对单斜晶的影响则不如此显著, 如 (2) 比 (1) 的速率高 20 倍,

含量仅略有下降。这固然可以用高速率产生高温来解释,但更说明升温有限,热效应作用不显著。

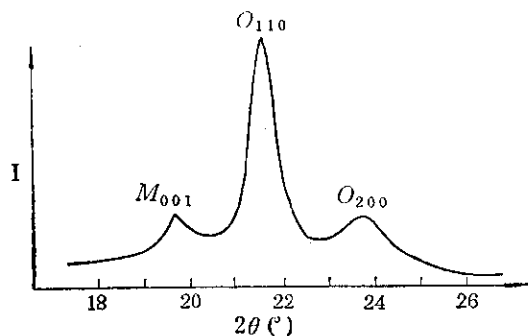


图5 PE样品的显微光强度曲线
拉伸比及速率同图4b.

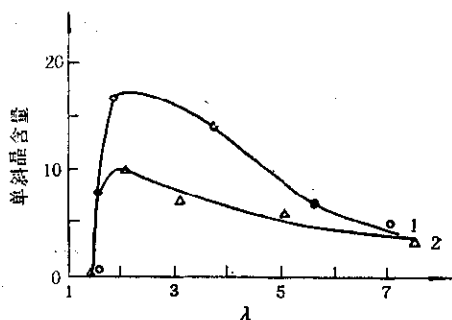


图6 单斜晶含量与拉伸比的关系
拉伸速率 (mm/s): 1, 0.02; 2, 0.42

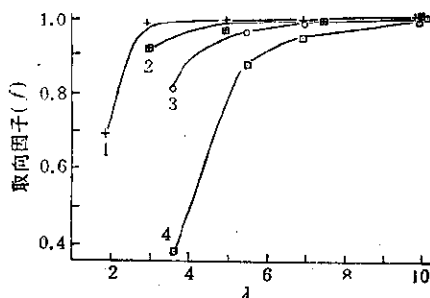


图7 晶面在拉伸过程中的取向
曲线: 1, M_{001} 0.4mm/s; 2, O_{110} 0.4mm/s; 3, M_{001} 0.02mm/s; 4, O_{110} 0.02mm/s.

在拉伸过程中,晶粒延拉伸方向取向情况如图7。随着拉伸比增大,晶粒从无序逐渐取向,速率高,取向快;速率与拉伸比相同时,单斜晶取向较正交晶快。这种取向情况很符合 Peterlin 模型,因其认为在拉伸时,片晶在应力作用下,沿着分子轴方向发生倾斜、滑移和转动,就是晶格沿应力方向不断取向的过程。正交晶格在受到与分子链方向不一致的应力作用就发生畸变,导致单斜晶的生成,单斜晶即由正交晶转变而成,取向度较后者高也是可以理解的。而溶解、结晶模型认为,晶相熔融生成纤维结构,就应有一个取向度的突变,因为在新生成的纤维结构中晶粒是高度取向的。

综上所述,可以认为单斜晶是交正晶形变的结果,是从球晶到纤维结构转变过程中的一种过渡、或中间结构。正交晶在拉伸过程中受到与高分子链方向不一致的应力,使晶格发生畸变,生成单斜晶。在纤维结构形成后,片晶按应力方向高度取向,分子链方向与应力方向一致,晶态又恢复到正交晶,单斜晶趋于消失。拉伸速率越高,则这种转变越快,单斜晶存在时间越短,并非由于升温所致。

致谢 谨向英国 Southampton 大学 Dr. P. J. Hendra 致意,感谢他对本工作的支持和指导。

参 考 文 献

- [1] Newman, S., *J. Polym. Sci.*, 1958, 563.
- [2] Vincet, P. L., *Polymer*, 1960, 1, 7.
- [3] Peterlin, A., *J. Polym. Sci., Part C*, 1966, 15, 427—443.
- [4] Peterlin, A., *J. Polym. Sci., Part C*, 1967, 18, 123—132.
- [5] Peterlin, A., *J. Material Sci.*, 1971, 6, 490—508.
- [6] Juska, T. and Harrison, I. R., *Polym. Engin. Rev.*, 1982, 2(1), 14—28.
- [7] Hendra, P. J., William, H., Taylor, M., *Polymer*, 1985, 26, 1501.
- [8] Stein, R. S. and Norris, F. H., *J. Polym. Sci.*, 1956, 21, 381—396.
- [9] Keller, A., *J. Polym. Sci.*, 1955, 15, 31.
- [10] Kenzo Tanaka, Tsuneo Seto and Testuhiko Hara, *Rep. Progr. Polym. Phys. (Japan)*, 1963, 6, 292.
- [11] Tsuneo Seto, Tetsuhiko Hara and Kenzo Tanaka, *Japan J. Appl. Phys.*, 1968, 7(1).
- [12] Yoshikaru, Kikuchi and Krimm, S., *J. Macromol Sci., Phys.*, 1970, B4(3), 461—472.

THE MONOCLINIC FORM OF CRYSTAL IN ROOM TEMPERATURE DRAWN POLYETHYLENE AND DEFORMATION MECHANISM

ZHAN Chaimao

(Center of Pesting and Analysis, Wuhan University)

ABSTRACT

The monoclinic form of crystal in the room temperature-drawn high density polyethylene has been examined by Infra-red spectroscopy and X-ray diffraction. The results show that the monoclinic form of crystal still exists in the specimens drawn at high rate even up to 8.5 mm/s. It gives direct support to the Peterlin's model for the mechanism of plastic elongation of semicrystalline polymers.

Key words Monoclinic, PE, Deformation, I. R., X-ray