

半晶聚乙烯形变机制 X 射线线形分析*

滕凤恩 韩 炜 刘延苓 王煜明

吉林大学材料科学研究所, 长春, 130023

1990年12月30日收到

聚乙烯薄膜在室温下进行单轴拉伸, 对不同形变阶段试样进行 X 射线线形分析, 结果表明: 在屈服前的弹性区和屈服后的应力增加区微观应变(畸变)明显增加, 而微晶尺寸变化不大, 而在塑性流变恒应力平台区中, 微晶尺寸急剧下降, 微观应变变化很小。

PACC: 6110; 6220; 0785

一、引 言

与金属材料相比较, 聚乙烯膜更易受不同成型工艺的影响, 因为不同生产条件直接影响其凝聚物理结构^[1,2]。关于聚合物的拉伸应力-应变曲线是结构高分子材料使用者十分关心的内容^[3]。关于它们的聚集态结构的 X 射线散射与衍射分析已发表大量研究工作^[4-6]。可是把不同形变过程中的聚集态结构变化过程, 用 X 射线线形分析方法, 进行系统精细分析, 尚属少见。本文使用 X 射线方法^[4,6-9], 仅就结晶度、畸变度和微晶尺寸进行研究。

二、分析方法

1. 结晶度分析方法^[9] 根据双相各自独立散射分布理论, $I(\mathbf{s})$ 中应包括晶相衍射强度 $I_c(\mathbf{s})$ 和非晶相散射强度 $I_a(\mathbf{s})$ 在衍射矢量 \mathbf{s} 处的和, 在倒空间 \mathbf{s} 中单位体积元 ($s^2 ds$) 积分强度为

$$4\pi \int_0^\infty s^2 I_c(s) ds + 4\pi \int_0^\infty s^2 I_a(s) ds. \quad (1)$$

其结晶度标成 x_{cr} 时可用下式表示:

$$x_{cr} = \int_0^\infty s^2 I_c(s) ds / \int_0^\infty s^2 I(s) ds. \quad (2)$$

实际实验中都要考虑各种对衍射强度有影响的因数的校正, 在此应考虑到同质异构两相中吸收系数 $A_c(\theta) = A_a(\theta)$, 而且, 结晶相的多重性因子 P_c 也可用在非晶相中的“ P_a ”代替, 即 $P_c = P_a$, 使得最后的校正系数 $C(\theta)$ 为

* 国家自然科学基金资助的课题。

$$C(\theta) = f^2 \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\cos \theta \sin^2 \theta} e^{-2B \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)^2}. \quad (3)$$

(1)–(3)式都是对各向同性散射物质推导出的。其中衍射矢量

$$|\mathbf{s}| = \frac{1}{d} = \frac{2 \sin \theta}{\lambda}, \quad ds = \frac{2 \cos \theta}{\lambda} d\theta = \frac{\cos \theta}{\lambda} d(2\theta)$$

代入(2)式得到

$$x_{cr} = \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} \sin^2 \theta \cos \theta I_c(2\theta) d(2\theta) / \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} \sin^2 \theta \cos \theta I(2\theta) d(2\theta). \quad (4)$$

当用阶梯函数求和代替积分时,可取阶梯宽 $d(2\theta)$ 做为定值取为一个单位,阶梯数为 n ,第 (hkl) 晶面衍射的积分强度 $I'_{hkl}(2\theta)$ 为

$$I'_{hkl}(2\theta) = \sum_1^n C_{hkl}(\theta) \sin^2 \theta \cos \theta I_c(2\theta). \quad (5)$$

非晶峰积分强度 $I'_s(2\theta)$ 为

$$I'_s(2\theta) = \sum_1^n C_s(\theta) \sin^2 \theta \cos \theta I_s(2\theta), \quad (6)$$

则

$$x_{cr} = \frac{\sum_{hkl} I'_{hkl}(2\theta)}{\sum_{hkl} I'_{hkl}(2\theta) + I'_s(2\theta)K} \times 100\%, \quad (7)$$

其中 $K = \Sigma I_c / \Sigma I_s$ 。因数引入是考虑舍弃高角弱峰因素,一般 $K \leq 1$ 。

值得指出的是,利用上述公式计算出的 x_{cr} 应对各向同性物质进行,可以得出各向相同的 x_{cr} 值,而实际半晶聚合物都沿纤维轴有一定取向。故沿试样不同方向入射 X 射线会有不同结晶峰个数和高度。例如,一般总分为赤道反射和子午反射两大类。故 x_{cr} 总指着沿某方向的结晶度。

2. 畸变度分析方法^[4,6-8] 阶梯扫描测出全谱,经过分峰,切背底后计算某峰如(110)的半高宽 2ω 和积分宽度 B ,则 $2\omega/B$ 定义为线形形状因数,一般而言此峰可用 Voigt 函数描述^[8],通过查表可以求出高斯和柯西积分宽度分量 β_G^h 和 β_C^h ,而用适当温度退火完全晶化试样测出的仪器宽化线的高斯和柯西积分宽度为 β_G^e 和 β_C^e 。因此,利用下述(8)式和(9)式可以十分方便地求出纯物理结构引起的物理宽化线形积分宽度为 β_G^l 和 β_C^l ,其中

$$(\beta_C^h)^2 = (\beta_G^e)^2 + (\beta_C^l)^2, \quad (8)$$

$$\beta_C^h = \beta_C^e + \beta_C^l, \quad (9)$$

则权重平均微观应变即畸变度为^[8]

$$\bar{\epsilon} = \frac{1}{4} \beta_C^l \cot \theta.$$

其中 β_C^l 以弧度为单位, θ 是以度为单位的峰尖 Bragg 角。

3. 微晶尺寸分析方法^[4,6-8] 当 β_C^l 得到以后,体权重平均微晶尺寸

$$\langle D \rangle_V = K\lambda / \beta_C^l \cos \theta, \quad (10)$$

其中 $K = 1.075$, β_C^l 以 2θ 为标度,以弧度为单位。

三、实验结果

由长春塑料一厂吹塑成型生产出来的工业用聚乙烯薄膜, 厚度为 0.2 mm, 剪裁适当大小作为拉伸试样, 在室温下进行单轴拉伸到不同伸长度, 得到拉伸力 F 与伸长率 ϵ 的关系曲线。见图 1, 表 1 和示意图 2。对示意图 2 所表示的伸长状态下的试样保持当时的应力状态用自制特殊样品夹具进行 X 射线平板照相, 得到相应的纤维图。根据弹性区中衍射花样分析, 计算出晶面和晶胞参数, 根据屈服后区中衍射花样分析, 得到纤维图的指标化图。结果与聚乙烯已有研究结果大致相同^[4,7]。

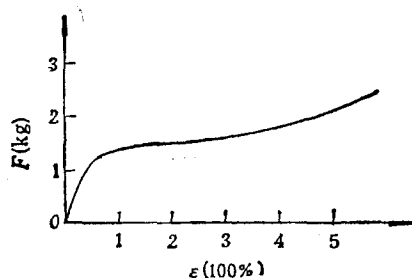


图 1 聚乙烯室温单轴拉伸 F - ϵ 实验曲线

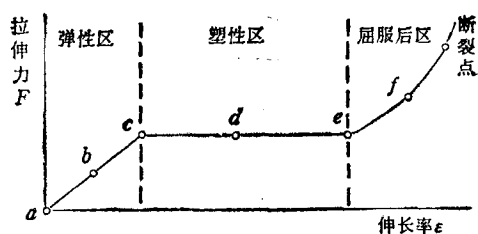


图 2 拉伸力 F 与形变变化曲线示意图及所取试样状态位置

表 1 拉伸曲线上试样的拉力-应变状态

区域	弹性区		第一拐点	塑性区	第二拐点	屈服后区
位置	a	b	c	d	e	f
伸长率(%)	0	30	60	300	430	600
拉力(kg)	0	0.95	1.25	1.30	1.55	2.10

表 2 沿子午线方向 X 射线分析结果

位置	a	b	c	d	e	f
结晶度(%)	51	52	54	85	90	95
(011)晶面的取向度(%)	0	10	20	55	68	70
(011)衍射峰总积分宽度($^{\circ}$)	0.68	0.71	0.92	2.02	2.28	2.51
畸变度($\times 10^{-3}$)	6.0	7.1	10.0	10.0	11.3	18.3
微晶尺寸(\AA)	989	950	842	440	51	50
(011)晶面的面间距(\AA)	2.240	2.256	2.262	2.262	2.264	2.266

再把照相纤维图的试样进行衍射仪强度测量。用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射。第一步使试样拉伸方向与衍射仪测角轴垂直, 其衍射强度分布曲线是对应纤维图上子午线方向衍射花样特征的, 利用上述分析方法可得到分析结果。见表 1 和表 2。再使试样拉伸轴与测角轴平行, 其强度分布曲线是对应纤维图上赤道方向衍射花样特征的。经上述同样方法可得分析结果, 见表 1 和表 3。其中结晶度计算是沿一定方向测量到的所有衍射和散射峰分析得到的, 而畸变度和微晶尺寸是利用一个强结晶峰分析得到的。

表 3 沿赤道方向 X 射线分析结果

位 置	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
结晶度(%)	51	51	51	78	85	86
(110)晶面的取向度(%)	0	24	53	79	87	91
(110)衍射峰总积分宽度(°)	0.74	0.80	0.92	1.98	2.10	2.30
畸变度($\times 10^{-3}$)	2.4	6.8	8.5	14.7	17.1	38.0
微晶尺寸(Å)	900	840	698	359	65	62
(110)晶面的面间距(Å)	4.336	4.265	4.133	4.133	4.070	3.952

四、结果分析与结论

1) 虽然聚乙烯的玻璃化温度在 -70°C 左右,可是从其室温拉力 F -伸长度 ϵ 的实际实验曲线(图 1)可知,此实验曲线形状很接近于玻璃化温度以下聚合物应力-应变曲线形状^[3],在断裂之前均匀伸长可达 600%。拉伸曲线明显分成三个区,即屈服前的弹性区。塑性流变恒应力区和屈服后区,此屈服后区中应力增加直到断裂为止,位置 c 和 e 是其拐点。

2) 随着形变度 ϵ 或外加拉力 F 的增加,沿着赤道和子午线、方向上的结晶度、取向度和强度峰积分宽度均逐渐增加。但有下述规律,即在屈服前的弹性区中,微观畸变明显增加(特别是赤道线方向衍射结果所示),而微晶尺寸却基本不变(变化较小),这可能是由于非晶区和结晶区中各大分子链段之间相对滑移而产生螺型位错,从而引起微观畸变的增加,此弹性区中晶区碎化不严重,平均看微晶尺寸基本不变。

在塑性平台区,微晶尺寸急剧下降,而微观畸变变化很小。这可能是处在晶区或非晶区中参差不齐、长短不等、弯曲不同的那些大分子链的逐渐断链过程,使微晶尺寸急剧减小而畸变或应力基本不变。

在屈服后区中,应力再次上升,而微晶尺寸基本不变,微观应变又开始增加。这种微观应变或应力水平的增加,可能是由于主链断键形成自由基,通过交联等反应形成惰性端基,逐渐发展断链数目形成法裂纹(craze),这种主链断键又交联的结构不易滑移,表现出流变应力的增加,当法裂纹大小达到某临界值时,流变应力上升到断裂应力,材料发生宏观断裂,链长基本不变,微晶尺寸变化很小。

3) 对于斜方晶系的聚乙烯,(011)晶面面间距平均值为 2.258 \AA , (110)面间距为 4.148 \AA ,二者不同完全可以理解,因为 $a \neq b \neq c$,由此可得到:

$$a = 7.287 \text{ \AA}, b = 5.02 \text{ \AA}, c = 2.52 \text{ \AA}.$$

这些数值与文献[11]的数值相近。随着单轴拉伸形变度 ϵ 的增加,沿子午线方向分析出的(011)面间距逐渐增加,而沿赤道方向分析出的(110)面间距逐渐减少,可能是由于在单轴拉伸中垂直于拉伸轴的晶面如(011)面间逐渐拉开,而平行于拉伸轴的晶面如(110)面间逐渐收缩,这种分析有其合理性,但尚需要进一步准确测定。

4) Duckett 于 1983 年对聚合物形变的微观结构作了全面系统评论,但没有把拉伸曲线与微观结构作一一对应分析^[10]。而从我们的实验中发现,宏观力学行为与微观结构变化却存在十分好的对应性。由此是否可以进一步推论:半晶高分子材料的微观畸变可

能大大影响材料的力学性质如强度性能,而微晶尺寸大小却对材料强度影响很小;但对材料的透明性、透光性、透气性却有十分大的影响。而微晶形态及取向对上述性能均有明显影响。

5) 初步结论: 通过形变聚乙烯在保持应力状态下的X射线线形分析可同时证明,X射线线形分析方法对于揭示半晶聚合物的微观结构变化的有效性和高分子材料宏观力学性能与微观结构之间的对应性。

6) 一般认为聚乙烯的微晶尺寸在 300 \AA 以下,可是从我们的实验数据可见,对于在一定温度下吹塑薄膜及其形变初期在 800 \AA 到 1000 \AA 间,多次测量的事实均如此。其原因可能有三: 一是在成型过程中如果是低温高应力或单向力作用下可能形成小于 300 \AA 晶区,而在高温低应力或双向力作用下如吹塑工艺可能形成大于 300 \AA 的晶区;二是由不同方法测出的晶区尺寸不同,例如 TEM 与 X 射线法肯定是不同的;三是可能由于我们的标样不够标准造成的,因为 X 射线线形分析标样是用充分退火聚乙烯薄膜代替的,因此造成有一定宽度的标样线形,由 (8) 和 (9) 式可知,使得 β_c^0 和 β_c^0 均变小,由 (10) 式可知造成微晶尺寸变大。以上三个原因都是可能的。

- [1] 肖纪美,材料的应用与发展,宇航出版社,北京,(1988),第4章,p.169.
- [2] 杨始蕊等,高分子材料科学与工程,6(1988),1.
- [3] Robertcook, *J. Polym. Phys.*, 26(1988), 1337.
- [4] 吴人洁主编,现代分析技术,上海科技出版社,(1987),第五章,p.300.
- [5] B. Crist *et al.*, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 17(1979), 1001.
- [6] D. R. Buchanan, *J. Appl. Phys.*, 37(1966), 4003.
- [7] A. K. Jaraiya *et al.*, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 26(1988), 817.
- [8] J. I. Langford, *J. Appl. Cryst.*, 11(1978), 10.
- [9] M. R. James, *Adv. X-Ray Analysis*, 29(1986), 291.
- [10] R. A. Duckett, *Int. Met. Rev.*, 28(1983), 158.
- [11] 徐祖耀,材料科学导论,上海科技出版社,(1986),第十四章.

X-RAY PROFILE ANALYSIS ON DEFORMED SEMICRYSTALLINE POLYETHYLENE FILMS

TENG FENG-EN HAN WEI LIU YAN-LING WANG YU-MING

Institute of Materials Science, Jilin University, Changchun, 130023

(Received 30 December 1990)

ABSTRACT

Analysis of X-ray scattering and diffraction profile for the uniaxial tensile specimens of polyethylene films at different deformation stages have been performed at room temperature. The results show that within elastic region before yielding and post-yield region, the microstrain (distortion) increases notably and the micrograin size does not change much, but within constant stress region of plastic flow, micrograin size decreases rapidly and microstrain changes only a little.

PACC: 6110; 6220; 0785