

FRS-XRSA 与 SAXS 研究硬弹性 聚丙烯的结晶度、取向与超结构 Ⅲ. 应变与回复

胡家璁 陈韶华

(复旦大学高分子科学系 上海 200433)

邵念慈

(华东理工大学数学系 上海 200237)

摘 要 应用全倒易空间 X-射线散射理论分析(FRS-XRSA)与 SAXS 研究了 HEPP 在应变(ϵ)与回复(R)过程中结晶、取向与超结构的变化. 结果指出, ϵ 可以诱发结晶, 但当 $\epsilon \geq 30\%$ 后, 结晶度(X_C^w)趋于不变; ϵ 可以导致晶粒破碎; ϵ 与 R 对取向分布与平均取向基本上无影响, 这符合片晶平行分离模型, 而非叶簧弯曲模型; 发现, 在 $\epsilon \leq 30\%$ 时, 层状片晶的分离为主要过程, 而当 $\epsilon > 30\%$ 后, 则分离的片晶会发生断层滑移; ϵ 可以诱发微孔, 类似地当 $\epsilon > 20\%$, 微孔尺寸亦趋不变. 从凝聚态结构阐明了 HEPP 在 ϵ - R 过程中不同阶段的结构变化.

关键词 FRS-XRSA, SAXS, HEPP, 结晶度, 取向, 超结构, 应变-回复

本文是应用 X-射线法研究硬弹性聚丙烯(HEPP)凝聚态结构系列性工作的第三篇^[1~3], 重点在于研究二个问题: 一、HEPP 在应变(ϵ)与回复(R)过程中, 其凝聚态结构发生的变化, 二、这种变化与硬弹性机理的联系. 本文应用作者提出的全倒易空间 X-射线散射理论分析(FRS-XRSA)^[3]与传统的 SAXS 研究了 HEPP 在 ϵ - R 过程中结晶、取向与超结构的变化, 其中包括结晶度、晶粒度、晶轴/晶面法向的取向分布、平均取向、长周期、片晶层和非晶层厚度、微孔尺寸等结构信息, 所获结果回答了上述两个问题, 同时亦给出了一些令人感兴趣的结论.

1 实验部分

1.1 试样

i-PP 粒料的来源、规格以及 HEPP 的熔纺均参见前文^[1,2].

1.2 FRS-XRSA^[1,2,3,4]

FRS-XRSA 属非破坏试样的直接分析法, 在测定结晶度时, 纤维样无需粉末化, 这不仅克服了粉末法中取向试样难以取消取向的困难, 尤其是解决了粉末法无法测定应变高分子试样结晶度的难题; 在取向度的测定中, FRS-XRSA 通过微机分峰法(CPR), 消除了传统极图法(PF)中存在的 X-射线散射高重叠的干扰, 而且经过一次 FRS-XRS 测定, 就可以

获得各个重要(hkl)晶面法向与各晶轴的取向,不会出现取向函数分析法中(ODFA)^[5]存在的虚结构疑难.FRS-XRSA 测定法见前文^[1,2].

1.3 SAXS 测定

SAXS 测定法见前文^[1,2].

1.4 数据处理

对 FRS-XRSA 得到的每方位角 Φ_i 的结果,应用 CPR 进行数据处理^[6],从分峰的结果可以计算结晶度 X_c^W 、晶粒度 L_{hkl} 、晶粒取向分布(ODC)、取向因子 f_{hklZ}^C 、取向函数图(OFD)^[7]等;对 SAXS 结果,采用近似一维两相交替模型,即可以求算长周期 d 、晶层厚度 d_c 、非晶层厚度 d_a 以及微孔尺寸 P 等^[8].

2 结果与讨论

2.1 结晶度 $X_c^W\%$

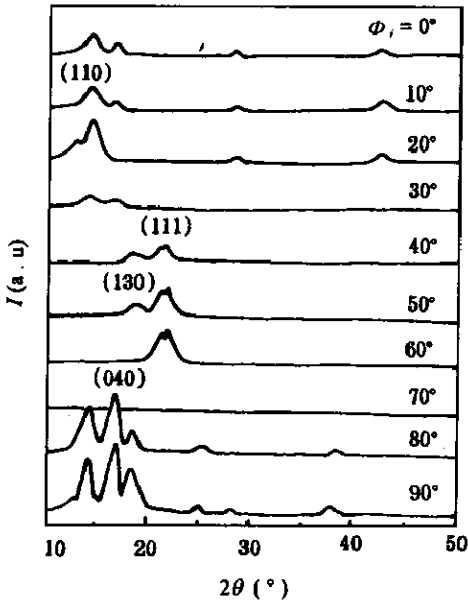


Fig. 1 2θ Scanning of FRS-XRSA(HEPP, $t_{an} = 30\text{min}$; The others were omitted)

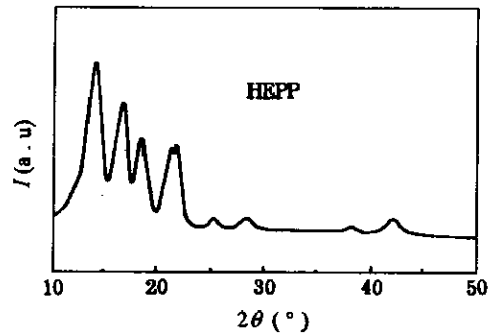


Fig. 2 The "Synthetic Scattering Figure" of FRS-XRSA (as Fig. 1)

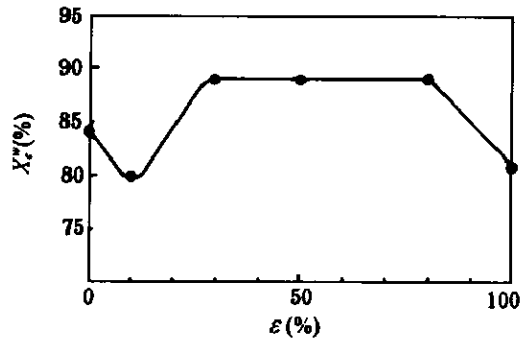


Fig. 3 The relations between $X_c^W\%$ and $\epsilon\%$ (as Fig. 1)

FRS-XRSA 测定了 $T_{an} = 130^\circ\text{C}$, $t_{an} = 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60\text{min}$, $\epsilon\% = 0, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 75, 80, 100\%$ HEPP 的结晶度. FRS-XRS 测定结果见图 1, 部分(hkl)晶面对应的衍射示于图中(其余略). 将各方位角 Φ_i 测得的 $I_i(2\theta, \Phi_i)$ 经方位角校正后进行合成, 即可获得合成散射图(SSF, 图 2), 再将 SSF 进行 CPR 就求得了非破坏 HEPP 纤维的结晶度, FRS-XRSA 结晶度的计算公式见前文^[1,2]. 在应变过程中, HEPP 的 X_c^W 的变化见图 3. 从图可以设想: 当 ϵ 从 0% 至 10%, 由于 HEPP 中片晶层开始开裂, 总有少部分结晶

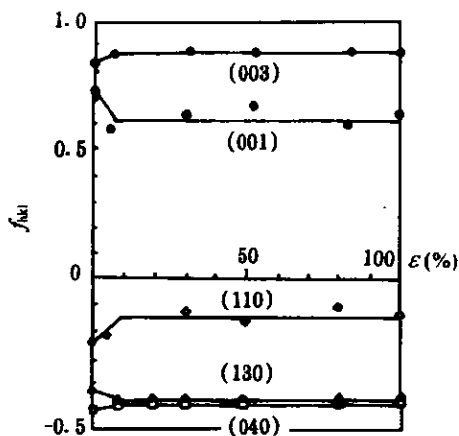


Fig. 6 The relations between f_{hkl}^C and ϵ % (as Fig. 1)

后,将实测强度分布作归一化处理,则取向分布随 ϵ 的变化并不大(图 5);对平均取向而言, f_{hkl}^C 随 ϵ 增大几乎不变(图 6). 因此,可以认为 HEPP 中层状晶片在 ϵ 从 0% 至 100% 的过程中,并没有发生可测量的弯曲,而是发生了晶片的平行分离,这一结果有力地支持了应变时晶片平行分离模型^[9],而不是叶簧弯曲模型^[10],这进一步澄清了两种模型长期以来的争论.

2.4 SAXS

随着 ϵ 和 R 过程,HEPP 的 SAXS 见图 7,从 SAXS 求得的长周期 d 随 ϵ 变化则见图 8.

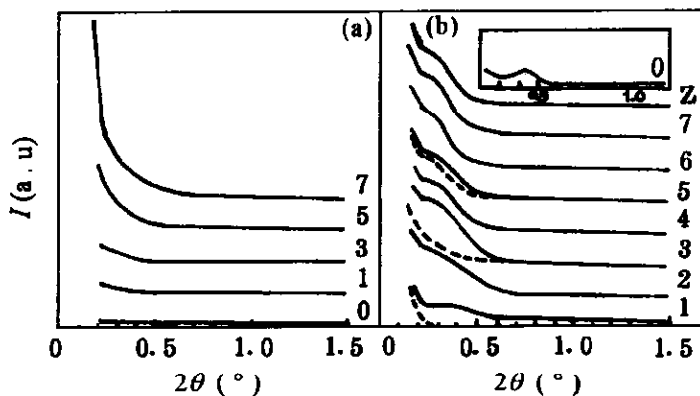


Fig. 7 SAXS of HEPP (a) Equator scan, (b) Meridian scan (Here 0, 1, ..., 7, Z denote ϵ % = 0.10, ..., 70, 75 % and the solid-lines are the stretching processes and the dash-lines are the recovery processes) (as Fig. 1)

从图 8 可知, 1. 在 $T_{an} = 130^\circ\text{C}$ 的条件下, $t_{an} = 0 \sim 60\text{min}$ 的结果指出, 当 $t_{an} \geq 60\text{min}$ 后 HEPP 就完全失去弹性回复力, 而能回复至原长(即 R0)的 $t_{an} = 10 \sim 30\text{min}$, 其中又仅有 $t_{an} = 30\text{min}$ 的 HEPP 的超结构参数 d 能随 ϵ 与 R 可逆地回复到原状. 这一新的结果从超结构的角度证明了在该退火条件下 ($T_{an} = 130^\circ\text{C}$, $t_{an} = 30\text{min}$) 获得的良好硬弹性是与其

线),一方面,这是由于拉伸导致了晶粒的破坏,另一方面,应变产生的晶粒是较小的,所以总结果是 L_{hkl} 随 ϵ 单调下降;而在回复过程中, L_{hkl} 都保持在最终应变的晶粒度(图 4 中虚线),这说明拉碎了晶粒和应变诱发的晶粒仍保持在原有尺寸,或至少它们尚未来得及重组、愈合与增大.

2.3 (hkl) 晶面法向的取向分布与取向因子 f_{hkl}^C

当 HEPP 的 ϵ 从 0% 至 100%, 通过 FRS-XRSA 获得的各 (hkl) 晶面法向的取向分布与 f_{hkl}^C 见图 5 与图 6^[1,2]. 从图可以看出, 当考虑

了 ϵ 导致的纤维变细以及纤维中产生的空洞

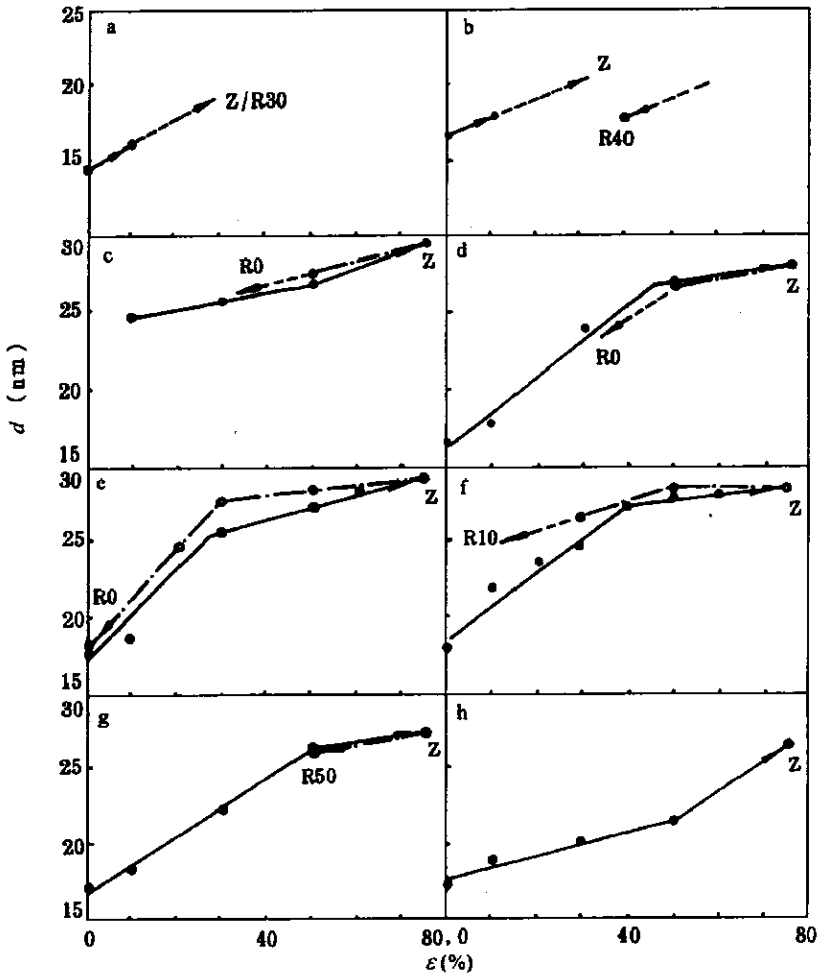


Fig. 8 The relations between d and ϵ % (HEPP) (Z : ϵ % = 75 %; $R0, 10, \dots$ denote the recovery at ϵ % = 0, 10, etc.)

$t_{an}(\text{min})$: a = 0; b = 5; c = 10; d = 20; e = 30; f = 40; g = 50; h = 60

超结构的稳定性以及应变-回复的可逆性相联系的; 2. 对 $T_{an} = 20 \sim 50\text{min}$, d 随 ϵ 的变化明显分为两部分, 即约在 $\epsilon \approx 30 \sim 50\%$ 之前, d 随 ϵ 线性增大得快, 而在此之后, d 随 ϵ 增大缓慢. 由此可以认为, 前者是由于层状片晶随 ϵ 成正比的张开, 当片晶间受约束的有限长分子链在微纤中完全被拉直后, 片晶的间距就不易再增大了. 随后就开始转入第二个应变过程, 即发生较短约束链的断裂, 以及片晶层中薄弱部分不断地发生断层滑移. 前者可以解释 d 随 ϵ 的继续增大, 后者可以说明为何在此第二应变过程中 d 值的增加并不大. 由此可知, 在 HEPP 中受片晶间约束分子链的长度决定的硬弹应变区 $\Delta\epsilon_H$ 仅至 $30 \sim 40\%$, 这一科学的新结论为硬弹性高分子的凝聚态结构设计提供了新的理论依据; 3. 从图 8 中 $t_{an} = 10\text{min}$ 与 $t_{an} = 60\text{min}$ 的 d - ϵ 变化显而易见, 前者由于结晶尚未完善, 所以 d 随 ϵ 的变化较大, 反之, 后者结晶较好, 故 d 随 ϵ 的变化就较小, 片晶结晶好, 则不易发生

断层滑移, 在大 ϵ 条件下, 较短的约束链的断裂成为主要过程, 因此, d - ϵ 曲线出现高斜率转折. 对 $t_{\text{an}} = 20 \sim 50 \text{ min}$ 则 d - ϵ 曲线当然应该介于上述两者之间; 4. 由回复曲线 R 可知, $t_{\text{an}} = 20 \sim 40 \text{ min}$ 的 HEPP 其 R 可以回复至 $\epsilon_r = 0\%$, 令人感兴趣的是不仅被拉直的约束链因熵弹性而收缩, 而且断层的片晶率先近似按原程回复, 由此可以设想, 在片晶的断层处肯定还存在着由片晶中拉出来的晶束, 它们在拉伸时处于强迫伸展的高能低熵状态, 故当释荷后, 它们可以率先回缩转入片晶^[11]. 这一新的实验事实指出, ϵ 约在 $30 \sim 50\%$ 之前与之后, 硬弹性的应变机制是有所不同的, 对此问题还将作进一步的研究. 5. ϵ - R 过程中, HEPP 因开裂形成的微孔尺寸 P 的变化见图 9. 由图可知, 当 $\epsilon = 0 \sim 20\%$, P 线性增大, 当 $\epsilon > 20\%$ 后, P 基本保持不变, 子午(M)与赤道(E)两个方向上得到的结果都相同(见图 9). 对此同样可以用片晶层的开裂和断层滑移二个过程来作解释, 但因微孔是出现在片晶层间的非晶区, 该区分子链对于 ϵ 所作出的调整要比片晶晶区的更容易, 所以 P 值与 X_c^W 相比, 提前在 $\epsilon = 20\%$ 时已进入了动态的平衡区.

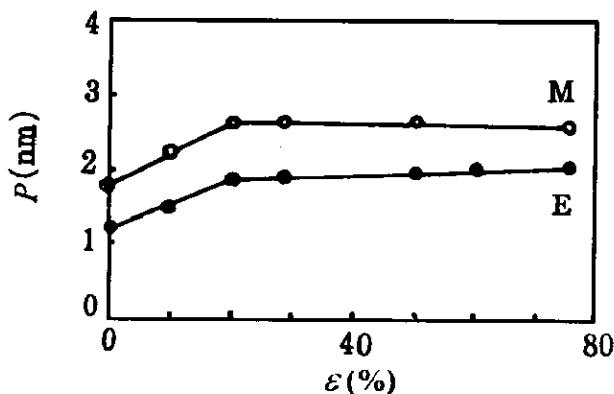


Fig. 9 The relations between P and ϵ % (as Fig. 1)

若采用近似的一维两相交替模型, 则从 $\epsilon = 0\%$ 的 d 和 X_c^W , 就可以求得 $d_c \doteq 15 \text{ nm}$, $d_a \doteq 3 \text{ nm}$.

总之, 用 X-射线法研究了 HEPP 在不同退火条件下其微观结构、取向结构与超分子凝聚态结构随 ϵ 与 R 的变化, 获得了一些新的结果, 并解释了硬弹性的机制, 这对于开发其实际应用具有重要的意义.

REFERENCE

- 1 Hu Jiacong (胡家璁), Huang Wei (黄 纬), Wang Xianggan (王湘赣). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1991, (1): 12~24
- 2 Hu Jiacong (胡家璁), Hu Qiyi (胡七一), Gu yan (谷 岩). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1991, (2): 153~161
- 3 Hu Jiacong (胡家璁), Chen Shaohua (陈韶华). Preprints of Symposium on Polymer Physical (高分子物理会议文集), Nanjing: 1990, 35~36
- 4 Hu Jiacong (胡家璁), Chen Ping (陈 平), Yu Tongyin (于同隐). Preprints of Symposium on 4th X-ray Diffraction (第四届 X-射线衍射会议论文集), Wuhan: 1988, 158~159
- 5 Roe R-J, Krigbaum W R. J Chem Phys, 1964, 40(9): 2608~2615; Krigbaum W R, Roe R-J. J Chem Phys, 1964, 41

- (3):737~748;Roe R-J. J Appl Phys, 1965, 36(6):2024~2031
- 6 Hu Jiacong, Jin Yiming. Polymer Communications, 1985, (3):204~215
- 7 Stein R S, J Polym Sci, 1958, 31:327;Desper C R, Stein R S. J Appl Phys, 1966, 37:3990~4002
- 8 Alexander L E. "X-Ray diffraction methods in polymer Science", New York: Wiley-Interscience John Wiley & Sons, 1969; 137~356, 423~453; Kakudo M. Kasai N. "X-ray diffraction by polymers", Tokyo: Kodansha Ltd., 1972
- 9 Samuels R J. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1979, 17(4):535~568
- 10 Clark E S. in "Polymer Science and Technology", Ed. by Lenz E S, London: Plenum, 1973, 1:267~282
- 11 Cannon S L, McKenna G B, Statton W O. J Polym Sci, Macromol Rev, Part D, 1976, 11:209~275

STUDIES ON THE CRYSTALLINITY, ORIENTATION AND SUPERSTRUCTURE OF HARD ELASTIC POLYPROPYLENE BY FRS-XRSA AND SAXS

III. THE STRETCHING AND RECOVERY

HU Jiacong, CHEN Shaohua

(Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

SHAO Nianci

(Department of Mathematics, East China University of Technology, Shanghai 200237)

Abstract The work is to investigate the effect of the stretching and recovery processes on the microstructure, orientation texture and superstructure of hard elastic polypropylene (HEPP) fibers by FRS-XRSA and SAXS. The results show that strain-induced crystallization, but when $\epsilon \geq 30\%$, X_C^w approaches a constant, $\sim 90\%$; strain-induced the fragmentation of crystallites; strain-induced the lamellae separation in parallel, not induced leaf-spring bending, i. e. as ϵ increases, the orientation distribution of crystallites does not change; when $\epsilon \leq 30\%$, the lamellae separation is the main process, when $\epsilon > 30\%$, the lamellae layers occur fracture and slip along the fiber-axis, thus, before and after $\epsilon = 30\%$ the strain mechanism of the hard elasticity is different; strain-induced microvoids in HEPP, but as $\epsilon \geq 20\%$, the microvoids' size approaches a definite value. These results have successfully been used to interpret the relationships between the structure and properties of HEPP.

Key words FRS-XRSA, SAXS, HEPP, Crystallinity, Orientation texture, Superstructure, Stretching and recovery