

# 关于超高分子量聚丙烯超拉伸膜的结构性能的研究

## I. 拉伸取向过程的表征\*

吴刚 姜胶东 孙全松\*\*

(北京化纤学院高分子系,北京,邮政编码: 100029)

### 摘 要

用超高分子量聚丙烯的对二甲苯溶液中冷却析出的结晶沉积压制成的结晶垫,经热拉伸制备了不同拉伸倍数的薄膜。与用低分子量聚丙烯制备的结晶垫或熔融结晶物不同,超高分子量聚丙烯的结晶垫显示出极高的拉伸变形性能,因而制得了高达69倍的拉伸样品。WAXD照片表明在未拉伸的结晶垫中,微晶的c轴沿结晶垫法线方向择优取向,但仅经2—4倍的拉伸,微晶即发生破裂,且产生的较小的折叠链微晶已转向沿拉伸轴方向取向;晶区取向因子在拉伸过程中迅速增加并在较低拉伸倍数下即接近于理想取向。而非晶区取向因子在整个拉伸领域中增加缓慢。随拉伸倍数的增大,晶粒尺寸 $\bar{D}_{110}$ 及 $\bar{D}_{040}$ 逐渐减小;而长周期 $\bar{L}$ 逐渐增加。这表明在高倍拉伸样品中存在着折叠链被从片晶中拉出并部分形成伸直链结晶的转变。

**关键词** 超高分子量聚丙烯、结晶垫、超拉伸、取向、表征

高模量、高强度聚合物的研制在材料科学中占据着重要的地位。制备这类材料除刚性高分子的合成及其液晶纺丝的途径外,对柔性高分子施行超拉伸的方法正在受到重视<sup>[1-4]</sup>。在诸多柔性高分子中,由于聚烯烃类的分子间力较弱,链最柔顺,易发生大的塑性变形,因而近年来出现了多种主要以聚乙烯为对象的超拉伸方法<sup>[5-10]</sup>。其中的凝胶纺丝拉伸法及单晶垫(single crystal mat)拉伸法-即将从稀溶液中制备的聚乙烯单晶片沉积成垫状物再行拉伸的方法可获得200—300倍拉伸的材料,因而在实际应用和结构性能研究方面有很大意义。但与聚乙烯这种十分活跃的研究局面相比,关于等规聚丙烯(i-PP)超拉伸的研究则比较少见,近年仅有用固体挤出法进行超拉伸的少量报道<sup>[11,12]</sup>。对超拉伸产物的结构性能的研究尚不充分。本研究试图用简便易行的热拉伸法将i-PP结晶垫制备成超拉伸样品,并对其结构性能做较详细的探讨。

## 实 验 部 分

### 1. 样品制备

\* 1990年5月4日收到;北京化纤学院科研基金资助课题。 \*\* 现在天津市大港区天津石化公司工作。

超高分子量 i-PP 为日本东亚燃料工业株式会社之实验样品, 其粘均分子量为  $4 \times 10^6$ , 等规度经 NMR 测定为 94%。

将上述样品以 0.05wt% 的浓度在 130°C 氮气保护下溶于对二甲苯。徐冷至室温后, 将析出的结晶沉积滤出, 在 1MPa 的压力下压制成厚 1—2mm 的垫状物, 待其自然干燥后供拉伸使用。

拉伸过程利用手动拉伸器在 150°C 及 165°C 的硅油浴中分两次进行, 然后将所得样品浸在浴中自然冷却至室温。拉伸倍数由样品上黑色标记的间距确定。最高拉伸倍数为 69 倍。

## 2. 样品的表征

广角 X-射线衍射 (WAXD) 及小角 X-射线散射 (SAXS) 分别用于测定晶区取向、晶胞参数、晶粒尺寸及长周期的变化。测定通过理学电机 D/max-rB 型衍射仪进行。条件为 40kV, 70mA, 使用经 Ni 片过滤的  $\text{CuK}_\alpha$  射线。平板照相时, 底片与样品间距为 4.5cm。2 $\theta$  角扫描时, 范围为  $2\theta = 6 \sim 30^\circ$ 。SAXS 为三狭缝系统, 扫描范围为  $2\theta = 0.08 \sim 0.8^\circ$ 。

Nicolet 60SXB 型傅里叶变换红外光谱仪被用于非晶区取向的测定。偏振光源通过 ZnSe 偏振器得到。光谱测定范围为  $4000 \sim 400 \text{cm}^{-1}$ 。分辨率为  $4 \text{cm}^{-1}$ 。各样品扫描 32 次, 用所得吸收光谱进行定量分析。

各样品的表面形态通过将样品镀金后, 利用 Cambridge S-250 MK3 型扫描电镜进行了观察。

# 结果与讨论

## 1. 分子量及结晶条件对拉伸行为的影响

为研究分子量及结晶条件对拉伸的影响, 我们除使用  $\bar{M}_v = 4 \times 10^6$  的 i-PP 外, 也曾使用分子量约为  $2 \times 10^5$  的市售 i-PP 在相同条件下制备结晶垫或用热压法制备熔融成型膜, 并对三者做了拉伸性能对比。其中熔融成型膜在 165°C 下可拉 20—30 倍左右。而在两种 i-PP 的冷却溶液中, 超高分子量 i-PP 的结晶是悬浮在溶剂中的絮状物, 而低分子量 i-PP 的结晶则呈细小颗粒状并沉在容器底部。将前者沉积压制并干燥后的结晶垫从

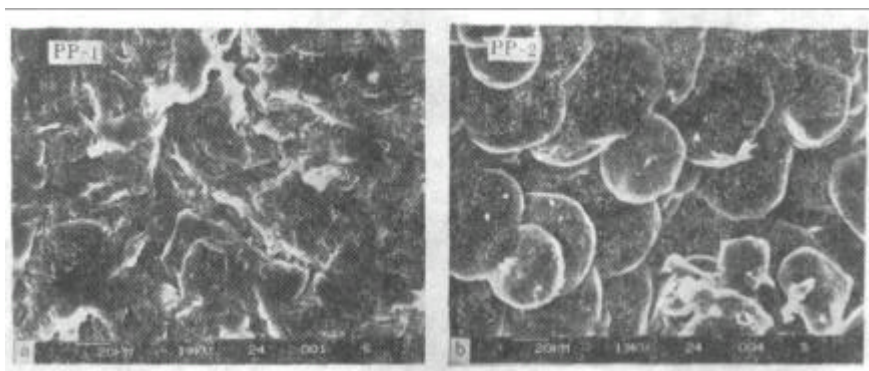


图 1 结晶垫的扫描电镜照片  
(a) 超高分子量; (b) 低分子量

外观上看是半透明且富韧性的角质状；而后者干燥后却形成由极细小白色颗粒聚集成成的不透明且极脆的片状物。图 1 为上述两种结晶垫的扫描电镜照片。它清楚地表明，在高分子量结晶垫中，微晶间由无规分子链的缠结所形成的联系较多。而在低分子量结晶垫中，这种缠结则很少。因而前者显示了极高的拉伸变形性，而后者却连数倍拉伸都不可能。在聚乙烯超拉伸的研究中，一般认为是单晶间的非晶链缠结或晶片间的范德华力传递了拉伸应力，超拉伸的可能性与缠结点的数量或晶片的大小有关，而这些又与溶液浓度及分子量紧密相关<sup>[13,14]</sup>。上述高分子量及低分子量 i-PP 的分子链长相差约 20 倍，而两种结晶垫的结晶度同为 70% 左右，所以后者的结晶垫中非晶链的长度约为前者的 5%，可能形成的缠结点也仅为前者的 5%。同样如两者均形成折叠链晶片，后者中一条链形成的晶片表面积也远小于前者。这样，在后者中无论依靠缠结点或依靠范德华力均不足以传递拉伸力，所以无法达到超拉伸。自然，溶液浓度或缠结点数目也并非越高越好，熔融成型物

可视为缠结点增至极限的例子，拉伸时大量微晶同时受力，也使超拉伸发生困难。可见高的分子量及适当的浓度也是 i-PP 超拉伸的关键。

## 2. 结晶垫的形态结构及低倍拉伸下的变形

如前所述，一些研究者称这种把从稀溶液中冷却析出的结晶沉积成垫而后拉伸的方法为单晶垫拉伸。但本研究中，将冷却液中的 i-PP 絮状物干燥后进行的电镜观察似乎难以说明在初始样品中存在着严格意义上的单晶，因此在本文中把这种产物改称为“结晶垫”

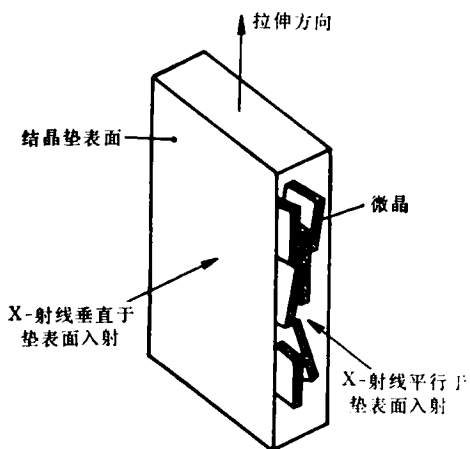


图 2 X-射线分别从结晶垫的两个方向入射的示意图

在一般的未拉伸结晶聚合物中，由于微晶无规取向，所以如通过 X-射线衍射照片考察拉伸时的晶区取向，则可观察到由均匀的衍射环转向衍射环强度分布向某方向逐渐集中的单调变化过程。而在本研究中，初始样品的制备采用了上述特殊的方法。为了考察溶液中悬浮的结晶体在结晶垫中的聚集形式，我们把片状的结晶垫竖立在样品架上，并如图 2 所示，分别使 X-射线从垂直于其平面和平行于其平面的方向入射，取得了如图 3 所示的未拉伸结晶垫及拉伸 2、4、6 倍样品的衍射照片（各垂直入射照片未给出）。其中对于未拉伸样品，垂直入射的照片与一般未取向聚合物的特征完全相同，显示出均匀的衍射环。而平行入射的照片（图 3a）却显示出各晶面对应的衍射环强度分布向子午线集中的现象，说明虽然各微晶的 a、b 轴在结晶垫平面内无规取向，但其 c 轴却在一定程度上沿结晶垫法线方向择优取向。由此可推测在溶液中悬浮的结晶基本上呈片状，结晶垫即由其互相平行沉积而成。这种与即将施行的拉伸的方向相垂直的 c 轴取向在拉伸过程中如何变化是我们感兴趣的问题之一。图 3b、c、d 表示当 X-射线平行于拉伸 2、4、6 倍样品的平面入射时所得到的照片。当结晶垫被拉伸 2 倍后，原来向子午线集中的衍射弧反而变为较均匀的环。进而经 4 倍拉伸后，衍射弧已重新集中于赤道方向。6 倍拉伸后，此倾

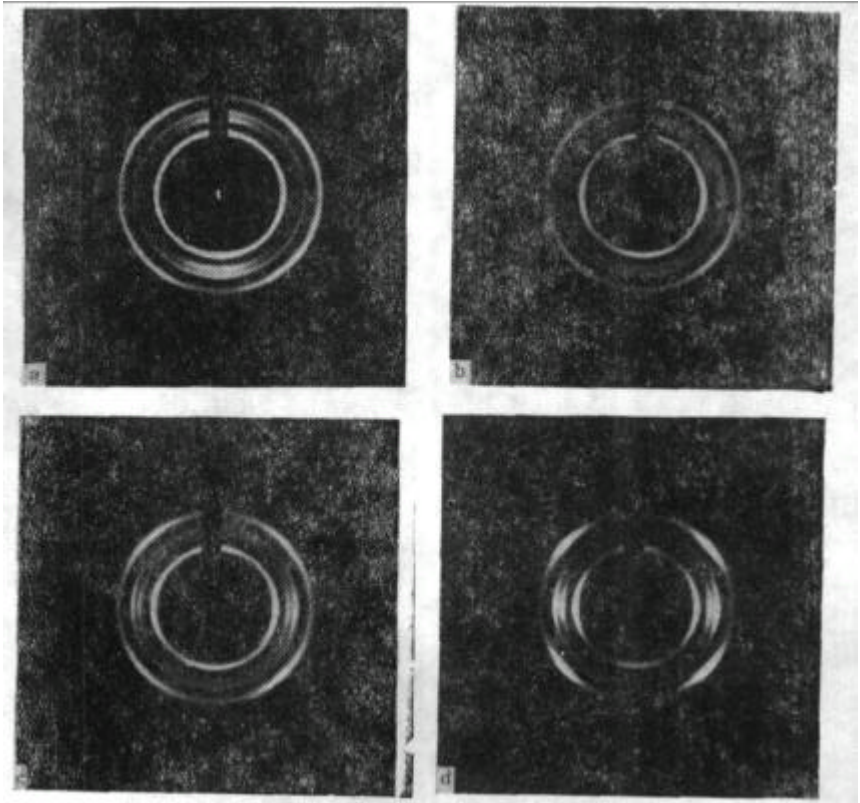


图 3 X-射线平行于结晶垫平面入射时的衍射照片  
a、b、c、d 分别对应于未拉伸及 2、4、6 倍的拉伸样品

向就更为明显。而如将 X-射线改为垂直于这几个样品的平面入射, 则所得衍射照片的变化与常见的情形完全相同。当拉伸达到 6 倍时, 从两方向入射所得衍射特征已毫无差异。以上结果说明在拉伸初期所施加的拉伸力是靠晶片间的范德华力转化为晶片间的剪切作用, 从而使微晶发生沿拉伸轴的取向; 且仅经 2—4 倍拉伸, 原来垂直于结晶垫平面取向的晶区分子链已转变为平行于拉伸轴取向。这一取向过程可能通过两种途径进行。一种是拉伸时晶片发生破裂, 较小的微晶在剪切作用下回转, 倾斜, 乃至塑性转移后分子链沿拉伸轴取向。样品内部形成 Hosemann 及 Peterlin 提倡的形态结构<sup>[15,16]</sup>。另一种途径类似于 Horio 提出的模型<sup>[17]</sup>, 晶片中的折叠链直接沿拉伸方向拉出而成伸直链。但一个简单的计算表明<sup>[18]</sup>, 欲将垂直于结晶垫平面方向折叠的 i-PP 分子链沿垫的平面方向拉成伸直链所需的拉伸倍数至少在 40 倍以上, 数倍拉伸时折叠链只能有极少部分被拉直, 大部分分子链依然沿垫平面法线方向取向, 而这与图 3 的结果相矛盾。所以低倍拉伸时, 似以前一种变形机理解释取向过程比较合理。

### 3. 高倍拉伸下的取向行为

图 4 所示的 8、20、44、69 倍拉伸样品的扫描电镜照片表明各样品都有较好的微原纤取向。但 8 倍及 20 倍样品中分子链取向还不甚完美。而随拉伸倍数的进一步增加, 样品的表面明显地趋于平滑及微纤化, 显示原纤形态的条纹沿拉伸轴的排列也更为理想, 从宏观上显示了超拉伸导致的原纤的高度取向。

WAXD 的结果则从微观上描述了高倍拉伸下微晶取向的情形。图 5 为当 X-射线垂直于上述 4 个样品平面时的衍射照片。随拉伸倍数的增加, 微晶迅速沿拉伸轴取向。在

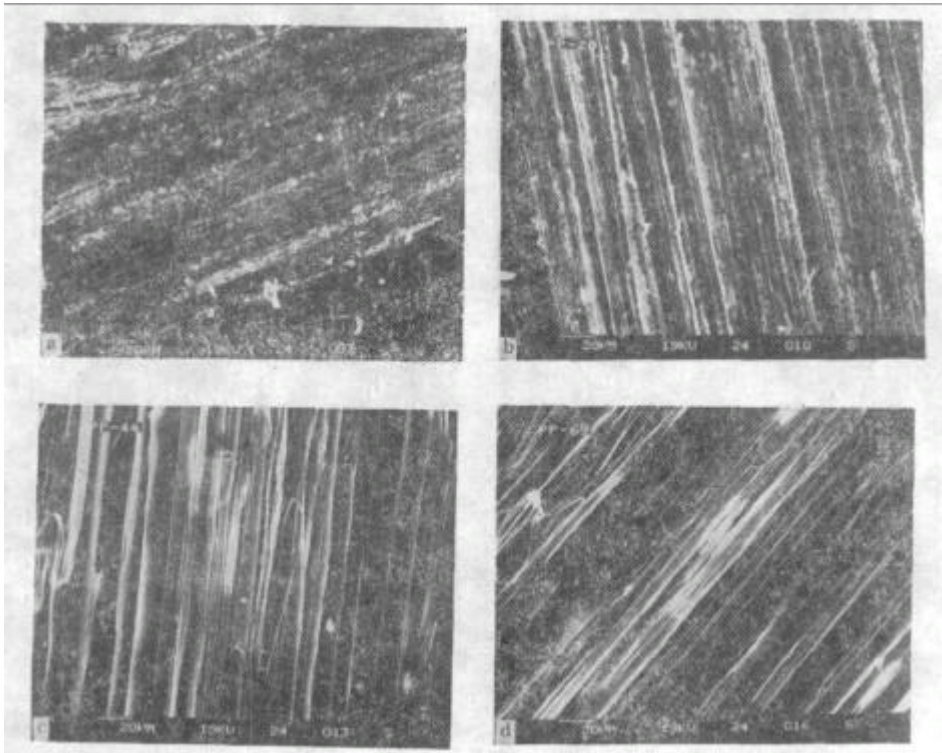


图 4 a、b、c、d 分别为 8、20、44、69 倍拉伸样品的扫描电镜照片

表 1 不同拉伸倍数样品的晶区及非晶区取向的变化

拉伸倍数	晶 区 取 向			非 晶 区 取 向		
	相对取向指数 $R$	取向因子 $f_c$	平均取向角 $\phi_c$	二色性比 $D$	取向因子 $f_a$	平均取向角 $\phi_a$
2	0.844	0.854	18.2°	—	—	—
5	—	—	—	0.382	0.519	34.5°
6	0.866	0.884	16.2°	—	—	—
8	0.959	0.985	5.7°	0.352	0.551	33.2°
12	—	—	—	0.315	0.592	31.5°
15	0.954	0.984	5.9°	0.332	0.573	32.3°
20	0.957	0.986	5.5°	0.313	0.593	31.4°
30	0.962	0.990	4.7°	0.294	0.616	30.4°
44	0.968	0.993	3.8°	0.255	0.661	28.4°
55	—	—	—	0.259	0.655	28.6°
62	—	—	—	0.259	0.656	28.6°
69	0.968	0.993	3.9°	0.230	0.690	27.0°

较低倍数下,取向即已相当完全。例如在 8 倍样品的照片中,与 (110)、(040)、(130) 及 (13 $\bar{1}$ ) 等晶面对应的衍射环已变为有一定宽度的衍射弧;而在高倍拉伸下,上述各弧逐

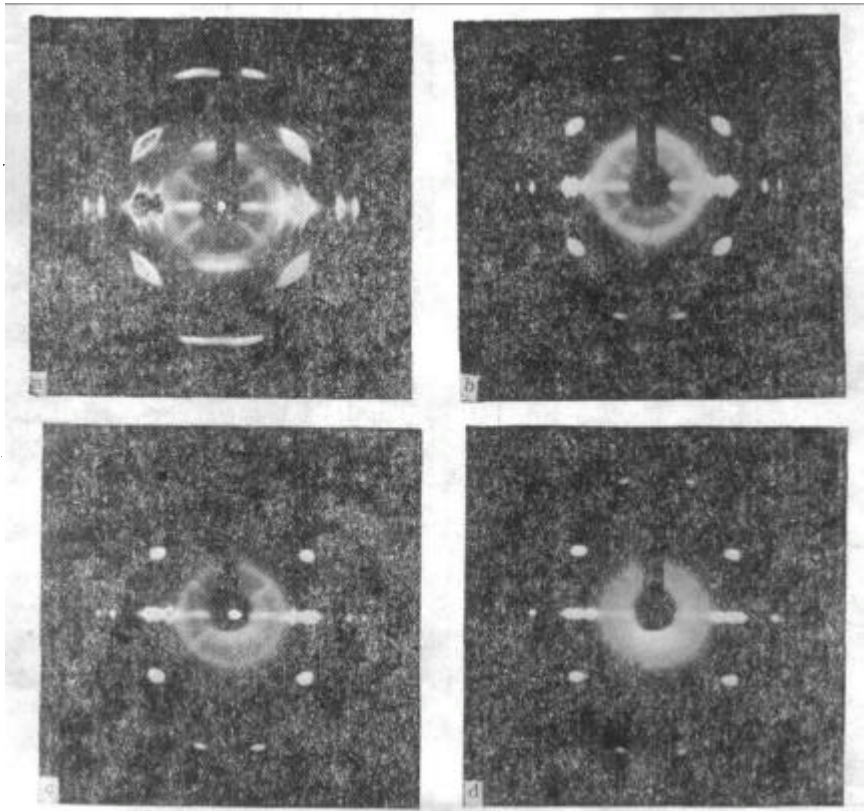


图5 a、b、c、d 分别为 8、20、44、69 倍拉伸样品的 WAXD 照片

渐演变为斑点,说明微晶已极度取向。

为定量研究取向的情况,我们通过分析样品的(110)及(040)晶面衍射弧的方位强度分布曲线评价了结晶的相对取向指数  $R$ , 并根据 Wilchinsky 的方法求得晶区取向因子  $f_c$  及晶区的平均取向角  $\phi_c$ 。<sup>[19]</sup> 随拉伸倍数增加,分布曲线半高宽逐渐减小。相应地,计算所得  $R$  及  $f_c$  逐渐增加,  $\phi_c$  逐渐减小。其结果如表 1 所示。另一方面,通过测定样品的偏光红外光谱中非晶带的二色性比  $D$  及计算非晶取向因子  $f_a$ , 研究了非晶链的取向情况。i-PP 红外光谱中位于  $2720\text{cm}^{-1}$  的吸收带为非晶区的特征带,其跃迁矩与分子链轴成  $90^\circ$ 。<sup>[20]</sup> 故观察到的  $D$  值随拉伸倍数增加逐渐下降,相应地  $f_a$  缓慢增加。其结果及非晶链平均取向角  $\phi_a$  的变化也被列入表 1 中。

图 6 为各样品的 WAXD 扫描曲线。其中 7 及 15 倍的样品是由低分子量 i-PP 经热压后拉伸而成的。由此图及图 5 可知,用不同制备方法所得不同拉伸倍数的样品同属单斜晶系,且经超拉伸后晶型也不变化。对所有样品,利用各晶面衍射峰位置而求得的晶胞参数为  $a = 0.670 \pm 0.002\text{nm}$ ,  $b = 2.089 \pm 0.006\text{nm}$ ,  $c = 0.648 \pm 0.013\text{nm}$ 。

通过对图 6 中各衍射峰半高宽的测定,利用 Scherrer 公式<sup>[21]</sup>,可得到微晶在垂直于拉伸轴方向的晶粒尺寸  $\bar{D}_{110}$ 、 $\bar{D}_{040}$ 、 $\bar{D}_{130}$  等,其结果见表 2。同时为与拉伸轴向的晶粒大小相对照,表 2 也给出了通过 SAXS 测定(图 7)所得样品的长周期  $\bar{L}$  (虽然  $\bar{L}$  与平行于拉伸轴方向的晶粒尺寸具有不同意义)。从表 2 首先可看出: 8、12、20 倍等结晶态拉伸

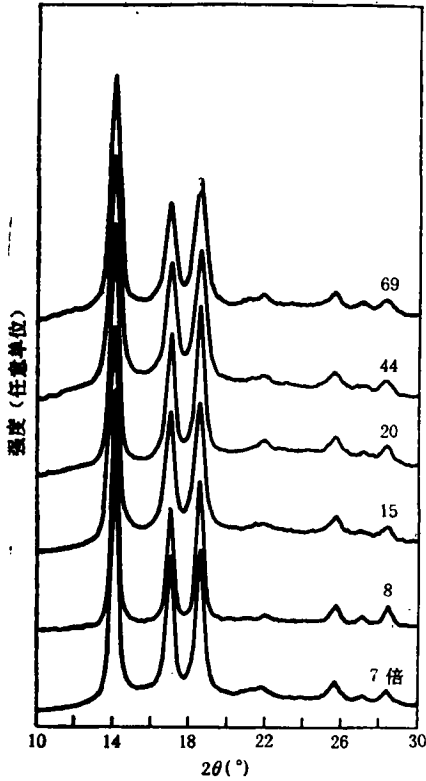


图 6 不同拉伸倍数样品的广角 X-射线衍射曲线

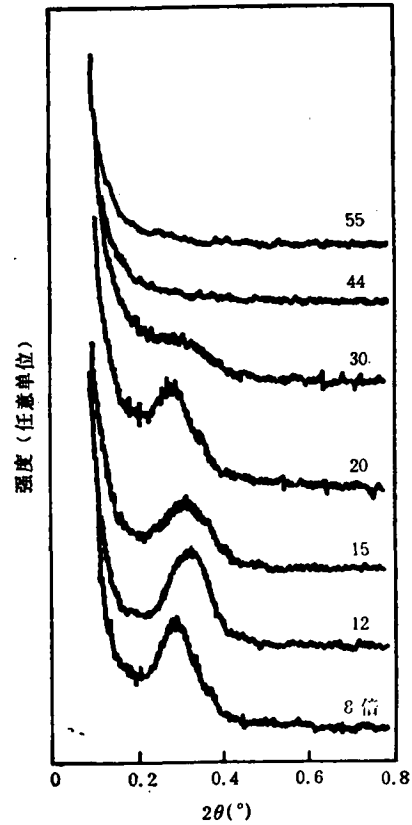


图 7 不同倍数拉伸样品的小角 X-射线散射曲线

表 2 不同拉伸倍数样品的晶粒尺寸  $\bar{D}_{hkl}$  及长周期  $\bar{L}$  的变化

拉伸倍数	晶粒尺寸 $\bar{D}_{hkl}$ 及长周期 $\bar{L}$ (nm)				备注
	$\bar{D}_{110}$	$\bar{D}_{040}$	$\bar{D}_{130}$	$\bar{L}$	
7	16.1	15.1	14.3	24.5	熔融结晶物
8	20.4	18.7	19.2	31.1	结晶垫
12	18.7	16.7	17.0	27.8	同上
15	14.8	13.4	12.5	—	熔融结晶物
15	—	—	—	28.0	结晶垫
20	17.0	15.9	14.7	31.8	同上
30	—	—	—	35.6	同上
44	14.1	13.0	12.3	—	同上,长周期消失
62	14.3	13.0	11.1	—	同上
69	14.2	12.7	11.0	—	同上

样品的晶粒尺寸明显大于 7、15 倍等熔融结晶拉伸样品的晶粒尺寸,说明在前者的热溶液缓慢冷却过程中,适宜的生长环境使所得晶粒较大。从表 2 还可看到,随拉伸倍数增加,  $\bar{D}_{110}$ 、 $\bar{D}_{040}$  及  $\bar{D}_{130}$  均逐渐减小,而  $\bar{L}$  逐渐增大。反映出微晶在拉伸下发生破裂,折叠

链沿应力方向发生滑移并形成较为细长的新的微晶, 部分链甚至以伸直链的形式固定下来。

图 7 为几个结晶态拉伸样品的 SAXS 曲线的变化情况。对 30 倍以下的拉伸样品, 峰位置基本表现出随拉伸倍数增加而向低角度移动的趋势, 说明了  $\bar{L}$  的增大。而 30 倍以上拉伸样品中散射峰消失的现象可归结为两个原因。其一是在超拉伸下, 原来混乱无章的电子密度较低的非晶区转变为具有较高电子密度的取向非晶区, 晶区与非晶区的电子密度差减小。因而反映电子密度周期变化的散射峰逐渐减弱甚至消失。另一原因是随拉伸增加,  $\bar{L}$  不断变大, 散射峰向低角度移动, 最终被直接 X-射线所遮盖而无法辨认。表 2 中  $\bar{D}_{110}, \bar{D}_{040}$  等随拉伸倍数上升而减小的事实说明这种变化确实存在。在很高的拉伸倍数下, 原来存在于低倍拉伸样品中的晶区与非晶区沿轴向交替排列的形态结构将部分地受到破坏, 除一些非晶分子被拉成伸直的缚结分子外, 部分折叠链也被拉直而形成伸直链结晶。这种由于拉伸而达成的形态变化即是人们提倡的由串联力学模型向并串联力学模型的转变<sup>[2]</sup>。主要由于这个原因, 聚丙烯与聚乙烯类似, 可通过超拉伸得到接近理论力学性能的材料。关于这一点, 将在本研究的后续论文中进行讨论。

致谢 承蒙日本国东京理科大学应用化学科金元哲夫教授提供超高分子量 i-PP 样品, 特表示感谢。

## 参 考 文 献

- [1] Ward, I. M., "Developments in Oriented Polymers-2", Elsevier Appl. Sci., London, 1987
- [2] Zachariades, A. E., Porter, R. S., "High Modulus Polymers", Marcel Dekker Inc., New York, 1988
- [3] 功刀利夫, 太田利彦, 矢吹和之, "高强度、高弹性率纤维", 共立出版(株), 东京, 1988
- [4] 吴刚, 高分子通报, 1989, (3), 22
- [5] Zwijnenburg, A., Pennings, A. J., *Colloid & Polym. Sci.*, 1976, 254, 868
- [6] Smith, P., Lemstra, P. J., *Polymer*, 1980, 21, 1341
- [7] Furuhashi, K., Yokokawa, T., Seoul. C. Miyasaka, K., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1986, 24, 59
- [8] Kanamoto, T., Tsuruta, A., Tanaka, K., Takeda, M., Porter, R. S., *Macromolecules*, 1988, 21, 470
- [9] Matsuo, M., Sawatari, C., Ohhata, T., *Macromolecules*, 1988, 21, 1317
- [10] Zhang, A., Chen, K., Zhao, H., Wu, Z., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1989, 38, 1369
- [11] Kanamoto, T., Tsuruta, A., Tanaka, K., Takeda, M., *Polym. J.*, 1984, 16, 75
- [12] Tsunoda, S., Kanamoto, T., Tanaka, K., Takada, M., *Rept. Prog. Polym. Phys. Jpn.*, 1986, 29, 269
- [13] 松生勝, 高分子加工, 1986, 35, 210
- [14] Barham, P. J., Keller, A., *J. Mater. Sci.*, 1985, 20, 2281
- [15] 吴刚, 姜胶东, 待发表工作。
- [16] Bonart, R., Hosemann, R., *Kolloid-Z.*, 1962, 186, 16
- [17] Mark, H. F., Atlas, S. M. and Cernia, E., "Man-Made Fibers", Vol. 1, Wiley-Interscience, New York, 1967
- [18] Horio, M., Proc. 4th Intern. Cong. Rheology, Interscience, New York, 1965
- [19] Kanamoto, T., Porter, R. S., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1983, 21, 1005
- [20] Wilchinsky, Z., *J. App. Polym. Sci.*, 1963, 7, 923
- [21] Mirabella, F. M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1987, 25, 591
- [22] Alexander, L. E., "x-ray Diffraction Methods in Polymer Science", John Wiley & Sons, New York, 1969
- [23] 宫坂启象, 高分子, 1987, 36, 350

# STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTY STUDIES ON THE SUPERDRAWN FILMS OF ULTRAHIGH MOLECULAR WEIGHT POLYPROPYLENE

## I. CHARACTERIZATION OF THE DRAWING/ORIENTATION PROCESSING

WU Gang, JIANG Jiaodong, SUN Quansong

(Polymer Department, Beijing Institute of Chemical Fiber Technology, Beijing, Post code: 100029)

### ABSTRACT

A superdrawn technique called crystal mat drawing has been applied to obtain the oriented isotactic polypropylene (i-PP) films. Crystal mat of ultrahigh molecular weight i-PP ( $\bar{M}_n = 4 \times 10^6$ ) obtained by crystallization from its dilute xylene solution, exhibits a dramatically high deformability compared to both the low molecular weight mat and the melt-crystallized forms. Such crystal mats are prepared to a series of samples with the various draw ratios and the highest draw ratio can be achieved up to 69. An X-ray diffraction photograph shows that the c-axis of the lamellar crystals in the original mat orient preferentially in the normal direction of the mat plane, and such crystals had already been split and c-axis orientation had been turned to parallel with the draw direction in the draw ratio range of  $<4$ . The crystalline orientation increases rapidly and approaches perfect orientation at low draw ratio. The noncrystalline orientation, however, increases much more slowly up to the highest draw ratio. For the samples with the various draw ratios, the crystalline size  $\bar{D}_{110}$  and  $\bar{D}_{040}$  decrease as the draw ratio is increased, but the long period L found to become larger with the draw ratio raised up to the high value. These results indicate that lamellar crystals are deformed through a chain folds unraveling and then partially reorganized into a fully straight crystalline structure.

**Key words** Ultrahigh molecular weight polypropylene, Crystal mat, Superdrawing, Orientation, Characterization