

β 晶型聚丙烯的力学性质*

张景云 史观一 曹友虹 王弘**

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

摘 要

研究了主要含 β 晶型的聚丙烯在不同温度下的应力-应变性质,并与同一商品牌号得到的 α 晶型聚丙烯作了对比。发现, β 晶型试样的屈服强度低于 α 晶型,而抗冲击强度则比 α 晶型试样高1—2倍。结合X射线衍射法对 β 晶型试样在拉伸过程中发生的晶型转变的研究及形变的分子机制解释了二种晶型试样在力学性质上的差异。

全同立构聚丙烯可结晶成 α (单斜)、 β (六方)等晶型,但常见的是 α 晶型, β 晶型有时虽然也在商品树脂中存在,但含量甚少^[1]。要得到主要含 β 晶型的聚丙烯,有以下方法:1.在温度梯度场中结晶^[2];2.在 β 晶型成核剂(简称 β 成核剂)存在下从熔融态结晶^[3,4]。在温度梯度场中结晶的方法应用有相当的局限性。在 β 成核剂存在下结晶是获得 β 晶型的实用方法。已知的最有效的 β 成核剂是喹吖啶(Quinacridone)染料永久红E3B^[5],但在一般条件下,E3B还不能使聚丙烯结晶成纯度很高的 β 晶型,而且这样获得的 β 晶型较不稳定,受热后易转变成 α 晶型^[5]。在前文中,我们报道了获得纯度与稳定性均高的 β 晶型的方法^[6]。本文研究了此种 β 晶型聚丙烯的力学性质,并用X射线衍射法研究了拉伸过程中的晶型转变。

实 验 部 分

研究所用聚丙烯试料是北京向阳化工厂生产的牌号SOF、1300与2400树脂,它们的熔融指数依次为0.47、1.7、2.7克/10分。其中SOF为粉料,其余为粒料。获得 β 晶型的方法见前文^[6]。力学性能测试用的试样有薄膜及条式试样二种。前者系在油压机上热压后在空气中冷却而成,后者系用注射成型方法制得。用装有空气恒温箱的岛津IS-500型材料试验机测定应力-应变曲线。

试条中 β 晶型的相对含量用 K 值表示,用广角X射线衍射法测定后按下式算出

$$K = \frac{H_{\beta}}{H_{\beta} + (H_{\alpha 1} + H_{\alpha 2} + H_{\alpha 3})}$$

式中 $H_{\alpha 1}$ 、 $H_{\alpha 2}$ 、 $H_{\alpha 3}$ 与 H_{β} 是三个最强的 α 晶型衍射峰(110)、(040)、(130)和最强的 β 晶型峰(300)的高度^[1]。本工作所用的试样的 K 值均在0.85—0.93之间。平板照相用丹东仪器

* 1983年11月15日收到;1986年2月修改完毕。

** 现在无锡无线电厂。

厂 JF-1 型 X 射线晶体分析仪得到。

结 果 与 讨 论

从同一牌号 2400 得到的 α 与 β 晶型聚丙烯在 30—110°C 的应力-应变曲线见图 1。

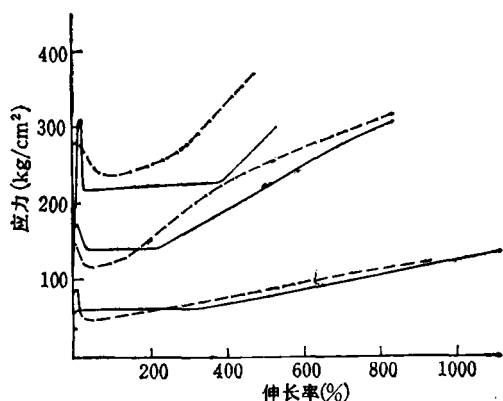


图 1 α 与 β 晶型在 3 个温度下的应力-应变曲线(拉伸速率 50mm/min)

—— α 晶型；---- β 晶型。温度 30、70、110°C (自上而下)

发生应变硬化,因此,它的应力-应变曲线下的面积明显大于 α 晶型。该面积是材料韧性的量度,面积大表示材料的韧性好,材料的韧性与其抗冲强度有关。我们测得 4 种牌号的聚丙烯树脂的缺口抗冲强度,见表 1。表 1 的数据表明, β 晶型的抗冲强度都要比 α 晶型提高 1—2 倍,提高的幅度与树脂的原有抗冲强度及熔融指数有关,树脂的熔融指数越小,原来的抗冲强度越高,则转变成 β 晶型后的抗冲强度提高的幅度越大。

为了解释二种晶型聚丙烯的力学性

从图 1 可以看到, β 晶型的屈服强度在所有温度下均低于 α 晶型。试样 SOF 的屈服强度(五次以上测定的平均值)对温度的关系见图 2。从图 1 还可注意到 α 与 β 晶型聚丙烯屈服强度之差不仅表现在绝对值上,还表现在屈服值与屈服后的平台区的差值上。我们还发现, β 晶型试样拉伸到屈服后较早开始应变硬化,成颈较不明显,如在 30°C 拉伸,成颈后颈部的截面积缩小为原来的 1/2.6,而 α 晶型试样的应变硬化开始较晚,即平台区较长、屈服后成颈明显,30°C 拉伸,颈部面积缩小为成颈前的 1/3.7。

由于 β 晶型试样在较低拉伸比下就

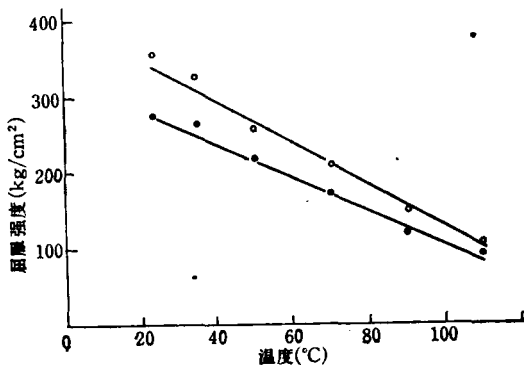


图 2 α 与 β 晶型聚丙烯(向阳 SOF)的屈服强度与温度的关系

(○, α 晶型; ●, β 晶型)

表 1 α 与 β 晶型聚丙烯的抗冲强度

牌 号	熔融指数 (g/10 分)	缺口抗冲强度 (kg·cm/cm²)*	
		α 晶 型	β 晶 型
向阳 SOF	0.47	13	40
向阳 1300	1.7	6.8	17.6
向阳 2400	2.7	3.4	10.1
粉料 A	7.0	4.2	8.4

* 抗冲强度在室温下测定。

质上的差别, 需要考虑聚合物拉伸与屈服的分子机制。Peterlin 提出了聚乙烯与聚丙烯拉伸的分子模型。他将整个拉伸过程分为原有球晶结构的塑性变形, 球晶结构通过成颈向纤丝结构的不连续转化与纤丝结构的塑性变形等三个阶段^[7]。Ward 用 Eyring 理论来解释聚合物拉伸时出现的屈服现象^[8]。

聚合物在晶态或玻璃态时, 其链段活动的活化能较大, 在无外力场存在时, 分子不能运动。外加力场使链段沿着外力场方向运动的活化能降低。当外力达到一定值时, 链段就开始向外力场方向运动, 即产生了屈服。Eyring 方程给出塑性形变速度 $\dot{\epsilon}$ 与活化能 ΔE 及屈服应力 σ_c 之间的关系式

$$\dot{\epsilon} = A \exp\left(-\frac{\Delta E - \sigma_c V}{KT}\right) \quad (1)$$

式中 A 是常数, V 是活化体积, 代表塑性形变时链段所占体积, T 是绝对温度。由于 β 晶相密度 0.920 小于 α 晶相的 0.936, 我们测得 β 晶相熔融焓 192 J/g 也小于 α 晶相的 221 J/g^[9], 因此, β 晶相的流动活化能自然应比 α 晶相的小, 则从式(1)得出, β 晶相的屈服应力也应比 α 晶相小。这样可以解释 β 晶型的屈服强度小于 α 晶型的实验结果。

另一需要考虑的因素是拉伸时的晶型转化, Turner-Jones 等最早指出 β 晶型拉伸时要转变成 α 晶型, 因此, 通过拉伸得不到 c 轴取向的 β 晶型^[1]。Fujiwara 等研究了从温度梯度场中结晶得到的 β 晶型的拉伸, 同时也观察到了拉伸时的晶型转化^[10]。我们试样的 β 晶型含量高、 $K \geq 0.9$, 它的 X 衍射平板照相图见 3(a), 图上只观察到 β 晶型的(300)与(301)衍射环, 几乎看不到 α 晶型的衍射环。但这样的试样无论在低温(40℃ 以下)、还是在高温(80—120℃)拉伸, 都发生了晶型转化。图 3(c) 显示, β 晶型试样 80℃ 拉伸后, 其平板照相图上出现了 α 晶型的(110)、(040)与(130)晶面的衍射点, 说明拉伸后生成了 c 轴取向的 α 晶型。在 40℃ 拉伸试样的平板照相图上也出现上述三个晶面的衍射点(图 3(b))。只是由于生成的 α 晶型的晶粒较小, 较不完善, 因此, 不如图 3(c) 上的衍射点那么清晰。

根据我们的实验结果, 晶型转化是发生在屈服以后, 即相当于从球晶结构向纤丝转化的阶段。 α 晶相聚丙烯晶胞中含有左右二种螺旋构象的分子, 而 β 晶相晶胞中只有一种

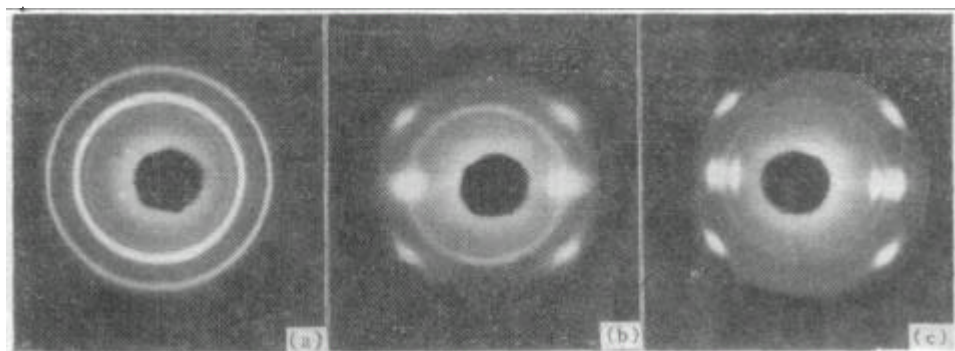


图 3 β 晶型聚丙烯试样在拉伸前后的 X 射线衍射图
(拉伸速率 5mm/分)

(a) 未拉伸; (b) 40℃ 拉伸, 拉伸比 5.6; (c) 80℃ 拉伸, 拉伸比 4.5

螺旋构象的分子,所以, β 晶型转变为 α 晶型需要通过熔融再结晶。我们认为应变诱导的再结晶是导致 β 晶型在屈服后较快发生应变硬化的主要原因。虽然,应变硬化与聚合物的结晶度有关,但由于 β 晶型的晶区密度及熔融焓均低于 α 晶型,因此,没有理由认为,在同样条件下结晶得到的 β 晶型试样的结晶度会高于 α 晶型。含 β 晶型试样的结晶度的定量测定目前还未很好解决,根据实测的二种晶型的熔融潜热来计算结晶度,由于 β 晶型熔融后要重结晶成 α 晶型,所以是不可取的。用 X 射线衍射法来测定结晶度,由于 α 与 β 晶相的同时存在而使计算复杂化了。

参 考 文 献

- [1] Turner-Jones, A., Aizlwood, J. M. Beckett, D. R., *Makromol. Chem.*, 1964, 75, 134.
- [2] Fujiwara, Y., *Kolloid Z. u Z. Polymere*, 1968, 226, 135.
- [3] Leugering, H. J., *Makromol. Chem.*, 1967, 109, 204.
- [4] Moos, K. H. and Tilger, B., *Angewandte Makromol. Chem.*, 1981, 94, 213.
- [5] Ullmann, W. and Wendorf, J. H., *Prog. Colloid Polym. Sci.*, 1979, 66, 2 5.
- [6] 史观一,张景云,科学通报, 1981, 26, 731.
- [7] Peterlin, A., *Jour. Mat. Sci.*, 1971, 5, 490.
- [8] Ward, I. M., *Jour. Polym. Sci.*, 1974, C32, 195.
- [9] 史观一,黄斌,张景云, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1984, 5, 573.
- [10] Yoshida, T., Fujiwara, Y. and Asano, T., *Polymer*, 1983, 24, 925.

THE MECHANICAL BEHAVIOR OF β -FORM OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE

ZHANG Jingyun, SHI Guanyi, CAO Youhong and WANG Hong
(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

ABSTRACT

The stress-strain behavior of mainly β -form of isotactic polypropylene was measured at various temperatures and compared with those of α -form of the same grade sample. The results show that β -form sample has a lower yield strength and a higher impact strength than that of the α -form. The change of crystalline structure during stretching was studied by X-ray diffraction technique. The difference in mechanical behavior of α - and β -forms was explained qualitatively with molecular model of deformation and structure transformation during stretching.