

超高强高模聚乙烯纤维的结构特征及 其形成机理的探讨

刘兆峰 陈自力 胡祖明

(中国纺织大学化纤研究所 上海 200051)

一 前 言

柔性链高聚物通过凝胶纺丝的方法可以得到超高强高模纤维。聚乙烯是最成功的例子。我们在石化总公司等单位资助下,采用国产原料和设备,研制出力学性能接近国际同类产品水平的超高强高模聚乙烯纤维(简称PE纤维)。与此同时,对纤维的结构、性能及其形成的机理进行了较深入的研究。本文主要运用热分析、X射线衍射、透射电镜等现代测试仪器得到的新的实验数据,阐述这种纤维不同于常规纤维的结构特征;并结合凝胶纺丝方法的特点,进一步探讨这种结构特征形成的原因。

二 实验方法

1. 纤维试样的制备

以北京化工研究院 $M_w = 3.5 \times 10^6$ 线性超高分子量聚乙烯(UHMW-PE)为原料,溶解在国产火油中,制成3~5%wt溶液,经喷丝孔挤出成形,在10~15℃冷却水中凝固成凝胶丝条。然后用轻质火油进行萃取、干燥,最后,凝胶丝条在100~145℃的热空气中经受超倍拉伸,得到成品纤维。

2 主要的测试方法

① 广角X射线衍射法(WAXD)

以 Rigaku-3015 型 X 衍射仪, 对粉末纤维在 $2\theta = 15 \sim 32^\circ$ 扫描, 所得衍射强度通过计算机分峰处理, 求得试样结晶度。若将 2θ 分别固定在 23.8° 和 36.4° , 在 $\varphi = 0 \sim 180^\circ$ 扫描, 利用余弦定律计算出试样的晶区取向因子。

② 声速法(SP)

以国产 SDM-II 型声速取向测定仪, 以倍长法计算声速求出大分子总体取向因子。

③ 小角X射线散射法(SAXS)

采用日本理学 Rigaku-D/max-r_B 型 X-ray 衍射仪进行小角 X 光散射实验。我们可以把散射强度用以表征纤维内部的缺陷^[1]。

④ 透射电镜法(TEM)

采用日本 H-800 型透射电镜(Transmission Electron Microscope)进行观察拍照。纤维试样先用金属氯化物溶液进行染色处理, 然后用超薄切片法得到纤维纵向截面试样。

⑤ 差示扫描量热法(DSC)

采用美国 PE 公司 7 型 DSC 分析仪, 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温。

三 实验结果

(一) 纤维力学性能与结晶度、取向度(取向因子)的关系

图 1 是纤维强度、模量与拉伸倍数之间的关系曲线。从图中可以看到纤维力学性能与拉伸倍数有着近似线性关系。

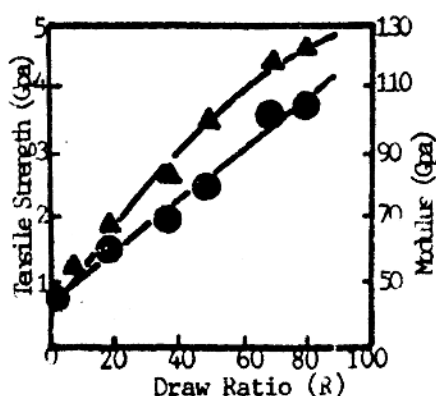


Fig. Relation between tensile strength, modulus and draw ratio

图1 纤维力学性能与拉伸倍数的关系 (●)表示断裂强度
▲表示模量

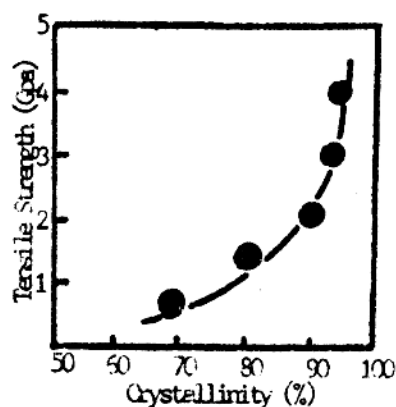


Fig. Effects of crystallinity on the tensile strength of UMF fibers

图2 纤维结晶度与纤维断裂强度的关系

图2是纤维结晶度与纤维断裂强度的关系曲线。在结晶度较低的阶段，二者有着较好的线性关系。而在结晶度超过90%以后，它对纤维强度提高的影响很小。也就是表明此时结晶度已不是强度提高的主要原因。

图3、图4分别是纤维取向因子与拉伸倍数，断裂强度的关系曲线。晶区的取向因子在拉伸倍数超过30倍之后，已稳定在99%，不再变化。再也不能准确地表征拉伸倍数大于30倍之后纤维结构的变化情况。但是，由结晶取向因子和声速取向因子间接算得的非晶区取向因子却随着拉伸倍数的上升而上升，其规律与图1纤维力学性能随拉伸过程的变化规律相似。因此，可以认为非晶区的取向度是影响其力学性能的主要因素之一。

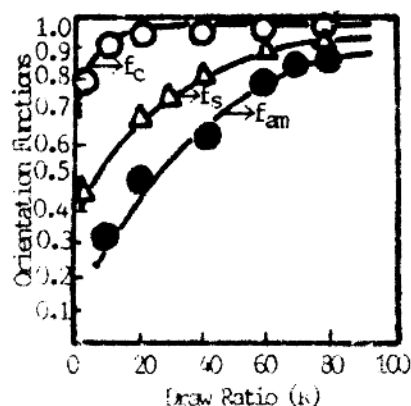


Fig. Effects of the draw ratio on the orientation functions of the UHMW fibers

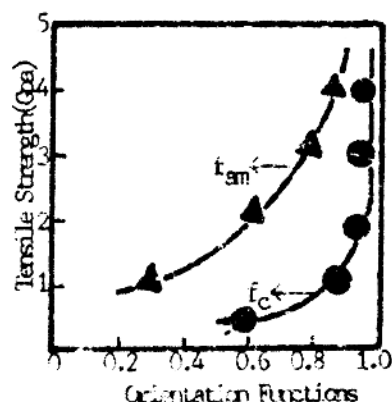


Fig. Effects of orientation functions on the tensile strength of UHMW fibers

图3 拉伸倍数对纤维取向因子的影响

图4 取向因子对纤维断裂强度的影响

f_c — WAXD 法;

f_s — 声速法;

f_{am} — 非晶区取向因子

(二) 纤维力学性能和小角X射线散射强度的关系

SAXS 的散射强度起源于试样中电子密度的起伏及其差异程度。因此，我们可以用它来表征试样中存在的微孔、裂缝、杂质和不匀的微小区域（非晶区）⁽²⁾。可以把这些统称为纤维中存在的缺陷。由此提出缺陷度的概念，即单位重量试样中所含缺陷的程度。图5、图6分别是 SAXS 散射强度与纤维拉伸倍数、断裂强度的关系曲线。从图中可知，纤维力学性能越好，其内部缺陷越少。而且，按目前所达到的水平，虽然纤维强度达到 4 GPa 时，SAXS 散射强度已很小了，但仍不等于零。表明纤维内部仍然存在着结构缺陷。这些缺陷可能就是限制纤维力学性能进一步提高的关键所在。

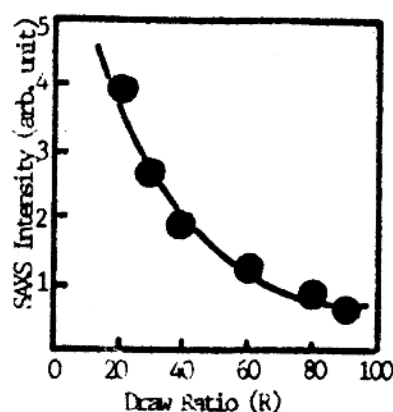


Fig. Effects of the draw ratio on the SAXS intensity of the UHMW fibers

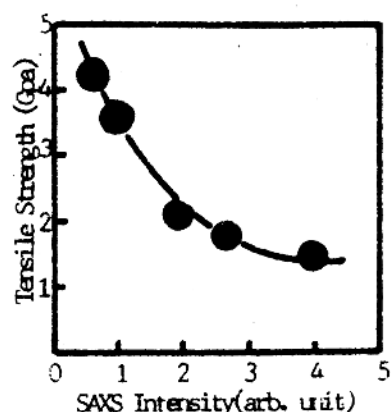


Fig. Relation between SAXS intensity and the tensile strength of the drawn fibers

图5 拉伸倍数与纤维 SAXS 散射强度的关系

图6 SAXS 散射强度与纤维断裂强度之间的关系

(三) 纤维力学性能和结晶结构的关系

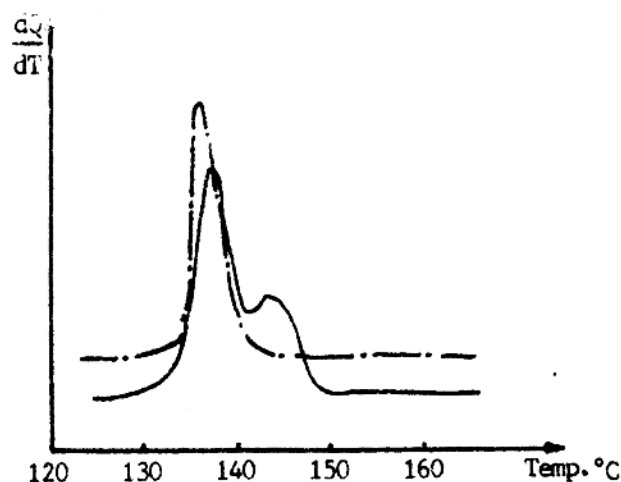
超高强聚乙烯纤维之所以具有较高的力学性能，从结晶结构的角度分析，主要是纤维中形成的伸直链的结晶结构图7就是拉伸60倍之后纤维纵向截面的TEM照片。放大倍数为 $1.5 \times 10^4 \times$ 。比文献中从聚乙烯溶液中拍摄的典型串晶结构照片的放大倍数 10^4 还要大^[3]。该照片清晰地显示了纤维具有的串晶结构。图中小白亮条是纤维晶区。黑暗区是非晶区。小白亮条的结构是串晶结构。“串”的部份是伸直链结晶结构。尺寸较小。“羊肉”部份是折叠链结晶结构，照片中这部份比较清晰，面积较大。其厚度（沿纤维拉伸方向）约为 $140 \text{ \AA}$ 。而且，沿纤维轴向的取向程度较高。这些结果与DSC图谱（图8）的结果是相一致的。



图7 (a) 拉伸纤维的TEM照片(纵向截面)
放大倍数 $100\text{k} \times 1.5$ 纤维拉伸倍数 60



图7 (b) 拉伸纤维的TEM照片(纵向截面)
放大倍数 $150\text{k} \times 1.5$ 纤维拉伸倍数 60



DSC curves for drawn PE fibers; draw ratio 15
 — gel-spun UHMW-PE fiber
 --- melt-spun LMW-PE fiber

图8 拉伸纤维的DSC图谱 普通熔纺聚乙烯纤维, 拉伸倍数为1.5
 超高分子量聚乙烯凝胶纤维, 拉伸倍数为1.5

四 讨 论

纤维力学性能是其内部结构的宏观反映。超高强聚乙烯纤维的断裂强度是常规化学纤维的5~10倍。因此, 必然有着独特的结构特征。根据上述的实验结果, 初步概括出以下几点:

1. 成品纤维有着很高的结晶度(91%以上)和晶区取向度(99%)。而一般常规纤维的结晶度和取向度只有70~80%。这是可以理解的。问题是高的结晶度和取向度仅仅是纤维获得高力学性能的必要条件, 但不是充分条件。所以, 在结晶度和结晶取向度达到饱和值之后, 纤维力学性能随拉伸倍数增加继续提高的事实表明, 纤维晶区、非晶区结构的不断完善必须寻求新的物理参数来表征。

2. 成品纤维力学性能的改善与非晶区的取向因子几乎呈线性关

系,说明纤维力学性能改善的关键之一是非晶区大分子的聚集状态获得了改善。

3. 从宏观的角度分析,成品纤维力学性能的改善与纤维中缺陷的减少有着密切的关系。缺陷是微孔、裂终、杂质及不匀的微小区域的总称。而这些均可以用 SAXS 散射强度来表征。从实验结果确实反映出强度越高, SAXS 散射强度越小。而且,高倍拉伸后纤维的 SAXS 散射强度很小,但不等于零。说明超高强纤维中缺陷已很少,对测试工作及数据处理的要求很高;同时也告诉我们,超高强纤维中确实还存在缺陷。设法消除这些缺陷,进一步提高力学性能是今后深入研究的课题。

4. TEM 照片说明了成品纤维中形成了更紧密、更完全的结晶结构——伸直链结晶结构。它与折叠链结晶组成了高度取向的串晶结构。DSC 热分析的数据与 TEM 照片的结果基本吻合。伸直链结晶结构的出现区别于常规纤维的纯折叠链结晶结构,是纤维力学性能达到超高强水平的主要因素之一。

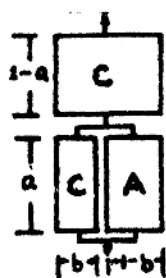
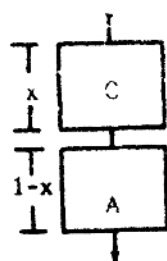
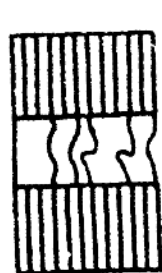
联系凝胶纺丝采用超高分子量聚合体;制成半熔状态的纺丝溶液,对凝胶初生丝进行超倍拉伸等不同于常规纺丝的工艺特点,对上述 PE 纤维结构特征形成的原因,作如下的一些探讨:

1. 采用超高分子量聚乙烯为原料,使大分子的末端数量大大减少。由大分子末端造成纤维中的微小缺陷也大大减少。二者相差 20~30 倍。这对纤维强度的提高起重要作用。日本金元等学者在 PE 超倍拉伸研究中证实,当分子量由 200 万增加到 600 万时,纤维强度可从 1.1 GPa 提高到 1.6 GPa^[4]。

2. 超倍拉伸是使纤维具有高力学性能最重要的步骤。一般把拉伸总倍数超过 20 的拉伸称为超倍拉伸。超倍拉伸能起到常规拉伸的

作用外(诱导结晶;取向;消除孔隙),最根本的问题是产生伸直链结晶结构。伸直链结晶结构在超拉伸过程中是怎样产生的呢?这是一个值得深入研究的课题。一般认为是由折叠链结晶结构转化而来^[5]。我们认为,在超拉伸初期(拉伸倍数10倍以上),鉴于凝胶初生丝的特殊结构,非晶区的缚结分子完全有可能直接转化为伸直链的结晶结构。

众所周知,纤维中存在着晶区和非晶区相互交叉的复杂结构,晶区和非晶区的排列及连接方式对纤维的力学性能起着很大的影响。根据 Peterlin 形态结构模型^[6],在常规法纺制的纤维中,微原纤是由原约10nm的折叠链片晶和非晶区交替排列呈串联的连接方式。图9表示的就是这种结构及相应的串联力学模型。从图上可以很明显看到:当纤维被拉伸时,实际上张力都集中在片晶之间的非晶区部份,而模量很高的片晶部份却对纤维的力学性能几乎没有什么贡献。因此,



C—晶区; A—非晶区

图9 常规纺丝法纤维的原纤结构模式图及相应的串联力学模型

图10 纺制超高强纤维应具有的原纤结构模式图及相应的并联力学模型

具有这种结构的纤维,即使结晶度很高,其力学性能仍为非晶区所支

配。而且，由于非晶区缚结分子 (tie-molecule) 极少，力学性能较差。所以，要想尽可能提高纤维的强度和模量，就必须加强薄弱环节，尽可能增加非晶区的缚结分子数量，缚结分子数量一多在拉伸过程中伸直链不断靠拢就形成了伸直链的结晶结构，使纤维具有缚结分子转化为伸直链结晶结构与非晶区分子并联之后再与晶区串联的结构。这种结构及相应的力学模型如图 10 所示。具有这种结构的纤维经受拉伸时，主要由缚结分子承受张力，缚结分子越多，并联那个区域的强度和模量越高，纤维就越能承受超倍拉伸。在较大的张力作用下，越来越多的非晶区分子先后被拉直而成为缚结分子，最后形成伸直链结晶结构，当张力增大到一定数值之后，晶区折叠链也有可能逐渐转化为伸直链。这样一来，微观上纤维晶区、非晶区结构不断完善、转化，向仅含伸直链的均一结晶区过渡。宏观上，纤维的强度和模量向理论值方向靠拢。

3. 制备半稀状态的纺丝溶液，使大分子的相互缠结数量下降到适当程度，是凝胶丝条能否实现超倍拉伸的关键。所谓半稀溶液是指浓度介于稀溶液和浓溶液之间。就 PE 而言，浓度在 2~10% 之间，主要是从有利于凝胶丝进行超倍拉伸的角度，希望纺丝溶液中进行少量大分子缠结。如图 11 所示：若纺丝溶液采用稀溶液，溶液中大分子之间缠结很少，几乎不存在。冷却后形成的凝胶丝条中仍保持原有状态，当拉伸时大分子之间很容易产生滑移，不利于大分子的伸展。除非其拉伸速度很慢，如纤维状结晶生长法那样丧失工业化的意义。相反，若溶液浓度较浓，大分子之间缠结太多，冷却成形后凝胶丝条受到张力作用时，非晶区产生不了较多的缚结分子，力的传递受阻，同样达不到超倍拉伸的目的。唯有半稀状态，纤维适当数量的缠结，在拉伸过程中不断产生较多的缚结分子，使张力的传递能顺利进行，

才能达到超倍拉伸的目的。



图 1.1 高分子溶液中
分子链形态及其
冷却凝固化后片
晶形态关系示意
图

- a. 稀溶液
- b. 半稀溶液
- c. 浓溶液

三 结 论

一、超高强聚乙烯纤维具有以下几点结构特征：

1. 超高强聚乙烯纤维具有很高的结晶度和结晶取向度，但达到饱和值之后，已不能反映力学性能继续改善过程的纤维结构完善过程。
2. 非晶区的取向因子随纤维力学性能的提高而不断增大。
3. SAXS 散射强度随纤维力学性能的提高而不断减小。而 SAXS 散射强度可以作为纤维中存在缺陷程度的表征。

4. 借助 TEM 可以直接观察到纤维含有单晶结构，证实超高强聚乙烯纤维中存在着一部份伸直链结晶结构。

二、形成上述结构特征的机理作如下几点探讨：

1. 超高分子量聚合体的采用，超倍拉伸工艺的实施，均有利于

超高强聚乙烯纤维中缺陷的减少,是纤维力学性能改善的原因之一。

2 由于采用半稀纺丝溶液的凝胶纺丝工艺,使超倍拉伸工艺得到实施,非晶区大分子缠结的减少,有利于缠结分子的产生。拉伸过程中非晶区产生较多的缠结分子有可能直接转化为伸直链结晶结构。而折叠链结晶结构向伸直链结晶结构的转化可能发生在超倍拉伸的后期,张力很大的情况下。

六 参考文献

- (1) T.OHTA, POLYM Eng Sci, 23, 697(1983)
- (2) 于同隐 <高分子实验技术> 1983 复旦大学出版社
- (3) 钱人元 <高聚物结构与性能> 1987 科学出版社
- (4) 金元哲夫、大浜俊生、大津修、田中公二、竹田政民, Porter, R, S; 高分子学会预稿集; 1987, 36, 3003
- (5) 张安秋、陈克权、鲁平、胡祖明、宋永铨 合成纤维工业 1988, 11(6)23
- (6) Peterlin, A; J.Mater. Sci; 1971, 6, 490