

关于超高分子量聚丙烯超拉伸膜的结构性能的研究

II. 形态结构变化对力学性能的影响*

吴刚 姜胶东

(北京化纤学院高分子系, 北京, 邮政编码: 100029)

摘 要

用X-射线衍射、动态力学测定等手段研究了不同拉伸倍数的超高分子量聚丙烯薄膜的力学性能的变化。以X-射线衍射法并基于串联力学模型的假设得到的各样品的表观晶区模量 E_c^{app} 约为34—38 GPa。样品模量 E_s 随拉伸倍数增加而逐渐增大, 其变化趋势与非晶区取向因子的变化相类似, 说明非晶区取向是左右样品模量的重要因素。室温下, 69倍拉伸样品的模量为27 GPa, 约为表观结晶模量的3/4, 且其值在-150—160℃的温度范围内没有急剧变化, 说明超拉伸明显改善材料的力学性能及热稳定性。在各拉伸样品中, 考虑伸直链结晶生成的可能性, 利用并串联力学模型对伸直链结晶的体积分数做了估算, 并对X-射线衍射法所得表观结晶模量进行了修正, 认为室温下聚丙烯的真正晶区模量约为47 GPa。

关键词 超拉伸聚丙烯薄膜、力学性能、形态结构、并串联模型、晶区模量

对柔性高分子施行超拉伸的一个主要目的是通过改变其内部的形态结构, 使得在拉伸轴方向上材料整体的模量 E_s 趋近于其可能达到的极限值—晶区模量 E_c 。因此 E_s 、 E_c 随拉伸倍数的变化情况在高模量高强度聚合物材料的研究中是很重要的内容。一般地, 高分子材料的晶区模量 E_c 可通过X-射线衍射法及拉曼光谱法进行测定^[1,2], 而前者是最常用的方法。它是通过测定当沿子午线方向进行 2θ 扫描时, 001晶面的衍射峰在张力下的位移量而求得晶区变形量 ϵ_c , 然后由作用于晶区的张力 σ_c 与 ϵ_c 之比而得到 E_c 。但实际上由于聚合物很少形成大的单晶, 微晶区一般处于与非晶区复杂地交织在一起的状态, 因而如何确定 σ_c 是一个受到形态结构影响的复杂的问题。在早期樱田等人的研究中, 为使问题简化, 曾采用了一个基本假设——串联力学模型 (Mechanical series model)。由于他们发现对不同拉伸倍数的聚合物样品利用上述假设所得 E_s 值基本相同, 故认为取向聚合物中的晶区与非晶区总是沿轴向交替排列串联而成, 作用于晶区的张力 σ_c 就等于作用于材料的张力 σ_s (参照图5a), 于是 E_s 可简单地通过 $E_s = \sigma_s / \epsilon_s = \sigma_c / \epsilon_c$ 求得^[1]。但近年来关于高倍拉伸聚合物材料的力学性能的研究结果使上述假设的可靠性受到怀疑。在拉伸聚乙烯中发现 E_s 随样品拉伸条件不同而变化^[3], 特别在聚甲

* 1990年5月4日收到; 北京化纤学院科研基金资助课题

醛的场合,出现了高倍拉伸样品的模量 E , 甚至高于在上述假设下得到的晶区模量 E_c 。这种无法解释的现象^[4,5]。因而 Clements 等人认为问题在于在拉伸聚合物中,串联模型并不总是成立。他们将利用串联模型假设而得的 E_c 称为表观晶区模量 E_c^{app} , 并提出需利用 Takayanagi 的较为复杂的并串联模型 (Parallel-series model) 对其进行修正才能得到真正的晶区模量 E_c^{true} ^[3,6]。在作者之一的以前的工作中,曾基于 X-射线衍射及振动分光光谱的实验结果,利用并串联模型对聚甲醛的形态结构进行了理论分析。其结果与实验值取得了较好的一致^[7,8]。在本文中,我们拟利用前篇报告中制备的超拉伸等规聚丙烯 (i-PP) 样品^[9],在研究其拉伸取向与力学性能- E , 及 E_c 的关系的基础上,利用并串联模型对超拉伸样品的形态结构变化做一探讨。

实 验 部 分

1. 样品

如在前篇文章中所述^[9]样品是将稀溶液中冷却析出的超高分子量 ($\bar{M}_n = 4 \times 10^6$) i-PP 结晶滤出并压制成结晶垫后,通过热拉伸得到的具有不同拉伸倍数的薄膜。

2. 实验方法

样品的表观晶区模量 E_c^{app} 通过 X-射线衍射法进行测定。所用仪器及测试条件同文献[9]。测定时的附加张力装置见文献[8]。大部分样品的纤维轴向的模量 E , 以 Rheovibron DDV-II 型动态粘弹谱仪在室温下测定。对 20 倍及 69 倍拉伸的样品,测定了在 -150—180℃范围内的动态模量变化。测定频率为 110Hz,升温速度 3℃/min。上述测定中,样品截面积通过其重量、长度及密度计算得到。

样品结晶度通过密度法、热分析法及红外光谱法测定。其中密度是在室温下水-乙醇混合物测定。样品熔融热利用 Perkin-Elmer DSCII 型示差扫描量热仪测定。升温速度为 10℃/min,所用样品量约 0.5mg,使用铟做为标准样。红外光谱测定时所用仪器及测试条件同文献[9]。

结 果 与 讨 论

1. 拉伸取向过程中的力学性能变化

图 1 为对 69 倍拉伸样品利用 X-射线衍射法测定晶区模量时,随外部张力变化,反映晶区变形的($\bar{1}13$)衍射峰位移的情况。由于高度取向 i-PP 的 X-射线衍射图中不存在恰好位于子午线方向上的衍射斑点(001),所以其纤维轴向的晶区模量不能直接测定,一般要通过对($\bar{1}13$)晶面的衍射测定进行换算。由图可见随外部张力的增加,衍射峰逐渐向低角度移动,反映了($\bar{1}13$)晶面间距在张力下逐渐变大。由此而得的($\bar{1}13$)晶面法线方向上的晶区变形量及外部张力在该方向上的分量的对应曲线如图 2 所示。由曲线的斜率求得($\bar{1}13$)晶面法线方向的结晶模量约为 43GPa。考虑到该晶面的法线方向与纤维轴成 11.05°角,因而纤维轴向的表观晶区模量 E_c^{app} 约为 38GPa。对其它样品也做了同样测定,其结果一并绘入图 4 中。

图 3 表示 20 及 69 倍拉伸样品的储能模量 E' 及损耗模量 E'' 在宽广温度范围内的变化。除随拉伸倍数增加, E' 有一明显增加外,在 20 倍拉伸样品中,类似于一般的聚合

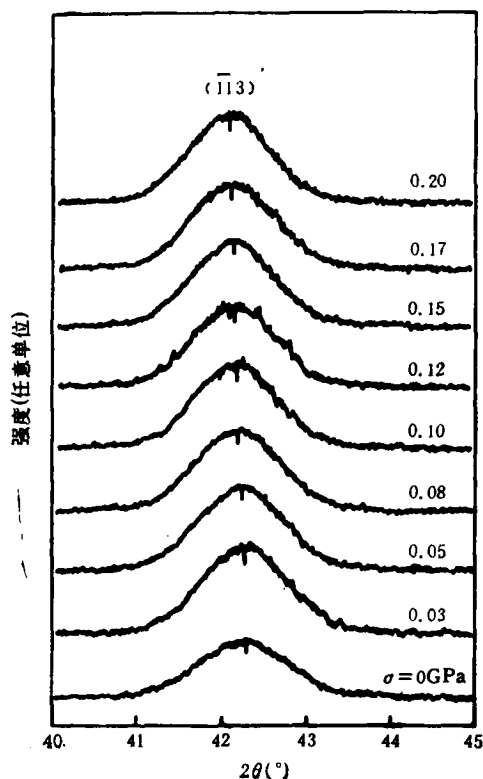


图1 室温下 69 倍拉伸样品的 $\bar{1}13$ 晶面衍射峰位置的应力依存性。

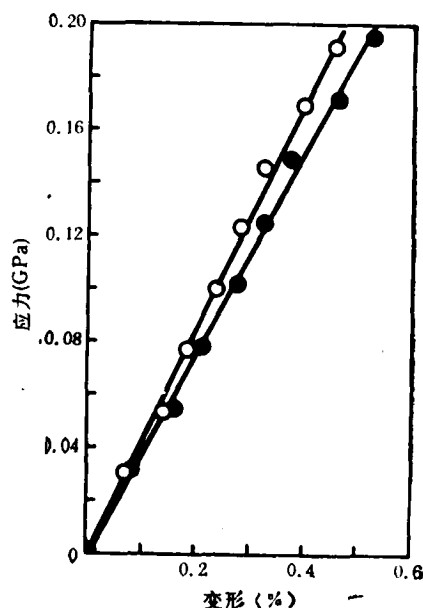


图2 69 倍拉伸样品的晶区的应力变形曲线
圆圈及黑点分别表示 $\bar{1}13$ 晶面法线方向及纤维轴方向

物材料, E' 随温度上升而下降,并在室温及 150°C 附近出现较明显的减小。与此相对应, E'' 曲线上可观察到几个损耗峰。其中与晶区解序转变相对应的 α 松弛峰约出现在 150°C ; 非晶区链段热运动的 β 峰出现在室温附近;而 -100°C 附近的 γ 峰可能是起因于小运动单元的松弛。与此相比, 69 倍拉伸样品的贮能模量在 $-150\sim 160^\circ\text{C}$ 范围内不发生急剧的变化,且在 160°C 的高温下仍保持了很高的模量。并且与 20 倍拉伸样品相比, 损耗模量曲线中 α 峰的位置明显地向高温方向移动。可能是由于非晶区取向及结晶度略有增加的缘故, β 峰的相对强度变得较弱。上述事实说明样品的力学性能及热稳定性由于超拉伸而得到了明显改善。这两个样品及其它样品在室温下的贮能模量 E' 被做为样品模量 E_s 绘入图 4 中。

图 4 为将上述 E_c^{pp} 、 E_s 的变化以曲线表达的结果。为了在整个拉伸领域内比较力学性能与取向的关系,图 4 还给出了在前论文中报告的晶区与非晶区取向因子 f_c 及 f_s 随拉伸而变化的曲线^[9]。综合考察图 4 中各条曲线,可看出对于不同样品, E_c^{pp} 的变化不大,其值约在 $34\sim 38\text{GPa}$ 范围内,与其它研究者的测定值非常一致^[10]。 E_s 及 f_c 、 f_s 随拉伸倍数的增加而上升。所不同的是 f_c 在低倍拉伸领域增加很快,仅经数倍拉伸即达 0.9 以上,说明晶区分子链取向极为迅速。与之相比, f_s 的增加比较缓慢,而 E_s 的上升趋势与 f_s 相类似,说明 E_s 的变化在很大程度上受 f_s 的影响。

2. 真正晶区模量 E_c^{true} 与伸直链结晶体积分数的估价

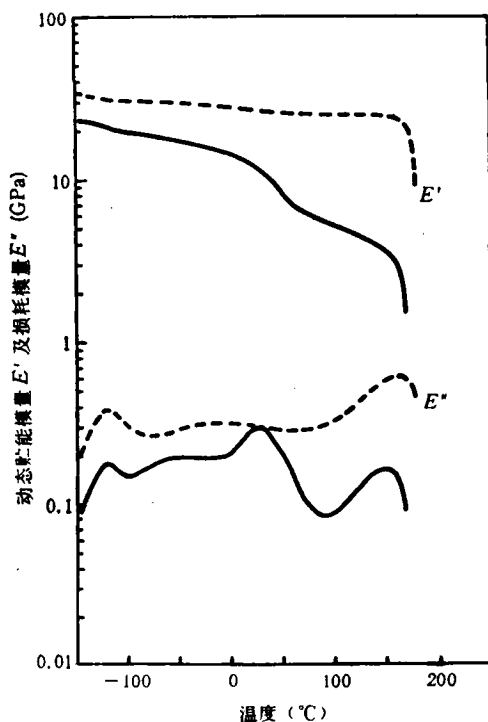


图3 20倍(实线)和69倍(虚线)拉伸样品的储能模量 E' 及损耗模量 E'' 的温度依存性

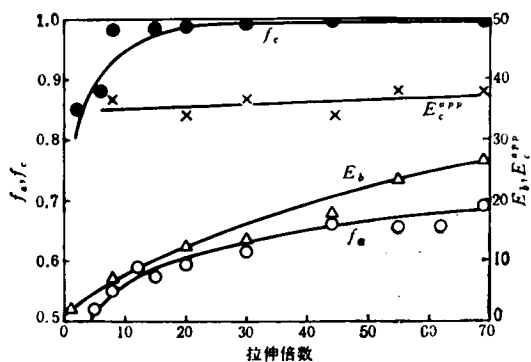


图4 晶区取向因子 f_c , 非晶取向因子 f_a , 表观晶区模量 E_c''' 及样品模量 E_b 的拉伸倍数依存性

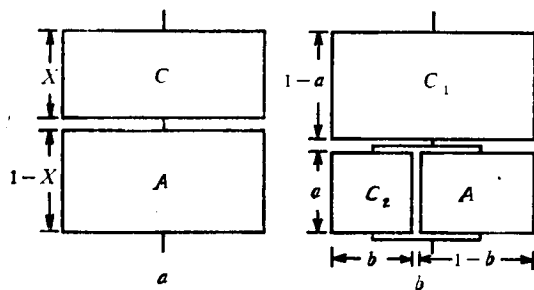


图5 a与b分别表示串联力学模型及并串联力学模型
C: 结晶区, A: 非晶区

与晶区模量 E_c 相比, 样品模量 E_s 的决定因素比较复杂, 它除受上述 f_c 、 f_s 的影响外, 还与样品中晶区非晶区共存的形态结构有极大关系. 如前所述, 在超拉伸技术出现之前的取向聚合物的力学性能研究中, 由于样品的拉伸倍数较低, 研究者一般采用图 5a 所示串联力学模型(或应力均匀分布模型). 在这种力学模型中, 晶区模量及样品模量可写成:

$$E_c = \sigma_c / \varepsilon_c = \sigma_s / \varepsilon_s \quad (1)$$

$$E_s = \left[\frac{X}{E_c} + \frac{(1-X)}{E_s} \right]^{-1} \quad (2)$$

式中 X 为结晶度, E_s 为样品非晶区的模量. 随超拉伸样品的出现, 材料中可能存在由折叠链片晶塑性变形而形成的伸直链结晶. 相应地串联模型就转变成图 5b 表示的并联模型(或应力非均匀分布模型). 此时, 样品的结晶度定义为:

$$X = 1 - a + ab \quad (3)$$

其中 a 、 b 等参数的定义见图 5b. 外部张力作用下, 两部分结晶 c_1 与 c_2 将发生不同的变形, 而由 X-射线衍射得到的晶区变形实际是两部分的平均值. 在这个假设的基础上, 表观晶区模量及样品模量可写为: [3]

$$E_c^{app} = E_c^{true} \cdot X \cdot \left[1 - a + \frac{a \cdot b}{b + (1-b) \cdot E_s / E_c^{true}} \right]^{-1} \quad (4)$$

$$E_s = \left[\frac{1-a}{E_c^{true}} + \frac{a}{b \cdot E_c^{true} + (1-b) \cdot E_s} \right]^{-1} \quad (5)$$

所以, 由 X-射线衍射法所得晶区模量 E_c^{app} 及 E_s 将是 E_c^{true} 、 E_s 、 a (或 b) 及 X 的函数. 其中 E_c^{true} 及 E_s 可认为不随样品的形态结构而变化, 而 a (或 b) 及 X 则对不同拉伸倍数的样品有不同值.

我们的目的是用式(4)、(5)来定量估算拉伸 i-PP 样品中伸直链的比例 b 及真正晶区模量 E_c^{true} . 为此首先需减少式中的未知变量数. 我们曾利用密度法、量热法及红外光谱法测定了样品结晶度 X 随拉伸倍数变化的情况, 其结果如图 6 所示. 对每一样品, 虽然以不同方法得到不同的结晶度数据, 但它们均显示了同一变化趋势, 即结晶度随拉伸倍数增加而略有上升. 由于各样品的制备条件基本相同, 所以这一上升可能是由于非晶链在拉伸下有序度增加并部分砌入晶格所致. 图 6 中曲线为三种测定方法所得结晶度的平均值. 在计算中, 各拉伸样品的结晶度即由曲线上的相应值确定. 关于 i-PP 的非晶区模量 E_s , 由于未见到报道, 故采用了推算值. 对未拉伸样品, 可将其视为非晶区的连续相与微晶粒子组成的填充材料, 利用实测的样品的 E_s 、 X , 通过下式推算 $E_s^{[1]}$.

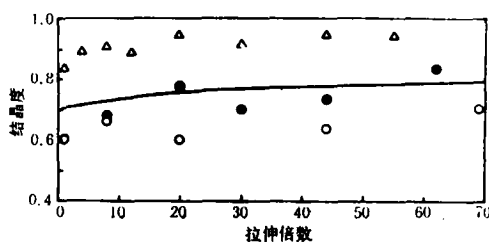


图 6 用密度法(三角)、量热法(圆圈)及红外光谱法(黑点)测得的结晶度与拉伸倍数的关系

$$E_s/E_c = (1 + AB\phi_2)/(1 - B\phi_2) \quad (6)$$

式中, ϕ_2 为填充剂体积分数, 此处即为结晶相体积分数; A 为与泊松比有关的常数, i-PP 的泊松比为 0.45^[11], 故 $A=1.36$; B 为考虑两相模量的不同而引入的常数, 由于 i-PP 的晶区与非晶区模量之比很大, 故 $B=1$; ϕ 为与填充剂填充率有关的系数. 从未拉伸样品的实测值 $E_s \approx 2\text{GPa}$, $X=0.71$, 及考虑 ϕ 可能在 0.5—0.9 的范围内取值^[13], 计算得到 E_c 的取值范围在 0.35—0.81GPa. 由于利用这个 E_c 的上限或下限值对最终的计算结果影响很小(例如在 44 倍拉伸样品的场合, 所带来的误差 $<5\%$), 故在全部计算中将 E_c 固定为 0.6GPa.

利用上述对各样品恒为常数的 E_c 及随拉伸倍数变化的 X , 可以通过试差法确定另

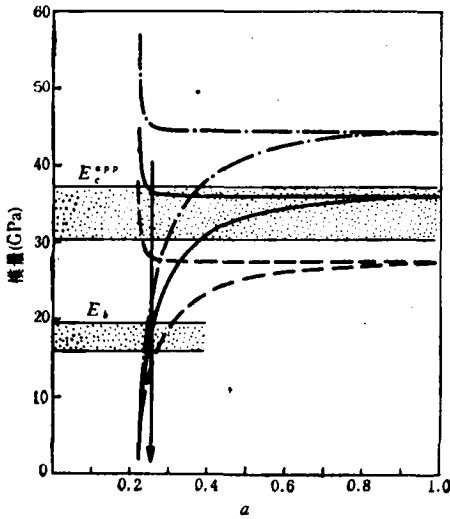


图7 选用不同的 E_c^0 值(虚线: 35GPa, 实线: 47GPa, 点划线: 57GPa)时, 计算所得 E_c^0 、 E_s 与参数 α 的关系曲线

一个对各样品恒为常数的 E_c^0 及随拉伸倍数而变化的参数 α (或 b), 使通过式(4)、(5)求得的 E_c^0 及 E_s 的计算值能较好地再现 E_c^0 、 E_s 的实测值. 图7表示对 44 倍拉伸样品的计算例子. 由图4、图6可知其结晶度约为 0.78, E_s 与 E_c^0 的实测值分别为 17.8 及 33.8 GPa. 图7中的两条阴影部分表示考虑测定时可能有 $\pm 10\%$ 的误差而给出的 E_s 及 E_c^0 的实测值范围. 当选择 E_c^0 为 35 或 57GPa 时, 以 α 为变量计算所得 E_c^0 及 E_s 的两条曲线不能同时落入阴影区, 即计算值显著低于或高于实测值. 而当采用 $E_c^0 = 47\text{GPa}$ 时, 两条曲线可同时进入阴影区, 即较好地再现实测值. 而此时的 α 值约为 0.252,

相应的 b 为 0.119. 换言之, 当 $E_c^0 = 47\text{GPa}$ 时, 存在一个可再现实测的 E_s 及 E_c^0 的唯一解 α (或 b). 对所有拉伸样品进行同样的试差计算, 我们可得到对应于各样品的一组 α (或 b) 值及一个共同的 E_c^0 值. 其结果列于表1. 由表1可见, 当选择 $E_c^0 = 47\text{GPa}$ 时, 各样品的实测值与计算值都可通过试差而得到较好的一致. 图8为将表1中 8、44、69 倍拉伸样品的形态结构模式化的结果. 随拉伸倍数增加, 显示伸直链结晶体积分数的参数 b 逐渐增大. 在低拉伸领域, b 的比例很小, 材料可近似地看做由晶区与非晶区串联而成. 由于晶区模量较高, 样品受张力时产生的变形主要发生在晶区之间的未能很好取向且模量很低的非晶部分. 因此如图4所示, 即使样品具有较高的结晶度及较完美的晶区取向, 其力学性能仍为非晶区所支配, 材料的整体模量 E_s 只能处于较低值. 而当样品被高度拉伸后, 除微晶进一步取向, 且有部分折叠链被拉成伸直链结晶. 此时样品可看成伸直链与非晶区并联后再与晶区串联的“并串联”的形态结构. 样品被拉伸时, 伸直链部分地代替非晶区承受张力, 拉伸倍数越高, 伸直链越多, 越能有效地遏止非晶区的大变形, 样品模量也就越趋近于其极限值—晶区模量.

表 1 各样品的 E_c^{pp} 、 E_b 的实测值与计算值及计算时采用的 X 、 a 、 b 值*

拉伸倍数	$E_c^{pp}(\text{GPa})$		$E_b(\text{GPa})$		X	a	b
	实测值	计算值	实测值	计算值			
8	36.5	35.9	7.0	7.9	0.730	0.282	0.043
20	33.8	36.2	12.4	12.1	0.758	0.261	0.073
30	36.5	36.4	13.4	14.1	0.767	0.256	0.090
44	33.8	36.6	17.8	17.5	0.778	0.253	0.123
55	37.8	36.5	23.2	23.5	0.783	0.276	0.214
69	37.8	36.8	26.1	26.2	0.792	0.282	0.262

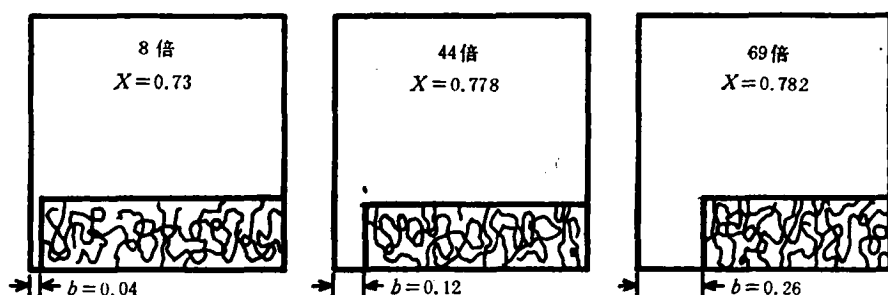
* 在全部计算中, $E_c^{true} = 47\text{GPa}$, $E_a = 0.6\text{GPa}$ 

图 8 具有不同拉伸倍数的样品的力学模型示意图

由于如图 4 所示,在样品仅被拉伸数倍后晶区即已基本达到完全取向,所以 f_c 对力学性能的影响实际已包含在计算中。但计算尚未包含非晶区取向的影响。有的研究者已通过模型中增加更多组分,例如取向非晶区来解决这个问题^[14,15]但在我们尚未对取向非晶部分的力学行为有更充分的实验数据前,添加新组分和新的参数有可能使计算变成仅仅为了再现实测值而修正诸多参数的数字游戏。因此在本研究中,我们还是使用虽较简单、但物理意义明确的并串联模型。但取向非晶区的变化对力学性能的影响仍是一个重要的、待解决的问题。

到目前为止所报道的利用 X-射线衍射法所得 i-PP 的晶区模量实测值约为 35—40 GPa。尽管我们的推测值 $E_c^{true} = 47\text{GPa}$ 是高于这些值,但考虑利用拉曼光谱法所得晶区模量为 88GPa^[16],所以 i-PP 的真正晶区模量有可能高于 40GPa,而介于 40—50GPa 之间。

参 考 文 献

- [1] 櫻田一郎,温品恭彦,伊藤泰辅,高分子化学,1962,19,285
- [2] Schaufele, R. F., Shimanouchi, T., *J. Chem. Phys.*, 1967, 47, 3605
- [3] Clements, J., Jakeways, R., Ward, I. M., *Polymer*, 1978, 19, 639
- [4] Nakamae, K., Nishino, T., Okubo, H., Matsumoto, T., *Polym. Prepr. Jpn.*, 1987, 36, 2441
- [5] Nakamae, K., Nishino, T., Shimizu, T., Hata, K., Matsumoto, T., *Polym. Prepr. Jpn.*, 1987, 36, 2438
- [6] Takayanagi, M., Imada, K., Kajiya, T., *J. Polym. Sci., Part C*, 1966, 15, 263
- [7] Tashiro, K., Wu, G., Kobayashi, M., *Polymer*, 1988, 29, 1768
- [8] Wu, G., Tashiro, K., Kobayashi, M., Komatsu, T., Nakagawa, K., *Macromolecules*, 1989, 22, 758

- [9] 吴刚, 姜胶东, 孙全松, 1992, (2),
- [10] Sakurada, I., Kaji, K., *J. Polym. Sci., Part C*, 1970, 31, 57
- [11] Nielsen, L. E., "Mechanical Properties of Polymers and Composites", Marcel Dekker Inc., New York, 1974, 2, p388
- [12] Hadley, D. W., Pinnock, P. R., Ward, I. M., *J. Mater. Sci.*, 1969, 4, 152
- [13] Nielsen, L. E., "Mechanical Properties of Polymers and Composites", Marcel Dekker Inc., New York, 1974, 2, p382
- [14] Jungnitz, S., Jakeways, R., Ward, I. M., *Polymer*, 1986, 27, 1651
- [15] Failla, M. D., Carella, J. M., Michell, R. D., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1988, 26, 2433
- [16] Rabolt, J. F., Fanconi, B., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 1977, 15, 121

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

II. THE EFFECT OF MORPHOLOGICAL CHANGE ON THE MECHANICAL PROPERTIES

WU Gang, JIANG Jiaodong

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

ABSTRACT

The mechanical properties of ultrahigh molecular weight polypropylene films with various draw ratios have been studied by WAXD and dynamic mechanical measurements. The "apparent" crystalline modulus (E_c^{app}) evaluated by the X-ray diffraction method are about 34—38 GPa for the various samples. The Young's modulus of the samples is found to become larger gradually and to correlate with the increase in the noncrystalline orientation. For the sample with draw ratio of 69, the Young's modulus at room temperature is about 27 GPa, which corresponds to about three fourths of the apparent crystalline modulus, and the temperature dependence of the modulus is very small in the temperature region of -150 to 160°C . These results indicate that the mechanical property and the thermal stability of superdrawn films are remarkably improved. Based on the parallel-series mechanical model, the fully straight crystalline fraction and the "true" crystalline modulus E_c^{true} are evaluated and the estimated E_c^{true} is about 47 GPa.

Key words Superdrawn polypropylene films, Mechanical property, Morphology, Parallel-series model, Crystalline modulus