

超高分子量聚乙烯纤维结晶行为研究进展

郑 晗^{1,2,3} 王新威^{1,2,3*} 孙勇飞^{1,2,3} 张玉梅^{1,2,3} 吴向阳^{1,2,3}

(1.聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室,上海 200062;
2.上海市聚烯烃催化技术重点实验室,上海 200062;
3.上海化工研究院,上海 200062)

摘 要 介绍了超高分子量聚乙烯(UHMWPE)的晶体结构,包括 UHMWPE 纤维在加工成型过程中微观结构、分子的结晶行为和结晶模型。重点阐述 UHMWPE 在稀溶液中的结晶行为,对初生纤维形成过程中的折叠链模型和串晶结构进行讨论,综述了 UHMWPE 纤维在后纺拉伸过程中链结构变化方面的研究进展。对纤维结晶的研究方向和研究意义进行了展望。

关键词 超高分子量聚乙烯,纤维,结晶,折叠链,伸直链,串晶

Research progress in crystallization behavior of ultra high molecular weight polyethylene fiber

Zheng Han^{1,2,3} Wang Xinwei^{1,2,3} Sun Yongfei^{1,2,3} Zhang Yumei^{1,2,3} Wu Xiangyang^{1,2,3}

(1.State Key Laboratory of Polyolefins and Catalysis,Shanghai 200062;
2.Shanghai Key Laboratory of Catalysis Technology for Polyolefins,Shanghai 200062;
3.Shanghai Research Institute of Chemical Industry,Shanghai 200062)

Abstract The micro structure, crystal model and molecular crystallization behavior of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) fibers in spinning and drawing processing were summarized. Folding chain model and shish-kebabs of UHMWPE as-spun filaments formation during crystallization of dilute solution were focused. Furthermore, evolution of chain structure during ultra-drawing procedure was discussed. Finally, significance of researches in crystallization behavior was given, along with outlook on further research.

Key words ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE), fiber, crystallization, folding chain, straight chain, shish-kebab model

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维是继碳纤维和芳纶纤维之后出现的世界第三代特种纤维,是已工业化纤维材料中比强度和防弹性能最高的纤维。因其具有高强度、高模量、高耐磨和耐腐蚀等优异性能^[1],被广泛应用于国防军事、航空航天和海洋工程等领域^[2-3]。制备 UHMWPE 纤维常用的方法是冻胶纺丝-超倍热拉伸法。研究 UHMWPE 纤维成型过程,其本质是探究 UHMWPE 大分子结晶过程。由于 UHMWPE 易结晶^[4],使得 UHMWPE 凝胶在挤出时已成核结晶,最终形成晶态和非晶态共存的凝胶纤维。大量的研究表明,纤维的结晶结构直接影响纤维的性能,结晶越完善,纤维内部缺陷

越少,所得的纤维强度越高^[5];由于 UHMWPE 分子链缠结较大,链段运动不如小分子自由度高,即使是柔性较大的 UHMWPE 链也无法得到 100%结晶的纤维样品。因此,开展 UHMWPE 纤维结晶行为的研究,对探索 UHMWPE 纤维加工成型工艺及纤维增强复合材料的性能研究具有重要的意义。

1 UHMWPE 溶液结晶的研究

1.1 聚乙烯的晶体结构

在晶态高聚物中,分子链在晶体中的排列必须遵循能量最低原则,因此每个分子链只能采取能量最低的构象。聚乙烯分子链位能最低的构象是全反

基金项目:上海张江国家自主创新示范区专项发展资金重点项目(201505-PT-C104-018)

作者简介:郑晗(1992-),男,硕士,主要从事超高分子量聚乙烯加工成型、改性方面的研究。

联系人:王新威(1978-),男,工学博士,高级工程师,主要从事功能高分子材料方面的研究。

式构象,呈平面锯齿状^[6]。

未取向的结晶聚合物通常是由中心核形成的平行片晶堆的径向增长形成的球晶结构组成的。链在每个片晶的表面来回折叠,且链轴方向的排列不超过10nm。非晶成分则由晶体缺陷、自由链端、折叠点和层间缚结链组成。

聚乙烯晶体最为普遍认同的是折叠链模型^[7]。折叠链模型是伸展的聚合物分子链倾向于聚集在一起形成链束,这种链束是许多分子链相互搭接排列而形成的。当分子链结构很规整而且链束足够长时,链束的性质就和聚合物的分子量及其多分散性无关。这种规整的结晶链束细而长,表面能很大,不稳定,会自发地折叠成带状结构^[5]。

虽然折叠链模型的折叠部位的规整排列被破坏,但是“带状结构”具有较小的表面,节省了表面能,因此在热力学上仍然是有利的。由于每一根高分子链在晶区连续地规整折叠,相互连接的链段在晶片中的空间排列是相邻的,故称之为近邻规整折叠。

片晶束堆叠形成球晶,球晶的直径可达几十至几百微米,球晶中分子链垂直于径向取向,长条片晶扭曲生长且晶条的生长速率相同,球晶在正交偏振片下,可呈现十字消光图形。

1.2 聚乙烯的折叠链理论

关于聚合物结晶过程中的链折叠理论有二次成核模型与熵模型^[8]。二次成核模型理论认为结晶速率及晶片厚度的限定性因素是链段穿越晶片的附加焓(Extraenthalpy)。熵模型强调在长链大分子的吸附过程中构型的变化。Sadler-Gilmer模型即属于后者,晶体的增长过程是:小链段附着在晶干的最外层,使之增长,或者在先前晶干外层形成一个新的晶干,位于底部与顶部的面被钉住,便不能进一步增长。Wood^[8]用此模型模拟了结晶与加热过程中的重组,以恒定的加热速率作为主要模拟量,对晶片增厚及熔融进行研究,结果表明此模型揭示的等温增长速率与温度依赖性较好。通过对早期熔融阶段的低分子量茂金属线型聚乙烯研究,从不同时间得到的小角X射线散射(SAXS)电子密度相关函数计算晶片厚度,发现晶片的增厚过程与时间对数成线性关系,增厚过程是非逐步进行的^[9]。

1.3 聚乙烯的串晶模型

从折叠链模型分化出的羊肉串模型(shish-kebab)是近年来研究的热点。高分子受剪切或搅拌,纺丝或挤出时,所受的力不足以形成伸直链晶体,但

能形成纤维状晶或串晶^[10]。因为链伸直后若能发生结晶,则在稀溶液中可形成链的永久性伸直。链伸直会促进结晶发生,伸直链使链的熵降低,因此熔点和溶解温度将被升高。一个无规线团在溶解温度以上可以在拉伸流动场中发生结晶。由于聚乙烯通常是多分散性的,可以想象在拉伸流动场中只有高摩尔质量的部分得以延伸并形成纤维状结晶结构,其他部分则以无规线团形式留在溶液中,并在继续冷却时在纤维状晶表面成粒,形成折叠链晶^[5]。这种复合结构在被称为纤维状的中心核、层状生长盘。

Murase等^[11]利用透射电子显微镜观察到了串晶的形貌,并对形成机理进行了研究。在纺丝过程中,高分子溶液流动引起了相分离以及分子链的取向,最终形成串晶。分子链先形成致密但解缠的微团,微团之间彼此分离。随着冻胶液的流动,在流动方向上出现架桥的区域,使微团相互连接,架桥区域的分子束张紧伸直,开始成核结晶。与此同时,外延层的随机无序分子链开始在棒晶(shish)表面上成晶,经过长时间的自动重新整理后使串晶增厚最终成型。

乐征宇等^[12]研究了UHMWPE在稀溶液中的等温结晶行为。发现由稀溶液冷冻升华法和等温结晶法制备的UHMWPE片晶样品的片晶厚度远小于初生态伸展链晶的片晶厚度,前者得到的片晶厚度小于后者,说明UHMWPE稀溶液的结晶行为表现出强烈的浓度依赖性。

根据Gennes^[13]的聚合物稀溶液理论可以计算临界交叠浓度,可以得到一定分子量的临界交叠浓度。结合差热扫描量热法(DSC)的表征,当浓度大于临界交叠浓度时,DSC峰较窄,峰面积较大。反之,DSC峰较宽,说明形成了单链多晶的结构。

1.4 聚乙烯的三相模型

若将单链多晶的概念进行放大,似乎与结晶聚合物的三相模型不谋而合。从大部分学者的差式扫描量热法(DSC)表征中可以看出^[14-17]UHMWPE纤维的结晶度很难达到100%,这说明在纤维结构中是晶区与非晶区并存的。经典的层状结晶结构模型基本都以两相(即晶相和非晶相)模型为前提,认为晶区与非晶区之间具有明显的分界。但近年来,越来越多的实验和理论证实,聚合物晶区和非晶区的界面不可能存在明显的分界线,而是存在一个过渡区,称为刚性的无定形界面相。Alamo等^[18-19]的研究有力地证实了这个聚合物结晶结构中第三相的存在。该中间相在有序度、分子运动、分子链构象、密

度和热性能等方面均不同于非晶相或晶相。Gautam 等^[20]通过模拟计算所得的聚合物结晶结构的三相模型中,半晶聚合物的长周期不仅仅是结晶区加上非晶区的长度,而是结晶区加非晶区加两倍中间相的长度。在三相模型中有三种处于不同状态的高分子链;第一种分子链直接贯穿结晶与非晶区,能够对两层晶片进行桥接;第二种分子链从晶片一端伸出后又折回该晶片,在非晶区中不与其他分子链发生缠结;第三种分子链虽然也是从晶片一端伸出并折回,但是在非晶区中,该分子链和其他分子链发生缠结,类似于一个“打结”的过程,这个节点称为 Loop,在有些研究中也称为系带分子(Tie molecule)。运用三相模型能对半结晶聚合物的许多宏观现象进行解释。因此,三相模型是描述半结晶聚合物结晶结构较为合理的模型之一^[21]。

张春芳等^[22]同样采用 DSC 研究了 UHMWPE 在白油中的等温结晶过程及其动力学,提到了相对结晶度的概念。利用 Avrami 方程对 UHMWPE 在液体石蜡中的等温结晶动力学进行量化分析。由于 Avrami 方程中的参数 n 与结晶成核和生长有关,因此通过实验测定 X_t 与 t ,线性拟合可以得到方程参数 n 与 k 。分析半结晶期与温度的关系,发现 UHMWPE 的结晶速率随温度的升高而降低。因为聚合物的结晶分成核与生长两阶段,这两个阶段是并发进行的:在成核阶段,温度高使分子热运动剧烈,不宜于晶核的形成;且生成的晶核不稳定,容易被分子热运动所破坏。随着温度的降低,成核速度逐渐增大,但此时温度低,体系的黏度增大,链段的活动能力降低,晶体生长速度下降。但研究发现结晶的总速率随温度的升高而减缓,说明在这一过程中成核是决定性阶段,结晶总速率受成核速率的控制。但在研究的温度范围内,结晶的总放热量随温度的升高而增大,说明较高的结晶温度有利于晶体的完善。

2 UHMWPE 纤维超拉伸的结晶形态

关于超拉伸结晶的研究要远多于溶液和冻胶结晶。由于纤维在拉伸过程中分子链得到取向,纤维性能突飞猛进,这引起了研究者的浓厚兴趣,国内外关于各种纺丝方法伴随的后拉伸工艺、拉伸参数与结构的研究屡见不鲜。

在拉伸一个未取向的结晶聚合物的早期阶段,球晶在拉伸方向变长^[5],并且在屈服点区,链倾斜和滑移在链折叠晶体的片晶中发生。

张强等^[16]研究了超拉伸对熔纺 UHMWPE 结晶结构的影响。通过不同倍数的拉伸制备中等强度的 UHMWPE 纤维,并采用不同手段进行分析,发现纤维的超拉伸大致可以分为 3 个阶段:(1)拉伸倍数(DR)<12 时,纤维的结晶度未见明显变化,晶粒尺寸变化较小,此时垂直于拉伸方向的晶粒在拉伸应力的作用下沿着拉伸方向倾斜,并在其纤维内部结晶存在缺陷的地方发生断裂;(2)拉伸倍数在 $12 < (\text{DR}) < 36$ 范围内时,纤维的结晶度迅速增加,纤维内部受拉伸应力的作用使纤维内部非晶区中的一部分较为松散,与其他分子结合不是很紧密的分子被逐渐拉直,连接晶区缺陷部分的分子也被拉出,形成新的晶区,结晶度迅速提高,同时由于大分子链被张紧,平行于拉伸方向的大分子链相互靠拢,晶粒尺寸也大幅度减小;(3)当拉伸倍数(DR)>36 时,分子链已经高度致密化,纤维结构已较为紧密,结晶度只有微小上升,此时的拉伸应力已不足以改变晶粒的大小,晶粒尺寸表现为一个平衡值。该作者继续研究了超拉伸对纤维力学性能的影响,使拉伸-结构-性能成为一套有机的整体。据研究可知^[23-24],纤维在拉伸过程中折叠链会逐步转化为伸直链,纤维横向高度平行排列,大分子之间的范德华力增强,使分子链间的滑移受阻。过程中纤维的结晶度、取向度、长周期都会增大,晶粒尺寸减小,使纤维的断裂强度和模量都得到提升。但在拉伸中出现了当拉伸倍率达到一定值时,力学性能不升反降的现象。这现象在其他学者的研究中也出现^[25]。引起该现象的原因可能是拉伸过程中产生了无效的滑移,破坏了纤维内部结构,使纤维内部产生大量缺陷,导致力学性能下降。若以拉伸倍数(DR)=60 为极限,在不大幅度影响纤维性能的情况下,以完全拉伸的熔纺纤维比对外国纤维市场生产工艺成熟的冻胶纺丝产品,发现前者的 DSC 谱图有双峰(肩峰)现象,后者并没有。说明在拉伸制得的纤维中同时存在折叠链与伸直链^[26],拉伸并未充分。但后续的拉伸又会使纤维结构破坏,怎样实现更高倍数的有效拉伸,使伸直链晶含量的分数提升,仍需进一步研究。

与此相反,于俊荣等^[27-28]探究了 UHMWPE 湿法冻胶纤维在超拉伸过程中结构和性能发生的一系列变化,从超分子结构、热力学性能和大分子运动规律等角度研究了 UHMWPE 纤维结构与性能之间的关系。发现随着拉伸的进行,纤维结晶度有先下降后上升并逐步趋于平衡的趋势,同时垂直于拉伸方向上的晶粒尺寸变小并逐渐趋于平衡。由纤维的

DSC 谱图发现纤维的平衡熔点和熔融热焓均随拉伸倍数增加而增加,说明纤维中晶相的含量在不断增加。此外,高倍拉伸的 UHMWPE 纤维中存在着高度取向的串晶结构。经分析可知,串晶中伸直链结晶部分主要由非晶区缚结分子经拉伸靠拢而成,并不是由折叠链晶转变而成。

UHMWPE 纤维在拉伸中性能的提升是伴随着拉伸倍数的增大而进行的^[29]。当处于较高的拉伸倍数时,纤维的结晶度和取向度都基本不再发生变化,力学性能仍有较大的提升,这早在上世纪就被张安秋等^[23]的研究所证实。因此,超倍拉伸中折叠链到伸直链的转化机理研究至关重要。

对此,甄万清等^[25]对超拉伸过程中涉及到的众多因素,如拉伸倍率、温度、停留时间和拉伸介质等对纤维性能的影响做了全面、系统的研究。其在研究中遇到的主要问题有:(1)拉伸倍数的确定,由于牵伸辊可能存在打滑现象,对纤维的拉伸倍数的测定并不准确;(2)纤维经超拉伸后性能反而降低,该作者认为在这种条件下,纤维的性能存在峰值,从而得到“最佳拉伸倍率”与“最佳停留时间”。而理论认为拉伸倍数越大性能越强,实验与理论是否相矛盾,缺乏进一步的论证。且该研究是基于熔融增塑纺丝得到的纤维,规律与机理是否同样适用于其他纺丝路线仍需进一步证实。笔者所在的专题组从事 UHMWPE 干法冻胶纺丝的研究,拥有 UHMWPE 干法冻胶纺丝成套实验装置,展开了干法冻胶纺丝路线的溶胀溶解^[30-31]、纺丝成型^[32]、工艺探索和表征评价^[33]等相关研究,建立了溶胀性能测试装置,开发了树脂可纺性评价方法及冻胶纺丝、改性先进工艺,并提出了 UHMWPE 纤维蠕变的测试方法。

3 总结与展望

综述了聚乙烯纤维成型过程中的结晶行为,以及不同纺丝工艺纤维在超拉伸时的结构变化规律。由于各纺丝方法在前纺工艺上有很大的不同,干法路线在甬道中成型时已经伴随了溶剂挥发与相分离,湿法路线在成型时同溶剂一起形成凝胶,而熔融法纺丝则没有任何溶剂的作用。几乎所有关于 UHMWPE 纤维结晶的研究都是基于湿法冻胶纺丝或熔融增塑纺丝过程,干法路线相较于其他路线在工艺探索、机理研究和改性研究方面都较为匮乏,对于干法纺丝过程中纤维结晶行为的研究更为鲜见。湿法路线中的规律与机理是否同样适用于干法路线仍需进一步证实。所以不同工艺方法得到样品

在后拉伸阶段的结晶成型有何异同还有待后续的研究。

随着 UHMWPE 单螺杆挤出、双螺杆挤出与注塑技术等成型技术的发展以及功能化 UHMWPE 专用料的开发,加强对 UHMWPE 纤维成型工艺和结晶过程的研究,指导高性能纤维的开发和发展,并加大高性能纤维在纤维增强复合材料中的应用,将推动我国 UHMWPE 高性能化、多功能化及军民多用途化的发展。

参考文献

- [1] 王新威,朱加尖,张玉梅,等.超高分子量聚乙烯纤维用树脂性能与纺丝研究[J].化工新型材料,2011,39(3):120-122.
- [2] 汪家铭.超高分子量聚乙烯纤维产业现状与市场前景[J].化学工业,2014,32(8):32-38.
- [3] 王非,刘丽超,薛平.超高分子量聚乙烯纤维制备技术进展[J].塑料,2014,43(5):31-35.
- [4] 何曼君.高分子物理[M].上海:复旦大学出版社,2007,38-39.
- [5] 萨利姆大卫 R.聚合物纤维结构的形成[M].北京:化学工业出版社,2004,145-146.
- [6] 莫志深.晶态聚合物结构和 X 射线衍射[M].北京:科学出版社,2010,33-34.
- [7] 徐种德,何平笙.高聚物的结构与性能(第 2 版)[M].北京:科学出版社,2008,72-73.
- [8] Wood G G. Polymer crystallization and reorganization during heating: simulation with the sadler/gilmer model[J]. Journal of Polymer Science Part B Polymer Physics, 1993, 31(1): 61-67.
- [9] Hoffman J D. Regime III crystallization in melt-crystallized polymers: the variable cluster model of chain folding. Polymer [J]. Polymer, 1983, 24(83): 3-26.
- [10] Torfs J C M, Pennings A J. Longitudinal growth of polymer crystals from flowing solutions. III. Mechanism of fiber formation on rotor surface[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1981, 26(1): 303-320.
- [11] Murase H, Ohta Y, Hashimoto T. A new scenario of shish-kebab formation from homogeneous solutions of entangled polymers: visualization of structure evolution along the fiber spinning line[J]. Macromolecules, 2011, 44(18): 7335-7350.
- [12] 乐征宇,于瀛,范仲勇.超高分子量聚乙烯的稀溶液结晶与形态[J].复旦学报(自然科学版),2004,43(4):663-667.
- [13] Gennes P G D. Scaling concepts in polymer physics[M]. New York: Physics Today, 2008, 51-54.
- [14] Xiao M, Yu J, Zhu J, et al. Effect of UHMWPE concentration on the extracting, drawing, and crystallizing properties of gel fibers[J]. Journal of Materials Science, 2011, 46(17): 5690-5697.
- [15] Smook J, Pennings J. Influence of draw ratio on morphological and structural changes in hot-drawing of UHMW polyethylene fibres as revealed by DSC[J]. Colloid and Polymer Science, 1984, 262(9): 712-722.

(下转第 23 页)