

## 介质中拉伸时聚丙烯硬弹性纤维的 力学性质和形式双折射

徐又一 王树源 孟东峰 钱建荣

(浙江大学化学系, 杭州, 邮政编码: 310027)

### 摘 要

聚丙烯硬弹性纤维(HEPP)在拉伸时具有与聚丙烯纤维完全不同的双折射性质. 这是由于 HEPP 纤维在拉伸时产生大量微孔结构的缘故. 这一点已被扫描电镜的观察所证实. 此外, 在浸润性介质(如硅油)中 HEPP 纤维在拉伸回复时将失去大部分弹性, 而在非浸润性介质(如水)中其应力-应变回复曲线基本不变. 这些事实也有力地支持 HEPP 纤维在位伸时确能形成大量的微孔结构. 由于浸润性介质渗透到微孔内部从而降低了微孔的表面能, 所以其弹性回复率会大大降低. 同时, 这种微孔结构的存在也必然会引起它的双折射性质的变化. 因此必须考虑到形式双折射( $\Delta$  form)的影响. 我们用色那蒙补色法在不同的介质中, 测定了不同拉伸比时 HEPP 纤维双折射的变化. 结果发现随着介质折射率的增加, 不同拉伸比的 HEPP 纤维的双折射变化都存在一个共同的极大值( $\eta=1.54$ ). 此时介质与纤维的折射率相等, 微孔相结构对纤维双折射测定的影响完全消除,  $\Delta$  form 等于零.

**关键词** 硬弹性、聚丙烯纤维、形式双折射

众所周知, 聚丙烯纤维(丙纶)具有染色性差和缺乏弹性二个主要缺点. 然而从60年代后期以来, 人们通过大量的研究工作<sup>[1-3]</sup>, 发现聚丙烯在特殊的加工条件下进行熔融纺丝, 然后再经过热处理, 可得到一种高模量的硬弹性纤维(HEPP). 在拉伸回复形变时, HEPP 纤维可具有类似橡胶那样的高弹性. 例如在室温时, 伸长50%, 它的弹性回复率可达到95%. 然而它和无定形状态的橡胶不一样, 是一种高结晶性的树脂, 并在低温下(甚至-190℃时), 伸长50%, 仍具有68%的弹性回复率, 而橡胶低于其  $T_g$  时便已变脆、丧失弹性. 因此, HEPP 所特有的弹性不是类似于橡胶那样的“熵弹性”, 而是一种“能弹性”的表现. 为了深入研究其产生“弹性”的机理, 通常可以从形变过程中聚丙烯分子链的取向变化来加以研究. 尽管我们可以用广角 X 光衍射、偏振红外光谱等方法来测量晶区分子链的取向函数, 但是由于得不到完全无定形聚丙烯的样品, 因此往往通过双折射的测定来间接地得到无定形分子链的取向函数. 然而由于 HEPP 纤维在位伸时要形成大量的微孔结构, 所以它具有与一般聚丙烯不相同的双折射行为, 必须考虑到  $\Delta$  form 的存在.

对于半结晶性聚合物,它的双折射与取向函数的关系为:

$$\Delta = X_c \cdot \Delta_c \cdot f_c + (1 - X_c) \cdot \Delta_a \cdot f_a + \Delta \text{ form}$$

式中,  $X_c$  为结晶度;  $\Delta_c$  是晶相双折射;  $\Delta_a$  是非晶相双折射;  $f_c$  为晶相的取向函数;  $f_a$  为非晶相分子链的取向函数;  $\Delta \text{ form}$  为形式双折射, 它的物理意义是由于光波的电场在相边界发生畸变时所产生的双折射. 它的数值取决于相边界形状的各向异性以及两相平均折光指数之差. 这样, 由于  $\Delta \text{ form}$  的存在就给形变时测定 HEPP 的双折射带来不少困难. 本文目的就是在于要深入研究各种不同折射率的介质对于形变过程中 HEPP  $\Delta \text{ form}$  的影响.

## 实 验 部 分

### 1. 原料规格

聚丙烯树脂: 辽化5028S<sub>2</sub>等, 熔融指数(MI): 8—14g/10min, 分子量:  $\sim 25 \times 10^4$ , 等规度: 95%. 各种浸液介质折射率: 1.3—1.8.

### 2. 纺丝工艺条件

V<sub>c</sub>-204B 纺丝试验机, 纺丝温度: 260℃, 卷绕速度: 200—800m/min, 在150℃以下定长退火而得.

### 3. 测试仪器与方法

(1) DL-1000型电子拉力机(长春第二材料试验机厂生产), 250mm 形变测定仪, 形变速度: 10mm/min.

(2) 偏振光显微镜: 经改制的 XPB-01型, 钠光, 波长: 589μm. 色那蒙补色法, 补色片:  $\lambda/4$ .

(3) 纤维拉伸器: 自制.

(4) 阿贝折光仪.

(5) 扫描电子显微镜: SEM-20型, 放大倍数: 10000X.

## 结 果 与 讨 论

### 1. HEPP 纤维在各种介质中的力学行为

图1是硬弹性聚丙烯纤维在空气介质中典型的应力-应变曲线. 从拉伸-回复的形变曲线中, 我们可以清楚地看到 HEPP 纤维具有较高的模量(约30g/d), 屈服强度为1.04g/d, 在50%形变时的抗张强度为1.60g/d, 弹性回复率可达到90—95%. 因此, 称它为“硬弹性”聚丙烯纤维. 此外, 从图1中我们还可以看到 HEPP 经拉伸回复后马上进行第二次拉伸, 其模量与强度要降低很多. 但是如果除去应力、形变回复后再放置一段时间(或者升高温度缩短松弛时间), 我们发现其应力-应变曲线与第一次拉伸时的曲线就比较相近. 这是由于拉伸后 HEPP 形成了大量的微孔结构<sup>[3]</sup>, 形变回复后马上再拉伸时它并不能立即回复到原来的片晶网络结构的缘故. 只有当充分的松弛后分子链才能逐渐修复(reheal)拉伸时遭到破坏的片晶网络. 这种微孔结构的存在, 可以从拉伸后纤维变成乳白色, 密度从

0.9g/cm<sup>3</sup>下降到0.56g/cm<sup>3</sup>的变化,以及扫描电镜的照片(图2)中得到证实.

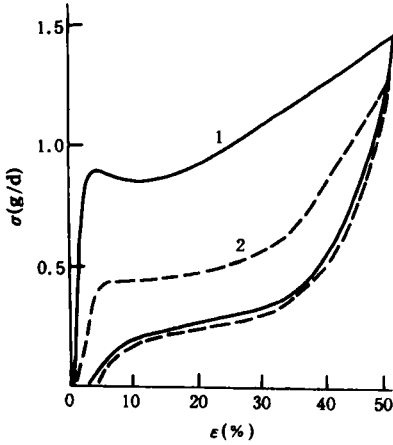


Fig. 1 Typical stress-strain curve of HEPP fiber

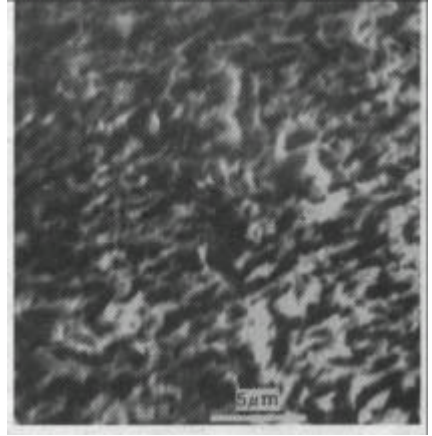


Fig. 2 The surface morphology of HEPP fiber by SEM after stretching and annealing stretch direction, 45

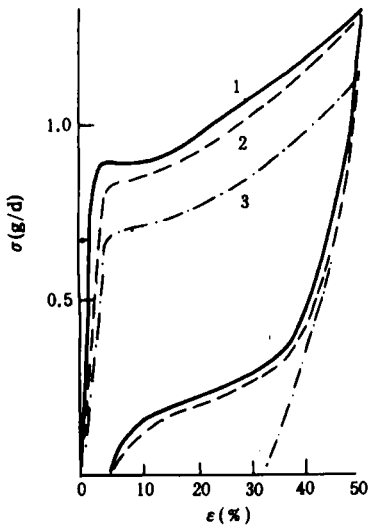


Fig. 3 The stress-strain curve of HEPP fiber in the media  
1. air,; 2. water; 3. silicon

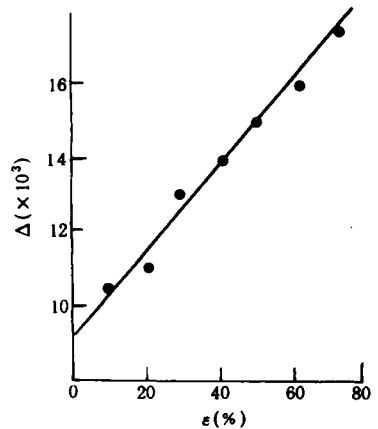


Fig. 4 The relation between birefringence and stretching for general PP fiber in the air

此外,我们还发现,在聚丙烯不能浸润的介质(如水)中,与能浸润的介质(如硅油)中其应力-应变曲线就完全不同,如图3所示. HEPP 纤维在水介质中与在空气中形变的力学行为相似. 但是在硅油介质中,它的弹性回复率就大大减小,弹性模量与强度也都有着明显的下降. 这一事实也有力地支持 HEPP 在拉伸时会大量微孔结构的论断. 由于硅油能浸润 HEPP 表面并渗透到微孔之中,从而使微孔的表面能大大减少. 这样就必然会降低其弹性回复率.

### 2. 介质对 HEPP 纤维双折射的影响

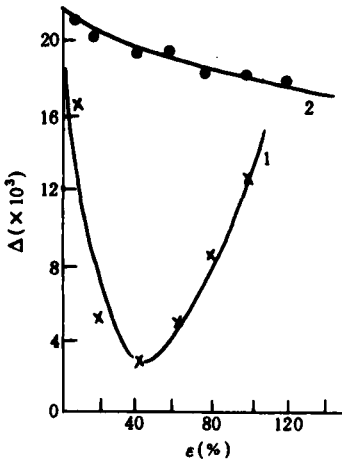


Fig. 5 The relation between birefringence and stretching in the media for HEPP  
1 air, 2 silicon oil

在空气介质中,对于非弹性的聚丙烯纤维卷绕丝或牵伸丝,随着拉伸比的不断增加其双折射的大小也呈不断上升的趋势,如图4所示.这一点正是反映了聚丙烯分子链随着拉伸比的增大,取向也不断增加的事实.然而对于 HEPP 纤维双折射的测定结果就完全不一样.从图5中我们可以看到,随着拉伸比的增加其双折射开始时呈明显的下降趋势,直到拉伸比大于1.5以后又呈现上升的趋势.这种变化趋势与 Park<sup>[4]</sup>所测得的结果是完全一致的.

我们认为在拉伸过程中 HEPP 这种特殊的双折射现象是与其结构有关的.从广角 X 光衍射照片及其示意图6中可以知道,HEPP 分子链具有二种晶体形式(Bimodel 模型).第一种是层状排列的片晶(I)结构.由于片晶垂直于纤维拉伸方向而平行排列<sup>[3]</sup>,所以片晶内 C 轴方向,即分子链方向是平行于纤维方向的.这是 HEPP 主要的晶体结构.当 HEPP 被拉伸时,由于片晶被逐渐拉开,片晶

的形变、倾斜,所以这种片晶中的分子链在拉伸时是解取向的.另一种是尺寸较小(约70 Å)的晶体(II).它的 a\* 轴平行于纤维的拉伸方向.当拉伸比增加时,晶体(II)和无定形分子链一样都是一个取向增加的过程.因此,当拉伸比较小以晶体(I)解取向的过程为主,所以 HEPP 纤维的双折射随着拉伸比的增加反而减小.当拉伸比大于1.5之后,片晶的网络结构开始被破坏(相当于第二次屈服)<sup>[5]</sup>,HEPP 分子链的解取向过程大大减弱,因而逐渐变成取向增加为主的过程.同时,另一方面由于实际测量到的双折射应该是聚合物的双折射与形式双折射之和,即

$$\Delta_{\text{测量}} = \Delta_{\text{聚合物}} + \Delta_{\text{形式}}$$

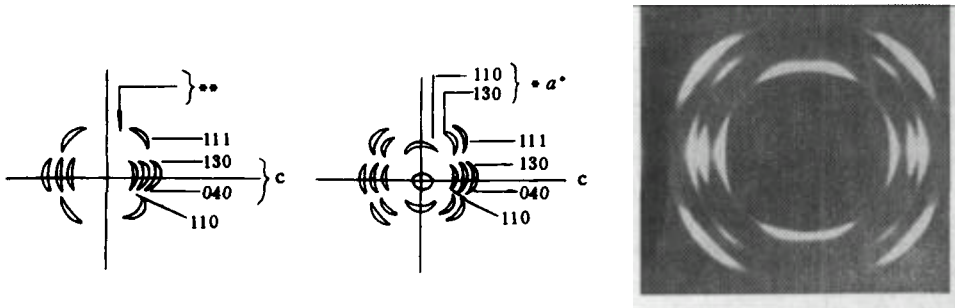


Fig. 6 WAXO photograph and schematic of PP and HEPP

当拉伸比较小的时候,微孔刚刚开始形成,形式双折射的影响还不大.但是当拉伸比大于1.5之后,由于 HEPP 形成了大量的微孔结构,光波电场在微孔相边界发生畸变时所产生的形式双折射的影响就越来越大.因此测量到的双折射大小随着拉伸比的增加而变大.这就粗略地解释了 HEPP 双折射随拉伸比而变化的趋势.

此外,从图5中我们还可以看到,在硅油等浸润性的介质中,HEPP 的双折射随着拉伸

比的增加却始终呈现下降的趋势,只是后来下降的趋势变得比较缓慢而已. 这现象与 Park<sup>[4]</sup>的观察结果也是一致的. 由于形式双折射的大小不仅仅取决于相边界形状的各向异性,而且还取决于两相平均折光指数之差,而硅油不仅能够和空气一样渗透到微孔内部,同时它的折光指数与聚丙烯折光指数相差要比空气介质小得多,所以形成双折射的影响也比较小. 这样就造成其与空气介质中不同的双折射现象.

为了进一步分析  $\Delta_{\text{form}}$  对于 HEPP 双折射测定的影响,我们选择了折射率分别在 1.0—1.71 范围内的八种浸渍介质,并且分别在这些介质中用补色法测定了各种拉伸比时 HEPP 纤维的双折射,所测得的结果如图 7 所示.

从图 7 中,我们可以发现在不拉伸的情况下,HEPP 纤维在各种介质中的双折射大小几乎不变. 但是在相同拉伸比时,HEPP 纤维在不同的介质中其双折射的大小完全不相同. 其中在介质折射率为 1.54 左右时,它的双折射变化率最小,出现了一个极大值. 这是由于微孔相边界两侧折光指数差值变化的缘故. 当浸润介质折光率为 1.54 时,介质的折射率正好等于聚合物的折射率. 在这种情况下光波电场在微孔相边界发生的畸变消失,  $\Delta_{\text{form}}$  为零,所以  $\Delta_{\text{测量}} = \Delta_{\text{聚合物}}$ , 此时就可以不考虑微孔相结构对于双折射的影响.

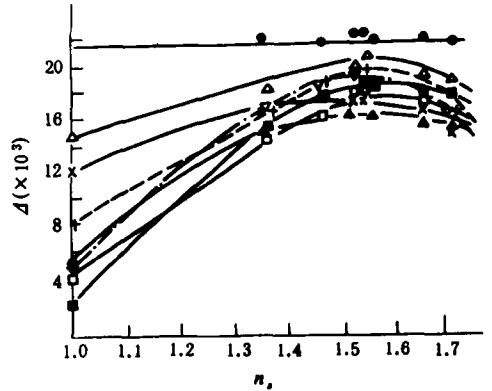


Fig. 7 The relation between birefringence of HEPP fiber with medium refringence at various stretching

●:0%; △:10%; ×:20%; ■:40%  
□:60%; ▽:80%; +:100%; ▲:12%

此时就可以不考虑微孔相结构对于双折射的影响.

### 参 考 文 献

- [1] Noether H. D., Whitney W., *Kolloid Z. Z. Polym.*, **1973**, 251, 991
- [2] Sprague B. S., *J. Macromol. Sci., Phys.*, **1973**, 8, 157
- [3] Cannon S. L., McKenna G. B., Statton W. O., *J. Polym. Sci., Macromolecular Review*, **1976**, 11, 209
- [4] Park I. K., Noether H. D., *Colloid Polym. Sci.*, **1975**, 253, 824
- [5] Samuels R. J., *J. Polym. Sci., Phys. Ed.*, **1979**, 17, 535

## THE MECHANICAL PROPERTY AND FORM BIREFRINGENCE OF HARD ELASTIC PP FIBER ON STRETCHING IN THE MEDIA

XU Youyi, WANG Shuyuan, MENG Dongfeng, QIAN Jianrong

*(Department of Chemistry, Zhejiang University,  
Hangzhou, Post Code: 310027)*

### ABSTRACT

The birefringence property of Hard Elastic polypropylene (HEPP) fiber is different from that of usual PP fiber, because it will produce a lot of microvoids on the stretching, which is observed by SEM. Furthermore, the elasticity of HEPP fiber will be reduced in an infiltrating medium (e. g. silicon oil), and be constant in a unfiltrating medium (e. g. water). When the medium was infiltrated into the microvoids, the surface energy will be decreased, and the elasticity will be reduced also. Meanwhile it is the microvoids structure that results also in change of its birefringence properties, because of Form Birefringence ( $\Delta$  form). The birefringence of HEPP fiber is measured on the stretching in the different medium by polarized microscopy using compensator. It was found that there is a maximum extreme value of HEPP birefringence to different draw ratio with increasing the refringence of various infiltrating media. In this case, the refringence of HEPP fiber is equal to that of the medium ( $n=1.54$ ), and Form Birefringence is equal to zero.

**Key words** Hard Elasticity, Form Birefringence ( $\Delta$  form)