

结晶条件对聚丙烯晶胞参数影响的研究*

杨始堃 龙桂霞

(中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 研究了不同方式和条件下形成的等规聚丙烯结晶的晶胞参数,用步进扫描测定试样的宽角 X-射线衍射,用广义逆矩阵法编的计算机分峰程序和晶胞参数拟合计算程序对测定结果进行计算和数据处理.结果表明结晶方式和条件对晶胞参数的影响是明显的,结晶密度依以下次序减小:145℃ 结晶 5h > 初生态 > 熔融后冰水淬火 > 溶液结晶.用差示扫描量热(DSC)考察了这些试样的热行为,表明熔融吸热峰 I 与结晶密度相关.

关键词 等规聚丙烯,结晶条件,晶胞参数,结晶密度

等规聚丙烯(iPP)是结晶高聚物,其加工和应用与其结晶行为和结晶形态结构密切相关,在结晶形态结构方面,人们多注意其晶粒大小、球晶尺寸和相应的亚宏观结构形态等,而把晶胞参数这一结构层次的影响忽略,因此多把它视为不变的.前已报告[1,2]:结晶高聚物晶胞参数在一定范围内是可变的;晶胞(结晶)密度(ρ_c)可作为结晶完整性的表征;结晶完整性与热性能等密切相关.这在聚对苯二甲酸乙二酯晶胞参数和相关性能的研究中已给予了实验证明.本文是对等规聚丙烯的研究结果.

与聚对苯二甲酸乙二酯不同,文献上报道的 α 晶聚丙烯的晶胞参数及计算的 ρ_c ,各作者给出的值相差较小,如表 1,最大与最小的 ρ_c 值差为 $0.0137\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (密度值的 1.5% 左右).造成这个相差的原因,可能是实验的误差,也可能是各作者使用的等规聚丙烯试样(包括结晶处理)不同的结果.本文对样品不同导致测定值不同给出论证.

Table 1 Unit cell parameter of α -form crystal of iPP^[3]

Author	Unit cell parameter				ρ_c ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
	$a/10^{-10}(\text{m})$	$b/10^{-10}(\text{m})$	$c/10^{-10}(\text{m})$	$\beta/(\pi/180)(\text{rad})$	
Natta	6.65	20.96	6.50	99.3	0.936
Miller	6.67	20.67	6.49	98.2	0.937
Wilchinski	6.64	20.88	6.51	98.7	0.940
Mencik	6.60	20.98	6.504	99.5	0.9323
Turner Jones	6.60	20.78	6.495	99.62	0.946

1 实验部分

等规聚丙烯树脂粉状样品由北京化工研究院提供(编号 PN-231-2),本研究中作为初生态试样,此外,用此样品按不同方式和条件进行结晶处理,如表 2.

* 1997-03-03 收稿,1998-03-28 修稿;国家自然科学基金资助项目(基金号 2860333)

Table 2 Method and condition of crystallization

No.	Name of sample	Method and condition
1	Original resin	Untreated
2	Isothermal crystallization	The powdered PN-235-2 iPP is melted and pressed to form sheet in 230℃, after constant temperature for 15min, it is crystallized in 145℃ for 5h
3	Quench	The powdered PN-235-2 iPP is melted and pressed to form sheet in 230℃, after constant temperature for 15min, it is quenched in ice-water, is wiped off water and is laid in room temperature(rt) for 1d
4	Crystallized out from solution	The powdered PN-235-2 iPP is dissolved in tetrahydronaphthalene (150℃) for five percent concentration, and then, it is cooled in rt, and the iPP of crystallized separation is filtered, is washed by n -hexane, and it is dried in rt

X-射线衍射测定用 SHIMADZU-X-射线衍射仪作步进($[0.16\pi/180]$ rad/步)扫描测定,每点测量时间 10s,重复测定 3 次,取平均值.控制测量概率误差 $<2\%$,否则重测.数据处理在 Apple-II 计算机上进行,用广义逆矩阵法编的计算机分峰程序和晶胞参数拟合计算程序对测定结果进行计算和数据处理:作数据的校正(包括除去非相干散射,偏振影响的校正等)和归一化、分峰及晶胞参数计算,经检验分峰程序的终止拟合误差为 6.75×10^{-7} ,晶胞参数计算程序以其拟合结果来评价,表明拟合值的精度很好, $\delta < 1\%$.

用 Perkin-Elmer DSC-IIC 仪进行热分析,计算结晶度等.

2 结果和讨论

2.1 关于晶粒大小与增长面

图 1 是等规聚丙烯 PN-231-2 经不同的结晶方式处理后的 X-射线衍射图,表明都是 α 型结晶.等温结晶试样(曲线 2)各衍射峰均最尖锐,而淬火於冰水的各衍射峰则比原试样(初生态)的增宽,溶液中结晶析出的与原试样相比,除了(130)晶面的衍射峰较原试样的锐和高外,其他的基本相近.据 Scherrer 方程式可知,半峰宽愈宽则相应晶面的晶粒尺寸愈小,可见在较高温度(145℃)等温结晶利于晶粒增长,而淬火后在室温下形成的晶粒较小.我们可把初生态试样的结晶看成反应条件下聚丙烯从溶剂中结晶析出所成,即它也是一种类型的溶液结晶,据此把它与溶液结晶试样(曲线 4)进行比较,可看到从四氢萘溶液中结晶试样的(130)峰较反应条件下形成的锐和高,表明这条件下利于(130)晶面的增长.

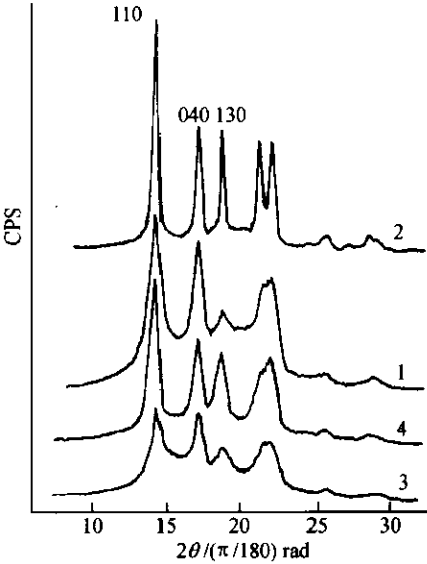


Fig. 1 WAXD of iPP crystallized with different method and condition
1. Original resin; 2. Crystallized in 145℃ for 5h;
3. Quench; 4. Crystallized out from solution

2.2 关于晶胞参数和结晶完整性

测定和拟合计算结果列于表 3, 表内数据说明: 145℃ 等温结晶 5h 的试样, 相应(110)晶面的晶粒尺寸明显增大的同时, 其晶胞的 a 和 b 变小, 尤其是 b , 表明较高温度下, 虽然

Table 3 Unit cell parameter of iPP vs. method and condition of crystallization

Item	Method and condition of crystallization			
	No. 2	No. 1	No. 3	No. 4
Unit cell parameter				
$a/10^{-10}(\text{m})$	6.659	6.661	6.751	6.652
$b/10^{-10}(\text{m})$	20.838	21.147	21.007	21.217
$c/10^{-10}(\text{m})$	6.371	6.291	6.311	6.425
$\alpha/(\pi/180)\text{rad}$	90.20	90.35	90.28	90.02
$\beta/(\pi/180)\text{rad}$	99.32	99.32	99.32	99.31
$\gamma/(\pi/180)\text{rad}$	91.19	92.15	91.70	90.14
Volume of unit cell and crystal density				
$V_c/(10^{-10})^3(\text{m}^3)$	864.7	874.6	882.7	894.8
$\rho_c(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	0.9697	0.9588	0.9499	0.937

分子链段的活动性增加, 结晶速度变慢, 但有充分的时间让分子链较有效和规则地排入晶格, 同时能尽量趋近其晶格平衡位置作紧密堆砌, 因此不仅形成的结晶缺陷少且完整性较高, 故 ρ_c 较大. 同理, 淬火试样的结晶过程处于较大的过冷程度, 分子链来不及更规则地

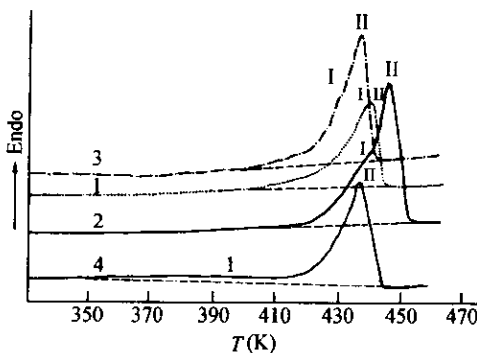


Fig. 2 DSC of iPP crystallized with different method and conditions

(The curve no. is the same as Fig. 1)

排入晶格, 因此堆砌较疏松, a 和 b 均较大, ρ_c 小, 结晶不完整. 初生态试样的结晶是在聚合条件下边聚合边结晶析出而成, 正如上面指出的, 它也相当于从溶液中结晶, 所以其晶胞的 a 和 b 与溶液结晶试样的相近, 但溶液结晶试样的 c 特别大, 显示分子链比较伸展, 这可认为是由于溶剂分子的扰动和溶剂化的结果, 使聚丙烯分子链的螺旋构象受到一定程度的扰乱, 以致达不到其他结晶方式和条件下(包括聚合条件下)可能达到的有序程度的缘故. 聚丙烯结晶的晶胞一般认为属于单斜晶系, 即 α 和 β 角为 $(90\pi/180)\text{rad}$, 但测定和分峰及晶胞参数拟合计算结果, α 和 β 角却

2.3 热性能

晶胞参数(结晶密度, ρ_c)的变化表征结晶的完整性不同, 反映在热性能则是焓变(ΔH)及其相应的熔点的变化, 即热性能可为晶胞参数的变化, 从结构和性能关系的角度

提供论据. 为此用差示扫描量热法(DSC)考察了这些试样的热行为, 结果如图 2 和表 4.

Table 4 Thermal behavior of iPP vs. method and condition of crystallization

Item	Method and condition of crystallization			
	No. 2	No. 1	No. 3	No. 4
Crystallinity(%):DSC	58.32	45.54	53.12	45.6
X-ray	70.05	47.38	67.5	47.8
Melt peak temperature(K): I	445.54	439.7	429.4	~390
II	436	439.7	436.98	436.0

从图 2 可看到 DSC 曲线上有两个熔融吸热峰, 熔融吸热峰 I 是与结晶条件下形成的结晶的熔融相关, 而熔融吸热峰 II 则归属于升温测定过程中形成的(重组的)结晶的熔融. 结果表明随结晶密度和晶粒尺寸减小的次序, 熔融吸热峰 I 的峰温依次降低: 145℃ 结晶 5h > 初生态 > 熔融后冰水淬火 > 溶液结晶, 说明结晶条件对聚丙烯晶胞参数确有影响.

REFERENCES

- 1 Long Guixia(龙桂霞), Yang Shikun(杨始望). Study of the Unit cell Parameter Variation of Polymer Crystal(高聚物晶胞参数变化的研究). Fourth Symposium on Structural Chemistry(全国结构化学第 4 次学术讨论会). Fuzhou(福州), 1988. 493~494
- 2 Yang Shikun(杨始望), Long Guixia(龙桂霞). Synthetic Fiber Industry(合成纤维工业), 1992, (3): 20~24
- 3 Brandrup J, Immergut E H. Polymer Handbook, A Wiley-interscience Publication. New York: John Wiley & Sonns Inc 1975. V-25

STUDY OF EFFECT OF CRYSTAL CONDITION ON THE UNIT CELL PARAMETER OF POLYPROPYLENE

YANG Shikun, LONG Guixia

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract The unit cell parameter of polypropylene crystallized with different method and condition was studied; curves of wide-angle X-ray diffraction (WAXD) are determined by stepwise scanning method, X-ray multi-peaks resolution program and simulation program of unit-cell parameter developed by the general inverse matrix method are used as data processing of determined results. It is shown that effect of crystallization condition on the unit cell parameter is marked. Crystal density of samples decrease in order: crystallized in 145℃ for 5h ($0.970 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) > original resin ($0.959 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) > quench ($0.950 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) > orystallized out from solution ($0.937 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Thermal behavior of these samples are investigated by differential scanning calorimeter. It is shown that the melt peak temperature I relates to crystal density.

Key words Polypropylene, Crystal condition, Unit cell parameter, Crystal density