

β 型聚丙烯注塑件的分层结构与力学性能*

梁 瑞 凤

吴 毓 华

(中国科学院化学研究所, 北京, 邮政编码: 100080)

(北京海澱大学, 北京)

摘 要

用 X-射线衍射仪研究了不加和加成核剂形成不同晶型的三种聚丙烯注塑件的分层结晶结构, 获得各层结晶度和 β 晶型含量 (k_β) 随皮芯距离的分布规律, 测定了试件弯曲、拉伸和冲击性能。发现, 纯等规聚丙烯试件主要含 α 晶型, 皮层的结晶度和 k_β 低于芯层。加有 α 成核剂的试件仅含有 α 晶型, 皮层的结晶度也低于芯层。加有 β 成核剂的试件主要含 β 晶型, 皮层的结晶度和 k_β 值高于芯层。纯聚丙烯试件和 β 型为主的试件的分层结构中存在 α 晶和 β 晶间的转变。与 α 型聚丙烯相比, β 型聚丙烯有较低的屈服强度, 却有较高的抗张强度, 显示很高的拉伸韧性和延展性, 可明显提高室温以及玻璃化温度以下的低温抗冲击性能。

关键词 β 晶型聚丙烯、皮芯结构、晶型转变、力学性能

聚丙烯的 β 晶型被称为“有趣”的晶型, 受到高分子工作者的广泛重视。对等规聚丙烯 (i-PP) β 晶型的形成条件、晶体形态及其性质都有不少研究, 发现添加成核剂是得到高含量 β 晶型的有效途径之一^[1-4]。人们希望 β 型 PP 不但能改善 α 型 PP 的室温抗冲击性能而且能改善其低温抗冲击性能。为了解释二种晶型 PP 在力学性质上的差别, 潘鉴元等^[4]根据两种晶型形态的差异进行了分析, 张景云等^[5]从屈服的分子机制和 β 晶型试样在拉伸过程中发生的晶型转变进行了考虑。

有些作者^[6-10]曾研究聚丙烯薄制品或注塑件表层的分层结构。多数仅研究了各层形貌上的差异, 观察到至少三层结构形态。皮层是取向的非球晶层, 中间是剪切成核的负球晶层, 芯层是正球晶层。皮芯的不同结构形态对力学性能有重要影响。本文用 X-射线衍射仪研究了不加成核剂与分别加有 α 成核剂和 β 成核剂的三种厚为 15 公分的聚丙烯注塑件的分层结晶结构, 测定了三种样品的弯曲、拉伸和包括很宽低温范围的冲击性能。

实 验 部 分

1. 原料与试件

采用北京向阳化工厂生产的等规聚丙烯 1300, MI 为 1.58, 粒料。选择苯甲酸为 α 成核剂, 酞菁红为 β 成核剂。弯曲、拉伸和冲击试验标准试件由 XS-ZY-125 型注塑机制

* 1989年10月13日收到。

备。试件 A 为纯 1300 料,试件 B 加有 0.5% α 成核剂,试件 C 加有 0.1% β 成核剂。注射工艺条件见表 1。

表 1 聚丙烯试件注射成形工艺条件

加料段温度 ($^{\circ}\text{C}$)	压缩段温度 ($^{\circ}\text{C}$)	计量段温度 ($^{\circ}\text{C}$)	模 温 ($^{\circ}\text{C}$)	注射压力 (kPa)	注射+保压时间 (s)
140	230	215	45	3432 (弯曲、冲击件)	112 (弯曲、冲击件)
				3236 (拉伸件)	30 (拉伸件)

2. 力学性能测试及仪器

室温弯曲试验按照 GB-1042-79 在 FM-250 型拉力试验机上进行,试验速度 20 mm/min。室温拉伸试验按照 GB-1040-79 在 LJ-1000 型拉力试验机上进行。冲击试验按照 GB-1043-79 在 CHARPYXCJ-40 型冲击试验机上进行,U 型缺口冲击样条,室温 23 $^{\circ}\text{C}$,将样条置于干净冰箱中保温 24 小时,或 -40 $^{\circ}\text{C}$ 的乙醇和干冰恒温液中 10 小时,或干冰中恒温 21 小时,或液氮中恒温 5 小时后迅速在室温下进行试验得到 0 $^{\circ}\text{C}$, -40 $^{\circ}\text{C}$, -80 $^{\circ}\text{C}$ 和 -196 $^{\circ}\text{C}$ 的冲击强度。每项试验均重复 5 次以上。

3. X-射线衍射实验

在 BD-80 型 X-射线衍射仪上进行,接收器采用闪烁计数管,测角仪 2θ 角重现性小于 $\pm 0.01^{\circ}$, Cu 靶。从 PP 冲击试验用标准试件的不同部位取样,每样从表面开始进行 X-射线衍射,每磨去 1 毫米衍射一次,直磨到样条宽或厚度的一半。

4. 实验结果处理

β 晶型含量计算: 按照 Turner-Jones 方法^[11] 计算聚丙烯球晶中 β 晶型相对含量

$$k_{\beta} = \frac{H_{\beta}}{H_{\beta} + (H_{\alpha_1} + H_{\alpha_2} + H_{\alpha_3})}$$

式中 H_{β} 是聚丙烯 β 晶型 (300) 面衍射峰的高度, H_{α_1} 、 H_{α_2} 、 H_{α_3} 依次为 α 晶型的三个最强衍射峰 (110)、(040)、(130) 的高度。

结晶度计算: 参照 Natta 法^[12] 画衍射图形中弥散背底曲线,用求积仪(误差小于 3%)求得衍射图形总面积 (A_{Σ}) 和非晶背底的面积 ($A_{\#}$),根据下式计算结晶度

$$\chi_c = \frac{A_{\Sigma} - A_{\#}}{A_{\Sigma}} \times 100\%$$

结 果 与 讨 论

1. 不同晶型聚丙烯注塑件的分层结构

(1) 分层结构中 β 晶型含量分布和晶型转变

三种样品各层的 X-射线衍射曲线见图 1。由图可知,不加成核剂的试件 A 皮层 β 晶型衍射峰 (300) 很弱而在芯层 (300) 峰很强;添加 α 成核剂的试件 B 仅含 α 晶型衍射峰;加 β 成核剂的试件 C 皮层主要是 β 晶型衍射峰,随离表面距离的增加, α 晶型 (040) 衍射峰有所增强。

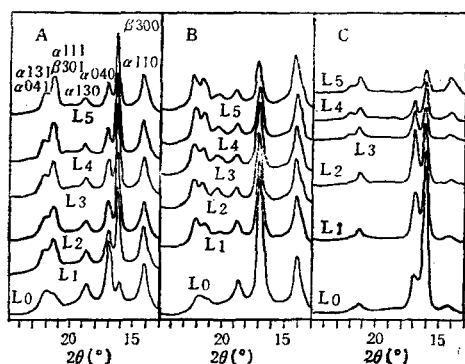
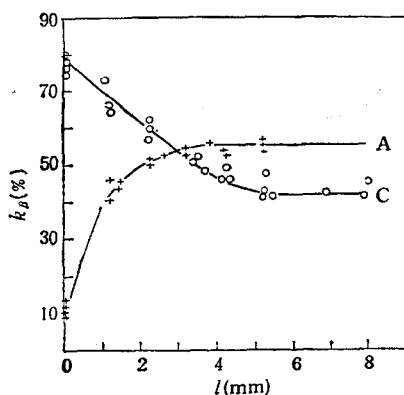


图 1 三种样品的分层 X-射线衍射曲线

图中 L_i 表示距表面 i mm 处衍射图 2 试件 A 和试件 C β 晶含量随距表面深度的变化

试件 A 和试件 C 的 β 晶型含量 k_β 值随皮芯距离的分布见图 2, 试件 A 的 k_β 值随距表面深度的增加而增加, 而试件 C 的 k_β 值随距表面深度的增加而减少, 并且试件 A 皮层的 k_β 值远小于试件 C 皮层的 k_β 值。试件 A 既含有 α 晶型也含有 β 晶型, 但主要是 α 晶型; 试件 C 主要含 β 晶型。

β 晶型的形成特点加之分层结构中 α 型和 β 型之间的晶型转变决定了试件 A 和 C 皮芯层 k_β 值的分布规律。试件 A 芯层 k_β 值高, 皮层 k_β 值低, 离表面约 1 mm 处 k_β 值就由皮层的 10% 上升到较稳定的 45%。在注射过程中当熔体与模壁接触时熔体中形成大量 α 型晶核^[11]。由于离表面 0.5—1.0 mm 处的冷却速率相对也较大, 熔体温度能较迅速地降到有利于 β 晶形成的温度范围 100—130°C, β 型晶粒增长速率超过 α 型晶粒增长速率^[13,14], 这种情况下便发生晶型转变, 即表面形成的大量 α 型晶粒中部分发生 α 晶到 β 晶的转变, 形成 β 晶核逐渐增长。从图 1 可明显看到从试件 A 皮层到芯层 α 型 (040) 峰逐渐转变成 β 型 (300) 峰。

试件 C 的 k_β 值分布与试件 A 不同。对于以 β 晶型为主的试件 C (以下简称 β 型 PP), 皮层 k_β 值大, 芯层 k_β 值小, 皮芯层 k_β 相差约 35%。在离表面 4 mm 处, k_β 趋于平衡值, 随后 β 型晶和 α 型晶的含量保持稳定。可能的解释是: 在成核剂存在下高温的熔体迅速与低温的模壁相接触, 冷却速率大, 利于 β 晶型的形成和生长。而在芯层, 一方面由于 α 型球晶的结晶温度较高, 芯层温度较高有利于形成 α 晶, 不利于 β 型晶的形成; 另一方面在芯层温度较高时, α 晶粒的增长速率大于 β 晶粒的增长速率^[15], 表层形成的 β 晶核从皮层向芯层增长过程中会在晶粒边缘产生 α 晶继续增长, 发生了 β 晶到 α 晶的转变, 参见图 1 中试件 C 的分层衍射曲线。本实验中 β 晶含量 k_β 值最高为 0.82。

根据我们的实验结果, 史观一等^[17]认为用 β 型 PP 来制造厚制品时, 皮层主要形成 α 型 PP, 芯层主要形成 β 型 PP 以得到高冲击强度的情形并不能实现。

试件 B 因加有 α 成核剂仅含有 α 晶型。实验证实不管加工条件如何, 这种 α 成核剂能完全抑制 β 晶的生成, $k_\beta = 0$ 。分层衍射过程中未观察到 α 型和 β 型晶粒之间的转变。

(2) 结晶度随皮芯距离的分布

结晶度是表征结晶型高聚物的一个重要指标,许多性质都直接与结晶度大小相联系。

图3是三种试件结晶度随距表面深度的变化。 α 型PP制品的结晶度随距表面深度的增加逐渐增加,而 β 型PP制品的结晶度随距表面深度的增加先增加,经过最大值后逐渐减小。

α 晶型PP试件A和试件B皮层的结晶度略低于芯层,皮芯结晶度相差约5—8%,约离表面1mm处结晶度趋于稳定。这种分层结构形态是加工成形的条件通过影响结晶过程造成的^[7]。在靠近模壁的熔体中晶体成核速率较大,但芯层晶体生长速率大。

β 晶型PP试件C的结晶度分布完全不同于 α 型PP。 β 型PP皮层结晶度大于芯层,皮芯结晶度差异较大,约15—20%。这与 β 晶型含量在制品内的分布一致。制品内结晶度出现这种分布规律与 β 型晶体的形成特点有关。芯层结晶度较低说明添加的 β 成核剂在一定程度上抑制了 α 型晶形成。试件C结晶度的分布存在一个最大值,暗示着在离模壁1mm左右处最有利于 β 型晶的形成,不但成核速率大而且晶核增长快。

PP结晶主要是异相成核^[6], α 成核剂和 β 成核剂的使用提高了制品的结晶度,但两种成核剂所起作用有所不同,提高结晶度的程度也不同。 α 成核剂作用是作为 α 型晶的异相成核剂,提高了 α 晶的含量,从皮层到芯层提高结晶度10—15%。 β 成核剂的作用是作为 β 型晶的异相成核剂,促进 β 晶的形成,提高了 β 晶的含量,在接近皮层的一定距离范围内提高结晶度15—25%,它不能完全抑制 α 晶的形成,这可能与原料中所含 α 晶核有关^[2],还有一个原因是发生了 β 晶到 α 晶的转变。

2. β 晶型聚丙烯的力学性质

三种聚丙烯注塑件力学性能的测试结果列于表2。各试件皮层和芯层的结晶度和 k_p 值也列于表中。

β 型PP和 α 型PP的结构特点决定了它们在力学性能上的差异。由表2可以看到 α 型PP试件B的弯曲屈服强度大, β 型PP试件C的屈服强度小,试件A更小。这与其结晶度和晶型特点有关。试件A结晶度低,非晶含量大,易弯曲变形。比较试件B和试件C,两者结晶度相近,但由于 β 晶没有 α 晶排列紧密故其刚性比 α 晶低^[4],表现在密度方面则 $\rho_\beta = 0.922$ 比 $\rho_\alpha = 0.936$ 小。反映在拉伸性能上 β 型PP表现为具有较低的屈服强度。 β 型PP却有比 α 型PP高得多的断裂伸长率,具有很高的拉伸韧性和延展性,不象 α 型PP那样发生脆断。潘鉴元等^[4]从两种晶型的结晶形态分析认为,由于 β 晶层状结构的存在,在拉伸过程中层与层之间可产生滑动,加之球晶之间有相互联系,而 α 晶无层状结构,球晶之间联系很少。

β 晶PP也具有高的抗张强度。我们认为这与拉伸过程中发生 β 晶到 α 晶的转变有

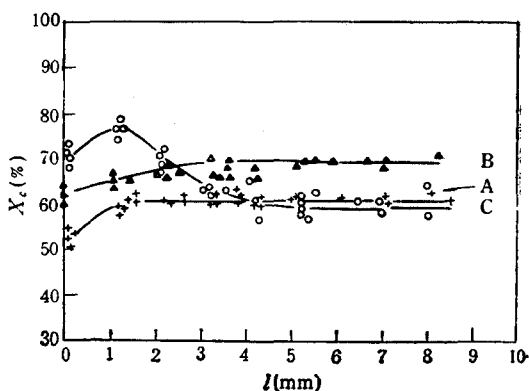


图3 三种聚丙烯试件结晶度随距表面深度的变化

表2 三种聚丙烯试件的力学性能

试 件			A	B	C
				α 晶型	β 晶型为主
弯曲屈服强度 (MN/m ²)			49.0±0.1	57.1±0.2	53.1±1.4
拉伸速度 (mm/min)	50	屈服强度 (MN/m ²)	19.8±0.1	22.6±0.4	20.5±0.5
		断裂伸长率(%)	>600(不断)	270±15	610±40
		抗张强度 (MN/m ²)	—	—	—
	100	屈服强度 (MN/m ²)	36.7±0.6	39.7±0.4	35.6±0.5
		断裂伸长率(%)	296±21	133±11	290±12
		抗张强度 (MN/m ²)	21.0±2.8	15.3±0.7	20.4±0.7
冲击强度 (KN·m/m ²)	23℃		7.4±0.2	4.7±0.2	16.7±0.9
	0℃		3.7±0.2	2.6±0.5	2.7±0.3
	-40℃		3.5±0.1	2.4±0.2	3.9±0.1
	-78℃		3.4±0.3	2.4±0	4.3±0.3
	-196℃		3.6±0.2	3.3±0.1	6.8±0.8
结晶度(%)	皮层		50.4±1.5	63.1±1.3	71.1±1.7
	芯层		60.0±1.1	67.1±1.8	58.9±1.2
β 晶含量(%)	皮层		10.4±2.0	0	77.0±2.3
	芯层		52.4±2.1	0	44.7±3.2

关，尤其在皮层的晶型转变使样品刚性增加。这种拉伸过程中β晶到α晶的转变得实验的证实。史观一等^[5]根据形变的分子机制说明β晶相的屈服应力比α晶相小并将β型

PP 屈服后在较低拉伸比下就开始应变硬化归因于应变诱导的再结晶。我们实验发现应变硬化与β型 PP 结晶度较高而且皮芯不一致有关。在拉伸过程中还观察到β型 PP 试件表面出现脱皮的现象，这是表层取向程度高造成的。

β型 PP 的外柔内刚的结构特点赋予它具有良好的抗冲击性能。β型 PP 的室温抗冲击强度为α型 PP 的 3.5 倍，β晶层状结构对冲击具有缓冲作用。但β型 PP 在 0℃左右的冲击强度与α型 PP 接近，这可能与 PP 的玻璃化转变有关。将三种试件的皮层进行 DSC 分析，结果见图 4，可见到β型 PP 在 0℃左右没有峰，而试件 A 和试件 B 在 0℃左右存在峰。李仲尧等^[3]的结果也表明β型 PP 在 -20℃的冲击性能与α型 PP 基本相同。表 2 还表明在更低温度下β型 PP 的冲击强度明显高于α型 PP，如在液氮浸泡处理后

β型 PP 的冲击强度为α型 PP 的二倍以上。

此外，从图 4 也证实试件 B 只有一个熔融峰，而试件 A 和试件 C 存在二个熔融峰。

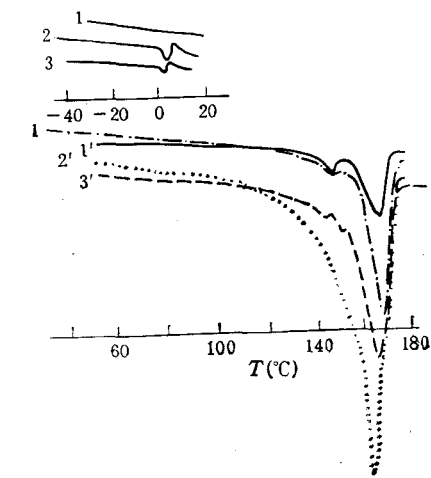


图4 三种聚丙烯试件的 DSC 曲线

图中 1—试件C皮层；2—试件B皮层；3—试件A皮层；1'—试件C芯层；2'—试件B芯层；3'—试件A芯层。

致谢 感谢清华大学化工系张增民同志协助注塑试验样条。

参 考 文 献

- [1] Ullmann, W. and Wendorf, J. H., *Progr. Colloid & Polym. Sci.*, 1979, 66, 25.
- [2] 史观一、张景云, 科学通报, 1981, 26(12), 731.
- [3] 李仲尧、何艺、陈善明、张素汶、袁锦瑶, 合成树脂及塑料, 1985, (3), 49.
- [4] 潘鉴元、朱诚身、杨始莹、冯榕荫, 高分子学报, 1987, (6), 432.
- [5] 张景云、史观一、曹友虹、王弘, 高分子通讯, 1986, (4), 241.
- [6] Kantz, M. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1972, 16(5), 1249.
- [7] Fitchmun, D. R. and Mencik, Z., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1973, 11, 951.
- [8] Fujiyama, M., Awaya, H. and Kimura, S., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1977, 21(12), 3291.
- [9] 李素云, 塑料工业, 1980, (2), 19.
- [10] 李素云、刘长伟、陈炎、潘碧莲, 高分子学术论文报告会预印集, 1983, 574.
- [11] Turner-Jones, A., Aizlewood, J. M. and Beckett, D. R., *Makromol. Chem.*, 1964, 75, 134.
- [12] Weidinger, A. and Hemans, P. H., *Makromol. Chem.*, 1961, 50, 98.
- [13] Uarga, J., *Ange. Makromol. Chem.*, 1982, 104, 79.
- [14] Lovinger, A. J., Chua, J. O. and Gryte, C. C., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1977, 15(4), 641.
- [15] 史观一、张景云、曹友虹、乐俊士、黄斌, 高分子学术论文报告会预印集 1983, 367.
- [16] Ikeda, K. and Hashizume, G., *Polym. J.*, 1975, 7(6), 600.

THE SKIN-CORE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTY OF INJECTION-MOLDED β -FORM POLYPROPYLENE

LIANG Ruifeng

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing Post code 100080)

WU Yuhua

(Haidian University, Beijing)

ABSTRACT

The skin-core structures of three kind of injection-molded isotactic polypropylene samples were studied by X-ray diffraction. The bend, tensile and impact properties were also measured. The results show that Sample A, without nucleating agent, contains mainly α -form and has lower crystallinity and β -form crystal amount (k_β -value) in the skin than in the core. Sample B, with α -nucleating agent, only contains α -form. But Sample C, with β -nucleating agent, contains mainly β -form and has higher crystallinity and k_β -value in the skin. The modification transition between α - and β -forms occurs in the sections of Sample A and Sample C. The differences of α - and β -forms in mechanical behaviors are explained with their structure features.

Key words β -form polypropylene, Skin-core structure, Modification transition, Mechanical properties