第10卷 第3期 复合材料学报 Vol.10 No.3
1993年 9月 ACTA MATERIAE COMPOSITAE TINICA Sept 1993

自增强高性能聚合物的成型工艺同力学性能间相关性研究

5. 一种从实验上来测定取向聚乙烯纤维理论强度的新方法

宋名实 胡桂贤

(北京化工学院高分子材料研究所，100029)

摘 要 本文提出了一种从实验上来测定取向聚乙烯纤维理论强度的新方法。它基于自增强高聚物恒定应力下持久强度动力学模型理论，采用自增强高聚物非晶区（或微区）中伸直应力集中链系数作为自变量来建立微区中伸直应力集中链(Taut Tie Molecule和/或Trapped Entanglement Chain）的断链动力学方程，经积分和化简后，得到了自增强高聚物的抗张强度同其起始结构、成型工艺、测试条件和断裂时间等的一般关系式。当把牵伸时间t_D远远大于松弛时间τ_3和起始分子量趋近无穷大时，结合光子强度理论后就得到了超拉伸高取向高聚物的抗张强度同理论强度、微区中应力集中伸直链（TTM和/或TEC）的重量分数（X_{e3}）和热涨落等间的定量关系，并提出了一种从实验上来测定高取向纤维理论强度的新方法。用该法测定了超高分子量聚乙烯（UHMWPE）纤维的理论强度，其结果同理论计算值很好符合。

关键词 自增强高聚物，高取向纤维，微区中应力集中链，抗张强度动力学理论，理论强度

1 引 言

近年来柔性链高聚物的高强高模纤维和薄膜研究取得了很大进展[1-4]。如超高分子量聚乙烯通过凝胶纺丝和热拉伸法或固体挤出和超拉伸法能得到接近理论值的拉伸模量[5]和很高的抗张强度（6.5GPa），并出现了一批具有高强高模的纤维制品，从而引起高分子材料科学工作者极大关注和兴趣。众所关心的一个突出重要问题是超高取向高聚物纤维最高抗张强度可达到多少？其极限值又为多少？其最高理论强度能否从实验上测得。

众能周知，高聚物的理论强度可以从Morse势函数[7]或微观断裂力学[6]计算得到。而最近实验结果表明[8]，超高分子量聚乙烯纤维的理论强度亦可以从实测抗张强度对微区中伸直应力集中链的重量分数（X_{e3}）作图的直线斜率得到，但这两者间的定量理论关系尚未建立。本文试图从自增强高聚物蠕变持久强度动力学理论出发，来推导出超高取向高聚物抗

本文1991年11月18日收到，国家教委博士点科学基金和中科院高分子物理开放研究实验室的资助项目

张强度同其理论强度、微区中伸直应力集中链（TTM和/或TEC）的重量分数和热涨落等间的定量关系。并基于该关系式建议一种从自增强高聚物抗张强度和微区中伸直应力集中链的重量分数测试来测定超高取向聚乙烯纤维理论强度新方法。

2 超高取向高聚物的抗张强度动力学理论

2.1 超高取向高聚物的断裂状态方程

2.1.1 单个伸直应力集中链的应力集中系数

在前报[9]我们定义了一个新物理量—单个伸直应力集中链的应力集中系数（Γ）。它能有效地把应力—应变关系、应力集中链的应力集中情况和应力集中链的断链动力学三者统一起来。对超高取向高聚物，它具有以下形式：

$$\Gamma=\frac{2E_e X_{e3}\nu_{30}(\infty)}{\sigma_T\nu_{3f}}e^{\left[\frac{1}{\alpha_3}\left(\frac{\lambda-1}{k_i\cdot\tau_3}\right)^{\alpha_3}-\frac{2M_e}{\bar{M}_n}\right]}\cdot\left[\left(\lambda_{eT}-\lambda_{eT}^{-2}\right)\left(\lambda_{eT}^2+2/\lambda_{eT}\right)\right] \tag{1}$$

式中σ_T为总应力，E_e为单个伸直链杨氏模量，X_{e3}为非晶态微区中伸直链（TTM和/或TEC）在试样中所占的重量分数，$\nu_{30}(\infty)\cdot e^{-2M_e/\bar{M}_n}$和$\nu_{3f}$分别为起始时和断裂时试样中的总的伸直链（TTM和/或TEC）链数，λ为成型过程中的牵伸比，k_i为成型过程中牵伸速率，α_3和τ_3分别为伸直链的松弛时间系数和松弛时间，λ_{eT}为伸直链（TTM和/或TEC）相对伸长比，$\lambda_{eT}=\langle r_m^2\rangle/\langle r_0^2\rangle$，$\langle r_m^2\rangle$和$\langle r_0^2\rangle$分别为TTM和/或TEC伸直链处于形变态和自由态下的均方末端距，M_e为缠结点间的平均分子量，$\bar{M}_n$为试样的起始数均分子量。

2.1.2 伸直应力集中链（TTM和/或TEC）断链动力学方程

Dijkstra和Penning[10]的超高分子量聚乙烯纤维抗张强度对温度依赖性研究结果表明，纤维断裂存在有两种不同断裂机制，高于20°C时纤维断裂是按应力诱导的Orthorhombic-hexagonal（正交-六方晶系）相转变机制进行，故纤维断裂强度取决于次价键的破坏；在低于20°C时，诱导相转变所需的应力远远高于伸直应力集中链上化学键断裂所需应力，从而纤维断裂则转化为伸直应力集中链上主价键的破坏。故此时可把纤维断裂看成为应力活化下伸直应力集中链主价键断裂反应的总结果。当采用单个伸直应力集中链(TTM和/或TEC）的应力集中系数（Γ）作为自变量来建立伸直应力集中链的断链动力学方程，则其单位应力下断链反应速度可以表示为：

$$\frac{d\Gamma}{dt}=\Gamma e^{-(U_0-V^{-1}\Gamma\sigma_0)/kT_T} \tag{2}$$

式中U_0为主价键的解离能，σ_0为单位应力($\sigma_0=1$)，k为Boltzmann常数，t为时间，T_T为测试温度，V为应力集中状态下的活化体积。当把其应力集中系数作为如下变量变换：

$$\Psi=\Gamma/kT_TV=\frac{2E_eX_{e3}\nu_{30}(\infty)}{kT_T\sigma_T\nu_3V}e^{\left[\frac{1}{\alpha_3}\left(\frac{\lambda-1}{k_i\tau_3}\right)^{\alpha_3}-2\frac{M_e}{\bar{M}_n}\right]}\cdot$$

$\cdot[(\lambda_{eT}-\lambda_{eT}^{-2})(\lambda_{eT}^2+2/\lambda_{eT})]$，然后令t＝0和

$$Ч_0=a=\frac{2E_eX_{e3}}{kT_T\sqrt{V_d}}e^{\left[\frac{1}{\alpha_3}\left(\frac{\lambda-1}{k_i\tau_3}\right)^{\alpha_3}-2\frac{M_e}{\overline{M}_n}\right]}\cdot\left[\left(\lambda_{eT}-\lambda_{eT}^{-2}\right)\left(\lambda_{eT}^2+2/\lambda_{eT}\right)\right];$$

$$t=t_f\text{和 }Ч_f=\frac{2E_eX_{e3}\nu_{30}(\infty)}{kT_T\sqrt{\sigma_T\nu_{3f}}}e^{\left[\frac{1}{\alpha_3}\left(\frac{\lambda-1}{k_i\tau_3}\right)^{\alpha_3}-2\frac{M_e}{\overline{M}_n}\right]}\cdot$$

$\cdot[(\lambda_{eT}-\lambda_{eT}^{-2})(\lambda_{eT}^2+2/\lambda_{eT})]$，将这些关系引入(2)式，并改写为积分形式后得到

$$\int_0^{Ч}\frac{dЧ}{Ч}e^{-y}=e^{-U_0/kT_T}\int_0^t dt \tag{3}$$

式中V_d为自由状态下活化体积。

2.1.3　恒定应力下蠕变断裂状态方程

把(3)式中e^{-y}展开为级数后并逐项积分，再引入$Ч\gg1$和$n>1$条件后，则(3)状可改写为下列形式：

$$(-1)^{n+1}\frac{Ч_f^n}{n\cdot n!}\left[1-\left(\frac{a}{Ч_f}\right)^n\right]\left[1-\left(\frac{n}{Ч_f}\right)\left(\frac{1-(a/Ч_f)^{n-1}}{1-(a/Ч_f)^n}\right)\right]=Kt_f \tag{4}$$

当$Ч_f>a$和$n=1$时，则上式可简化为

$$Ч_f\left(1-\frac{1}{Ч_f}\right)=Kt_f \tag{5}$$

把$K=e^{-U_0/kT_T}$和$Ч_f=V^{-1}\Gamma/kT_T=\frac{2E_eX_{e3}\nu_{30}(\infty)}{VkT_T\sigma_f\nu_{3f}}\cdot e^{\left[\frac{1}{\alpha_3}\left(\frac{\lambda-1}{k_i\tau_3}\right)-2\frac{Me}{\overline{M}_n}\right]}$.

$\cdot[(\lambda_{eT}-\lambda_{eT}^{-2})(\lambda_{eT}^2+2/\lambda_{eT})]$关系式代入(5)式。并两边取对数，而$\ln(1-1/Ч_f)$按级数展开取前两项，最后得到

$$\ln\left\{\frac{2E_eX_{e3}\nu_{30}(\infty)}{VkT_T\nu_{3f}}\exp\left[\frac{1}{\alpha_3}\left(\frac{\lambda-1}{k_i\tau_3}\right)^{\alpha_3}-2\frac{M_e}{\overline{M}_n}\right]\left[\left(\lambda_{eT}-\lambda_{eT}^{-2}\right)\left(\lambda_{eT}^2+2/\lambda_{eT}\right)\right]\right\}$$

$$+\ln\left(\frac{1}{\sigma_f}\right)=\frac{\sigma_fVkT_T\nu_{3f}}{2E_eX_{e3}\nu_{30}(\infty)\exp\left[\frac{1}{\alpha_3}\left(\frac{\lambda-1}{k_i\tau_3}\right)^{\alpha_3}-2\frac{M_e}{\overline{M}_n}\right]\left[\left(\lambda_{eT}-\lambda_{eT}^{-2}\right)\left(\lambda_{eT}^2+2/\lambda_{eT}\right)\right]}$$

$$-U_0/kT_T+\ln t_f \tag{6}$$

当其总断裂应力（σ_f）很大时，上式左边第一项就远远大于$\ln\left(\frac{1}{\sigma_f}\right)$，故其第二项可忽略不计，于是(6)式可简化为

$$\ln\left\{\frac{2E_eX_{e3}\nu_{30}(\infty)}{VkT_T\nu_{3f}}\exp\left[\frac{1}{\alpha_3}\left(\frac{\lambda-1}{k_i\tau_3}\right)^{\alpha_3}-2\frac{M_e}{\overline{M}_n}\right]\left[\left(\lambda_{eT}-\lambda_{eT}^{-2}\right)\left(\lambda_{eT}^2+2/\lambda_{eT}\right)\right]\right\}=$$

$$=-U_0/kT_T+\ln t_f+\frac{\sigma_fVkT_T\nu_{3f}}{2E_eX_{e3}\nu_{30}(\infty)\exp\left[\frac{1}{\alpha_3}\left(\frac{\lambda-1}{k_i\tau_3}\right)^{\alpha_3}-2\frac{M_e}{\overline{M}_n}\right]\left[\left(\lambda_{eT}-\lambda_{eT}^{-2}\right)\left(\lambda_{eT}^2+2/\lambda_{eT}\right)\right]} \tag{7}$$

上式取反对数后得到

$$t_f = t_0 e^{(U_0 - \gamma'' \sigma_f)/kT_T} \tag{8}$$

式中

$$\Gamma'' = \frac{VkT_T \nu_{3f}}{2E_e X_{e3} \nu_{30}(\infty) \exp\left[\frac{1}{\alpha_3}\left(\frac{\lambda-1}{k_i \tau_3}\right)^{\alpha_3} - 2\frac{M_e}{\overline{M}_n}\right]\left[\left(\lambda_{eT} - \lambda_{eT}^{-2}\right)\left(\lambda_{eT}^2 + 2/\lambda_{eT}\right)\right]}$$

$$t_0 = \frac{2E_e X_{e3} \nu_{30}(\infty) \exp\left[\frac{1}{\alpha_3}\left(\frac{\lambda-1}{k_i \tau_3}\right)^{\alpha_3} - 2\frac{M_e}{\overline{M}_n}\right]\left[\left(\lambda_{eT} - \lambda_{eT}^{-2}\right)\left(\lambda_{eT}^2 + 2/\lambda_{eT}\right)\right]}{VkT_T \nu_{3f}}$$

实验结果表明α_3永为负值。

2.2 超高取向高聚物理论强度的表征

2.2.1 极限结构形态 (Limiting Morphology) 高聚物的断裂状态方程

为了获得接近超高取向高聚物的理论强度的表征式，我们向(8)式引入以下两个极限条件：(1) 使成型过程中牵伸时间(t_D)远远大于松弛时间$\tau_3$$\left[即\left(t_D/\tau_3\right)^{\alpha_3} = \left(\frac{\lambda-1}{k_i \tau_3}\right)^{\alpha_3} \doteq 0\right]$和其起始高聚物的分子量趋近于无穷大，这两点在实验上是可以实现的；(2) 在断裂状态下超高取向高聚物微区中（无定形区）伸直应力集中链（TTM和/或TEC）链数达到某一个临界值ν_{3f}，当$X_{e3} \cdot \nu_{30}(\infty)$的积接近$\nu_{3f}$时，则纤维就产生宏观断裂。引入上述两个条件后上式中Γ''和t_0参数就相应变为$\Gamma''(\infty)$和t_0'

$$\Gamma''(\infty) = \Gamma_{\lambda, \overline{M}_n \to \infty} = \frac{VkT_T \nu_{3f}}{2E_e X_{e3} \nu_{30}(\infty)(\lambda_{eT} - \lambda_{eT}^{-2})(\lambda_{eT}^2 + 2/\lambda_{eT})} = \frac{V}{q(\infty) X_{e3}}$$

$$t_0' = t_{0,\lambda,M\to\infty} = \left[\frac{2E_e X_{e3} \nu_{30}(\infty)(\lambda_{eT} - \lambda_{eT}^{-2})(\lambda_{eT}^2 + 2/\lambda_{eT})}{VkT_T \nu_{3f}}\right]_{X_{e3} \cdot \nu_{30}(\infty) \doteq \nu_{3f}} =$$

$$= \frac{2E_e \cdot (\lambda_{eT}^2 - \lambda_{eT}^{-2})(\lambda_{eT}^2 + 2/\lambda_{eT})}{VkT_T} = t_0'$$

上式中$q(\infty)$为应力集中因子。把以上关系式代入(8)式后，(8)式又可改写为

$$\sigma_f = (U_0/\Gamma''(\infty))\left[1 - \frac{kT_T}{U_0} \cdot \ln\left(\frac{t_f}{t_0'}\right)\right] = \left(\frac{U_0 q(\infty) X_{e3}}{V}\right)\left[1 - \frac{kT_T}{U_0} \ln\left(\frac{t_f}{t_0'}\right)\right] \tag{8'}$$

式中$\nu_{30}(\infty)$为高聚物起始数均分子量趋近于无穷大和成型工艺中超牵伸时间(t_D)$\gg\tau_3$下TTM和/或TEC的起始分子数。(8′)式代表具有极限结构形态高聚物的断裂速率方程。它同Zhurkov[11]的断裂速率方程式完全相同。于是t_0'就具有相应于固体中原子自然振动倒数的物理意义，但U_0为TTM和/或TEC键的平均解离能，t_0'具有大约为10^{-12}秒的数量级。

2.2.2 理论强度的表征

基于光子理论强度的计算结果[12]，并采用何天白[6]的表征方法，其活化自由能U_0，自由状态和应力集中状态下的活化体积V_d和V可分别表示为

$$U_0=(nkE_c^0)/2\beta \tag{9}$$

$$V=V_d q(\infty)=nSq(\infty)(3k/8\gamma_1\beta)^{1/2} \tag{10}$$

和

$$V_d=S(3nU_0/4\gamma_1E_c)^{1/2} \tag{11}$$

式中n为体积元中原子数，S为聚合物链的截面积，γ_1为原子间距，$q(\infty)$为应力集中因子，E_c^0为聚合物在绝对温度下的杨氏模量，$\beta=\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{T=0}$。若我们定义最大断裂应力$\sigma_{max}=U_0/(V_d q(\infty))$，而理论强度为$\sigma_{Th}=q(\infty)\cdot\sigma_{max}=U_0/V_d$，则其理论强度可表示为

$$\sigma_{Th}=\left(\frac{1}{S}\right)\left(4\gamma_1E_cU_0/3n\right)^{1/2} \tag{12}$$

2.2.3　抗张强度同理论强度、结构形态和热涨落间的关系

当把(9)—(12)式引入(8′)式后得到

$$\sigma_f=\sigma_{Th}X_{e3}\left[1-\frac{kT_T}{U_0}\ln\left(\frac{t_f}{t_0}\right)\right] \tag{13}$$

上式成功地把超高取向高聚物的实测断裂强度（σ_f）同理论强度、非晶态微区中伸直应力集中链的重量分数和热涨落效应等联系起来。它表明高聚物实际强度比理论强度低的原因是由于在高聚物非晶态微区中存有应力集中和热涨落所致。关于热涨落效应成分的评估何天白已讨论过[6]，若令$W=\left[1-\frac{kT_T}{U_0}\ln\left(\frac{t_f}{t_0}\right)\right]$，则(13)式又可改写为

$$\sigma_f=\sigma_{Th}X_{e3}W=\sigma_{Th}(X_{e3T}+X_{e3E})W \tag{14}$$

W代表热涨落分担部分，X_{e3T}和X_{e3E}分别为非晶态微区中伸直应力集中链TTM和TEC的重量分数。(14)式是测定超高取向纤维理论强度最基本的方程。若非晶态微区中TTM链的重量分数（X_{e3T}）同纤维试样中具有纤维晶形态的伸直链重量分数$\bar{V}_{fib}$存有线性关系，则非晶态微区中伸直应力集中链（TTM和TEC）的重量分数（X_{e3}）可改写为

$$X_{e3}=X_{e3T}+X_{e3E}=X_{e3E}+K_t\bar{V}_{fib} \tag{15}$$

式中K_t为比例常数，把上述关系代入(14)式得到

$$\sigma_f=\sigma_{Th}W(X_{e3E}+K_t\bar{V}_{fib}) \tag{16}$$

(16) 式是测定具有纤维晶和片晶结构形态的自增强高聚物的理论强度最基本方程。

2.3　理论强度的测定

2.3.1　形态结构参数(X_{e3T})的测定

基于Penning和Dijkstra[8]所提出的超高取向高聚物纤维形态结构模型，Penning[13]导出了以下纤维的拉伸模量同TTM的重量分数(X_{e3T})和$\bar{L}_d/\bar{L}_c$比间的关系式：

$$E=E_c(1+\bar{L}_d/\bar{L}_c)/[1+(1/X_{e3T})(\bar{L}_d/\bar{L}_c)] \tag{17}$$

式中E和E_c分别为纤维的实测模量和理论模量，$\bar{L}_d$为非晶态中微区的长度，$\bar{L}_c$为微纤维晶块的长度。若纤维中所有非晶态物质均存在于非晶态微区中，而微区中只有伸直应力集中链（TTM）能构成两个相邻晶块间的晶桥，则微区长度（$\bar{L}_d$）同晶块长度（$\bar{L}_c$）的比值同结晶度（X）和TTM的重量分数等间存有以下关系：

$$L_d/L_c=(1-X)/(X-X_{e3T}) \tag{18}$$

对一个给定的理论模量E_c值，把(18)式代入(17)式后就可按(17)式从实测模量（E）和结晶度（X）数据来计算该试样微区中伸直应力集中链TTM的重量分数X_{e3T}。

2.3.2 伸直链纤维晶和折叠链片晶形态参数V_{fib}和V_{Lam}的测定

根据自增强高聚物的相态结构模型[9]和一般取向聚乙烯(PE)纤维的DSC实验谱图[13]结果，认为自增强高聚物结构是由两种结构单元组成，它们分别是存在于晶块中的伸直链纤维晶和折叠链片晶和存在于非晶态微区中伸直应力集中链TTM和TEC。若以V_{fib}和V_{Lam}分别代表存在于晶块中伸直链纤维晶和折叠链片晶内的伸直链和折叠链重量分数，以X_{e3T}和X_{e3E}分别代表存在于非晶态微区中伸直应力集中链TTM和TEC的重量分数，则这四个参数同结晶度（X）间必须满足以下关系式：

$$X=V_{fib}+V_{Lam};\ 1-X=X_{e3}=X_{e3T}+X_{e3E};$$
$$1=V_{fib}+V_{Lam}+X_{e3T}+X_{e3E}=X+1-X\text{和}$$
$$1-X=X_{e3}=X_{e3E}+K_tV_{fib} \tag{19}$$

Penning[13]等的实验结果表明，V_{fib}或V_{Lam}可由DSC谱图直接测试得到，一般取向超高分子量聚乙烯纤维的DSC谱图如图1所示（图表见文末）。上式中共有5个参变量(X、X_{e3T}、X_{e3E}、V_{fib}和V_{Lam}）因为存在上述关系，只要测定其中三个参变量（X、X_{e3T}和V_{fib}），其它两个参变量即可得到。

2.3.3 聚乙烯纤维理论强度的测定

(a) 超高取向聚乙烯纤维的理论强度

因为超高取向高聚物的相态结构是由伸直链纤维晶和非晶态微区中伸直应力集中链TTM组成，故可按2.3.1节方法来确定X_{e3T}参数。Penning等[8]用上述方法测定了一系列不同牵伸比下纤维的拉伸模量、结晶度、抗张强度和伸直应力集中链TTM的重量分数（X_{e3T}）。这些实验数据一并给在表1。

按(14)式以表1中的抗张强度(σ_f)对伸直应力集中链TTM的X_{e3T}作图，得到图2中的一条通过原点的直线，从其斜率得到没有对热涨落效应进行修正的理论强度（W=1）值为30.0±3GPa，从截距等于零的结果表明，试样中的缠结链（TEC）基本上均已解缠而被拉伸成为伸直的TTM链，故有$X_{e3T}\doteq 0$结论。

用该法所测得的理论强度值同由微观断裂力学所得到的计算值很好一致[6]。众所周知热涨落效应对理论强度会产生一定影响，故对它应给以修正。当采用何天白的计算值W=0.76[6]，它是聚乙烯在25℃下寿命为1秒的计算值，按该值对上面所得的理论强度进行修正后，则聚乙烯的真实理论强度值应为3.95±4GPa，它同Wool[14]和Kauch[15]等的结果很好一致。

(b) 自增强高聚物（一般取向纤维）的理论强度

因自增强高聚物的相态结构具有伸直链纤维晶和折叠链片晶两种结晶形态，故需按2.3.2节中的方法来测定形态参数V_{fib}或V_{Lam}。再以不同成型条件下取向聚乙烯纤维的V_{fib}对其实测抗张强度（σ_f）按(16)式作图，得到了图3中具有一定截距的直线。当把(16)式中的K_t选定为0.11时，即可从直线的斜率得到了聚乙烯纤维的理论强度具有同样值，它们分别为

39.5(W=0.76)和30.0(W=1.0)GPa。从直线截距又可得到伸直应力集中链TEC的重量分数X_{e3E}。结果证实一般取向纤维中仍有一定量的伸直应力集中的TEC链尚未完全解缠。此外K_t=0.11值表明纤维试样中伸直链大约有90%左右以伸直链纤维晶形式存在于晶区，有10%左右以TTM链形式存在于非晶态微区中。这个比例值显然是合理的。

3 结　论

1. 从蠕变持久强度动力学模型理论出发，推导出了自增强高聚物抗张强度同高聚物的起始分子量与其分布、成型工艺和持久寿命间的定量关系式。

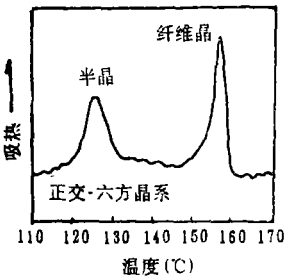
2. 得到了超高取向高聚物和自增强高聚物的抗张强度同理论强度、形态结构参数和热涨落效应等间的定量关系式。

3. 基于上述定量关系式，提出了一种从实验上来测定取向高聚物理论强度的新方法。

4. 用该法测定了超高分子量聚乙烯的理论强度，所得到的理论值同微观断裂力学法计算值很好一致。

表1　凝胶纺丝热处理牵伸后纤维的物理性能

试　样	模量(GPa)	结晶度 (X)%	TTM 重量分数(X_{e3T})	抗张强度 σ_f(GPa)
纤维A	10	0.47	0.019	0.7
	60	0.63	0.092	2.3
纤维B	61	0.80	0.170	5.3
	210	0.87	0.195	5.9



图字：半晶应为片晶，正文六方晶系应在最右边

图1　超高分子量聚乙烯纤维在石腊油中DSC的熔融温度谱图[13]

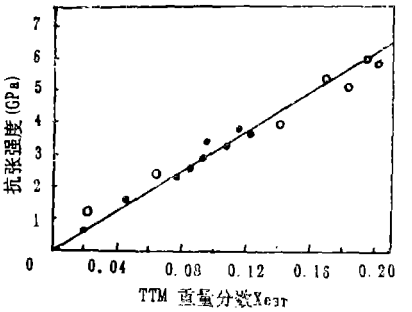


图2　不同热牵伸纤维的TTM重量分数对抗张强度依赖性[8]

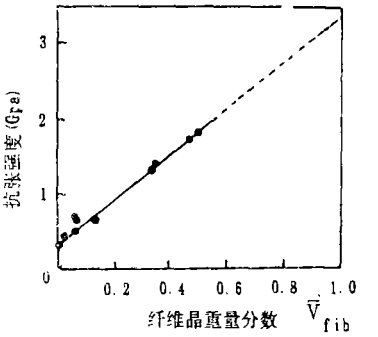


图3　超高分子量聚乙烯纤维的伸直链纤维晶物质的重量分数对抗张强度的依赖性[13]

参 考 文 献

1 Ciferri A, Ward I M. Ultra-High Modulus Polymers. London: Applied Science, 1978

2 Zachariades A E, Poter R S. Strength and Stiffness of Polymers. New York: Plastic Engineering. Marcel Deker, 1933 Vol: 4

3 Inue N, Tchihare M. Hydrostatic Extrusion: Theory and Application .London: Applied Science, 1985

4 Lemstra P J, Kirschbaum R. Polymer. 1985, 26: 1372

5 Kanamoto T, Tsuruta A, Tanaka K, Taketa M, Porter R S. Macromolecules, 1988, 21: 470
6 He T. Polymer. 1986, 27: 253
7 Kelly A, Macmillen N H. Strong Solids, Third Ed, Oxford: Oxford Science Publication. Clarendon Press.1986: 7-8
8 Penning J P, Worff H V, Roukema M, Pennings A J. Polym Bull. 1990, 23: 347
9 Song M S, Hu G X, He Z R. Polymer Testing.1991, 10(5): 345
10 Dijkstra D J, Torfs I C M, Pennings A J. Colloid & Polymer Sci. 1989, 267(10): 866
11 ЖУРКОВ С М. ВЕСТНИК АН СССР. 1957, 11: 78; Z Physik Chem. 1960, 213: 183
12 a) Vettegren V L, Kusov A A, Korzhavin L N, Frenkel S Ya. Polym Sci. USSR 1982, 24: 2241
b) Kusov A A, Vettegren V L. Sov. Phys Solid State.1980, 22: 1962
13 Pennings A J, Roukema M, Veen A V. Polym Bull. 1990, 23: 353
14 Wool R P. Principles at Application of FTIR of Stressed Polymers, Polymer Preprints. 1984, 25: 2
15 Kausch H H. Colloid & Polym Sci. 1985, 236: 1

A STUDY OF THE RELATIONSHIP BETWEEN THE MECHANICAL PROPERTIES AND PROCESSING FOR SELF—REINFORCED POLYMERS

5. A New Method for Determining the Theoretical Strength of Oriented Polymers from Experiments

Song Mingshi Hu Guixian

(Research Institute of Polymeric Materials, Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract A new method for determining the theoretical strength of oriented polymers was developed. It is based on the kinetic model theory of creep strength, in which a kinetic equation for bond rupture of overs-stressed Taut Tie Molecules(TTM)and/or Trapped Entanglement Chains(TEC) in the disordered domain is established by using the coefficient of overs-tressed TTM and/or TEC as a variable. After integration and simplification a general correlation among the tensile strength with the primary molecular weight, the processing condition and durability was obtained. When the drawn ratio of processing and primary molecular weight is extro-polated to infinity, a general relation of actual tensile strength to the theoretical strength, the fraction of TTM and/or TEC(X_{e3}) in the disord-ered domain and the thermal fluctuation was derived. Based upon this rela-tion a new method for determining the theoretical strength of oriented polymers from the measurement of the actuale strength and the fraction of TTM and/or TEC and of fiblillar materials was proposed. The theoretical strength of UHMWPE chain was yielded by this method.

Key words Self-reinforced polymers, high oriented fibers, overstressed polymer chains in domain, kinetic theory of tensile strength, theoretical strength