

## 拉伸对 $\beta$ 晶型聚丙烯结构的影响\*

吴平平 王海燕 储风 韩哲文

(中国科学技术大学材料科学与工程系, 合肥)

史观一

(中国科学院上海有机化学研究所)

### 摘 要

用 DSC 法研究了不同拉伸条件对 $\beta$ 晶型聚丙烯( $\beta$ -PP)结构的影响, 结合 X-射线衍射法探讨了拉伸比, 拉伸温度和拉伸速率等对 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变及其结晶结构的变化所起的作用。结果表明提高拉伸温度和拉伸比有利于 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变及结晶度的提高。并讨论了拉伸过程中 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变机理及影响结晶结构的因素。

**关键词**  $\beta$ -晶型聚丙烯、拉伸、示差扫描量热法

有规立构聚丙烯具有 $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ 三种不同晶型, 各晶型具有不同的性质<sup>[1]</sup>, 通常以熔融结晶的方法可得到 $\alpha$ 晶型, 但要获得 $\beta$ 和 $\gamma$ 晶型则需用特殊方法。史观一等<sup>[2]</sup>采用添加一种 $\beta$ 成核剂的途径获得 $\beta$ 晶型含量在95%以上的 $\beta$ -PP。前人研究指出 $\beta$ -PP是有序度低于 $\alpha$ -PP的一种晶相结构<sup>[3]</sup>, 稳定性也差, 在一定条件下如被加热或拉伸均有转变为 $\alpha$ 晶型的趋向, 对此转变机理曾有一些报道<sup>[4-6]</sup>。史观一等也对熔融及拉伸下 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变进行了初步的探讨<sup>[7,8]</sup>。本工作应用示差扫描量热计法(DSC)研究 $\beta$ -PP在不同条件下拉伸对 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变的影响, 与 X-光衍射实验相结合, 对拉伸下的 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变机理提出进一步的解释和理论探讨。

## 实 验 部 分

### 1. 样品制备

聚丙烯样品系美国 GP 186 型有规立构聚丙烯粒料, 在熔融状态下混入 $\beta$ 成核剂压成薄片, 然后在110℃下结晶半小时, 得到 $\beta$ 晶型含量超过95%的聚丙烯。此薄片用日本岛津 DCS-5000 型万能拉力机进行拉伸实验。

### 2. DSC 测定

拉伸后的聚丙烯结晶结构用 Perkin Elmer DSC-2 型仪器进行测定。温度以纯钢为标准物进行校正, 全部数据经归一化处理。

### 3. X-射线衍射测定

\* 国家自然科学基金资助项目, 本刊于1987年2月2日收到。

广角 X-光衍射曲线在日本理学机械 Model D/Max. RA X-光衍射仪上获得。

## 结 果 和 讨 论

在研究拉伸对  $\beta$ -PP 晶型转变的影响时,常遇到加热效应的干扰。以前在工作中已经发现加热和拉伸都能产生  $\beta$  晶型向  $\alpha$  晶型的转变,而且常常是同时作用,例如在较高温度下拉伸,这就同时存在加热和拉伸,用转靶 X-射线衍射扫描就得到转变的  $\alpha$  结晶峰,而用 DSC 进行研究时,即使是室温拉伸的样品,在测量过程中也受到加热的作用,此时能否区分加热和拉伸的影响是得到正确结论的关键。为此,我们做了未拉伸样品的 DSC 曲线,观察加热速度对晶型转变的影响,图 1 中所用的  $\beta$ -PP 样品在 X-射线衍射曲线中未发现有  $\alpha$  晶相峰,由图 1 可见,在高于  $40^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速度时只有  $\beta$  晶型的熔融峰,但在较低升温速度时,除了  $\beta$  熔融峰外还出现一个  $\alpha$  熔融峰(高于  $\beta$  熔融峰),这表明在  $40^\circ\text{C}/\text{min}$  以上的升温速度将使  $\beta$  不可能转变为  $\alpha$ ,使 DSC 曲线排除测定过程中加热对晶型转变的影响,以下的实验在此升温速度下进行。

在排除测定时加热的影响因素下,DSC 结果表明拉伸温度及拉伸比都对  $\beta \rightarrow \alpha$  转变有较大影响。图 2 是在  $110^\circ\text{C}$  下拉伸样品所测得的 DSC 曲线。结果表明在  $110^\circ\text{C}$  下拉伸可引起  $\beta \rightarrow \alpha$  转变,而且随拉伸比增大  $\alpha$  晶型相对含量增加,晶型趋向完整,表现在当拉

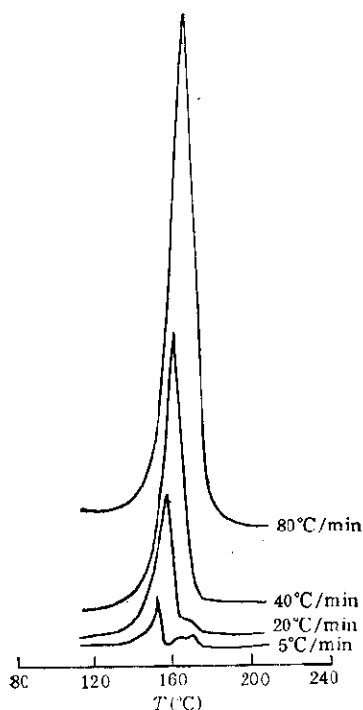


图 1 未拉伸  $\beta$ -PP 的不同升温速度的 DSC 曲线

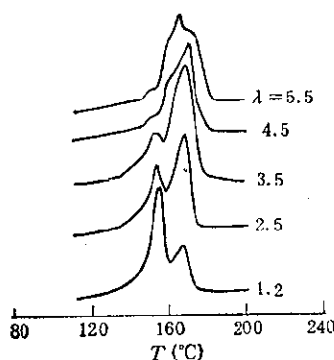


图 2 在  $110^\circ\text{C}$  拉伸的  $\beta$ -PP 的 DSC 曲线

伸比从 1.2 提高到 5 时,  $\alpha_1$  峰向高温方向位移了  $4^\circ\text{C}$ , 当拉伸比超过 4—5 时, 又一个  $\alpha$  峰出现在低于  $\alpha_1$  峰的方向, 这是  $\alpha$  双峰, 两峰极大值相差约  $3^\circ\text{C}$ , 这显然是分别归属于二种有序程度不同  $\alpha$  晶型。  $\alpha$  双峰在观察  $\beta$ -PP 在热处理时的晶型转变时也有发现, 当热处理温度较高时( $153^\circ\text{C}$ ), 出现  $\alpha$  双峰, 在同一温度下进行热处理, 随热处理时间延长时  $\alpha$  峰向较高温度方向位移, 这显示有序程序随时间的延长在增加<sup>[8]</sup>。 而且在高温处出现  $\alpha_2$  峰, 比较热处理及拉伸产生  $\alpha$  双峰的情况, 发现现象正相反, 拉伸比大时产生的  $\alpha_2$  峰在低温处, 也就是说  $\alpha_2$  峰的有序度比  $\alpha_1$  峰的有序度差。 结合广角 X-射线衍射对此进行了研

究.图 3 是转靶 X-光衍射的曲线.曲线表明拉伸首先使  $c$  轴方向(与拉伸方向平行)的  $\beta$  晶型破坏,  $\beta(300)$  衍射峰随拉伸比增加很快减弱,与此同时出现了  $\alpha$  衍射峰,这  $\alpha$  晶型随拉伸比增大强度增强.当拉伸比为 5 时  $\beta$  晶型几乎全部消失,而由 X-射线衍射环强度可知此时垂直于拉伸方向的  $\beta$  晶型也转变为  $\alpha$  晶型,由此形成的  $\alpha$  晶型自然较由平行于拉伸方向的  $\beta$  晶型转成的  $\alpha$  晶型有序度差,故在 DSC 曲线上出现在较低的温度区. P. Corradini<sup>[9]</sup> 也提到 DSC 曲线上出现  $\alpha$  双峰,与我们的实验结果一致.

图 3 中除  $\beta$ 、 $\alpha$  峰的强度随拉伸比增加而变化外,峰的极大值位置也分别向相反方向位移,  $\beta(300)$  峰向  $2\theta$  增大方向移动,  $\alpha$  峰则向  $2\theta$  减小方向位移,根据 Bragg 方程:

$$2d_i \sin \theta = n\lambda$$

则  $\beta$  晶面由于  $c$  轴方向的拉伸,使晶片距离变小.由于(300)面是平行于分子链的面,因此(300)面的间距反映了分子链的间距,即随拉伸比增加,  $\beta$  晶型分子链间距变小,  $\alpha$  晶型随拉伸比增大晶面距离增大,有序度增大.

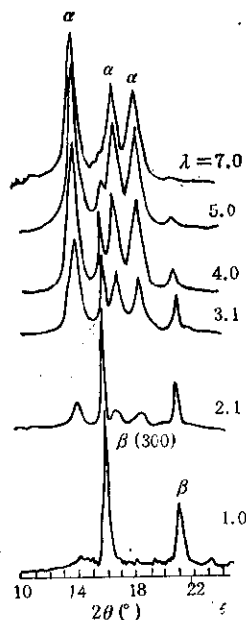


图 3 在 110°C 拉伸  $\beta$ -PP 的 X-光衍射曲线

在 50°C 下拉伸  $\beta$ -PP, DSC 曲线未见  $\alpha$  双峰(图 4). 这是在较低温度下拉伸,只能使  $\beta$  晶型破坏,但分子链不能作较大范围调整而形成  $\alpha$  晶型,只产生有序结构较差的  $\alpha$  微晶.图 5 是  $\beta$ -PP 在 25°C 下拉伸测得的 X-射线衍射图,结果明显看出拉伸并不能产生  $\beta \rightarrow \alpha$  转变,仅产生了  $\alpha$  微晶.但图 4 告诉我们,这种微晶结构一旦受热,分子链会迅速在内应力作

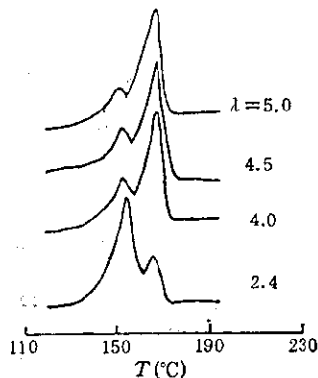
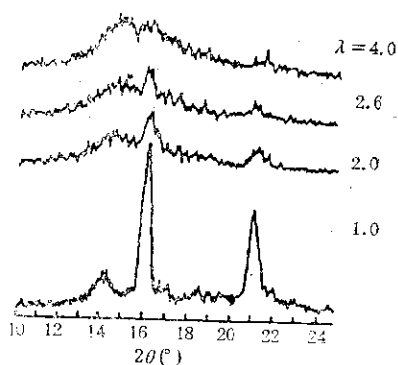
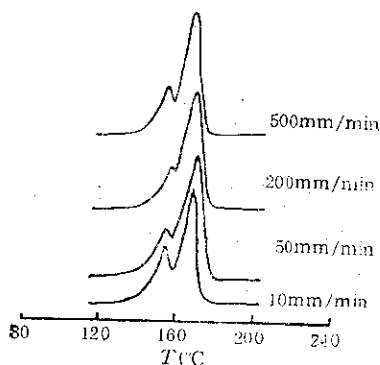


图 4 在 50°C 下拉伸的  $\beta$ -PP 的 DSC 曲线

用下调整而产生  $\alpha$  晶型.在 20°C 下拉伸的  $\beta$ -PP 的 DSC 实验仍能观察到这种现象.

拉伸对晶型转变的影响还表现在不同方向  $\beta$ -PP 晶型转变随拉伸比、拉伸温度而不同,在较高的拉伸温度时(70°—145°C),当拉伸比为 4—5.5 时,垂直方向的  $\beta$ -PP 才开始转变为  $\alpha$  晶型,表现在  $\alpha_2$  峰的出现.升高拉伸温度可降低出现这转变的拉伸比,但这影响并不显著(表 1).由熔融热的大小可以估计  $\beta$ -PP 样品在不同拉伸条件下的结晶度,表 1 表明升高拉伸温度有利于  $\alpha$  晶型的生成及完善,使表观熔融热增大,同时  $\alpha_1$  峰移向较高温度.

拉伸速率对  $\beta \rightarrow \alpha$  转变及其晶相结构均没有显著影响(图 6).当  $\beta$ -PP 在 110°C

图5 在25℃下拉伸的  $\beta$ -PP 的 X-光衍射峰图6 在110℃下以不同速率拉伸  $\beta$ -PP 至  $\lambda = 3.5$  时的 DSC 曲线表1 拉伸条件对  $\beta$ -PP 结晶结构的影响

| 拉伸温度(°C)                           | 70    | 80    | 90    | 100   | 110   | 120   | 130   | 145   |
|------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 出现 $\alpha$ 双峰的最小 $\lambda$        | 7.5   | 5.0   | 5.0   | 4.4   | 4.0   | 4.0   | 4.0   | 4.0   |
| $\lambda$ 为 2—3 时熔融热 (Cal/g)       |       |       |       | 22.7  | 24.9  | 25.9  | 26.4  | 29.9  |
| $\lambda$ 为 4 时 $\alpha_1$ 峰值 (°C) | 167.7 | 167.9 | 167.8 | 167.9 | 168.1 | 168.1 | 169.8 | 171.0 |

下分别以 10、50、200、500mm/min 速度拉伸至  $\lambda$  为 3.5 时,  $\beta \rightarrow \alpha$  转变的程度及表观熔融热均相近,  $\alpha$  峰值也相同,由此可知在 110℃ 下拉伸时  $\beta \rightarrow \alpha$  转变速度极快,以至于在变化较大的拉伸速率范围时都没有明显区别。

## 参 考 文 献

- [1] 张景云,史观一,曹友虹,王弘,高分子通讯,1986, (4),241.
- [2] 史观一,张景云,科学通报,1981,26,731.
- [3] Turner-Jones, A., Aizlewood, Z. M. and Beckett, D. R., *Makromol. Chem.*, 1964, 75, 134.
- [4] Fujiwara, Y., *Coll. Polym. Sci.*, 1975, 253, 273.
- [5] Ullmann, W. and Wendroff, J. H., *Progr. Coll. Polym. Sci.*, 1979, 66, 25.
- [6] Yoshida, T., Fujiwara, Y. and Asano, T., *Polymer*, 1983, 24, 925.
- [7] Guien Zhou, Zhiqun He, Jianmin Yu, Zhewen Han, Guanyi Shi, *Makromol. Chem.*, 1986, 187, 633.
- [8] Guanyi Shi, Bin Huang, Youhong Cao, Zhiqun He and Zhewen Han, *Makromol. Chem.* 1986, 187, 643.
- [9] Corradini, P., Napolitano, R., Oliva, L., Petraccone, V., Pirozzi, B. and Guerra, G., *Makromol. Chem. Rapid Commun.* 1982, 3, 753.
- [10] 何志群,中国科学技术大学硕士论文,1985.

## STUDY ON THE EFFECT OF DRAWING ON THE CRYSTALLINE STRUCTURE OF $\beta$ -FORM POLYPROPYLENE BY DSC

WU Pingping WANG Haiyan CHU Feng HAN Zhewen

(Department of Applied Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei)

SHI Guanyi

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

### ABSTRACT

The effects of the drawing temperature, the drawing ratio and the drawing rate on the crystalline structure of  $\beta$  form polypropylene have been studied by DSC and X-ray diffraction. The results indicate that increasing the drawing temperature and the drawing ratio favor the transition of  $\beta \rightarrow \alpha$  form and the increasing crystallinity. The mechanism of  $\beta \rightarrow \alpha$  form transition of  $\beta$  form polypropylene during drawing and the effects of drawing on the microstructure have been discussed.

**Key words**  $\beta$ -Form Polypropylene, Stretch, DSC