

• 研究简报 •

分子量对聚丙烯银纹形态的影响*

刘松林 沈静姝

(中国科学院化学研究所, 北京, 邮政编码: 100080)

关键词 银纹形态、聚丙烯

聚合物在拉伸状态下发生脆性破坏和银纹的形成与发展有着密切联系, 银纹与其它局部塑性形变的本质区别在于银纹中存在的微纤, 它将两个银纹面连接起来, 并能在其中传递载荷. 在拉伸应力的作用下, 银纹微纤断裂发展成为裂纹, 最后导致材料破坏.

最近十几年里, 对以 PS、PMMA、PC 为代表的非晶态聚合物中的银纹化现象作了比较广泛、深入的研究(如不同热历史、不同的银纹化环境等), 对银纹的引发、增长、微纤的断裂等现象进行了大量的观察^[1-3], 也提出了一些理论模型来解释银纹化的全过程^[4], 这是因为非晶态聚合物具有相对简单的三维空间结构.

而结晶聚合物由于晶区的存在, 晶区、非晶区在结构上的明显差异, 使得三维空间分子结构复杂化, 且结晶聚合物的结晶形态具有十分强烈的加工条件依赖性.

聚丙烯是一种分子结构较为简单、用途广泛的结晶性塑料, 其性能研究表明: 随着分子量的降低, 抗冲性能明显变坏, 而分子量过高又不利于成型加工.

结晶条件、拉伸应变条件对聚丙烯银纹化的影响已经作了许多报道^[5-7], 但都是在银纹化过程结束后用各种手段去观察银纹形态, 不能很好地了解银纹发展的全过程, 我们用不同分子量的聚丙烯在相同的结晶条件下结晶成膜, 在透射电镜中, 慢速拉伸样品, 直接观察银纹的产生、发展及破坏的过程, 以期了解分子量对聚丙烯银纹化的影响. 同时也观察了在铜网上多轴应力下产生的银纹, 并对二者进行了比较.

原料: 实验用的 α 聚丙烯(PP-1)是新加坡聚烯烃公司生产的, 牌号为 FY4012, 将它控制降解后得到另外两种样品 PP-2 和 PP-3, 用熔体零切变速率法^[8]测得这三种样品的分子量分别为 30 万、15 万、9 万, 其常规力学性能见表 1.

Tab. 1 Mechanical properties of the three samples (Drawing rate 1000mm/min)

Sample	Yielding Stress (MPa)	Stress at break (MPa)	% Strain at break (%)	Impact strength (Kg. cm/cm ²) at -20°C
PP-1	40.7	29.5	16	12.9
PP-2	38.1	26.3	22	8.2
PP-3	36.5	28.2	22	7.4

* 1992年7月8日收到, 得到中国科学院重大研究项目和国家自然科学基金的资助

电镜样品制备：聚丙烯的二甲苯热溶液滴在 170℃ 的磷酸表面，待溶剂挥发后，使其自然冷却至室温，将聚合物薄膜清洗数遍后，置于拉伸用的铜网上（铜网事先放在相同分子量的聚丙烯溶液中浸泡，干燥），自然晾干后，用二甲苯蒸汽熏蒸，室温下真空干燥 24 小时，真空喷碳。

银纹形态的观察：在日产 H-800 透射电镜中边拉伸边观察变形过程中聚丙烯薄膜中银纹的产生及破坏过程，拉伸速率约为 8 μm/s。

结晶性聚合物在不同的结晶条件下，可以得到不同的形态结构。这种形态结构的差别会强烈地影响材料的宏观力学性能，Greco^[9]等已作了详实的研究。因此，为了避免结晶条件的影响，我们把相同浓度聚丙烯的二甲苯稀溶液在完全相同的条件下结晶，得到厚度仅为几百 Å 的超薄膜，这三种分子量不同的样品具有十分相似的球晶形态，拉伸前低倍下照相，得到球晶直径约为几 μm 到十几 μm，因此，这种超薄膜中的球晶可以看作是二维生长的，经喷碳后可以直接在电镜下观察拉伸破坏情况，由于电镜内的气氛和温度是很难改变的，因此只研究了分子量的影响，

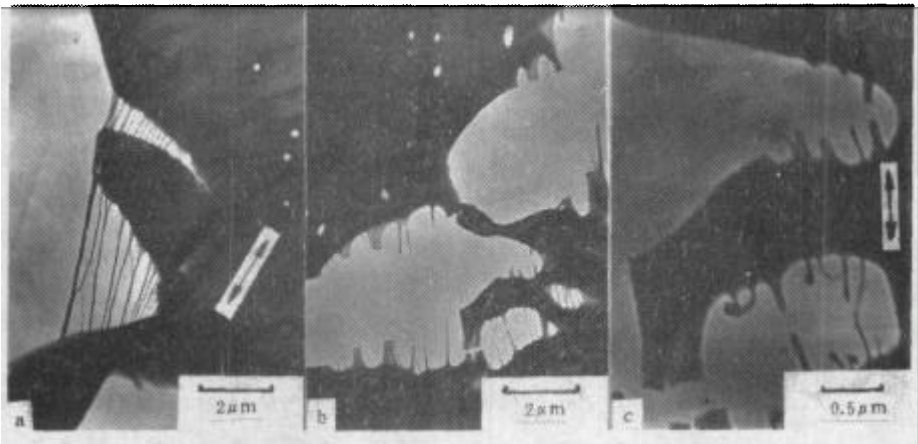


Fig. 1 Crazes generated during drawing in PP-1 (Arrow indicates the drawing direction)

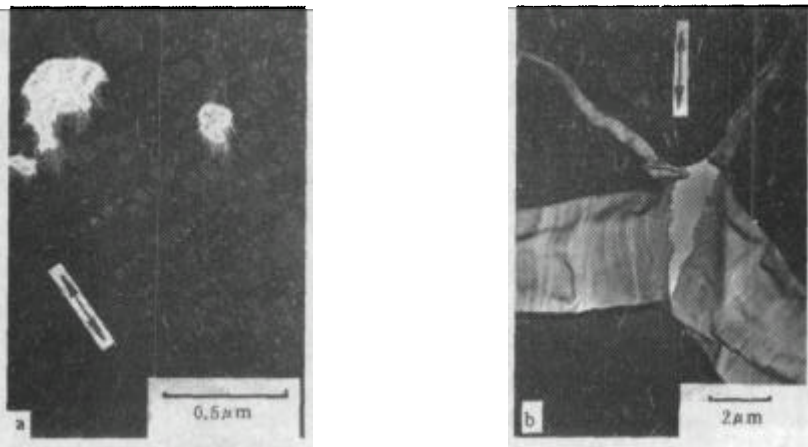


Fig. 2 Crazes generated during drawing in PP-2 (Arrow indicates the drawing direction)

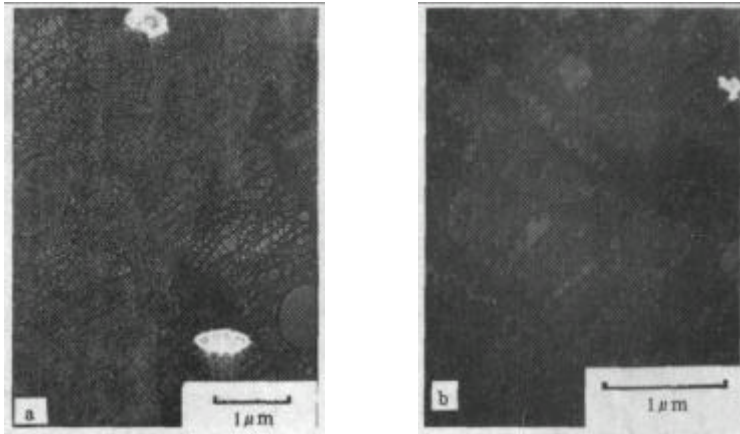


Fig. 3 Crazes generated a) during drawing, b) in multiaxial stress field

图 1 是 PP-1 在拉伸过程中试样内产生的银纹,从照片上可以看到,PP-1 具有与非晶态聚合物相似的银纹形态,图 1b 是银纹在进一步拉伸后尾部银纹微纤断裂后的银纹照片,它清楚地表明,银纹微纤除了少部分在银纹微纤与本体活化层的界面上发生断裂外,大多在银纹微纤的中部断裂.图 1c 可以看到有些银纹在发展过程中出现钝化现象,即银纹尖端停止生长,而在拉伸应力的进一步作用下,银纹尾端的纤维继续断裂,最后会成为一条钝化的裂纹,而发展的银纹尖端总存在塑性屈服区.

图 2 是 PP-2 的银纹照片,PP-2 的银纹中除了有与 PP-1 类似的银纹外,还有一些特殊的银纹形态,在这些银纹中,银纹微纤方向是无规的,呈网状结构.图 2b 是两条相交的银纹,它们的交角约为 55 度,这两条银纹大小差不多,在相交处银纹微纤断裂,相交后都停止生长,但在改变原生长方向上长出两条细小的子银纹.

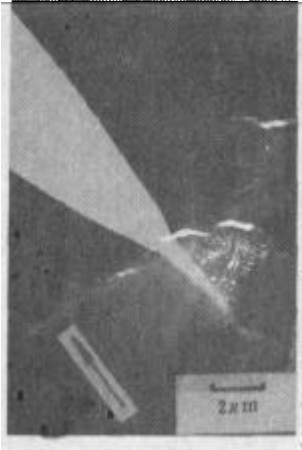
图 3 是分子量更小样品 PP-3 的银纹照片,在这一样品中,银纹中的微纤结构与 PP-2 中的十分相似,即呈网状(图 3a),这一结构在多轴拉伸应力作用下的静态银纹中也观察到(图 3b).

1. 银纹的起源与发展路径

结晶聚合物在拉伸应力的作用下,其内部的各种微缺陷处由于应力集中,产生微孔穴,这些微孔在垂直最大正应力的方向平面发展而又不合并在一起,就会形成银纹.聚丙烯熔体结晶从熔体迅速转化为固体的过程中,由于密度的增加,导致体积收缩,这样就很容易在球晶边界产生应力集中,这种应力集中会导致球晶的边界破坏,因此一般认为在聚丙烯熔体结晶厚试样中,球晶边界是连接薄弱的地方,也就最容易产生银纹,然而,我们看到,在这种熔融结晶的聚丙烯超薄膜中,多数情况下,银纹的引发是在球晶的内部.这说明在溶液表面自由生长的聚丙烯二维薄膜中,球晶内部晶片之间连接并不比球晶间的连接状况强.

在未取向的非晶态聚合物中,银纹的发展方向垂直于最大正应力方向,在单轴拉伸的情况下,银纹面垂直于拉伸方向.而在结晶聚合物中,晶片内的分子链排列整齐,分子链间的作用力较大,要使晶片发生拉伸破坏是比较困难的.有人研究表明^[10],在低温下,结晶聚合物的局部晶片取向对银纹的发展方向没有影响,而我们的实验中可以观察到,某些银

纹在发展过程中会较大幅度地偏离原来的发展方向,银纹呈锯齿状(如图 4),而且断裂后的银纹面不象非晶态聚合物的银纹面那样平整(图 1b),这说明晶片的局部取向对银纹的发展有一定的影响. 实验中还观察到,银纹的发展没有一定要通过球晶边界的趋向,甚至球晶的边界对银纹的发展还有一定的阻碍作用,图 4 表明,银纹在通过球晶边界时,一度停滞发展,在进一步的拉伸过程中,它没有沿着球晶边界裂开,而是直接穿过球晶(照相过程中银纹微纤断裂).



2. 银纹微纤的断裂

Yang^[1]等的研究表明:PS 中的银纹微纤断裂主要集中在微纤与活化层的界面上. 他们的观点认为:PS 在拉伸形变过程中,银纹增长的微纤化过程受到外来杂质的影响,阻碍进一步从活化层中得到银纹微纤,这样银纹微纤继续被拉伸时就会断裂. 电子衍射结果^[7]表明:在结晶聚合物中,银纹微纤的基本单元是折叠链的晶块. 结晶聚合物银纹微纤断裂包括两方面的因素:一是晶片间无规部分的断裂或解缠;二是晶片的滑移导致的破坏. 全同立构聚丙烯晶片的厚度及结晶度与热历史有关,而对分子量并不敏感,因此微纤断裂的难易程度,只取决于微纤中晶块间的连接状况,也就是晶片间无规层的分子链缠结状况. 由此看来,

Fig. 4 Micrograph of a craze passing through spherulite boundary

分子量强烈影响的就是晶片间的无规层的缠结状况,并由此影响聚合物的宏观力学性能. 从这三种分子量不同的聚丙烯银纹形态的比较可以看到,分子量越小,其力学性能越差,银纹微纤

的断裂越容易,这表明聚合物的分子量、力学性能和银纹形态三者之间存在一定的相关性,但是到目前为止,并没有发现存在的简单对应关系. 图 3b 是样品 PP-3 在多轴应力作用下产生的银纹,我们可以看到两类方向近似垂直的银纹. 由于 α 聚丙烯的球晶中,不但有径向的晶片,而且有切向的晶片,分子量减小时,分子链的缠结会明显减弱,这样不论是径向的晶片还是切向的径片都很容易被拉开,因此会使这种方向垂直的银纹共存.

参 考 文 献

- [1] Yang, A. C.-M., Kramer, E. J., Kuo, C. C., Phoenix, S. L., *Macromolecules*, **1986**, 19, 2010, 2020
- [2] Berger, L. L., *Macromolecules*, **1990**, 23, 2926
- [3] Plummer, C. J. G., Donald, A. M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, **1989**, 27, 325
- [4] Kinloch, A. J., Young, R. J., in "Fracture Behaviour of Polymers", Applied Science Publishers, London and New York, **1983**, p. 158
- [5] Sakaoku, K., Peterlin, A., *J. Polym. Sci., A2, Polym. Phys.*, **1971**, 9, 895
- [6] Olf, H. G., Peterlin, A., *Macromolecules*, **1973**, 6, 470
- [7] Olf, H. G., Peterlin, A., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. ed.*, **1974**, 12, 2209
- [8] 赵得禄、范庆荣、钱人元、徐端夫, *高分子通讯*, **1981**, 3, 385
- [9] Greco, R., Coppola, F., *Plas. Rub. Proc. Appl.*, **1986**, 6, 35
- [10] Kausch, H. H., in "Advances in Polymer Science", Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, **1983**, p. 235

EFFECT OF MOLECULAR WEIGHT ON CRAZE MORPHOLOGY IN ULTRATHIN FILM OF POLYPROPYLENE

LIU Songlin, SHEN Jingshu

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

ABSTRACT

The initiation, propagation and breakdown of crazes in ultrathin film of α -phase isotactic polypropylene with different molecular weight during slow tensile process in TEM have been observed. The local orientation of lamellae in spherulites changed the straightforward propagation direction of crazes. Most of crazes initiated in the spherulites. The microfibril breakdown became easier as the molecular weight decreased, and most of the fibril breakdown took place in the middle. It was different from that in PS where fibril breakdown occurred in the strain softened zone at the craze-bulk interface.

Key words Craze, Polypropylene