

聚乙烯球晶在单向拉伸下的形变 III*

李历生 张广利 李恩文

(北京大学化学系)

摘 要

用偏光显微镜研究了处于两个形变阶段的聚乙烯球晶在退火前后的形态,发现形变的第一阶段是可逆的,属弹性形变;第二阶段是不可逆的,属塑性形变。还发现聚乙烯纤维在单向拉伸下的断裂是通过细纤维或细纤维束的相互滑移而实现的。

在单向拉伸下,聚乙烯由球晶转变为纤维结构的过程,我们曾用偏光显微镜和电子显微镜进行了研究^[1,2]。结果表明,形变过程可分为两个阶段。为了阐明这两个阶段在力学行为上是否有本质的区别,本文用偏光显微镜观察了处于两个形变阶段的球晶在退火前后的形态,还对聚乙烯纤维作了进一步拉伸,直到断裂,从而更清楚地认识了纤维的结构。

实 验 方 法

聚乙烯球晶薄膜的制备及拉伸均采用前述^[1,2]的方法。退火实验是将拉伸后的聚乙烯薄膜从微型拉伸器取下,除去外力,将之浮于甘油表面,在110℃退火5—7小时。然后用载玻片捞出,放于蒸馏水表面,洗去甘油。再用载玻片将薄膜捞出,膜在空气中干燥,用偏光显微镜观察。

结 果 与 讨 论

1. 关于形变的两个阶段

我们用偏光显微镜观察了从熔融体制备的薄膜,发现膜完全由球晶组成^[3](图1)。薄膜在70℃的水浴中拉伸时,被不均匀地拉伸,有些球晶形变成“椭圆形结构”,有些球晶的中部区域则已形变为纤维(图2),因此在偏光显微镜同一视野中可以观察到球晶形变的各个阶段。为了解球晶变为“椭圆形结构”和由“椭圆形结构”转变为纤维这两个阶段在力学行为上是否有本质的区别,按上述方法进行退火处理,再进行观察,发现“椭圆形结构”都恢复了原状——球晶(图3),而已形变为

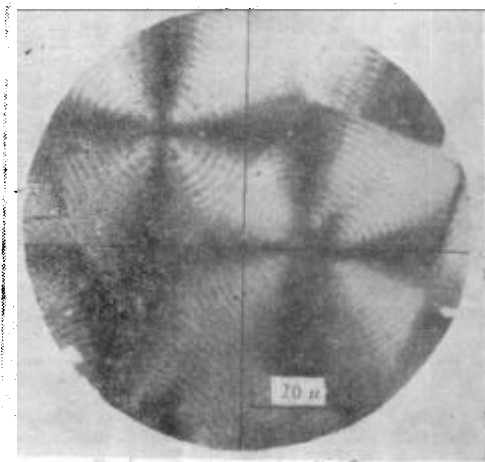


图1 聚乙烯球晶

* 曾在中国化学会1978年高分子物理交流会上宣读,本刊于1979年4月5日收到。

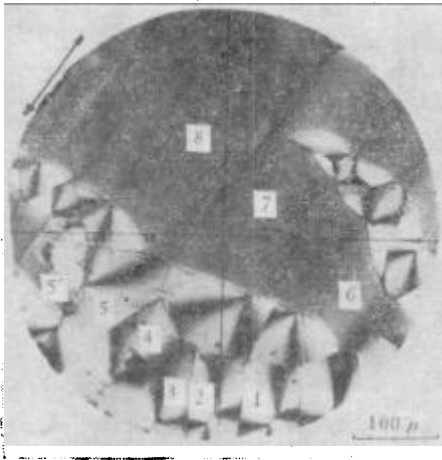


图2 聚乙烯球晶在单向拉伸下的形变
1、2、3、4、5为椭圆形结构；5中部的5'及
6、7、8已变为纤维。箭头方向为拉伸方向

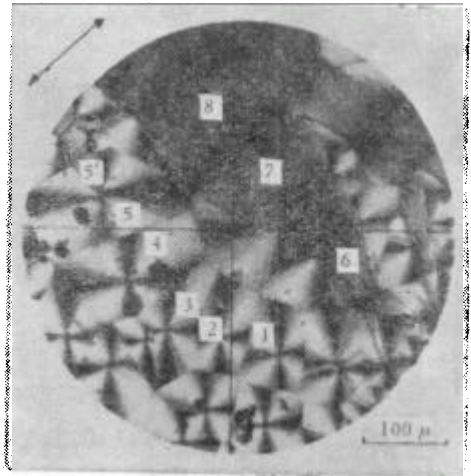


图3 图2的薄膜在110℃退火后的照片
1、2、3、4、5已恢复成球晶结构；5'、6、7、8
纤维结构仍保持不变，箭头方向为拉伸方向

纤维的部分则保持原状，不能回复到球晶结构，仅少许有些收缩(图3)。

以上现象说明，在形变第一阶段^[2]，沿作用力的方向球晶中部的螺旋形晶片散开，而组成球晶的结构单元——螺旋形晶片并未发生变化，仅发生整体移动和旋转。由于聚乙烯分子量较高，约为 10^5 ，螺旋形晶片之间有链段相联，这些链段组成螺旋形晶片间的无定形区域。在单向拉伸下，这些链段沿力的方向伸直，但除去外力后，因体系的温度高于玻璃化温度，这些链段在热运动的状态下趋于卷曲，很快地恢复原状，达到螺旋形晶片紧密堆砌的状态，因此第一阶段是可逆的，属于弹性形变。形变的第二阶段是不可逆的，因为由“椭圆形结构”变为纤维时，螺旋形晶片本身发生了变化^[2, 4, 6]，作为纤维的基本结构单元不再是螺旋形晶片，而是细纤维，二者在结构上有很大的差别，因此除去外力、提高温度也不会复原。本质上属于塑性形变。



图4 已形成的聚乙烯纤维被进一步拉伸
箭头方向为拉伸方向

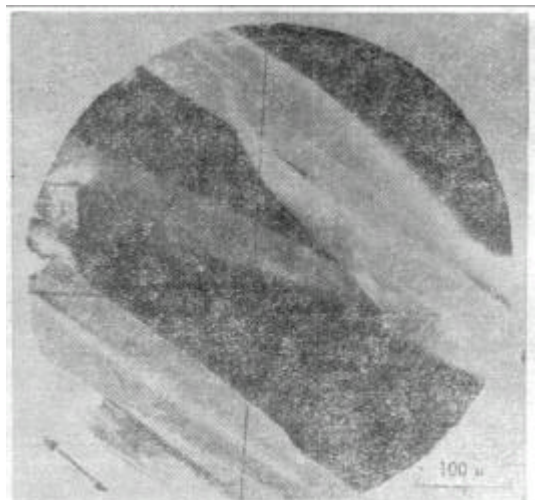


图5 纤维被进一步拉伸，发生细纤维束间的滑移

2. 单向拉伸下聚乙烯纤维的断裂

在偏光显微镜下, 拉伸已形变成纤维的聚乙烯薄膜时, 可以观察到细纤维或细纤维束沿拉伸方向滑移, 直至互相分离而发生断裂(图 4、5、6)。从研究聚乙烯的弹性模量得知^[7], 沿着链方向因有很强的共价键作用, 其弹性模量

$$E_{11} = E_{001} = 2.4 \times 10^{12} \text{ 达因/厘米}^2,$$

而垂直于链的方向, 只有范德华力的作用, 其弹性模量 $E_{\perp} \sim 4 \times 10^{10}$ 达因/厘米², 因此沿着链方向相互滑移阻力是比较小的。从聚乙烯纤维断裂实验结果可知, 细纤维易发生滑移, 因此细纤维间的相互作用很可能主要是范德华力的作用。而折迭链块之间的作用则可能主要是共价键, 由此推测, 折迭链块间一定有大量链段相联, 组成无定形区域。在拉伸时, 它们被拉直, 并沿

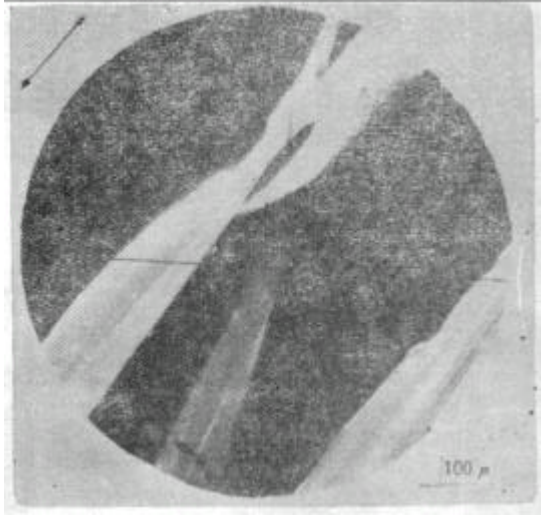


图 6 纤维进一步拉伸, 发生细纤维束间的滑移断裂

拉伸方向取向, 从而表现出沿纤维轴方向的高弹性模量, 当除去外力, 它们可以少许回缩, 表现出一定的弹性, 正如上述实验所观察到的。实验结果证实, 聚乙烯纤维是由细纤维组成, 在细纤维中折迭链块与无定形区域(联接折迭链块的链段)交替出现。

参 考 文 献

- [1] 李历生、王盈康、刘佩珊, 高分子通讯, 1964(6), 290.
- [2] 李历生、袁宗武、刘忠纯, 高分子通讯, 1979(5), 291.
- [3] Keller, A., *J. Polym. Sci.*, 17, 351(1955).
- [4] Peterlin, A., *J. Mater. Sci.*, 6, 490(1971).
- [5] Peterlin, A., *Polym. Preprint*, 17, 110(1976).
- [6] Peterlin, A., *J. Appl. Phys.*, 48, 4099(1977).
- [7] Sakurada, I., Ito, T., and Nakame, K., *J. Polym. Sci.*, C15, 75(1966).

THE DEFORMATION OF POLYETHYLENE SPHERULITES DURING UNIAXIAL DRAWING(III)

Li Lisheng, Zhang Guangli and Li Enwen
(Department of Chemistry, Beijing University)

ABSTRACT

The morphology of polyethylene spherulite in two deformation steps before and after annealing was investigated under the polarizing microscope. It was found that the first deformation step is reversible while the second one is irreversible. Furthermore, it is revealed that the fracture of fibre results from the longitudinal sliding displacement of fibrils or microfibrils.