

University of Groningen

## Tensile behaviour of polyethylene and poly(p-xylylene) fibres

van der Werff, Harm

**IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.**

*Document Version*

Publisher's PDF, also known as Version of record

*Publication date:*

1991

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

*Citation for published version (APA):*

van der Werff, H. (1991). *Tensile behaviour of polyethylene and poly(p-xylylene) fibres*. s.n.

**Copyright**

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

**Take-down policy**

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

## SAMENVATTING

Dit proefschrift beschrijft de resultaten van een onderzoek naar het kracht-rek gedrag van vezels die van polymeren met een hoog molecuulgewicht gemaakt zijn.

De treksterkte van een polymere vezel is in het algemeen veel lager dan de overeenkomstige theoretische waarde. In het geval van polyetheen met een ultrahog molecuulgewicht (UHMWPE) kunnen er vezels van gemaakt worden d.m.v. het gel-spinnen en het vervolgens heetverstrekken met een treksterkte van 7.2 GPa, terwijl de theoretische treksterkte ongeveer 30 GPa is. Alhoewel dergelijke vezels relatief perfect zijn met betrekking tot eigenschappen als kristalliniteit en orientatie van de ketens, moeten er toch intrinsieke imperfecties zijn die de treksterkte bepalen.

Polyetheen ketens zijn zeer flexibel en defecten in de ordening van de ketens kunnen dan ook gemakkelijk optreden. Een aantal mogelijke defecten in polyetheen ketens zoals twists en dislocaties zijn in de literatuur gepubliceerd. In Hoofdstuk 2 wordt het kracht-rek gedrag van dergelijke defecten onderzocht m.b.v. moleculair mechanische berekeningen. De resultaten laten zien dat er twee verschillende groepen van keten defecten zijn. De ene groep keten defecten gedraagt zich net als een normale volledig-trans keten en de andere groep heeft een lagere stijfheid dan de volledig-trans keten. De analyse van de energie die in bindingen en in bindingshoeken wordt opgeslagen gedurende het strekken van een keten laat zien dat in de laatste groep van keten defecten relatief meer energie kan worden opgeslagen in bindingshoeken die veel minder stijf zijn dan bindingen. De resultaten tonen aan dat het inbrengen van wanorde in een polymere keten het kracht-rek gedrag kan veranderen, maar dergelijke structuren slaan niet meer energie in bindingen op gedurende deformatie dan de volledig-trans keten. Dit betekent dat dergelijke keten structuren in vezels geen zwakke schakels zijn die het eerst zullen breken gedurende het rekken van de vezel. Er wordt aangetoond dat geïsoleerde ketens in omgeving met een lage stijfheid, zoals krachtdragende ketens in wanordelijke gebieden, zeker het eerst zullen breken tijdens het rekken van een vezel. De zwakke schakels in polymere vezels zijn daarom een macroscopische uiting van de microscopische morfologie van de vezel m.b.t. kristallieten en wanordelijke gebieden.

In Hoofdstuk 3 wordt het kracht-rek gedrag van supersterke UHMWPE vezels onderzocht. Wanneer supersterke UHMWPE vezels zijn uitgerekt tot ongeveer 3 %

rek, dan kunnen deze vezels het oorspronkelijke kracht-rek gedrag weer herstellen. Dit laat zien dat in supersterke UHMWPE vezels geen ketens worden gebroken voordat de vezel breekt, en dat geen scheuren e.d. worden gevormd gedurende het rekken. Echter, wanneer de vezels uitgerekt wordt tot vlakbij of voorbij het vloeipunt, dan kan het oorspronkelijke kracht-rek gedrag niet meer worden hersteld. In deze gevallen is de structuur van de vezel blijvend veranderd door vloeï. Spannings-relaxatie experimenten laten zien dat de kracht-rek curve eenvoudig beschreven kan worden met een elastische bijdrage, die gedurende het uitrekken niet verandert, en een vloeï bijdrage die gedurende het uitrekken in grootte toeneemt. De resultaten tonen aan dat UHMWPE vezels zich in principe gedragen als een Maxwell element (dat is een serieschakeling van een elastische veer en een zuiger). Een empirische kracht-rek relatie kon worden afgeleid die vrij nauwkeurig kracht-rek curves beschrijft. M.b.v. een algemeen moleculair model voor heetverstrekte UHMWPE vezels wordt een mechanisme voor vloeï voorgesteld. Er wordt gesteld dat aanvankelijk vloeï wordt veroorzaakt door het slippen van krachtdragende ketens uit kristallijne blokken, een proces dat in principe reversibel kan zijn. Bij hogere spanningen zullen de kristallijne blokken uiteenvallen (spannings-geïnduceerd smelten) en zullen bundels van ketens langs elkaar glijden (microfibrillaire slip).

In Hoofdstuk 4 wordt de preparatie van tot dusver onbekende poly(p-xylyleen) (PPX) vezels met een hoge treksterkte en stijfheid. Na polymerisatie wordt PPX verkregen in folie-vorm. Deze folies zijn gemakkelijk heet te verstreken bij temperaturen vlak beneden het smeltpunt van PPX van 427 °C. Bijvoorbeeld, bij 420 °C kunnen PPX vezels gemaakt worden met een treksterkte van 3.0 GPa en een Young's modulus van 100 GPa. Uit het verband tussen de kracht bij breuk en de verstrekgraad kan worden geconcludeerd dat het heetverstreken van PPX resulteert in supersterke vezels omdat gedurende het strekken hetzelfde aantal krachtdragende ketens wordt samengepakt in een steeds kleiner wordende vezeldoor-sne. De verlenging gedurende het strekken kan dan plaatsvinden door het ontvouwen van lamellair materiaal. Omdat PPX tot dusver nooit beschouwd is als een potentieel sterk materiaal, worden de theoretische treksterkte en stijfheid van het materiaal besproken. Een theoretische treksterkte van 23 GPa wordt berekend en een Young's modulus van tenminste 280 GPa. Het toepassen van bestaande theorieën voor het verband tussen de Young's modulus en de verstrekgraad om zo een theoretische modulus te berekenen, gaf te lage waarden.

Een van de redenen om PPX vezels te maken was het feit dat PPX erg geschikt

is om met transmissie electronenmicroscopie (TEM) te bestuderen. In Hoofdstuk 5 worden de resultaten gepresenteerd van TEM aan PPX vezels. Heetverstreckte PPX vezels kunnen gemakkelijk gespleten worden tot zeer kleine fibrillen met verschillende breedtes. Electronen diffractie laat zien dat het kristallijne materiaal overgaat van de  $\beta$  naar de  $\alpha$  vorm door toedoen van het prepareren, en toont zo aan dat de nodige zorgvuldigheid in acht genomen dient te worden bij het interpreteren van resultaten verkregen met TEM. Donkerveld TEM laat zien dat PPX vezels bestaan uit microfibrillen van ongeveer 5 tot 10 nm breed, en dat de kristallijne gebieden in de fibrillen erg onregelmatig zijn m.b.t. vorm en orientatie. Hoge resolutie TEM afbeeldingen konden worden gemaakt van de PPX fibrillen, die duidelijk roostervlakken laten zien met een onderlinge afstand van 5.3 Å ((020) vlakken van de monokliene  $\alpha$  vorm). Kristallijne blokken met verschillende afmetingen en orientaties konden worden waargenomen. Alle roostervlak-afbeeldingen van PPX fibrillen lieten alleen perfecte roosters zien. Dislocaties konden niet worden waargenomen. De resultaten wijzen erop dat de mechanische eigenschappen van polymere vezels, zoals ze op dit moment gemaakt kunnen worden, nog niet bepaald worden door defecten in kristallijne gebieden maar door de morfologie van de vezels m.b.t. kristallijne gebieden en wanordelijke gebieden die als een opeenhoping van defecten kunnen worden beschouwd.

Hoofdstuk 6 behandelt de ongevoeligheid voor kruip en de hoge temperatuur sterkte van PPX vezels. In onverstrekt PPX kan vloeï gemakkelijk plaatsvinden bij het rekken van het materiaal. De heetverstreckte vezels vertonen echter nauwelijks vloeï : onder omstandigheden waar UHMWPE vezels over meer dan 20 % rek kruipen en binnen het uur bezwijken, breken PPX vezels nog niet na 306 uur en vertonen bovendien geen enkele kruip-rek. Onder omstandigheden waar UHMWPE vezels meer dan 75 % van een oorspronkelijk opgelegde spanning relaxeren gedurende spanningsrelaxatie, relaxeren PPX vezels minder dan 4 % van de oorspronkelijke spanning. Bij 200 °C behouden PPX vezels nog ongeveer 50 % van de treksterkte bij kamertemperatuur, zowel in een stikstof als in een lucht atmosfeer (de treksterkte van UHMWPE vezels is nul boven 152 °C). Deze teruggang in sterkte is echter waarschijnlijk alleen veroorzaakt door veroudering van de vezels gedurende een opslagtijd van 3 jaren. Samen met het feit dat PPX gepolymeriseerd en verstrekt kan worden zonder dat daarbij oplosmiddelen vereist zijn, laten deze resultaten en de resultaten van hoofdstuk 4 de grote mogelijkheden van PPX als een sterk polymeer materiaal zien.