

· 研究简报 ·

β 晶型聚丙烯塑性形变过程中的形态变化*

沈静姝 任宏燕 况 勋

(中国科学院化学研究所高分子物理开放实验室, 北京, 100080)

史 观 一

(中国科学院上海有机所, 上海, 200032)

关键词 β 晶型聚丙烯, 塑性形变, 形态

全同立构聚丙烯的分子链都是 3_1 螺旋链, 但其晶体结构却有 α 、 β 、 γ 、 δ 四种, 其中以单斜的 α 型最为常见与稳定. 在特定的结晶条件下也可以得到后三种晶型. 在全同立构聚丙烯中加入少量的 β 晶型成核剂, 可以得到以立方晶型为主的 β 晶型聚丙烯^[1], 使研究它的结构性能关系成为可能.

在有某些二元酸及周期表 2₄ 族金属的氧化物, 氢氧化物或盐构成双组分 β 成核剂存在下结晶, 不仅能生成纯度高的 β ^[2,3] 而且这样获得的 β 晶相聚丙烯具有相当高的抗冲强度, 在室温至高于 100 °C 的温度拉伸均能形成发白的微孔膜, 至于由别的 β 成核剂如喹吖啶酮红染料 (Quinacridone) E3B 制得的 β 聚丙烯则无此特性^[4]. 因而研究此种 β 聚丙烯的拉伸的微观机理就具有重要的学术意义. 因此本文对 β -晶型聚丙烯薄片在低速拉伸形变过程中各阶段的形态变化特征用扫描电镜进行了详细观察.

实验所用的 β 晶型聚丙烯试样是挤出成型的薄片, 由有机所史观一先生提供. β 晶型成核剂含量为 0.1%. 拉伸试验用的样条尺寸为 $20 \times 4 \times 0.5 \text{ mm}^3$. 用手动式拉伸仪在室温 (18—22 °C) 下进行拉伸, 平均应变速率为 23—25% min. 每一个试样拉至各不相同的预定长度后, 在张力下至少保持 48 小时. 然后从拉伸仪上取下, 测量实际的应变量. 在室温下用高锰酸钾氧化法对被拉伸后的试样侧表面进行刻蚀, 喷金以后, 在日立 S-530 扫描电镜上观察其形态.

1. 拉伸过程的宏观描述

β 聚丙烯在室温下拉伸时应变量为 5% 时尚未观察到试样有明显变化, 拉至 12% 观察到试样发白, 随即试样上陆续出现很多与拉伸方向成 45° 左右的剪切屈服线带. 试样屈服时, 应变量为 20%. 拉至应变量为 22% 试样已略微成颈, 在应变量为 50% 时试样成颈部分变得较为明显. 试样出现非常典型的颈缩时, 应变为 60%. 拉至成颈平台中部, 试样的应变量为 430%. 拉至成颈后期应变硬化区, 试样的应变量约 1500%. 拉断的应变值为 1790%.

* 1993 年 11 月 14 日收到; 国家基础性重大关键项目

2. 拉伸过程中的形态变化

对 α 晶型聚丙烯的超薄膜拉伸过程中的形态观察, 有过一些报道^[5, 6, 7] 但对较厚块体拉伸过程中的形变的报道较少, 对 β 晶型聚丙烯的报道则更少^[7]. 要研究试样中的形态结构随拉伸程度而发生的变化, 就必须观察样条皮层以下的被拉伸部分的形态. 对拉伸至不同程度的试样的侧表面进行氧化刻蚀后, 再用 SEM 进行观察就可以达到此目的. β 晶型球晶结构的未拉伸试样的形态见图 1, 拉伸至 5% 的试样形态的 SEM 照片见图 2. 它与具有 β 晶型球晶结构的未拉伸试样的形态基本相同, 这时试样属于弹性形变, 当试样拉至 12% 处其形态见图 3, 与图 1 相比差别只是其中出现了一些微银纹或微裂纹, 它产生于球晶中片晶束之间的非晶区, 大致上沿垂直于拉伸方向扩展, 这就是宏观上观察到的应力发白的本质. 图 4 是拉伸至屈服点附近的形态图, 可以看到试样内的微裂纹扩展得更宽更长, 数量也明显增加, 但是球晶的基本形状仍保持着. 拉伸至略微显现颈缩时, 试样颈缩区内的球晶虽然在垂直于拉伸方向上均匀地发展了很多微银纹和微裂纹, 使球晶内片晶束之间的距离增大, 但是球晶的基本形状仍能分辨, 见图 5. 拉伸至



Fig.1 Morphology of unstretched specimen by SEM

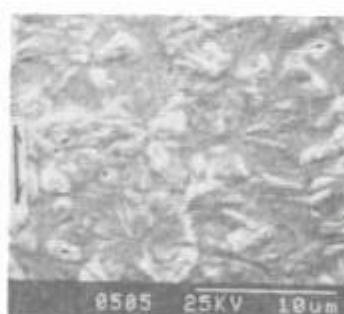


Fig.2 Morphology for specimen of strain 5% by SEM



Fig.3 Morphology for specimen of strain 12% by SEM



Fig.4 For specimen of strain 20%

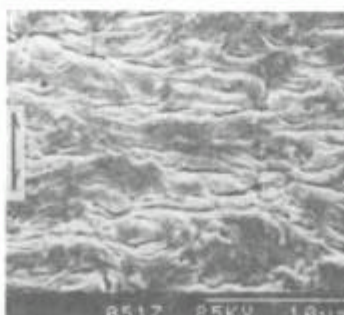


Fig.5 For specimen of strain 22%

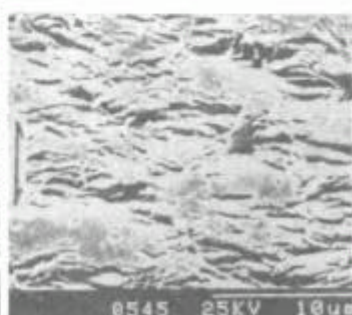


Fig.6 For specimen of strain 60%

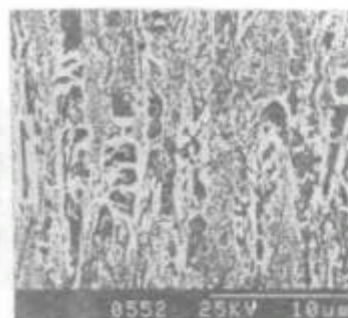


Fig.7 For specimen of strain
430%



Fig.8 For specimen of strain
1500%



Fig.9 For specimen of strain
1790%

形成明显颈缩时,球晶中的片晶束基本上都被拉开,球晶明显变形,部分片晶在拉伸方向上发生滑移旋转,片晶束之间都布满了微裂纹与微孔洞,如图6所示。拉伸至成颈平台中部处,试样内球晶的形态被破坏殆尽。很多片晶束在拉伸方向上合并而形成了取向程度相当高的微纤,同时还存在很多垂直于拉伸方向,连结取向微纤的较短小的微纤。试样内分布着很多尺寸比较均匀的微小孔穴,见图7。拉伸至应变量为1500%的试样形态结构与图7比较相似,只是由于微纤的取向程度更高而导致微纤的密度更高。垂直于拉伸方向连系微纤间的短片晶束变得更短,见图8。图9是试样拉断后其拉断部位附近的形态照片,呈现规则的网状结构。这一系列拉伸过程中形态变化的观察,揭示了 β -晶型聚丙烯试样拉伸至颈缩明显出现前后球晶形态被破坏并形成微纤;在其后的拉伸过程中,特别是在应变硬化阶段微纤发生塑性形变,在相邻的微纤束中应变的不均匀性产生了大量径向的空洞及桥接这些孔隙的非取向的微纤,使试样内能够形成大量比较均匀的微孔穴。 β -晶型聚丙烯球晶的形态与 α -晶型聚丙烯的形态有明显的差别^[8],前者是由捆束状生长的晶片束组成,球晶的致密程度比较低,因此晶片束之间的非晶区就很容易被拉开形成微裂纹或微孔穴,相反, α -晶型聚丙烯的那种球晶形态在拉伸过程中则不容易产生这样多而均匀的微孔穴。这一实验结果也为用 β -晶型聚丙烯制备具有超滤功能的材料提供了形态依据。

参 考 文 献

- [1] Norton, D. R., Keller A. *Polymer.*, 1985, 26, 704
- [2] 史观一,“ β 聚丙烯研究”,上海翻译出版公司,自然科学年鉴,1987, pp 2.48—2.64
- [3] 史观一、张景云,中国专利, CN 1004076B (1989); U. S. Pat 1993, 5, 231, 126
- [4] Jacoby P. J. *Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 1986, 24, 461
- [5] Sakaoku K., Peterlin A. *J. Polym. Sci., Part A-2* 1971, 9, 895
- [6] Pope D P., Keller, A. *J. Polym. Sci., A-2*, 1975, 13, 533
- [7] Yoshida, T., Fujiwara, Y., Asano, T., *Polymer*, 1983, 24, 925
- [8] 沈静姝、任宏燕,电子显微学报,1993, 12, 4, 342

STUDY ON TRANSFORMATION OF MORPHOLOGY DURING PLASTIC DEFORMATION FOR β -FORM POLYPROPYLENE

SHEN Jingshu, REN Hongyan, KUANG Xun

(*Polymer Physics Laboratory, Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100080*)

SHI Guanyi

(*Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai, 200032*)

ABSTRACT

Morphology transformation during stretching is investigated by SEM for β -form polypropylene sheets at room temperature and at low elongation rate. When stress whining or even yielding in specimen has occurred, the β -form spherulites did not obviously change, but a lot of crazes and microcracks inside spherulites have developed perpendicular to the stretching direction. As perfect neck is formed at 60% of drawing strain and microfibrillar structure is created. The spherulites is broken by interlamellar slippage and rotation at stretching direction.

Key words β -Form polypropylene, Plastic deformation, Morphology