

· 研究简报 ·

超延伸高分子量聚乙烯力学性能的研究*

王维泮 张凤英

(北京化工大学高分子系 北京 100029)

关键词 超高分子量聚乙烯, 冷拉伸, 超延伸, 延伸比

随着高科技的发展, 对材料性能的要求越来越高. 目前一些发达国家正在致力于高性能、超强力的塑料. 使高分子高度取向是获得高模量、高强度高分子材料的重要方法之一. 超高分子量聚乙烯, 由于它是分子量很高的柔性聚合物, 通过超延伸可使分子链充分贯穿于结晶部分, 从而获得高度取向结晶、完全伸直的链结构^[1]. 延伸方法很多, 如固相共挤出^[2], 热延伸和辊筒延伸等. 根据试料分子量大小不同, 可选用相适应的延伸方法^[3]. 本文研究了延伸条件对超高分子量聚乙烯(UHMWPE)($M_n=2 \times 10^6$)结构和力学性能的影响, 用广角X-射线(WAXD)测定了延伸前后UHMWPE取向和结晶的变化. 目前我国这方面的研究较少, 加速开发这方面的研究是非常必要和适时的.

固相挤出制样过程: 将UHMWPE及抗氧化剂加到十氢化萘溶剂中, 配置成2%wt浓度的稀溶液. 将其加热(145℃)后, 移到不锈钢器皿中, 在0℃下急冷, 制得数十微米厚的薄膜. 再经一周时间减压、干燥过程, 该膜即可作为研究试料使用.

固相共挤出及挤出延伸比(EDR)的测定^[2]: 将试样按一定尺寸截成样条后夹于“圆坯”之间, 装到Φ10×60(mm)柱塞式挤出机料筒中, 在低于试料熔点的温度 $T_e=110^\circ\text{C}$ 、加压(230MPa)条件下将试料挤出延伸. 挤出延伸比(EDR)按下式计算:

$$\text{EDR} = \frac{\text{挤出延伸前试样的横截面积}}{\text{挤出延伸后试样的横截面积}} = \frac{\text{挤出延伸后试样的长度}}{\text{挤出延伸前试样的长度}}$$

热延伸及延伸比的测定^[2]: 经固相共挤出延伸后的试样, 按尺寸要求制样后, 将其两端固定于延伸机(THENSIONHTM-100)夹具上, 在 $T_d=150^\circ\text{C}$ 下, 以2L/min的速度延伸, 可以求出延伸比(α). 延伸比(α)按下式计算: $\alpha = \text{EDR} \times \text{DR}$

其中

$$\text{DR} = \frac{\text{热延伸后试样的长度}(L_2)}{\text{热延伸前试样的长度}(L_1)}$$

延伸方法的选择: 结晶性高分子在延伸初始阶段出现“颈缩”屈服现象, 产生弹性伸长. 此时高分子链存在取向与未取向二部分. 若继续延伸至原长度的十倍左右, 则所有分子链均取向排列. 这一过程称为冷延伸. 将冷延伸物(如高密度聚乙烯)在适当条件下进一步高度延伸直至断裂, 可延长到原长度的四十倍左右, 这种延伸称作超延伸^[1].

超高分子量聚乙烯经固相共挤出可实现冷延伸. 此时由于挤出延伸比(EDR=5.6)较小, 延伸物仅产生较小的延伸形变, PE折叠链结晶仅发生熔融破坏而再结晶取向, 故其力学性能偏低. 如将其进一步延伸, 随延伸比增加, PE分子链可达到高度结晶取向

* 1995-01-17 收稿; 1996-01-10 修回; 国家自然科学基金资助项目

态, 成为完全伸长链高次结构的力学极限状态, 从而显示出高弹性模量(E)和高断裂强度(σ)。上述分析通过图 1 关于 UHMWPP/UHMWPB-1=1/1 固相共挤出延伸的研究^[2]进一步予以辅证。

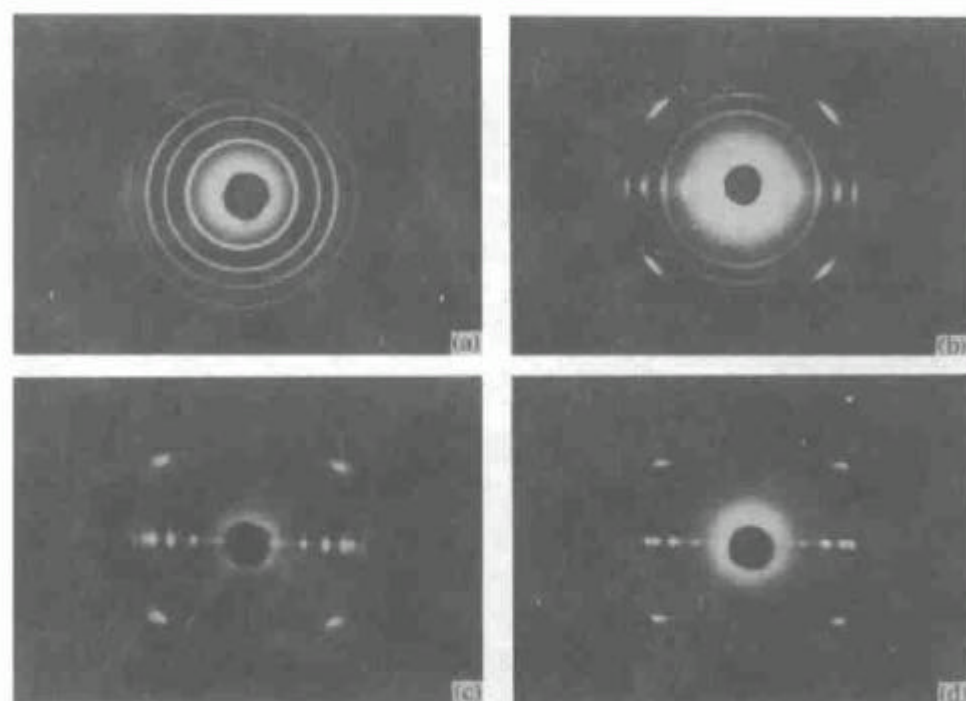


Fig.1 WAXD patterns of UHMWPP/UHMWPB-1 before and after drawing

a. State before drawing; b. State after cold drawing; c. State after warm drawing ($\alpha=12.2$);

d. State after warm drawing ($\alpha=86.3$)

图 1-a 为试料延伸前聚丙烯和聚丁烯-1 共混结晶物特有的晶区和非晶区共存的状态(清晰与弥散德拜环); 图 1-b 为试料经冷延伸(固相共挤出)后状态, 经过较低的延伸比延伸, 德拜环破裂开始出现结晶取向特征。将图 1-b 状态的延伸物进一步热延伸, 随延伸比的增加(α 从 12.2 增加到 86.3) 成为图 1-c 状态。这表明: ① 德拜环完全破裂, ② 分子链延着延伸方向(x轴)取向, ③ 延伸物结晶取向度逐渐增大, 延伸物此时显示出较高的力学性能。

另据熔融结晶热力学相平衡理论推导^[3], 冷延伸时应力(σ)不随延伸比(EDR)变化, 为一定值; 而热延伸时应力(σ)随延伸比(α)的增加而增大。

据此, 本试验采用有固相共挤出与热延伸相结合的二段延伸法对 UHMEPE 进行延伸。

Tab.1 Drawing ratio and mechanical properties of UHMWPE

Drawing ratio of extrusion (EDR)	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6	5.6
drawing ratio (α)		20	40	60	80	100
Elastic modulus E (GPa)	3.82	33.16	106.35	130.44	109.16	115.15
Break strength σ (GPa)	0.13	1.42	3.01	3.86	1.86	1.66

UHMWPE 延伸过程结构形态与力学性能: 采用二段延伸法对 UHMWPE 进行延伸后、测试、计算其力学性能, 结果如表 1 所列。由表 1 结果可见:

1. 经固相共挤出的一次(冷)延伸物, 若挤出温度 $T_e = 110^\circ\text{C}$ 且以较小的延伸比 ($\text{EDR} = 5.6$) 延伸, 取向度较低(相当于图 1-b 状态), 因而 UHMWPE 冷延伸物的 E , σ ($E = 3.82\text{GPa}$, $\sigma = 0.13\text{GPa}$) 值低;

2. 热延伸后, 随着延伸比 ($\alpha = 20 \sim 40$) 增大, UHMWPE 延伸物的 E , σ 增大, 当 $\alpha = 60$ 时, E , σ 值最高 ($E = 130.44\text{GPa}$, $\sigma = 3.86\text{GPa}$)。Peterlin^{⑤⑥} 认为: 这是由于 PE 折叠链组成的结晶聚集体经冷延伸后形成很多微纤维 (microfibril), 一些微纤维束形成微丝晶 (fibril) 结构。每个微纤维内的分子链排列呈现三种形式: a. 多数为折叠链组成的晶区按延伸方向排列; b. 连接晶区与晶区之间的系带分子 (tie molecule) A; c. 连接微纤维之间的系带分子 B。当进一步延伸 (α 增大) 时, 微丝晶间在延伸方向滑移, 引起系带分子 A、B 及折叠链取向, 伸展成为伸直状态, 如图 2、3 所示^⑤。

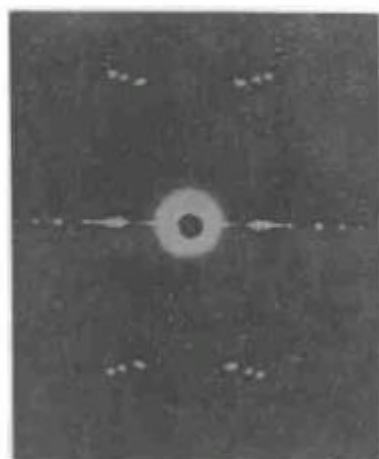


Fig.2 WAXD pattern of UHMWPE extra-drawing

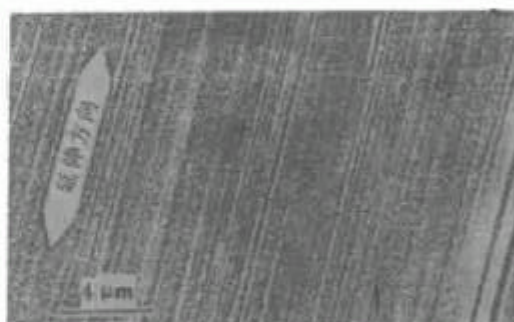


Fig.3 Electron microscope picture of UHMWPE extra-drawing

图 2 为 UHMWPE 经过超延伸后其分子链高度取向的广角 X-光衍射; 图 3 是 UHMWPE 超延伸物的电子显微镜照片。由图 3 进一步观察到 UHMWPE 超延伸后分子链沿延伸方向伸直结晶形态, 该状态下的延伸物显示出高的弹性模量和断裂强度。因此表 1 中 $\alpha = 60$ 时相对应的 E , σ 最高是由于该状态下 UHMWPE 分子链更趋于伸长取向结晶的结果, 并与 Peterlin 测定和解释一致。

另据结晶熔融热力学相平衡理论, 超延伸时, 延伸物形变应力 (σ) 与延伸比 (α) 有如下关系^④:

$$\sigma = \frac{X \times \Delta G_m}{\text{EDR}(1 - (-\alpha / \alpha_m))} \quad (1)$$

式中: X ——结晶度; ΔG_m ——单位体积结晶熔融自由能; $\Delta G_m = H(T_m - T_d) / T_m$; ΔH_m ——熔融热; T_m ——熔点; T_d ——延伸温度; EDR ——(冷)延伸比; α ——分子链完全伸直状态的延伸比(最大延伸比)。

由式(1)同样可以证明延伸物的应力(σ)随延伸比(α)的增加而增大.

表 1 中 $\alpha=60 \sim 100$ 时, 延伸物 UHMWPE 的 E 、 σ 值有降低的趋势, 这一结果似与(1)式相悖($\alpha=\infty$ 时, σ 应为无限大). 这是由于(1)式是以热力学结晶熔融相平衡理论为依据, 没有考虑到聚合物在延伸过程中伴有粘性变化这一因素, 故而出现与事实相违的结果. 表 1 中 $\alpha=60 \sim 100$ 时 E 、 σ 降低的结果正是由于 UHMWPE 在延伸过程中随延伸比(α)的增加, 其结晶熔融自由能(ΔG_m)和粘度降低而导致的.

参 考 文 献

- [1] 飯田昌造. プラスチックス, 1977, 28(11): 29
- [2] 王维泮, 上原宏樹. 高分子论文集, 1977, 34: 395
- [3] 金元哲夫, 田中公二. プラスチックス, 1983, 34(10): 25
- [4] 飯田昌造, 坂見宏. 高分子论文集, 1977, 34: 395
- [5] 川口通郎. 高分子化学, 1961, 18: 411; 1961, 18: 529
- [6] Peterlin A. *Colloid, Polymer Sci*, 1975, 235: 809

STUDY ON MECHANICAL PROPERTIES OF ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE

WANG Weipan, ZHANG Fengying

(Beijing University of Chemical Technology, Dept. of Polymer Sci, Beijing 100029)

Abstract As a rule, crystalline and flexible polymers can gain higher mechanical properties through extra-drawing. In the paper, the effect of drawing conditions on structures and properties of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) during two-stage drawing was studied. Results showed that during super-drawing, elastic modulus (E) and break strength (σ) increased with drawing ratio (α). At temperature $T_d=150\text{ }^\circ\text{C}$; when $\alpha=60$, the perfect mechanical state was obtained, and at this time, E and σ were in the highest ($E=130.44\text{ GPa}$, $\sigma=3.86\text{ GPa}$), 34 and 29 times of those by onestage (cold) drawing respectively.

Key words UHMWPE, Cold drawing, Ultra-drawing, Drawing, ratio