

综述:

聚乙烯伸展链结构的研究

化学系高分子研究室 馮榕蔭

一、前言

聚乙烯(PE)结构与性能的研究发展很快。其超拉伸纤维已大大超过工业上合金钢丝的强度;结构研究则提出大分子伸展链的见解^[1,2,3,25,26]。

1930年Gerngross等^[4]提出两相结构模型。1956年Keller^[5]从烯溶液中培养出单晶。为了解释这种高聚物单晶的分子排列,两相结构遇到困难。于是Keller提出了大分子链折迭的理论。1962年Hosemann^[6]又提出了缺陷分布模型,用于解释象聚乙烯这样的半结晶性高聚物。1964年wunderlich^[7]等人研究聚乙烯在高压下熔融结晶行为,从电子显微镜及差热分析(DTA),得到不寻常的结果,提出大分子伸展链存在的见解^[7,8]。随后,又在各种类型的聚乙烯晶体形态研究中,相继发现有伸展链的现象。1970年前后^[9],大分子伸展链观点已应用来解释和指导超高强度聚乙烯纤维的研制工作。目前这方面的研究正方兴未艾^[10,11]。

聚乙烯超拉伸强度已达到 $20,000\text{kg}/\text{cm}^2$ 的观测值^[12]。普通的聚乙烯纤维的拉伸强度约为 $4,000\sim 6,000\text{kg}/\text{cm}^2$ 。1976年苏联研制出可承受 $40,000\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上负荷的聚乙烯纤维,其强度为合金钢丝的两倍。用在宇宙高寒和高温中,能够保持均一的弹性,而金属丝则有所损耗。

二、聚乙烯伸展链结构的提出

1964年Wunderlich等人发现,高压下结晶的聚乙烯,很多性质与普通的不同。当结晶在1—2,000大气压下进行,聚乙烯的密度增加很少。对断裂晶体表面进行电子显微镜观测,其厚度为 $400\sim 600\text{\AA}$,类似于由稀溶液结晶的单晶,由折迭链结晶片组成。当压力升到 $5,000\text{kg}/\text{cm}^2$ 以上时,其晶体断裂表面有厚达 3μ 的晶片存在。电子衍射结果认为,大分子链垂直于晶片表面。观察到的晶体断裂表面,有一明显的类似于带状的结构存在。很象由伸展链组成的石蜡晶体情况。用电子显微镜可观察到在界面间发生断裂,这种区域大小达 100μ ,晶体密度为 $0.994\text{g}/\text{cm}^3$,结晶度为97%,其x光衍射图表明,反映无定形存在的漫射现象,比低压下结晶的约低三分之一。其热力学行为也与普通的不同。从图1.DTA曲线可见^[13],结晶在1大气压下进行,曲线A上只出现单峰。这是通常的熔点峰,表现为折迭链晶体行

为。而压力超过2,860大气压时,出现双峰,这是由于在折迭链中出现伸展链结构的晶体。随着压力增高,伸展链结构的晶体所占的比例增加,在峰增高的同时,也向高温方向移动。到5,300kg/cm²压力时,E线上只有单峰,但已比在1大气压时的单峰向高温方向转移位置,即结晶熔点升高。这时折迭链已为伸展链所取代。再从熔点不同比较:石蜡的熔点是141±2.4°C, Broadhurst 等已证明其分子链是伸展构型^[14]。他们所使用的PE样品,熔点为134.8°C,分子链是折迭链构型。伸展链—(CH₂)₁₀—晶体的 Flory 熔点,即指由伸展链构成的PE晶体理论熔点,是142°C,高压下结晶的PE熔点是140.0±0.5°C。由于PE样品每1,000个C中有5个C支链(CH₃等),可以认为,140.0±0.5°C数值已很接近Flory熔点^[15],实际上已与完全伸展链的石蜡晶体熔点相符。这就有力地支持了伸展链结构存在的观点。至于在2,000—5,000kg/cm²压力之间的结晶情况,从电子显微镜观察到既有迭折链晶体,又有伸展链晶体存在。在偏光显微镜下,也可以看出两种类型晶体共存的现象^[16]。其密度、结晶度、熔点等都处于超高压与低压下结晶的晶体行为之间。DTA曲线上,(见图1, B, C线),亦有两个峰存在。因此可以认为,在高压下结晶的聚乙烯大分子链属于伸展链构型,从溶液中结晶,超拉伸等也找到伸展链存在的证据^[17]。

三、含有伸展链的聚乙烯结构与性能

聚乙烯晶体含有伸展链结构对材料性能影响的研究工作甚为活跃。较早的高压下结晶可以制得伸展链很高的材料。Anderson 用分子量为12,000的PE,在128°C经10天真空结晶,得到的晶体层厚度相等与它们的分子链长度^[18]。最近, Bassett^[10]又发现,在一些充分伸展链的晶体中,大分子链的长度已不是结晶层厚度的最大限度值,伸展链的分子能够以尾接尾的方式联起来,以形成更大的伸展链晶片。Hatehayama^[19]等人证明,分子量为50,000(\bar{M}_w)的PE,在237°C 4,800 大气压*下,经过200小时长期结晶,得到最大厚度达40μ的伸展链晶体。其中20%的晶体厚度达10μ范围。如果从分子量换算为分子链长为10μ的那部分看,所占的比例只有1.2%。所以提出有大分子伸展链

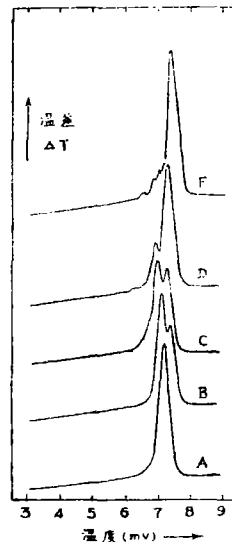


图1 PE在各种温度和压力下结晶的DTA曲线

- A: 130°C 1 大气压
- B: 186°C 2860大气压
- C: 191°C 3060大气压
- D: 206°C 3810大气压
- E: 236°C 5300 大气压

* 原文为4.8kbar, 1 bar约等于1大气压—本文作者

尾——尾相接的看法。从图2看出,A,B,C,E曲线,在同一温度与拉伸速度时,压力越高,则强度越大。从B与D线比,同一压力和速度下,不同温度时,则温度高的,其强度大。已有实验证明,高压下结晶,在接近熔点之前,聚乙烯有一个六角相存在^[20,16],这种六角相的出现,有利于大分子链伸长变形发生。

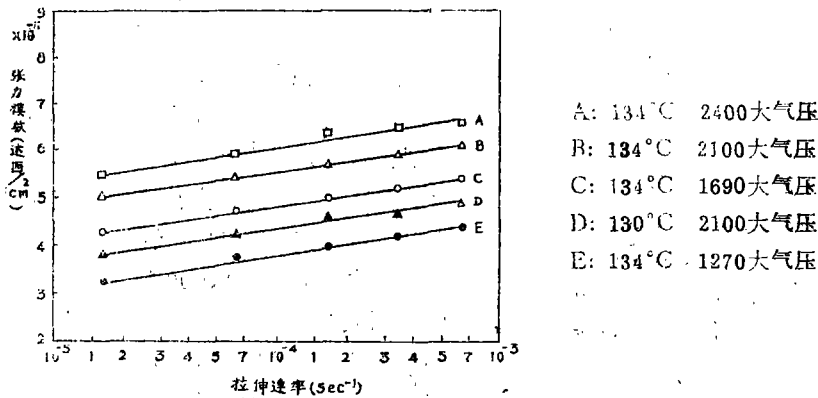


图2 拉伸速率和固态挤出条件对张力度数的影响

关于伸展链构型与性能关系研究工作,近年较为突出的成果是超拉伸纤维,即高模量纤维。在高压下进行熔融拉伸,控制压力、温度、拉伸速度及冷却等成型条件,可以加工出高强度纤维。Porter^[2]等曾制取了一种具有高抗张强度的聚乙烯纤维其性能可以从下表看出,抗张强度达到碳钢水平。

超拉伸PE纤维性能比较

材料	张力度数 达因/cm ² × 10 ⁻¹¹	抗张强度 达因/cm ² × 10 ⁻⁹	断裂伸长%
碳钢	20.8	4.5~6.2	25~32
Al	6.9	0.9~1.7	15~45
玻纤	6.9~13.8	3.9~6.9	4.8~5.4
超取向高密度PE纤维	6.7	4.8	3.2

Richard等用电子显微镜及电子衍射研究确定,高强力纤维中心,有伸展链存在,并由它组成直径为200—250Å的晶体纤维束,这些晶体的c轴(分子链轴线)平行于纤维轴。在外边,包以一个壳层,这种纤维壳层由一种直径为3,000Å,高度取向的微纤维生成的晶块组成。而这些晶块的c轴也是沿纤维轴方向,即挤出方向,平行排列。用小角x—光衍射测量纤维侧边层片区域,有≤300Å的长周期。在这些研究的同时,Porter等用浓硝酸刻蚀超拉伸PE纤维的无定形区,即那些容易为硝酸所

侵蚀的区域。从留下的部分,可以看到晶区的晶体分布情况,从而获知伸展链的含量。图3表明,未取向与超取向的纤维,在硝酸刻蚀中,失重情况很不同。未取向的纤维,开始时迅速失重,降解很快。这是由于无定形区晶体排列不紧密而超取向纤维的晶体结构排列紧密的缘故。后者开始时表现出很高的抗刻蚀能力,到第四周以后才开始失重。Porter等还进一步研究超拉伸纤维中伸展链含量与成型条件关系,发现在他们的实验条件下,132℃成型的超拉伸纤维中含有伸展链~4%,而在136℃成型的则含有~18%伸展链,未经拉伸的则无伸展链存在^[18]。已有实验表明,在超拉伸纤维中,含有≤20%的伸展链。而由伸展链组成的晶体厚度达 $\geq 1,000 \text{ \AA}$ 。

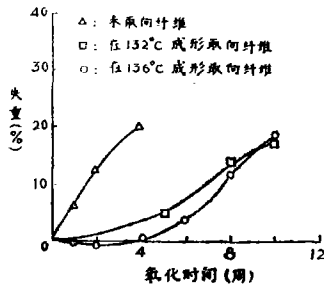


图3 超取向拉伸纤维硝酸刻蚀与失重关系

后才开始失重。Porter等还进一步研究超拉伸纤维中伸展链含量与成型条件关系,发现在他们的实验条件下,132℃成型的超拉伸纤维中含有伸展链~4%,而在136℃成型的则含有~18%伸展链,未经拉伸的则无伸展链存在^[18]。已有实验表明,在超拉伸纤维中,含有≤20%的伸展链。而由伸展链组成的晶体厚度达 $\geq 1,000 \text{ \AA}$ 。

I. M. Ward等用压成的薄膜,在高拉伸比情况下,使伸展链晶体取向,得到的材料,其杨氏模数比一般拉伸比为9—10倍的线型PE数值大几个数量级。

从高压(5,000kg/cm²)下结晶的压片材料,含有非常高的伸展链,但其性能是很脆的。甚至用研钵可以研碎。而在超取向纤维中,其伸展链的含量为20%左右时,其抗张强度却很高,这都说明,伸展链含量和形成的晶体形态,能够极大地影响着材料的性能。这些方面的研究,正在广泛地开展^[25,26]。

四、形成伸展链的方法

开始是在高压下结晶的聚乙烯样品,发现有伸展链存在,后来又从超拉伸取向的样品中找到。有人还从溶液中生成的一些晶体中发现。现将一些形成伸展链晶体结构的方法纳归如下:

(1) 高压下熔融结晶法^[7,21]。在2,000kg/cm²压力以上虽有伸展链存在,但结晶的甚少,在5,000kg/cm²压力以上,则主要为含有伸展链的晶体。

(2) Keller^[22]用熔融高聚物撞击喷射法(Imping jets of molten polymers)制取含有伸展链的聚乙烯材料。

(3) George^[17]在聚乙烯溶液造成一种所谓“扩展流动”(extension flows)生成“shish kebabs”结构,即这种结构的主杆主要由伸展链为核心的晶体所组成,沿主杆相隔一定距离便长出规整性较差的折迭链结构块状晶体。

(4) K/Imada等人^[23]进行了固态挤出的试验,制备出具有高度晶体取向、机械性能优良的材料。

(5) Porter^[24]将熔融流动与固态挤出法相结合,在毛细管内,造成一种称为

* shish kebabs结构,类似于“串羊肉”——本文作者,

扩展流动现象, 制得含有透明度高, 超取向形态的强力纤维。

五、小结

综上所述, 我们可以看到, 自从1964年Wunderlich等人发现聚乙烯分子伸展链结构, 进入七十年代, 发展很快, 其成就是令人鼓舞的。目前世界上很多高分子科学工作者, 对于进一步弄清大分子伸展链的晶体结构, 伸展链含量对材料的力学性能的影响, 以及与形成这种结构有关的加工工艺都进行了十分广泛的深入的研究。而且这种研究工作的发展, 已在聚乙烯以外的高聚物结构与性能的研究中产生了影响。我们认为, 随着这方面的研究的不断深入和发展, 高聚物材料科学将会出现一种新的面貌。

参 考 文 献

- [1] Proccissing, 22(6), 1(1976).
- [2] R. S. Porter, J. Polymer Sci.(Physics), Vol.13, 1177(1975).
- [3] I.M. Ward, Polymer, Vol. 15, 233(1974).
- [4] O. Gerngross, K. Herrman, Z. Physik. Chem., B10, 371(1933).
- [5] Keller, A. Phil. Mag., 2, 1171(1957).
- [6] Hosemann, Polymer, Vol. 3, 349(1962).
- [7] Wunderlich, B. J. Polymer Sci., (A) Vol.2, 3707(1964).
- [8] Wunderlich, B. J. Appl. Phys., 36, 3031(1965).
- [9] R. G. Grystal, J. Polymer Sci., (A-2) Vol. 9, 1641(1971)
- [10] D. C. Bassett, Polymer, Vol. 17, 466(1976).
- [11] I.M.Ward, Polymer, Vol. 17, 967(1977).
- [12] H.F. Mark, Ed. Polymer Sci. and Materials John Wilay, (1971), (中譯本253页)
- [13] R. S. Porter, J. Polymer Sci., (phys.) Vol. 13, 2031(1975).
- [14] Speersneider, C. J., J. chem. Phys., 36, 2578 (1962).
- [15] Flory, P. J., Trans. Faraday Soc. 51., 858(1955).
- [16] D. C. Bassett, J. Apply phys., Vol. 45, 4146(1974).
- [17] Waller George, Polymer Engineering and Science, Vol. 15, 451 (1975).
- [18] Anderson, F. R., J. Appl. Phys., Vol. 35, 64(1964).
- [19] Hatakayama, T. J. Macromol. Sci.,(B) 7, 411(1973).
- [20] Bassett D.C., Polymer, Vol. 17, 275(1976).
- [21] I.M: Ward, Polymer, Vol. 16, 239 (1975).
- [22] A. Keller, Polymer, Vol. 14, 16(1975).
- [23] A.Petelin, J. Mater. Sci., 6, 490(1971).
- [24] I.M.Ward, Polymer, Vol.18, 967 (1977).
- [25] Bassett, D.C., Polymer, Vol. 17, 275(1976),
- [26] R. S. Porter, Polymer News, Vol 3, Issue 4, 223 (1977),