

非晶态全同立构聚丙烯玻璃的 结晶过程与玻璃化转变*

徐端夫 沈德言 杜 雪 闻再庆 钱人元

(中国科学院化学研究所)

摘 要

以低于 -75°C 的干冰-乙醇淬火聚丙烯熔体薄膜, 制得了全同立构聚丙烯玻璃。观察此试样在升温过程及等温过程中的比容变化和红外光谱变化, 研究它的松弛过程和结晶过程, 结果表明在 -23°C 以下它相当稳定, 高于 -20°C 则有明显的松弛、结晶过程产生。非晶态全同立构聚丙烯的玻璃化转变温度大约稍高于 -20°C 。

玻璃态高聚物结晶过程(冷结晶过程)的研究既有理论也有实际意义, 但是许多结晶性高聚物的玻璃化转变温度(T_g)多少年来一直存在相当大的看法分歧^[1], 冷结晶过程也缺乏仔细的研究。近年来虽然对其中最典型的一个例子——聚乙烯进行了大量研究^[2-8], 但问题仍没有得到澄清。全同立构聚丙烯是一个重要的结晶性高聚物品种, 文献中对它的 T_g 已经进行过大量的研究, 结果也不例外——所报道的 T_g 的数值出入很大, 从 -56°C 到 $+47^{\circ}\text{C}$, 各种说法都有^[9-11]。Gezovich 等^[12]曾报道用液氮淬火聚丙烯熔体的方法制得玻璃态的全同立构聚丙烯, 我们用红外光谱及比容变化等方法研究了玻璃态聚丙烯的结晶过程, 并初步讨论了非晶态全同立构聚丙烯的 T_g 问题。

非晶态聚丙烯的制备与表征

参照 Hendra 等制备聚乙烯试样的方法^[13], 将向阳化工厂的 S 701 型聚丙烯树脂经过适当热降解、压制成薄膜($\bar{M}_n$ 约为 1.2×10^5), 再将此薄膜夹于两片铝箔中充分熔融后(通常的条件为 $280-300^{\circ}\text{C}$ 熔化一分钟)迅速投入低于 -75°C 的乙醇中淬火, 制成厚约 50 微米的淬火薄膜试样。此试样在 -25°C 时的比容 $V(-25^{\circ}\text{C})$ 用排液称重法和悬浮法测定均为 1.135 ± 0.001 厘米³/克。(排液称重法是将淬火试样悬挂于乙醇中用分析天平称重, 据浮力变化来计算比容, 悬浮法是调节乙醇-水的比例使淬火薄膜能稳定地悬浮于此溶液时测定悬浮液的比容)。由于在低温迅速淬火所制得的试样并非处于平衡状态, 而且比容-温度关系曲线在 T_g 处会发生转折, 此值难于与聚丙烯熔体的比容-温度直线外推值(-25°C 的比容为 1.120 厘米³/克)^[13]进行比较以推断试样的结晶性, 但是比值与 Beck^[9]、Passaglia^[14] 等人测得的无规聚丙烯的比容(-25°C 时为 1.132—1.133 厘米³/克)很接近, 所

* 本文曾在 1980 年全国高分子学术会议(苏州)上宣读。1980 年 8 月 26 日收到。

以我们认为淬火所得的全同立构聚丙烯薄膜基本上是非晶态的。红外光谱的测量表明, 淬火聚丙烯试样的 998 厘米⁻¹谱带的吸光度与聚丙烯熔体的相比显然要高很多(图 1), 这固然与试样的温度变化有关^[15], 但是也可能意味着在淬火过程中已有部分较无序的链段转变成相当长(单体单元数>10)的₃₁螺旋结构^[16,17], 即淬火试样已具有一定程度的有序性。

淬火聚丙烯升温时的体积变化和结晶化

将淬火聚丙烯试样悬挂于乙醇中, 用分析天平测量试样在降温、升温及再降温过程中的比容变化(每点恒温约十分钟), 结果如图 2 所示。逐点降温测定后再升温测定的数据(曲线 A)表明非晶态聚丙烯在 -20℃ 以下是相当稳定的。约从 -40℃ 开始试样的膨胀系数 $\alpha \left(\frac{1}{V} \cdot \frac{\Delta V}{\Delta T} \right)$ 稍微有些增加(由 $2.4 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ 变为 $4.0 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$), 温度升到 -20℃ 以上则发生明显的体积收缩现象, 这意味着非晶态聚丙烯开始逐渐结晶化, 同时因迅速淬火而被冻结的体积收缩松弛过程也在缓慢进行。当试样的温度升到室温后放置一天再逐渐降温测量比容变化(曲线 B)则可看到由于在升温时发生了结晶和松弛过程, 试样的体积大约比原来收缩了 2%, 并且比容-温度关系的转折点升高到大约 -10℃。非晶态聚丙烯试样的比容-温度关系测定结果表明, 在 -20℃ 以下淬火试样的膨胀系数 α 接近于聚丙烯晶格的 α 和 T_g 以下的无规聚丙烯的 α 值, 而远小于聚丙烯熔体及 T_g 以上无规聚丙烯的 α 值($7-10 \times 10^{-4}$)^[9,13,14], 可以说明在 -20℃ 以下淬火的非晶态试样处于玻璃态。比容-温度曲线在 -40℃ 处虽略有转折, α 值稍有增大, 但是其变化量 $\Delta\alpha$ 远小于无规聚丙烯在 T_g 处的变化, 所以此转折不像典型的非晶态高聚物的玻璃化转变。淬火聚丙烯试样的动态力学性质测定结果也表明^[18], 在与此相应的温度范围, 模量约为 3×10^{10} 达因/厘米², 并没有大幅度的降低变化, 进一步证实 -40℃ 处的转折不是非晶态聚丙烯的 T_g 。总之, 测定结果表明非晶态聚丙烯在 -20℃ 以下皆为玻璃态, 而没有证据可以支持 T_g 在 -20℃ 以下的各种观点。在 -20℃ 以上由于开始了体积松弛和结晶过程, 因而也无法直接从测得的比容-温度曲线上观察到相当于非晶态聚丙烯 T_g 的转折点。

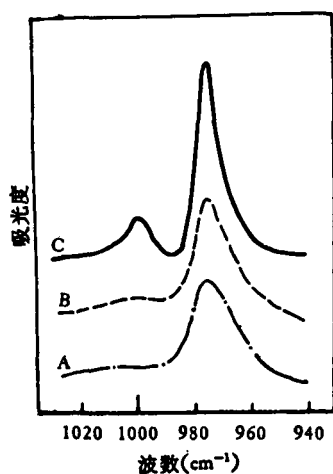


图 1 全同聚丙烯的红外光谱(1020-940 厘米⁻¹)
A. 270℃ 熔体; B. 熔体降温至 180℃;
C. 熔体在干冰-乙醇中淬火。

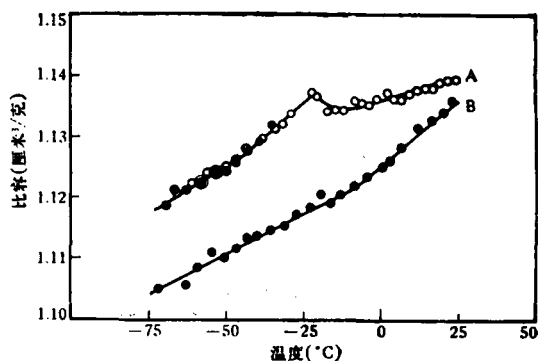


图 2 玻璃态聚丙烯在降温、升温过程(曲线 A)及再降温时(曲线 B)的比容变化
● 降温过程 ○ 升温过程 ⊙ 两点重合

玻璃态聚丙烯在升温过程中的光谱变化

为了研究温度对玻璃态聚丙烯的结晶转变和松弛过程的影响,将淬火试样在低温下迅速转移到低温红外测定池内,用 Perkin-Elmer 180 型红外分光光度计分别测定试样在升温过程中 998 厘米⁻¹谱带和 974 厘米⁻¹谱带的吸光度随温度上升而发生的变化,以 0.5℃/分的升温速率加热置于红外测定池中的试样,每两分钟扫描一次光谱,扫描范围为 1020—940 厘米⁻¹,光谱狭缝宽度为 4 厘米⁻¹。实验结果表明(图 3),在 -25℃ 以下光谱可较长时间稳定不变,即察觉不到由于迅速淬火而处于冻结状态的分子构象有明显的松弛过程和变化。温度升到大约 -20℃,红外光谱才稍有变化。随后,998 厘米⁻¹谱带随着温度上升而迅速增强。温度上升到 5℃ 以上光谱变化趋于缓慢,但仍有可察觉的变化。例如试样升温到室温后继续放置一天,光谱仍有少量变化。

998 厘米⁻¹谱带随温度上升而逐渐增强,意味着非晶态聚丙烯中无规线团分子逐渐转变成相当长的 3₁ 螺旋构象的分子链段。所以文献中常把这种沿着分子链方向有序化的转变作为试样结晶的反映,用 998 厘米⁻¹和 974 厘米⁻¹谱带吸光度的比值 R 来表征聚丙烯的“相对结晶度”^[19,20],虽然以 974 厘米⁻¹谱带作为参比内标不很理想,但它距 998 厘米⁻¹谱带较近,便于迅速测量,所以图 3 也画出了 R 值随温度的变化,以便于把各次实验的数据进行比较。从图 3 可以看到,玻璃态聚丙烯在低温结晶时达到的 R 值比熔体自然冷却试样的 R 值小得多,意味着低温结晶的试样有相当多的分子链段仍处于较无序的构象。

为了进一步弄清楚温度对玻璃态聚丙烯的松弛过程、结晶速率和结晶程度的影响,分

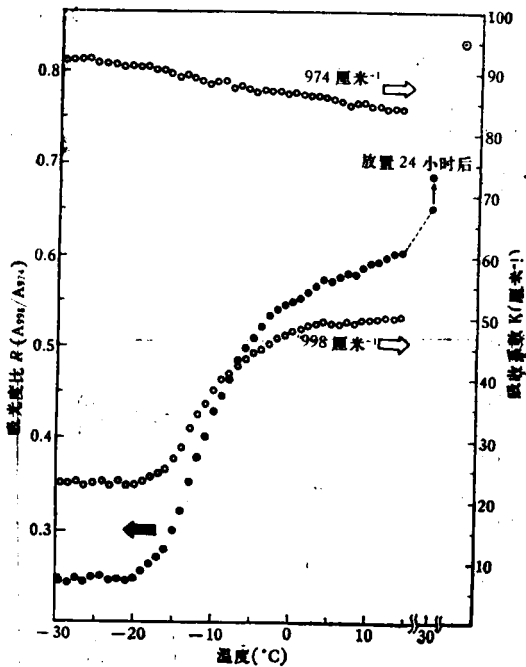


图 3 玻璃态聚丙烯在等速升温过程中的光谱测量
○ 谱带的吸收系数 ($K = A/b$); ● 吸光度比 $R(A_{998}/A_{974})$; ◎ 为熔体自然冷却结晶试样的 R 值

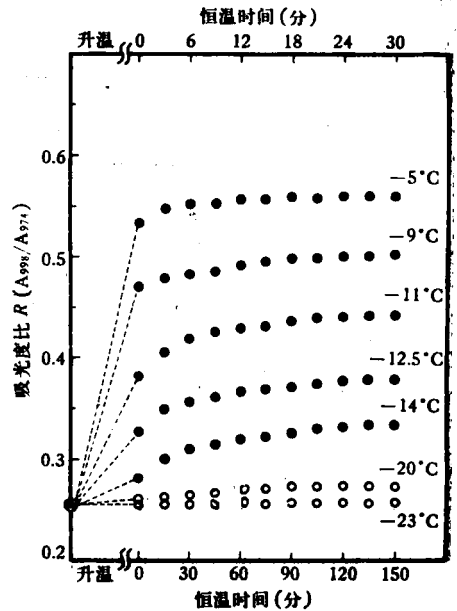


图 4 玻璃态聚丙烯在等温过程中的光谱测量
(其时间坐标: ● 由上方刻度表示;
○ 由下方刻度表示)

别在 -23 , -20 , -14 , -12.5 , -11 , -9 和 -5°C 等恒定温度下测量淬火聚丙烯薄膜的 R 值随时间的变化, 试样升到预定温度约需 5—10 分钟, 恒温时的温度波动范围约为 1°C 。实验结果表明(图 4), 试样在 -23°C 经 150 分钟以后光谱仍无可察觉的变化, 这表明在 -23°C 时聚丙烯分子链即使能发生构象有序化的转变或松弛过程, 那也将是极为缓慢的。在 -20°C 恒温时, R 值在 90 分钟内, 有微小的缓慢增长, 随后即趋于平稳。将试样升温到较高的温度进行恒温测量, 则可看到试样的 R 值及结晶速率都随温度而增加, 即在较高的结晶温度下可较迅速地达到较高的 R 值, 并在随后的观察时间内几乎察觉不到 R 值的变化。

淬火聚丙烯试样在等温过程中红外光谱变化的测量结果进一步证实了玻璃态聚丙烯的结构在 -20°C 以下是相当稳定的, 在 -20°C 以上则能逐渐有序化, 并在不同的温度下能转变成具有不同结晶程度的试样。

以上的实验结果说明玻璃态全同立构聚丙烯在 -20°C 以下分子链构象状态是冻结的, 观察不到典型的玻璃化转变过程。在 -20°C 以上松弛时间减短到足使在实验观察的时间标尺下, 链的方向发生一维有序化, 同时伴随着明显的体积突然收缩而开始结晶过程。形成 3_1 螺旋, 出现 998 厘米^{-1} 吸收带约需 10 个单体单元的协同运动, 而玻璃化转变一般约需 50 个单体单元的协同运动, 因此可以设想如果结晶速率较快, 非晶态高聚物可以在稍低于 T_g 的温度先出现结晶过程而观察不到典型的玻璃化转变现象(例如观察不到模量突然降低三个数量级的现象), 聚丙烯、聚乙烯可能就是这样的例子。玻璃态聚丙烯经室温结晶一天后再降温测得的比容变化曲线上的转折点 -10°C 则反映了片晶间非晶区的 T_g 。本实验室曾论证片晶间非晶区的 T_g 比“自由”非晶态的 T_g 要高, 例如结晶性聚对苯二甲酸乙二酯的 T_g 约比非晶态试样高 $10-30^{\circ}\text{C}$, 视结晶程度而异。因此玻璃态全同立构聚丙烯的 T_g 应在 -20°C 及 -10°C 之间, 可能更接近于 -20°C 。

参 考 文 献

- [1] Brandrup, J., Immergut, E. H., Ed. "Polymer Handbook", Wiley, New York (1975).
- [2] Hendra, P. J., Jobic, H. P., Moritz, K. H., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **13**, 365(1975).
- [3] Boyer, R. F., Snyder, R. G., *ibid.*, **15**, 315(1977).
- [4] Jones, J. B., Barenberg, S., Geil, P. H., *J. Macromol. Sci., Phys.*, **B15**, 329(1978).
- [5] Lam, R., Geil, P. H., *Polym. Bulletin*, **1**, 127(1978).
- [6] Cutler, D. J., Glotin, M., Hendre, P. J., et al., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **17**, 907 (1979).
- [7] Jones, J. B., Barenberg, S., Geil P. H., *Polymer*, **20**, 903(1979).
- [8] Beatty, C. L., Karasy F. E., *J. Macromol. Sci., Rev.*, **C17**, 37(1979).
- [9] Beck, D. L., Hiltz, A. A., Knox, J. R., *SPE Trans.*, **3**, 279(1963).
- [10] 上出健二, 真田昌彦, 高分子化学, **23**, 481(1966).
- [11] Smit, P. P. A., *Kolloid Z. Z. Polym.*, **250**, 27(1972).
- [12] Gezovich, D. M., Geil, P. H., *Polym. Eng. Sci.*, **8**, 202(1968).
- [13] Wilski, H., *Kunststoffe*, **54**, 10(1964).
- [14] Passaglia, E., Martin, G. M., *J. Res. NBS.* **68A**, 273(1964).
- [15] 柘植盛男, 谷本三郎, 田中诚之, 工业化学杂志, **73**, 440(1970).
- [16] Kobayashi, M., Akita, K., Tadokoro, H., *Makromol. Chem.*, **118**, 324(1968).
- [17] Kissin, Yu. V., Tsvetkova, V. I., Chirkov, N. M., *Eur. Polym. J.*, **8**, 529(1972).
- [18] 许荣华, 徐端夫, 钱入元, 待发表工作。
- [19] Abe, K., Yanagisawa, K., *J. Polym. Sci.*, **36**, 536(1959).
- [20] Quynn, R. G., Riley, J. L., Young, D. A., Noether, H. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2**, 166(1959).

THE CRYSTALLIZATION PROCESS OF AMORPHOUS ISOTACTIC-POLYPROPYLENE GLASS AND ITS GLASS TRANSITION TEMPERATURE

Xu Duanfu, Shen Deyan, Du Xue, Wen Zaiqing and Qian Renyuan

(*Institute of Chemistry, Academia Sinica*)

ABSTRACT

The isotactic polypropylene glass was prepared by quenching the molten film in dry-ice ethanol solution (below -75°C). The specific volume of the quenched film was $1.135\text{ cm}^3/\text{g}$ at -25°C .

The relaxation and crystallization process of isotactic polypropylene glass was followed by density measurement and IR spectroscopy. Below -40°C , the thermal expansion coefficient of amorphous isotactic-polypropylene was found to be $2.4 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ and increased to $4.0 \times 10^{-4}/^{\circ}\text{C}$ at -40 to -20°C . Over -20°C , volume contraction took place noticeably, indicating the presence of crystallization and relaxation of the frozen molecules. Below -23°C , there was no change of the absorbance ratio ($A_{998\text{cm}^{-1}}/A_{974\text{cm}^{-1}}$) of the IR spectra of isotactic-polypropylene glass. But when the quenched film was heated to above -20°C , this ratio and the crystallization rate increased gradually.

Because of crystallization, the "true" T_g of amorphous isotactic polypropylene could not be determined experimentally by conventional methods. The "true" T_g is probably just above -20°C .