

聚乙烯球晶在单向拉伸下的形变 II*

李历生 聂宗武 刘忠纯

(北京大学化学系)

摘 要

用电子显微镜研究了聚乙烯球晶在单向拉伸下由球晶结构转变到纤维结构的全部过程。电子显微图象及大小角电子衍射表明,纤维是由一束“细纤维”所组成,细纤维则是由垂直于细纤维轴的折迭链块沿纤维轴的方向平行排列而组成的。

从熔融体结晶获得的聚乙烯薄膜,在单向拉伸下,由球晶结构转变到纤维结构的过程,我们已用偏光显微镜进行了研究^[1],但未能清楚地说明,由“椭圆形结构”变为纤维时,结构上到底发生了什么变化,因而也不能阐明纤维本身的结构。为了进一步研究聚乙烯纤维的结构,我们用电子显微镜研究了从球晶过渡到纤维的全部形变过程,并且分析了聚乙烯纤维的形态特征和基本结构单元。

实 验 部 分

实验方法

将粉末状的低压聚乙烯溶于二甲苯中,制成重量百分浓度为0.15%的溶液,按文献[1]中所述的方法,制备从溶液结晶的膜,再用它制备从熔融体结晶的薄膜。用偏光显微镜选取具有规整球晶的薄膜,将之固定在微型拉伸器上,并在98℃和30℃的水浴中进行各种程度的拉伸,然后将供电子显微镜用的铜网放置膜上,从水中取出微型拉伸器,在空气中干燥,膜即粘附在铜网上,用刀片切下,放入电子显微镜中观察。所用电子显微镜为JEM-6C。

实验结果

(1) 聚乙烯球晶的拉伸过程。

薄膜在电子显微镜下进行观察后,发现膜完全由球晶组成。在球晶里,螺旋形晶片按圆形对称方式排列(图1),选区电子衍射表明,球晶的半径方向是 b 轴方向(图2)。球晶经初步拉伸后,和用偏光显微镜研究所得的结果一样,球晶变成“椭圆形结构”(图3),其长轴的方向平行于拉伸方向,在“椭圆形结构”的中部区域,螺旋形晶片的轴则垂直于拉伸方向互相平行排列(图4)。当进一步拉伸已形变成“椭圆形结构”的球晶时,发现长轴两端的球晶残余部分逐渐减少,而中部区域的螺旋形晶片逐步消失,并出现了许多垂直于拉

* 曾在中国化学会1978年高分子物理交流会上宣读,本刊于1978年11月22日收到。

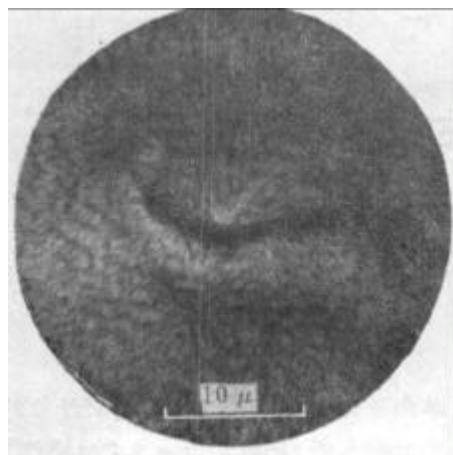


图1 聚乙烯球晶

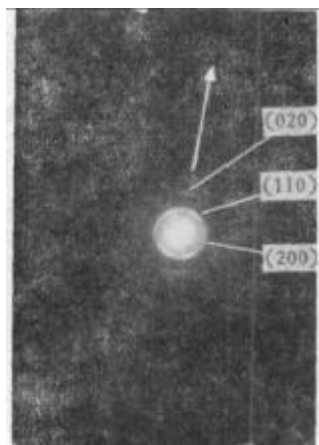
图2 聚乙烯球晶选区电子衍射图,图中箭头方向为 b 轴方向

图3 球晶经初步拉伸后形成的“椭圆形结构”,其长轴方向平行于箭头所指的拉伸方向

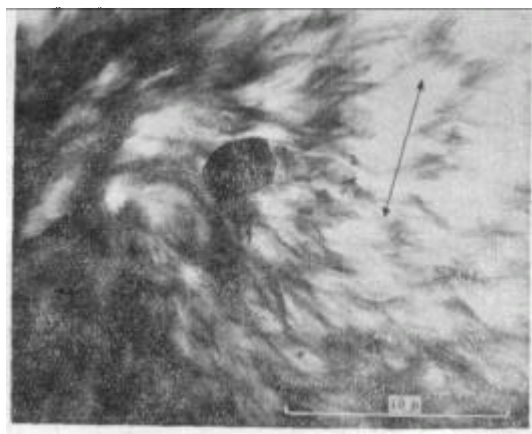


图4 椭圆形结构中部的螺旋形晶片,图中箭头所指的方向为拉伸方向

伸方向的“细丝”,从而形态发生了很大的变化,说明结构已开始向纤维过渡(图5,6)。再进一步拉伸,明显地可以看到,平行于拉伸方向有许多粗线条,而在粗线条里有垂直于拉伸方向互相平行排列着的“细丝结构”(图7)选区电子衍射表明,随着拉伸程度的增加,(110)和(200)向垂直于拉伸方向的赤道线上集中(图8,9),最后形成了典型的纤维衍射图(图10),从图10可知, c 轴的方向平行于拉伸方向。

上述的拉伸实验都是在 98°C 的水浴中进行,为了弄清楚“细丝结构”是不是聚乙烯纤维的特征结构,又在 30°C 的水浴中对聚乙烯球晶进行了高倍拉伸,实验得到完全相同的结果(图11),细丝的宽度约为 $46\text{ \AA}$ 。为了进一步研究“细丝结构”,在电子显微镜中摄得

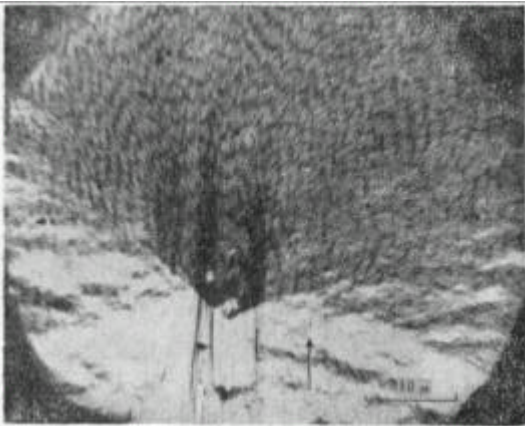


图 5 椭圆形结构长轴的端部和中部区域

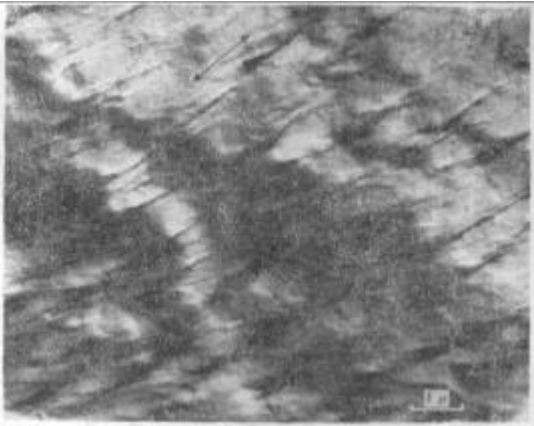


图 6 中部区域螺旋形晶片向纤维结构过渡

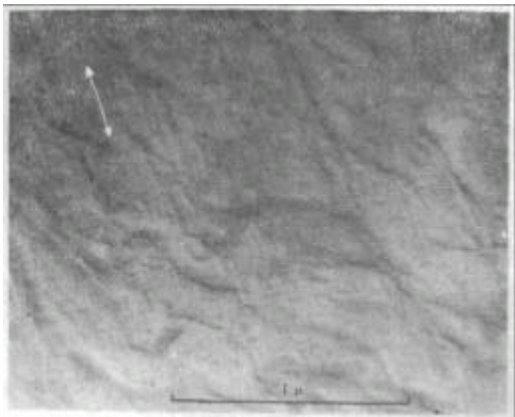


图 7 垂直于拉伸方向互相平行排列着的“细丝”

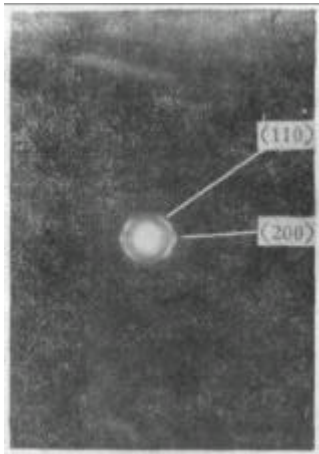


图 8 经初步拉伸

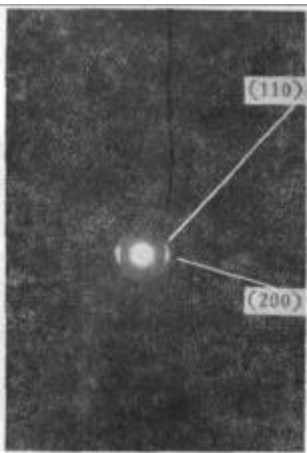


图 9 进一步拉伸

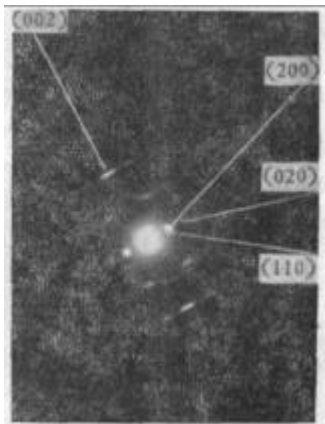


图 10 聚乙烯纤维衍射图箭头方向为拉伸方向

了小角电子衍射图，且在同一照片上还出现了大角衍射（图 12），这样就明确地获悉小角衍射出现在 $[002]$ 的方向上，即拉伸的方向上。 $(c$ 轴的方向)，其周期为 $46 \text{ \AA}$ 。由于出现了 6—7 级小角衍射，说明垂直于拉伸方向上有极规则的周期性结构存在，对照电子显微

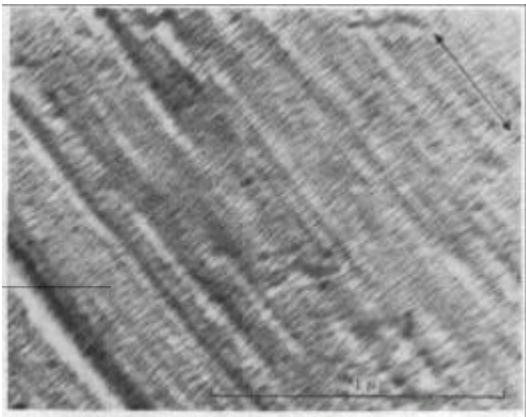


图 11 聚乙烯纤维垂直于拉伸方向上有互相平行排列着的细丝(30℃水浴中拉伸)

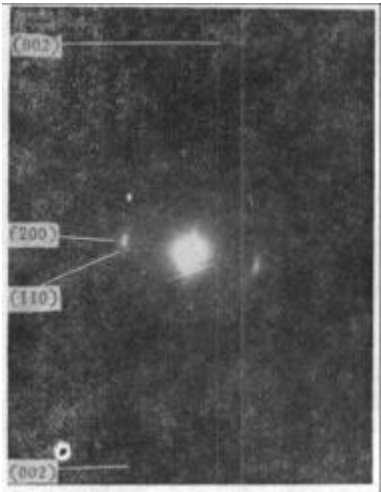


图 12 所示纤维的小角及大角衍射图



图 13 拉伸过程中纤维沿原球晶同心圆处裂开



图 14 拉伸过程中的球晶边界

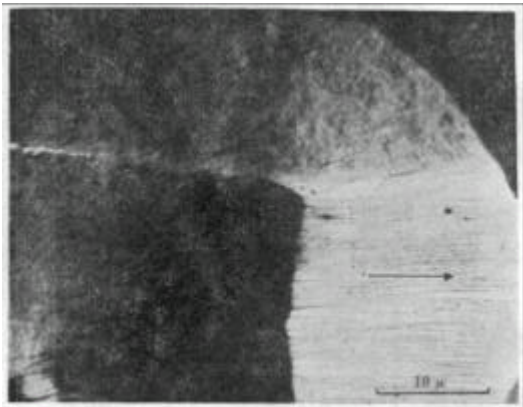


图 15 拉伸过程中的球晶边界,平行于拉伸方向上的边界发生破裂

图象(图 11)可知,“细丝结构”就是小角衍射的来源。

(2) 裂缝的产生和球晶边界上的拉伸过程。

从图 13 可见,在球晶的中部区域,当螺旋形晶片变为纤维结构后,原球晶中同心圆的地方经常裂开,裂缝间可见有细纤维相联,而垂直于拉伸方向没有裂缝产生。另外,我们在电子显微镜中还仔细地观察了球晶边界的情况,如图 14,15 所示,在非平行于拉伸方向上的球晶边界,拉伸时很容易形成纤维而不断裂,纤维只沿拉伸方向开裂,而在平行于拉伸方向上的边界一般则很容易裂开(图 15)。且有许多细纤维相联。

讨 论

1. 关于聚乙烯球晶的形变过程

从上面实验结果得知,在单向拉伸下,聚乙烯球晶的形变过程可以分为两个阶段,即由球晶变为“椭圆形结构”和由“椭圆形结构”变为纤维。在第一阶段中,当球晶结构变为“椭圆形结构”时(图 3),球晶中部区域的螺旋形晶片首先沿拉伸方向散开,使其轴垂直于拉伸方向排列,从图清晰可见,“椭圆形结构”不管是长轴的端部还是中部区域都仍然是由螺旋形晶片所组成,因此球晶形变的第一阶段是螺旋形晶片发生整体的移动和旋转,作为球晶结构单元的螺旋形晶片本身不发生任何变化,仍作为结构单元存在于“椭圆形结构”中。但在形变的第二阶段,形态上发生了很大的变化(图 6, 7),螺旋形晶片逐渐消失,而代替它们的是一些垂直于拉伸方向互相平行排列着的“细丝”组成的粗线条,这些粗线条平行于拉伸方向。将聚乙烯球晶或“椭圆形结构”与纤维的结构相比较得知,在球晶和“椭圆形结构”中螺旋形晶片的轴是 b 轴,由它们组成的薄膜中 b 轴分布在膜的平面内,而 a 轴和 c 轴在螺旋形晶片中绕 b 轴旋转,因此它们分布在垂直于膜的平面内(因为聚乙烯晶体属于正交晶系^[4], c 轴平行于分子的链轴, a 轴和 b 轴垂直于分子的链轴),但从纤维的电子衍射图(图 10)得知,在纤维内, c 轴处在膜平面内,且沿拉伸方向取向,而 a 轴和 b 轴则分布在垂直于膜的平面内,因此在形变的第二阶段,结构上发生了深刻的变化,从我们摄得的一系列电子衍射图证明(图 8、9、10),在由“椭圆形结构”变为纤维结构时,随着拉伸程度的增加, (110) 、 (200) 、 (020) 都逐渐向垂直于拉伸方向上的赤道线上集中,说明螺旋形晶片内部的聚乙烯分子链段发生了旋转,直到使其 c 轴(链轴方向)都沿拉伸方向取向。另外,从图 13、15 可见,纤维还会沿拉伸方向分裂为许多细纤维,从图 11 也可见“细丝”组成的平行于拉伸方向的粗线条(它们可能就是细纤维),且“细丝”的长度大大小于螺旋形晶片的长度,因此在形变的第二阶段,螺旋形晶片中不仅折迭链发生旋转,而且可能由于螺旋形晶片中各部分旋转程度不一样,还会发生晶片分块裂开的现象。综上所述,在形变的第二阶段,螺旋形晶片本身发生了变化,它们分块裂开并同时发生折迭链块的旋转,使其 c 轴平行于拉伸方向,并重新组合成沿拉伸方向排列的细纤维。

2. “细丝结构”的本质及纤维的基本结构单元

从电子显微图象(图 11)和电子小角衍射(图 12)得知,垂直于拉伸方向上的“细丝结构”是很规则的周期性结构,它们是聚乙烯纤维的特征形态。从图 11 和 12 测得“细丝”的周期为 $46 \text{ \AA}$, 且 c 轴平行于拉伸方向(即分子的轴平行于拉伸方向),但聚乙烯的分子很长,有几千 $\text{\AA}$, 这样长的分子不可能在 $46 \text{ \AA}$ 的范围内完全伸直,因此我们认为,这种垂

直于拉伸方向互相平行排列着的“细丝结构”是由折迭链组成的。由于拉伸过程是在 30℃ 的水浴中进行的,原薄膜又很薄,拉伸过程中的机械能转变成的热估计会迅速地散入水中,因此该拉伸过程可以看成为是等温拉伸^[5],由于温度较低(30℃),原螺旋形晶片中的折迭链的活动性较小,估计折迭链的厚度不会发生变化,因此我们认为,“细丝结构”是原球晶中螺旋形晶片中的折迭链块经旋转使其 c 轴沿拉伸方向取向而得。

另外,在单向拉伸下,非平行于拉伸方向上的球晶边界从来不发生断裂,说明一定有许多分子是从一个球晶穿过边界进入另一个球晶,因此在拉伸时,可以将球晶边界两侧的某些螺旋形晶片拉出而形变为纤维,同时,由于在拉伸时可以得到很长的纤维,说明在球晶中螺旋形晶片间也有链段相联,因此在螺旋形晶片转变为纤维结构后,“细丝结构”(折迭链块)间肯定也有链段相联,这样,“细丝结构”(折迭链块)就沿拉伸方向组合成为细纤维。从图 13、14、15 可知,垂直于拉伸方向从来不产生裂缝,因此沿拉伸方向“细丝结构”之间的联系是比较牢固的。此外,在细纤维之间也有链段相联,由于在细纤维之间常有裂缝产生,因此,细纤维之间的联系可能比较薄弱,在进一步拉伸纤维时,常见沿拉伸方向的滑移,这也证明了这一点,因此可以认为,由“细丝结构”沿拉伸方向组合成的细纤维是纤维的基本结构单元。

E. W. Fischer^[6-8]; A. Peterlin 等^[5,9,10]对聚乙烯单晶、球晶在单向拉伸下的形变过程做了大量的研究。我们的实验结果进一步证实了 A. Peterlin 提出的纤维分子模型的正确性,但 E. W. Fischer^[6-8]、A. Peterlin 等人得到的纤维一般要经过退火后才能清楚地观察到“细丝结构”(折迭链块),且 X 光小角衍射只有二级,这可能是由于他们的实验近似于绝热拉伸,在颈部区域由拉伸机械能转变成的热不能很快地向周围环境散去,致使颈部区域的温度高于环境,且颈部中各局部区域的温度还不完全相同,因此折迭链的厚度发生不同程度的变化,所以很难观察到折迭链块的存在,只有在退火时,当折迭链的厚度重新调整到与退火温度相适应的厚度后才能观察到折迭链块及 X 光小角衍射。我们的拉伸实验是在水浴中且有一组在 30℃ 的水浴中进行,因此得到了很好的结果,观察到折迭链块,且获得 6—7 级电子小角衍射,从而更清楚地了解了纤维的结构及其形成过程。

致谢:冯新德教授对此工作提出了许多宝贵意见,特此表示衷心感谢。

参 考 文 献

- [1] 李历生、王盈康、刘佩珊, 高分子通讯 6, 290 (1964).
- [2] Yasuna Fujiwara, *J. Appl. Polym. Sci.*, 4(10) (1960).
- [3] Keller, A., *J. Polym. Sci.*, 15, 31 (1955).
- [4] Bunn, C. W., *Trans. Faraday Soc.*, 35, 482 (1939).
- [5] Peterlin, A., *J. Mater. Sci.*, 6, 490 (1971).
- [6] Fischer, E. W., Goddar H. and Schmidt, G. F., *Kolloid Z. Z. Polymere*, 226, 30 (1968).
- [7] Fischer, E. W. and Goddar, H., *J. Polym. Sci.*, Part C., 1969 (16), 4405.
- [8] Fischer, E. W., Goddar H. and Piesczek, *J. Polym. Sci. Part C.*, 32, 149 (1971).
- [9] Peterlin, A., *Polym. Prepr.*, 17(1), 110 (1976).
- [10] Peterlin, A., *J. Appl. Phys.*, 48, 4099 (1977).

THE DEFORMATION OF POLYETHYLENE SPHERULITES DURING UNIAXIAL DRAWING (II)

Li Li-sheng, Nie Zong-wu and Liu Zhong-chun

(Department of Chemistry, Beijing University)

ABSTRACT

The whole deformation process of polyethylene spherulites from spherulitic to fibrillar structure during uniaxial drawing was investigated under electron microscope. From electron microscopy and wide and small angle electron diffraction pattern it is demonstrated that the folded chain blocks aligned perpendicular to the draw direction are further incorporated into micro-fibrils highly aligned in the draw direction. These micro-fibrils are the basic structural elements of polyethylene fibre.