

· 研究简报 ·

## 动态应力场中成型的自增强聚丙烯的结构与性能<sup>\*</sup>

官 青 申开智 朱居木 张 弓 吉继亮

(四川联合大学工程塑料国家重点实验室 成都 610065)

**关键词** 动态应力场, 自增强, 聚丙烯

自从1962年Wunderlich及其同事在高压下发现聚乙烯形成伸直链晶体以来<sup>[1]</sup>, 利用伸直链晶体高模量、高强度实现聚乙烯自增强的研究日趋活跃, 至今通过各种固态变形和熔体变形的的方法已制备出了高模量、高强度的聚烯烃薄膜、棒材、片材和纤维<sup>[2, 3, 4, 5]</sup>. Kubat首先利用高压下聚乙烯形成伸直链的原理在注射成形中高压下制备出了高模量、高强度结构件<sup>[6]</sup>. 随后不少人也利用高压注射成型对聚乙烯、聚丙烯的自增强进行了研究<sup>[7, 9]</sup>. 然而高压成型方法存在两个致命缺点: ① 高压使得实际应用难以接受; ② 高压成型法仅能使高分子量高密度聚乙烯得到增强, 高分子量聚乙烯熔体指数小, 流动性差, 一般都不能单独用于注塑成型. 而我们在研究工作中发现, 动态应力场能使普通高密度聚乙烯(HDPE)和聚丙烯(PP)在常压下实现自增强<sup>[8]</sup>. 由于实现自增强的压力低, 且自增强材料流动性好, 从而显示出极好的应用前景. 因此, 弄清动态应力场中成型的自增强材料的微观结构对认识动态应力场与聚合物结构的关系以及实现聚合物自增强方法的研究都具有重要的意义.

### 1 材料及样品制备

通用注射级聚丙烯1400(燕山石化公司), 其熔体指数为3 g/10min. 符合ASTMD 638 M标准的II型哑铃形样品通过注射成型在动态应力场中制得, 其详细过程在参考文献8中已有详细描述. 其主要工艺参数为: 两活塞以180°相位差形成动态应力场, 应力场变化频率为0.3 Hz, 动态应力场设定压力为32 MPa, 模温42℃, 溶体温度230℃.

### 2 性能测试和结构表征

力学性能由Instron 4302型电子拉力机测试, 动横梁速度为50 mm/min. 样品织构由VEM X-射线平板照像仪测定. DSC曲线在Perkin Elmer DSC-7示差扫描量热仪上完成, 升温速度为20℃/min. 样品密度按ASTMD1256-85标准用密度梯度管法测定, 水浴温度为23±1℃.

动态应力场和静态应力场中所制备样品典型的应力/应变曲线如图1所示. 由图可见动态应力场所制备样品的弹性模量和屈服强度和静态应力场中制备样品相比有显著提高, 其弹性模量和屈服强度分别从静态下1.4 GPa, 31 MPa提高到了3.0 GPa,

<sup>\*</sup> 1995-03-27 收稿; 工程塑料国家重点实验室开放基金、四川联合大学青年科学研究基金和国家自然科学基金资助项目

58 MPa. 然而其断裂伸长率急骤下降, 呈现脆性断裂, 静态应力场中成型的样品呈韧性断裂.

宏观力学性能的巨大差异表明聚丙烯在动态应力场作用下成型时其微观结构发生了显著的变化. 其密度和结晶度分别从静态应力场中的  $0.9014 \text{ g/cm}^3$ , 61% 提高到了  $0.9067 \text{ g/cm}^3$ , 67%. 结晶度的提高是

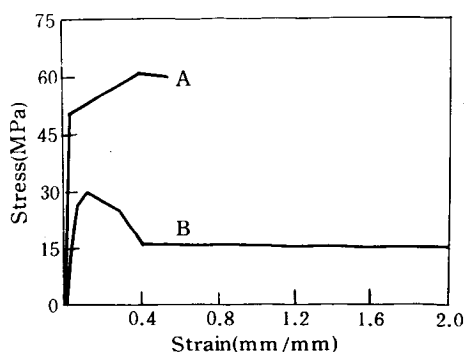


Fig.1 Variations of the stress /strain curves for the samples prepared by oscillating stress field and static stress field. A—Oscillating stress field, B—Static stress field

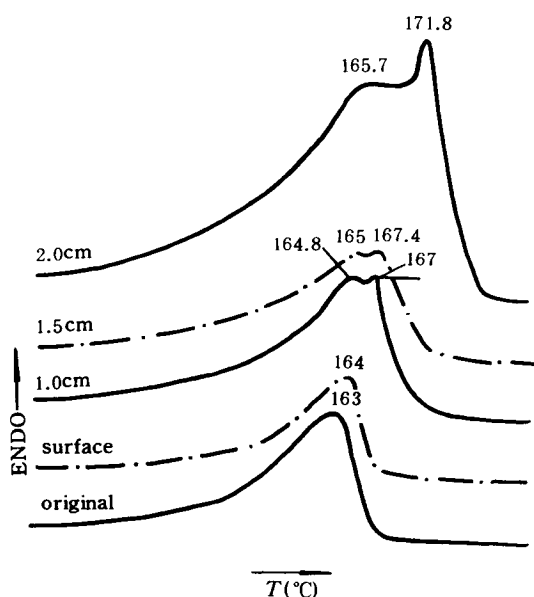


Fig.2 DSC curves of the samples prepared by oscillating stress field  
The distance of slices from the surface is marked above the curves

PP 力学性能得到改善的原因之一, 但是不是最主要的因素.

图 2 是动态应力场中所制备样品距离样品表面不同位置的 DSC 曲线. 曲线上存在有对应不同晶体结构的双峰. 低温峰在  $\sim 163^\circ\text{C}$ , 高温峰在  $\sim 170^\circ\text{C}$ , 低温熔融峰是 PP 结晶形成的球晶熔融所致, 以球晶形式结晶是聚烯烃在静态应力场下通常的结晶方式. 由于自增强 PP 的模量和强度在动态应力场中得到了显著的提高, 而在此条件下形成伸直链晶体不太可能, 因此高温熔融峰应是由聚丙烯串晶熔融产生的, 只不过在此串晶是动态应力场中低压下由动态剪切应力诱导产生的. 这与 PP 拉伸和热处理后熔融产生的双峰不同, 在哪里双峰归属于二种厚度不同的片晶. 由 DSC 曲线可见, 同 PP 原来  $160^\circ\text{C}$  的熔点相比, 从表面到芯部低温峰逐渐向高温方向漂移, 这表明动态应力场所制备样品的球晶结构更加完善, 芯部球晶较表面球晶结构更加完整. 动态应力场的作用延缓了熔体的冻结, 结晶过程中分子链具有更充分的时间移动, 从而形成结构更完善的球晶. 而芯部冷却最慢, 因此芯部的球晶结构最完善, 熔点最高.  $170^\circ\text{C}$  左右的熔融峰在原料 PP 的 DSC 曲线上并不存在, 并且从表面到芯部其熔融热越来越大. 在芯部, 高温熔融峰的强度超过了低温熔融峰, 这表明从表面到芯部串晶含量越来越多. 表皮区域主要以球晶形式存在, 芯部主要以串晶形式存在. 这一现象十分奇特, 用现有熔体简单流动所受剪切应力下的结晶行为难以解释, 对此还有待进一步研究. 然而应指出的是正是动态应力诱导作用下生成的串晶作为增强成分极大地改善了 PP 的弹性模量和屈服强度.

动态应力场和静态应力场作用下所制备样品的衍射花样如图 3 所示。从内到外依次为晶面(110)、(040)、(130)等的衍射环。静态应力场所制备样品的衍射花样由清晰的同心圆组成,这表明 PP 微晶在统计意义上是无规分布的;而动态应力场制备样品的衍射花样由弥散环组成,这是由于微晶的择优取向造成的。X-射线衍射花样清楚地显示晶面(040)的衍射仅仅出现在赤道附近,其他晶面的衍射是弥散的,因此轴 b 垂直于流动方向取向, c 轴即分子链沿流动方向取向。分子链沿流动方向取向也是 PP 力学性能得到显著改善的重要原因。

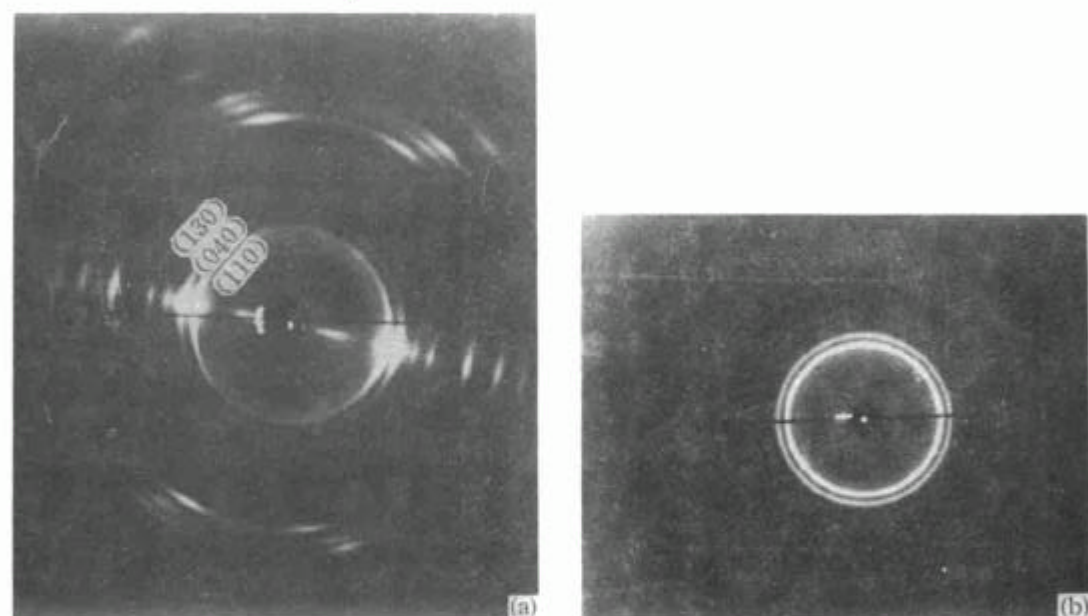


Fig.3 X-ray diffraction patterns of the samples prepared by oscillating stress field (a) and static stress field: (b) Exposure 4 h with nickel-filtered  $\text{CuK}_\alpha$  radiation, 35 kv, 15 mA. The distances of samples to the film are 35 mm

综合前面关于动态应力场中制备的高模量、高强度 PP 的结构研究可见,动态应力场对于 PP 的结晶行为有显著影响,动态应力场能容易地使 PP 以串晶形式结晶;要获得高模量、高强度 PP,应满足如下条件:

1. PP 应结晶生成串晶或伸直链晶体;
2. 起增强作用的串晶或伸直链晶体应择优取向,才能充分发挥其优异的力学性能,从而显著提高 PP 的力学性能。

### 参 考 文 献

- [1] Geil PH, Anderson FR, Wunderlich B, et al. *J Polym Sci A*, 1964, 2: 3707
- [2] Pennings AJ. *J Polym Sci, Polym Symp*, 1977, 59: 55
- [3] Zachariades AE, Mead WT, Porter RS. *Chem Res*, 1990, 80: 351

- [4] Ward IM. *Plast Rubb Inter*, 1989, **14**(2): 26
- [5] Berg EM, Sun DC, Magill JH. *Polym Eng Sci*, 1989, **29**: 715
- [6] Kubat J, Manson JA, Rigdahl M. *Polym Eng Sci*, 1983, **23**: 877
- [7] 益小苏. 高分子材料与工程, 1990, **4**: 56
- [8] 官 青. 成都科技大学博士论文, 1994
- [9] Prox M, Ehrenstein GW. *Kunststoffe*, 1991, **81**: 1057

## STRUCTURE AND PROPERTIES OF SELF-REINFORCED POLYPROPYLENE IN OSCILLATING STRESS FIELD

GUAN Qing, SHEN Kaizhi, ZHU Jumu, ZHANG Gong, JI Jiliang

(The National Key Laboratory of Engineering Plastics, Department of Plastics  
Engineering, Sichuan Union University, Chengdu 610065)

**Abstract** This article investigates the self-reinforcement of general grade polypropylene (PP) in oscillating stress field. The Young's modulus and yield strength of self-reinforced polypropylene have been enhanced significantly from original 1.4 GPa, 31 MPa to 3.0 GPa, 58 MPa in oscillating stress field under low pressure. Its morphology has been investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction. It has been found that the improvement in mechanical properties of PP should be ascertained to the production of shishkebab crystals and the orientation of molecular chains along the flow direction. High working pressure is unnecessary for the self-reinforcement of PP in oscillating stress field.

**Key words** Oscillating stress field, Self-reinforcement, Polypropylene