

聚乙烯串晶在单轴拉伸形变过程中的 微结构变化和机理*

赵 勇 杨德才

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室, 长春, 130022)

摘 要

本文采用电子显微镜和小角 X-射线散射 (SAXS) 技术研究了含有串晶结构 (Shish-kebab) 的高密度聚乙烯 (HDPE)/超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 共混物高取向膜在单轴拉伸过程中的微结构变化. 深入探讨了拉伸温度对聚乙烯在形变过程中微结构变化的影响. 室温拉伸时, 聚乙烯串晶结构主要发生了解结晶过程; 高温 (115 °C) 形变时, 主要表现为折叠链片晶直接转变为伸展链纤维晶的应变诱导结晶过程.

关键词 高密度聚乙烯、超高分子量聚乙烯、共混物、形态结构、形变

结晶聚合物的拉伸形变是非常复杂的变化过程. 对聚合物形变过程的研究早已引起高分子物理学家的注意, 并提出了很多模型^[1-4]. 但对聚合物形变过程及机理的认识仍有争议. 尤其是对人们很感兴趣的串晶结构的形变过程, 由于缺少有效的实验手段, 对其了解甚微. 本工作利用特殊的熔体拉伸技术制得了含有串晶结构的 HDPE/UHMWPE 高取向膜, 用电子显微镜和 SAXS 技术对串晶结构在形变过程中的微结构变化进行深入研究.

实 验 部 分

1. 试样

超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 为北京助剂厂产品, $MW = 1.5 \times 10^6$. 高密度聚乙烯 (HDPE) 为 Marlex 6003, $MW = 2.0 \times 10^5$.

2. 样品制备

含有串晶结构的 HDPE/UHMWPE 共混物高取向薄膜采用熔体拉伸技术^[5, 6]制备. 将浓度为 0.5% (w/v) 的 HDPE/UHMWPE 二甲苯溶液均匀地分散在加热的玻璃板上, 温度为 135—140 °C. 待溶剂挥发后, 将熔体膜从玻璃板表面垂直拉起. 所得膜厚度约为 50nm, 可直接用于透射电镜 (TEM) 观察. 将碳膜支撑的高取向薄膜放在

* 1992 年 4 月 20 日收到; 中国科学院重大课题和国家自然科学基金资助项目

特制的拉伸铜网上,用电镜的拉伸样品台进行拉伸,可同时观察薄膜在拉伸形变过程中的微结构变化,高温拉伸实验是在特制的加热炉里完成,将高取向薄膜连续缠绕在滚筒上,可获得用于X-射线测试的厚膜,厚膜样品的拉伸是在 Instron 拉力机上进行。

3. 结构表征

用于观察高取向薄膜形态结构的透射电镜为日立 H-600 型,工作电压 100kV, SAXS 测试用荷兰飞利浦 PW 1700 X-射线衍射仪,铜靶,镍滤波。

结果与讨论

本工作选用的 HDPE/UHMWPE 共混物组成为 50/50。图 1 为 HDPE/UHMWPE

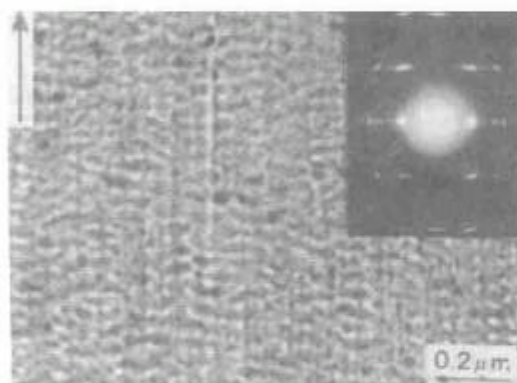


Fig.1 Brightfield micrograph of oriented film of 50% UHMWPE/50% HDPE blends

共混物高取向薄膜的明场欠焦像。图中箭头所指方向为熔体膜的拉伸方向,明场像上较亮的区域为非晶部分,较暗的区域为结晶部分,其中很黑的区域是满足 Bragg 衍射条件的结晶。电子衍射结果表明共混物熔体拉伸膜的分子链是沿拉伸方向高度取向的,与纯 HDPE 熔体拉伸膜只形成折叠链片晶^[5,9]不同,HDPE/UHMWPE 共混物高取向膜不仅形成了垂直于拉伸方向的折叠链片晶而且还出现了平行于拉伸方向的伸展链纤维晶,即形成了所谓的串晶结构,其中,纤维晶部则主要是由 UHMWPE 组分形成的。

图 2 为 HDPE/UHMWPE 高取向薄膜室温拉伸后的明场欠焦像,其拉伸方向与分子链轴的取向方向一致。从图 2(a)可以看出,在拉伸率为 20% 时,形变发生在非晶区,在拉伸应力作用下,非晶区的分子链沿拉伸方向伸展,片晶之间的距离逐渐增大,但由于片晶之间存在纤维晶,片晶被分开的程度受到限制。随着拉伸率增大,结晶相开始发生形变。图 2(b)为达到最大伸长率(约为 100%)时,取向膜发生形变后的明场像。在拉伸过程中,应力主要在伸展链纤维晶上传递,纤维晶之间的相对位移使得连接在纤维晶上的片晶发生倾斜,进一步拉伸,片晶沿 $\langle 001 \rangle$ 方向发生剪切滑移,形成小晶块,部分小晶块填入纤维晶而成为纤维晶的一部分,导致串晶伸长,这个过程称解结晶过程(decrystallization)。再拉伸,薄膜则沿拉伸方向发生断裂。

图 3 为 HDPE/UHMWPE 共混物高取向薄膜在 115℃ 沿分子链方向拉伸的明场欠焦像。图 3(a)为拉伸率为 50% 的明场像。从图 3(a)可以看出,在拉伸率比较低时,取向膜的高温拉伸形变与室温拉伸形变类似,折叠链片晶之间距离被拉大,同时,片晶沿 $\langle 001 \rangle$ 方向发生剪切滑移。图 3(b)为达到最大伸长率(200%)时的明场像,此时,附生在纤维晶上的折叠链片晶几乎全部被拉伸,形成很长的伸直链纤维晶(图 3(b)),这与室

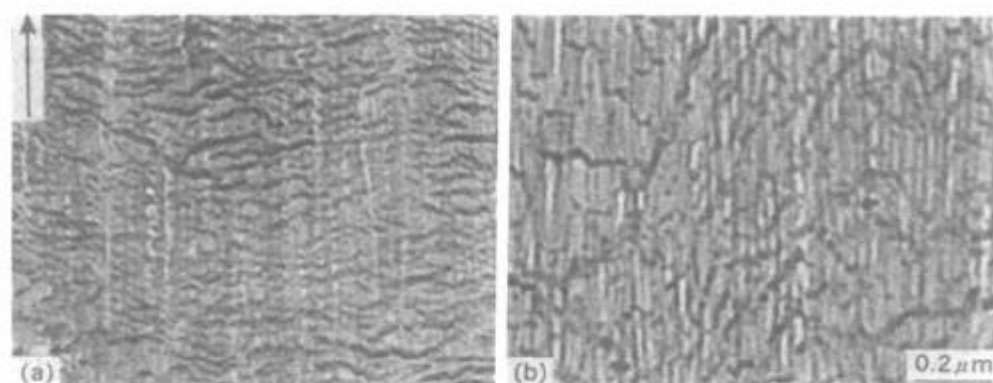


Fig.2 Brightfield micrographs of oriented films of the blends deformed at room temperature. draw ratio: (a) 20%, (b) 100 %

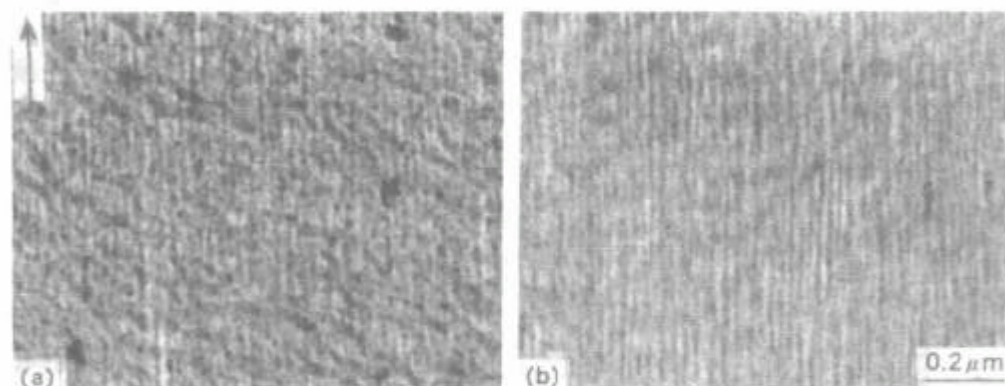


Fig.3 Brightfield micrographs of oriented films of the blends deformed at 120 °C, draw ratio: (a) 50%, (b) 200 %

温拉伸过程中片晶的形变机理不同, 室温下分子链的活动性较低, 片晶在应力作用下主要发生剪切滑移, 而在较高温度下分子链的活性增强, 片晶里折叠分子链在应力作用下容易被直接拉伸, 原来的结晶相发生破坏, 伸展链重新结晶形成伸直链晶体, 即发生了应变诱导结晶^[7], 这也导致了高取向膜最大伸长率的增加。

电子显微镜的暗场像可进一步确证 HDPE/UHMWPE 高取向膜在高温拉伸过程中由于应变诱导结晶而引起的形态结构的变化, 图 4 为取向膜沿分子链取向方向倾斜 34° 的暗场像, 此时, 结晶相的 (110) 晶面处于 Bragg 衍射位置, 图像的反差最强, 取向膜未发生形变时, 暗场像上显示出按分子链轴取向方向排列的片晶, 而明场像中看到的纤维晶不很清楚 (图 4(a)), 这说明取向膜中的纤维晶的结构并不完善, 主要为非晶纤维, 它产生的 Bragg 衍射很弱, 很难在暗场像上反映出来, 图 4(b) 是 HDPE/UHMWPE 取向膜在 115 °C 拉伸到 200% 时的暗场像, 在图中可以清楚地看到很长的纤维晶, 这证实了在高温拉伸过程中折叠链片晶转变成结构比较完善的伸直链

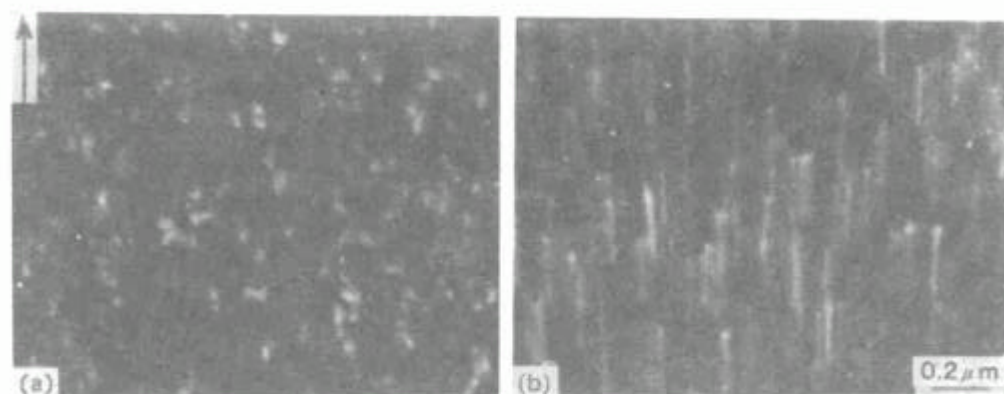


Fig.4 Darkfield micrographs of oriented films of the blends at tilt angle 34° .
(a) undeformed, (b) deformed at 115°C , draw ratio of 200 %

纤维晶。

为了更加细致研究 HDPE/UHMWPE 取向膜在高温 (115°C) 拉伸过程中微结构变化及应变诱导结晶过程, 本文对不同拉伸率的取向膜进行小角 X-射线散射分析,

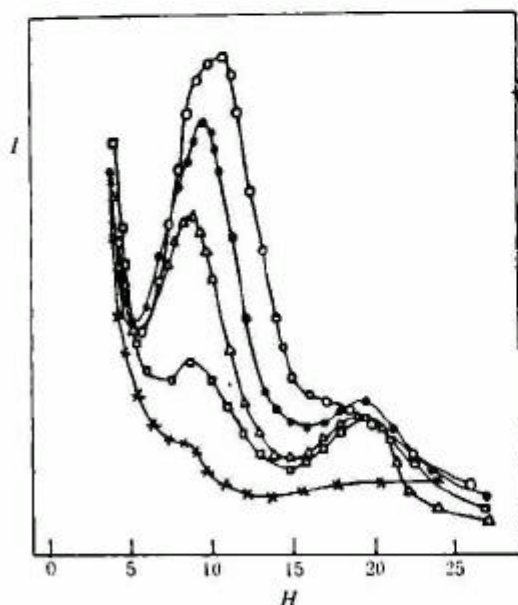


Fig.5 SAXS curves of oriented films of the blends with various draw ratios

(○) 0%; (●) 20%; (△) 50%; (□) 100%; (×) 200%

叠链片晶开始转化为伸展链纤维晶, 片晶沿拉伸方向的周期性受到破坏。当拉伸率达到 200% 时, SAXS 峰几乎消失, 此时, 片晶向纤维晶的转化已完成, 周期性结构不复存在。这与电镜结果一致 (图 3)。

X-射线垂直于膜表面并沿拉伸方向扫描。图 5 为校正了背底以后的 SAXS 谱图。未拉伸的取向膜的 SAXS 谱图上出现了很强的一级衍射峰, 无疑, 此衍射峰来自于片晶沿分子链轴方向的周期性排列。取向膜拉伸以后, 一级衍射峰向小角方向移动, 表明取向膜里片晶结构的长周期增加了, 这主要来自于非晶区形变。当拉伸率达到 50% 以后, 一级衍射峰不再向小角方向移动, 说明长周期不再发生变化。这是由于片晶之间的纤维晶限制了非晶区的进一步伸展和片晶更大程度的分离。继续拉伸可能发生片晶的剪切形变和纤维晶的相对位移, 但在此过程中片晶的长周期并没有明显改变。这与电镜中观察的结果相符合。此外, 随着拉伸率增加, 一级衍射峰的强度明显降低, 表明应变诱导结晶使得折

值得注意的是,取向膜经过拉伸形变后在图 5 中出现了二级散射峰. 关于 SAXS 二级散射峰, Schultiz 等人^[8] 在研究聚乙烯熔体结晶过程时曾经发现过,他们认为这是结晶后期主片晶之间的分子链结晶形成结晶片层产生的散射峰. 杨德才等人^[5] 对聚乙烯高取向膜进行退火以后也发现了 SAXS 的二级散射峰,这可能是由于在退火过程中原来的片晶之间又形成了新的结晶片层而产生的. 关于图 5 中出现的二级散射峰本文认为,取向膜在高温拉伸过程中,由于应变诱导结晶,折叠链片晶之晶的非晶分子链发生结晶形成新的结晶相,这样取向膜的结晶相产生了新的周期性分布,在 SAXS 谱图上出现了二级散射峰. 随着拉伸率增大,二级散射峰的变化并不明显,这是因为由于应变诱导结晶在片晶之间的非晶区形成的结晶相主要为伸直链结晶,由电镜结果可知,取向膜在拉伸过程中,随着拉伸率的逐步增加,纤维晶之间的折叠链片晶将发生剪切滑移,形成小晶块. 晶块和晶块之间由应变诱导结晶形成的伸直链结晶相构成了不连续的纤维晶. 在拉伸过程中,这些纤维晶之间发生相对位移,但纤维本身结晶相的周期性排列并没有发生改变,所以,二级散射峰基本上没有发生变化. 但是,当拉伸率达到 200% 时,作用在纤维上的应力足够大时,纤维中连接结晶相的非晶分子链也发生了应变诱导结晶,这样不连续的纤维晶转变为连续的纤维晶. 此时,二级散射峰消失了.

综上所述,HDPE/UHMWPE 共混物高取向膜里的串晶随拉伸温度不同其形变机理将发生变化. 室温拉伸过程中,串晶的形变主要为片晶的剪切滑移,在此过程中片晶破裂为小晶块,但片晶的折叠链结构并未改变. 在高温拉伸过程中,虽然也发生片晶的剪切滑移,但是,在拉伸率较高时,片晶的折叠分子链可直接被拉伸而形成伸直链纤维晶,即发生了应变诱导结晶现象.

参 考 文 献

- [1] Peterlin, A., *Polym. Eng. Sci.*, **1969**, 9, 172
- [2] Kobayashi, K., In: Geil, P. H. (ed), *Polymer Singl Crystals*, J. Wiley & Sons, New York, **1963**, 473
- [3] Keneker, H. D., Mazur, J., *Polymer*, **1983**, 24, 1387
- [4] Taylor, J. W., Clark, E. S., *Polym. Eng. Sci.*, **1978**, 18, 518
- [5] Yang, D. C., Thomas, E. L., *J. Mater. Sci.*, **1980**, 19, 2098
- [6] Petermann, J., Gleiter, H., *Polym. Lett. Ed.*, **1977**, 15, 649
- [7] Hutten, P. F., Konimiy, C. E., Pennings, A. J., *J. Mater. Sci.*, **1985**, 20, 1556
- [8] Mccready, M. J., Schultiz, J. M., Lin, J. S., Hendrick, R. W., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1979**, 17, 725

MICROSTRUCTURAL CHANGES AND MECHANISM OF POLYETHYLENE SHISH-KEBAB FILMS DURING DEFORMATION PROCESSES

ZHAO Yong, YANG Decai

*(Laboratory of Polymer Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Academia Sinica, Changchun, 130022)*

ABSTRACT

The microstructural changes in highly oriented films of blends of high density polyethylene (HDPE) with ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) during deformation process have been investigated by TEM and SAXS methods. A special melt-drawn technique was used to prepare the oriented films with shish-kebab morphology. The films were uniaxially stretched along chain direction at various temperature. It has been found that the deformation temperature has an important effect on the microstructure changes of the shish-kebab during the stretching processes. At room temperature, the lamellae between fibrils undergo $\langle 001 \rangle$ crystal shear and chain slip, reducing lamellae width and increasing fibril length between lamella. At elevated temperature (115 °C), stressed kebabs decrystallize and transform into fibrils. It results from the strain induced crystallization.

Key words HDPE, UHMWPE, blend, morphology, deformation