

聚丙烯力学性能与等规度及形态的关系*

方展清 张玉兰

(化工部北京化工研究院)

摘 要

在单轴拉伸的条件下,在聚丙烯的四种不同球晶尺寸及堆集状态中,研究了等规度对力学性能的影响,并用偏光显微镜研究了不同球晶的拉伸变形机构。

一般地讲,等规度对聚丙烯力学性能是有影响的,但不及球晶尺寸和堆集状态的影响那么重要。不同球晶的聚丙烯在力学性能上的差别与其在拉伸变形机构上的差别密切相关。

聚丙烯一般力学性能已有较多的研究,等规度对聚丙烯力学性能的影响也有一些报道,但从形态学的观点研究它们之间的关系则报道不多;多年来,许多作者^[1-9]从不同的侧面研究了聚丙烯形态结构及其开裂,但对拉伸过程中不同球晶尺寸的聚丙烯变形机构的某些较具体过程及其与力学性能的关系并不清楚。

本文对不同球晶尺寸的聚丙烯等规度与拉伸性能的关系、拉伸过程中的具体变形机构及其影响,进行了一些研究。

实 验 方 法

1. 样品

不同等规度聚丙烯样品由北京化工研究院合成,经加抗氧剂后造粒,性能如表 1:

表 1 聚丙烯粒料有关性能

样品编号	等规度(%) (正庚烷抽提法)	分子量参数 (GPC 法)			结晶度(%) (X-光法)
		$\bar{M}_w \times 10^{-3}$	$\bar{M}_n \times 10^{-3}$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	
1	85	494	54	9.1	53
2	89	527	65	8.1	57
3	96	407	56	7.3	55
4	100	376	72	5.2	未测定

制片条件见图 1,拉伸试样为哑铃状,厚~0.1 毫米,平直部分宽 6.5 毫米,长 26 毫米。

2. 性能测试

(1) 拉伸试验,温度 $23 \pm 1^\circ\text{C}$, 速度 $v = 50$ 毫米/分钟,特殊说明者例外。

* 本刊于 1981 年 1 月 12 日收到。

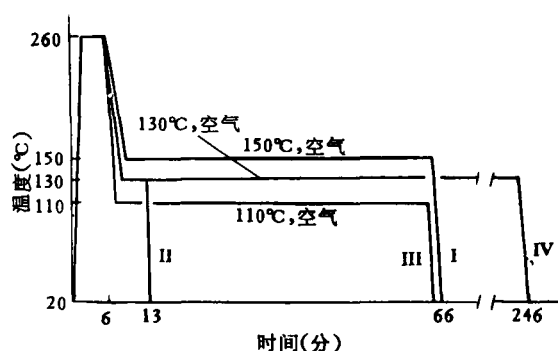


图1 不同球晶尺寸的聚丙烯薄片 ($150 \times 150 \times 0.1$ 毫米³)

制备条件: 260℃ 压机压制 6 分钟后, 放于相应温度的烘箱

内恒温结晶, 取出放于冷水 ($\sim 20^\circ\text{C}$) 冷却。球晶直径:

I. $\sim 1\mu$, II. $\sim 30\mu$, 彼此分离存在, III. $\sim 50\mu$, 密堆集, IV. $\sim 150\mu$, 密堆集。

(2) 密度测量用密度管法。试验所用聚丙烯薄片的结晶度由密度数据计算, 使用如下方程^[10]:

$$X_c = (\rho_s - \rho) / (\rho_s - \rho_c)$$

式中 ρ 为测定的聚丙烯样品密度, ρ_s 、 ρ_c 分别为等规的无定形聚丙烯与结晶聚丙烯的密度, 有关数据取自资料^[11]。

(3) 聚丙烯球晶及其变形过程形态观察使用偏光显微镜 (250 倍), 所有照片均在正交偏振片下拍制。拉伸过程中球晶变形观察是在样品卸负荷后进行的。

(4) 球晶尺寸采用其直径的 100 次随机测量数据统计确定。

结果及讨论

1. 等规度的影响

在聚丙烯球晶形态大体相同的条件下, 我们在四种球晶尺寸中平行地检查了不同等规度对聚丙烯拉伸强度和断裂伸长率的影响, 同时观察结晶度的影响。

在球晶直径为 $\sim 1 \pm 0.5\mu$ (图 2) 或 $\sim 30\mu$ 但彼此分离存在 (图 3) 的情况下, 聚丙烯屈服强度 ($\sigma_{屈服}$) 和断裂强度 ($\sigma_{断裂}$) 随等规度的增加而增加, 而断裂伸长率几乎不随等规度的变化而变化, 但都保持在很高的伸长率水平上。在图 2、3 中, 虽然 $\sigma_{屈服}$ 和 $\sigma_{断裂}$ 有随样品的结晶度增加而增加的趋势, 但不及等规度的影响那么重要。

在聚丙烯基材中, 图 3 所述的 $\sim 30\mu$ 但彼此分离存在的球晶, 对拉伸强度与断裂伸长率并不构成明显的恶劣影响, 实际上图 2、图 3 的力学性能基本上相等, 其等规度的影响也大体相同。

随着球晶尺寸的增大和密堆集, 聚丙烯的拉伸性能明显恶化, 材料出现脆性。

对比图 4 和图 3 中等规度为 100% 的数据可以发现, 它们的球晶尺寸并没有多大差别, 但球晶堆集状态不同, 因而性能差别很大。

综合分析图 2、3、4、5 的数据可以看到, 等规度对聚丙烯拉伸性能有明显影响, 结晶度无明显影响, 而球晶尺寸及堆集状态对聚丙烯性能的影响更大。

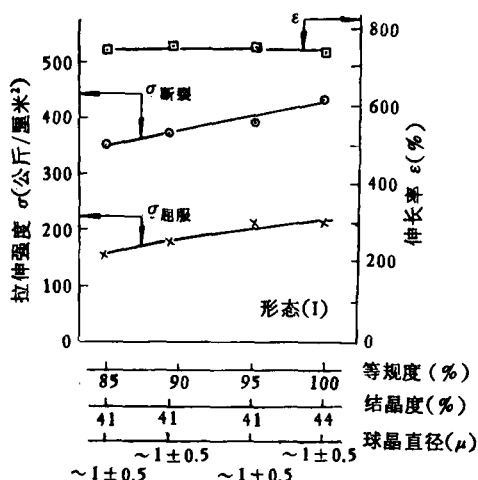


图2 聚丙烯拉伸强度、断裂伸长率与等规度等参数的关系

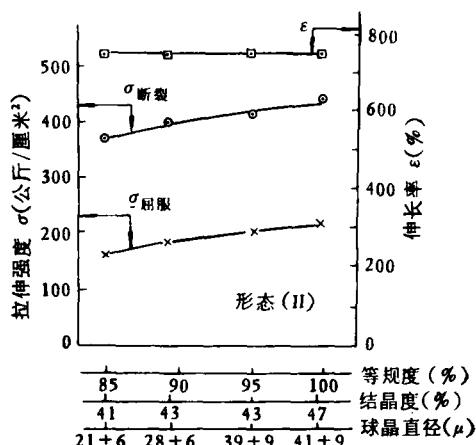


图3 聚丙烯拉伸强度、断裂伸长率与等规度等参数的关系。球晶彼此分离存在。

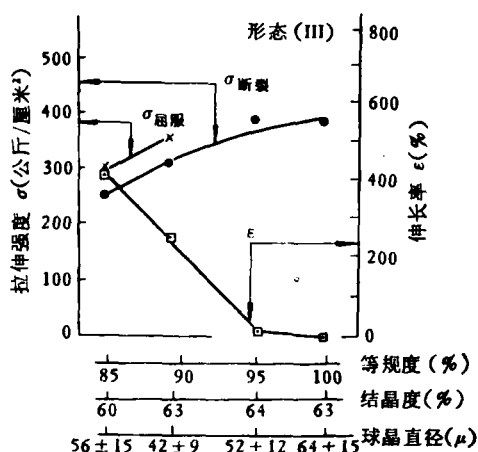


图4 聚丙烯拉伸强度、断裂伸长率与等规度等参数的关系。球晶密堆集。

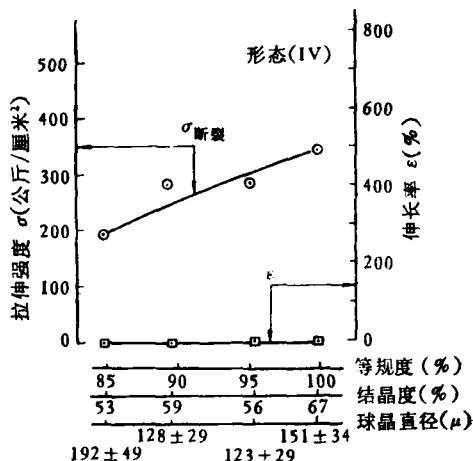


图5 聚丙烯拉伸强度、断裂伸长率与等规度等参数的关系。球晶密堆集。

Friedrich^[7] 提出, 结晶度并不完全表征聚合物材料的力学性能, 我们的实验结果与这一论点相符; 可以进一步说, 等规度也不完全表征聚合物材料的力学性能, 在我们的实验条件下, 球晶结构状态对聚合物材料力学性能的影响显得更为重要。

2. 球晶变形机构及其影响探讨

2-1 分离存在的球晶

在拉伸之前, 球晶界面周围未发现有特殊受力作用的迹象 (见图 6), 但在拉伸力场的作用下, 情况开始变化:

(1) 在即将进入拉伸屈服变形点, 远离受力区的样品部分, 开始出现与拉伸力成 $\sim 45^\circ$ 夹角的 X 形剪切带背景, 而且球晶与基材之间的界面开始清晰突出, 这可能是界面开始错动的迹象; 在受力区, 剪切带的背景更加清晰, 而且在剪切应力的作用下, 球晶与基材之间的界面开始明显变形, 在与拉伸方向成 45° 的剪切应力作用下, 界面开始错位成菱



图6 分离存在的聚丙烯球晶

图7 即将进入屈服变形点的聚丙烯分离球晶
a-远离受力区 b-在受力区 箭头方向为拉伸方向。

形状,菱边每边的方向大体上与 45° 剪切带背景方向一致,见图 7。

首先在与拉伸应力成 45° 的方位上出现剪切带背景,可以解析如下:

在单向拉伸中,可以得到^[12]

$$E = 2G(1 + \nu)$$

式中 E ——杨氏模量, G ——剪切模量, ν ——波松比。对于聚丙烯,可近似取 $\nu = \frac{1}{2}$, 故

$$E = 2G\left(1 + \frac{1}{2}\right) = 3G, G \approx E/3$$

即剪切模量小于拉伸模量,故剪切较拉伸容易发生。

考虑单向拉伸中任意表面的应力分布,可得出关系式

$$\sigma_r = \sigma_0 \cos \alpha \sin \alpha = \frac{\sigma_0}{2} \sin 2\alpha$$

式中 σ_r 为剪切应力, α 为剪切平面与拉伸力方向所成的角度,当 $\alpha = 45^\circ$ 时,

$$\sigma_r = \frac{\sigma_0}{2}, \text{ 即 } \sigma_r(\alpha = 45^\circ) = \sigma_{\text{最大}}$$

由于在 45° 方向上剪切应力最大,如果材料各向同性,剪切带最容易发生在 45° 的方位上。

(2) 过屈服变形点,在屈服变形区,虽然球晶本身尚未明显变形,但球晶与基材之间界面进一步形变而菱形化,菱形轴线与拉伸方向成 45° ,见图 8。

上述变形情况表明,在所述的形态体系中,和基材相比,球晶具有较大的刚性。

(3) 拉伸继续进行,菱形长轴与拉伸方向渐趋一致,球晶由于受到垂直于拉伸方向的压缩力的作用而椭圆化,当拉伸率达 500% 时,在椭圆化球晶长轴的延长线方向两端,均出现了“银纹”状条纹,见图 9。

当拉伸率达 560% 时,除球晶椭圆长轴延线两端外,在椭圆球晶两侧、甚至在变形球晶本身,也出现了“银纹”状条纹,而且上述条纹均很好地垂直于拉伸方向,见图 10。

拉伸进一步增加,“银纹”状条纹更加密布直至最后断裂。

对于微细球晶 ($\sim 1\mu$) 来说,除了不存在上述分离球晶的变形特点外,其他变形情况基本上与上述相同。这与它们在宏观力学性能彼此相近的结果相一致。

关于银纹问题,根据 Van Krevelen^[13] 的观点,银纹发生在无定形聚合物或聚合物的

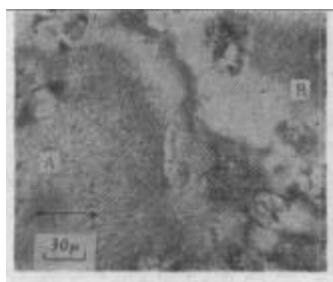


图 8 屈服变形交界处的聚丙烯分离球晶

A-屈服变形区 B-未屈服区
箭头所指为拉伸方向。

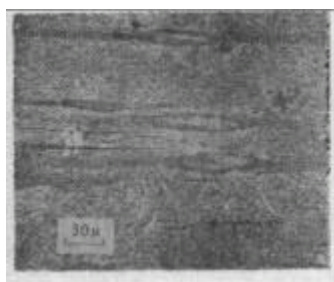


图 9 拉伸率 500% 时的聚丙烯分离球晶。箭头方向为拉伸方向



图 10 拉伸率 560% 时的聚丙烯分离球晶。箭头方向为拉伸方向

无定形区的塑性变形时,银纹通常集中在应力集中区,在各向同性的材料中,银纹垂直于主拉伸应力方向。银纹问题在非结晶性聚合物已有较多研究,但对结晶性聚合物,仍然存在一些争论^[4]。

在个别的聚丙烯形态研究工作中,有过银纹出现于球晶边界的报道^[8],但其球晶处于非拉伸变形状态;Olf^[4]较多地研究了聚丙烯银纹和断裂的一些侧面,虽然其工作侧面和本文有所不同,但有些现象彼此相似。

2-2 密堆集的球晶

随着球晶直径的增大和密堆集,材料开始明显变脆,变脆与球晶成长和密堆集而造成的应力分布不均及缺陷有关,变脆也是材料适应变形能力下降的结果。

在球晶直径 $\sim 50\mu$ 但密堆集的条件下,当拉伸速度 $V = 50$ 毫米/分钟时为脆性断裂,但当拉伸速度降为 $V = 0.5$ 毫米/分钟时,可以观察到球晶屈服变形并条状化,见图 11。

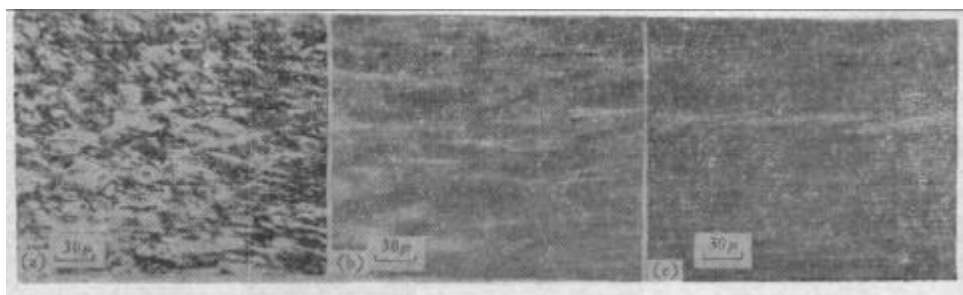


图 11 密堆集的聚丙烯球晶(直径 $\sim 50\mu$)的拉伸屈服变形,拉伸速度 $V = 0.5$ 毫米/分钟,拉伸率(未断)125%,a-变形过渡区1, b-变形过渡区2, c-条状化, $\longleftrightarrow$ 拉伸方向, $\longrightarrow$ 变形增加方向。

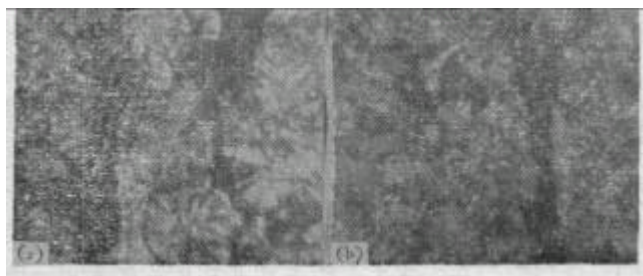


图 12 密堆集的聚丙烯球晶(直径 $\sim 100\mu$)的拉伸断裂
拉伸速度 $V = 0.04$ 毫米/分钟,a-裂缝穿过球晶边界, b-裂缝穿过球晶中心。

上述结果可以预测, 随着球晶尺寸的进一步增大和密堆积, 材料的脆性将进一步增加, 事实上, 当球晶直径为 $\sim 100\mu$ 而密堆积时, 即使拉伸速度进一步降至 $V = 0.04$ 毫米/分钟 (0.7μ /秒) 时, 仍为脆性断裂, 断裂口穿过球晶边界与穿过球晶中心均可观察到, 见图 12. 可见球晶状态不同, 其对拉伸速度的适应能力差别很大.

综上所述说明, 聚丙烯拉伸时的力学性能, 在一定条件下与等规度有关, 但与其球晶尺寸及堆集状态有更大的关系; 具有不同球晶尺寸及堆集状态的聚丙烯在拉伸时力学性能上的显著差别, 与其在拉伸过程中变形机构不同密切相关.

参 考 文 献

- [1] Barish, L., *J. Appl. Polym. Sci.*, **6** (24), 617 (1962).
- [2] Каргин, В. А., Соголова, Т. И., Надарейшвили, Л. И., *Высокомолек. Соед.* **6**(7), 1272 (1964).
- [3] Armond, V. J., Atkinson, J. R., *J. Mater. Sci.*, **4**, 509 (1969).
- [4] Way, J. L., Atkinson, J. R., *J. Mater. Sci.*, **6**, 102 (1971).
- [5] Way, J. L., Atkinson, J. R., Nutting, J. J., *Mater. Sci.*, **9**, 293 (1974).
- [6] Menges, G., Horn, B., *Kautsch. und Gummi, Kunstst.* **26** (8), 444 (1975).
- [7] Friedrich, K., *Proc. 4th Int. Conf. on Fracture, Waterloo*, Vol. 3, Part VII-4, 1119 (1977).
- [8] Friedrich, K., *Prog. Colloid Polym. Sci.* **64**, 183 (1978).
- [9] Friedrich, K., *Praktische Metallographie*, **15**, 321 (1978).
- [10] Schultz, J. M., "Properties of Solid Polymeric Materials" Part A, Academic Pr., New York, (1977), 119.
- [11] Brandrup, J. and Immergut, E. H., "Polymer Handbook" 2nd ed., Wiley, New York, V-23 (1975).
- [12] Van Krevelen, D. W. and Hoftyzer, P. J., "Properties of Polymers" 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, chap. 13, 259 (1976).
- [13] Van Krevelen, D. W. and Hoftyzer, P. J., *ibid.*, **302**, 513 (1976).
- [14] Olf, H. G. and Peterlin, A., *Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **12**, 2209 (1974).

CORRELATION OF THE MECHANICAL PROPERTIES WITH ISOTACTICITY AND MORPHOLOGY OF POLYPROPYLENE

Fang Zhanqing and Zhan Yulan

(Beijing Research Institute of Chemical Industry, Ministry of Chemical Industry)

ABSTRACT

The influences of isotacticity on the mechanical properties in four different sizes and piled up of spherulites of polypropylene were studied under uniaxial stretching. The mechanism of stretching deformation for different spherulite were examined by polarizing microscope.

In general, one can find some influences of isotacticity on the mechanical properties of polypropylene, but the influences of size and piled up of spherulites are even more important. The differences in the mechanical properties of polypropylene with different spherulites are closely related with their differences in the stretching deformation mechanism.