

FRS-XRSA 与 SAXS 研究硬弹性聚丙烯的 结晶度、取向与超结构

II. 退火温度的影响*

胡家璁 胡七一 谷 岩

(复旦大学材料科学系, 上海, 邮政编码 200433)

摘 要

本文是继应用 WAXD 与 SAXS 研究退火时间对 HEPP 结构影响后的第二部分工作, 即退火温度的影响。结果指出: FRS-XRSA 是研究择优取向聚合物结晶与取向的合理方法; HEPP 的 X_c 与 L_{hk} 随 $T_{\text{退}}$ 存在着熔融-结晶-再熔融及趋于平稳的过程, 当 $t_{\text{退}} = 30\text{min}$, $T_{\text{退}} \geq 140^\circ\text{C}$ 是较佳结晶条件; 与前人工作不同, HEPP 中的片晶似呈扭曲状, 且随 $T_{\text{退}}$ 增加, 扭曲片晶向伸展片晶转变, 当 $T_{\text{退}} \geq 140^\circ\text{C}$, 伸展取向渐趋稳定; SAXS 结果指出, d 随 $T_{\text{退}}$ 线性增加, d_c 在 $T_{\text{退}}$ 从 $110^\circ\text{--}120^\circ\text{C}$ 出现剧变增厚, d_c 的变化与晶粒的熔融和片晶的增厚相对应, 片晶层是由二层晶粒堆砌而成。 $T_{\text{退}}$ 与 $t_{\text{退}}$ 相比, 两者对 HEPP 的结构都有明显的影响。

关键词 FRS-XRSA、SAXS、HEPP、结晶度、取向、超结构、 $T_{\text{退}}$

本文是应用 X-射线法研究硬弹性聚丙烯 (HEPP) 结构一系列工作的第二篇, 前文 (I) 重点讨论了退火时间 $t_{\text{退}}$ 对结构的影响^[1], 本文 (II) 的重点则在退火温度 $T_{\text{退}}$ 对结构的影响, 后文 (III) 将发表拉伸-回复过程中结构变化的研究。硬弹性聚丙烯是在应变结晶 (Strain-Induced-Crystallization SIC) 与热结晶 (Thermal-Induced-Crystallization TIC) 两个复合过程中制备的^[2], 单有应变过程不行, 单有热过程亦不行。通常 i-PP 经熔纺高拉伸后, 还需在定伸下进行热结晶。但什么温度、多少时间最佳? 在热结晶过程中, i-PP 体系到底发生了什么变化? 结晶结构与硬弹性究竟有什么联系? 以及如何提高 HEPP 硬强性的模量、弹性和强度等问题, 都还有待深入研究与解决, 以使 HEPP 真正在硬弹性方面获得开发与应用。本文应用作者提出的全倒易空间 X-射线散射法 (FRS-XRSA)^[3] 与传统的 SAXS 研究了 $T_{\text{退}}$ 对 HEPP 结晶、取向与超结构的影响, 其中包括结晶度、晶粒度、晶轴/晶面取向分布、取向因子、长周期、片晶层厚度和非晶层厚度等一系列重要的信息, 这对上述的前二个问题获得了许多重要而明确的结论。

* 1989年7月6日收到。

实 验 部 分

1. 试样

i-PP 粒料为北京燕山石化总公司市售 i-PP2600 ($\bar{M}_n = 2.5 \cdot 10^5$, 等规度 95%, M. I 9—11g/min), 经熔纺(熔纺温度 195℃, 拉伸比 $\lambda = 0.2 \cdot 10^3$, 室温 11.5℃, R.H.70%) 和定伸退火, $t_{an} = 30\text{min}$, $T_{an} = 100, 110, 120, 130, 140, 150^\circ\text{C}$, 得到 1*, 2*, 3*, 4*, 5*, 6* 六个试样; 0* 为未退火试样; 7* 为 i-PP 粒料在 $210^\circ \pm 10^\circ\text{C}$, N_2 气氛下熔融 3min, 然后, 浸入 $130^\circ \pm 0.2^\circ\text{C}$ 的甘油浴 2hrs 等温结晶而得, 作为消取向晶粒的试样。

2. FRS-XRSA^[3]

在 FRS-XRSA 中, 纤维试样无需粉末化。应用 Rigaku D/max-RB 系列 X-射线衍射仪, 配置 F3-纤维试样架与石墨单色仪, 方位角取 $\phi_i = 0-90^\circ$, $\Delta\phi_i = 5^\circ$ 或 10° , 对每一设定 ϕ_i 进行 2θ 扫描, $2\theta = 10-30^\circ$ 。

3. SAXS 测定

应用 Rigaku D/max-RB 系列 2203E1 型小角 X-射线散射仪, 沿子午 (MD) 与赤道 (ED) 方向对 HEPP 纤维进行测定, $2\theta = 0.15-1.5^\circ$ 。

4. 数据处理

对 FRS-XRSA 测得的每一 ϕ_i 方位的结果, 应用微机分峰法 (CPR) 进行数据处理^[4], 从分峰结果即可求算结晶度 X_c^* 、晶粒度 L_{hkl} 、晶轴/晶面取向分布 (AAODF)、取向因子 $f_{hkl,z}$ 、取向三角图等^[5]; 对 SAXS 的结果, 按 Bragg 方程与近似的一维两相交替模型, 可以求算长周期 d 、晶层厚度 d_c 、非晶层厚度 d_a 以及平均每晶层内晶粒堆砌的层数 n_c 等。

结 果 与 讨 论

1. 结晶度 X_c^* %

基于全倒易空间 X-射线散射守恒原理 (FRS-XRSCP), 单轴取向纤维的结晶度方程为^[1,3]

$$X_c^* \% = \frac{\sum_{\phi_i=0^\circ}^{90^\circ} I_c(\sum hkl, \phi_i) \cdot \sin \phi_i}{\sum_{\phi_i=0^\circ}^{90^\circ} I_i(am + \sum hkl, \phi_i) \cdot \sin \phi_i} \cdot 100 \% \quad (1)$$

式中

$$I_c(\sum hkl, \phi_i) = \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} I_c(2\theta, \phi_i) d(2\theta) \quad (2)$$

$$I_i(am + \sum hkl, \phi_i) = \int_{2\theta_1}^{2\theta_2} I_i(2\theta, \phi_i) d(2\theta) \quad (3)$$

I_c 与 I_i 分别为在设定方位角 ϕ_i 由 CPR 得到的晶相散射强度与总散射强度, $2\theta_1 = 10^\circ$, $2\theta_2 = 30^\circ$ 。结果示于图 1 与表 1。从图可以清楚地看出: (1) 随着 T_{an} 的升高, 先是熔融过程占上风, 从 110°C 到 120°C , 突然出现结晶过程, 从 120°C 到 140°C 又是熔融过程, 从 $140-150^\circ\text{C}$, 结晶渐趋平稳; (2) T_{an} 对这一结晶-熔融过程的影响要大于 t_{an} ; (3) 综合

表 1 FRS-XRSA 计算 HEPP 的 X_c^* (%)

方法	$X_c^*/\%$	试样	0*	1*	2*	3*	4*	5*	6*	7*
FRS-XRSA $t_{an} = 30(\text{min})$ $T_{an} = 100^{\circ} - 150^{\circ}\text{C}$			80.4	70.8	65.2	83.5	77.2	72.6	72.9	—
FRS-XRSA** $t_{an} = 0 - 60(\text{min})$ $T_{an} = 130^{\circ}\text{C}$			80.4	73.9	81.7	77.1	84.3	78.8	79.6	80.2

** 该行试样编号按 $t_{an} = 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60\text{min}$ 序列编排。

表 2 HEPP 在不同 T_{an} 的 L_{hkl} 值

试样	0*	1*	2*	3*	4*	5*	6*
$L_{hkl}(\text{nm})$							
(040)	10.50	10.76	11.63	10.91	10.56	11.04	10.93
(110)	8.36	9.06	9.37	9.26	9.47	9.24	9.95
(130)	7.25	9.32	9.93	8.38	9.10	9.40	9.56
(001)	—	—	—	—	6.65	—	—
(111)	6.77	8.65	9.18	9.43	8.98	6.37	6.36

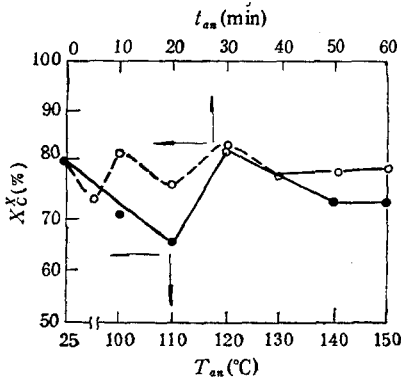


图 1 HEPP 的 X_c^* 随 T_{an} 与 t_{an} 的变化趋势图

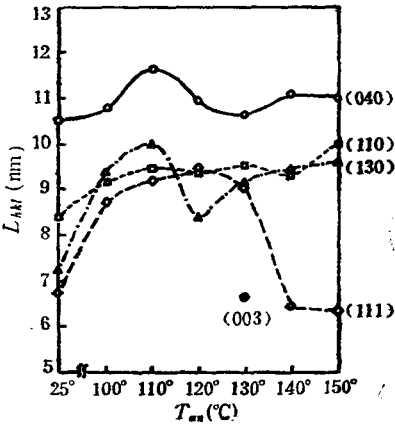


图 2 HEPP 的 L_{hkl} 随 T_{an} 的变化趋势图

T_{an} 与 t_{an} 的结果指出, HEPP 的较合理的退火条件应取 $t_{an} \geq 40\text{min}$ 或 $T_{an} \geq 140^{\circ}\text{C}$ 。即从总体上看,结晶-熔融的复杂过程到此条件后才接近平稳,作为材料来说,结构与性能的稳定性是必要的因素;(4)关于 FRS-XRSA 优于传统的 PM,可参见前文(I)的解释。

2. 晶粒度 L_{hkl}

按 Scherrer 方程可以求得不同 T_{an} 时的 L_{hkl} (表 2 与图 2)。结果指出:(040) 与 (130)晶面的 L_{040} 与 L_{130} 随 T_{an} 的增高发生增大-减小-趋于稳定的趋势。从这一现象联

系到 X_c^* 随 T_{an} 的变化是下降-上升-下降-趋于稳定的相反趋势来看, 只能解释为由于小晶粒的熔融导致了 X_c^* 的下降与 L_{hkl} 的增大, 以及由于新的小晶粒的生成又导致了 X_c^* 的上升与 L_{hkl} 的减小。总之, 在 $T_{an} = 100-150^\circ\text{C}$ 之间, 小晶粒有生有灭, 而大晶粒亦有重组、完善与增大。关于 L_{111} 随 T_{an} 的变化可能和片晶从扭曲型转变为伸展型有关, 这一转变过程将于后文讨论。

3. (hkl) 晶面法向取向分布

传统测定单轴取向分布的方法是 X-射线方位角扫描^[5], 但此法存在多峰严重干扰的缺点, 并且每次只能测一个 (hkl) 晶面的取向。按作者提出的 FRS-XRSA, 在一次测量中可以获得任意个需要了解其取向分布的 (hkl) 晶面的 X-射线散射, 对任一 (hkl) 晶面, 其取向分布可按式计算

$$I_r(hkl, \phi_i) = \frac{I_c(hkl, \phi_i)}{I_{c, \max}(hkl, \phi_{\max})} \quad (4)$$

式中 I_c 与 $I_{c, \max}$ 是 (hkl) 晶面在设定 ϕ_i 与出现最大散射的 $\phi_{\max}$ 处的经校正和归一化后

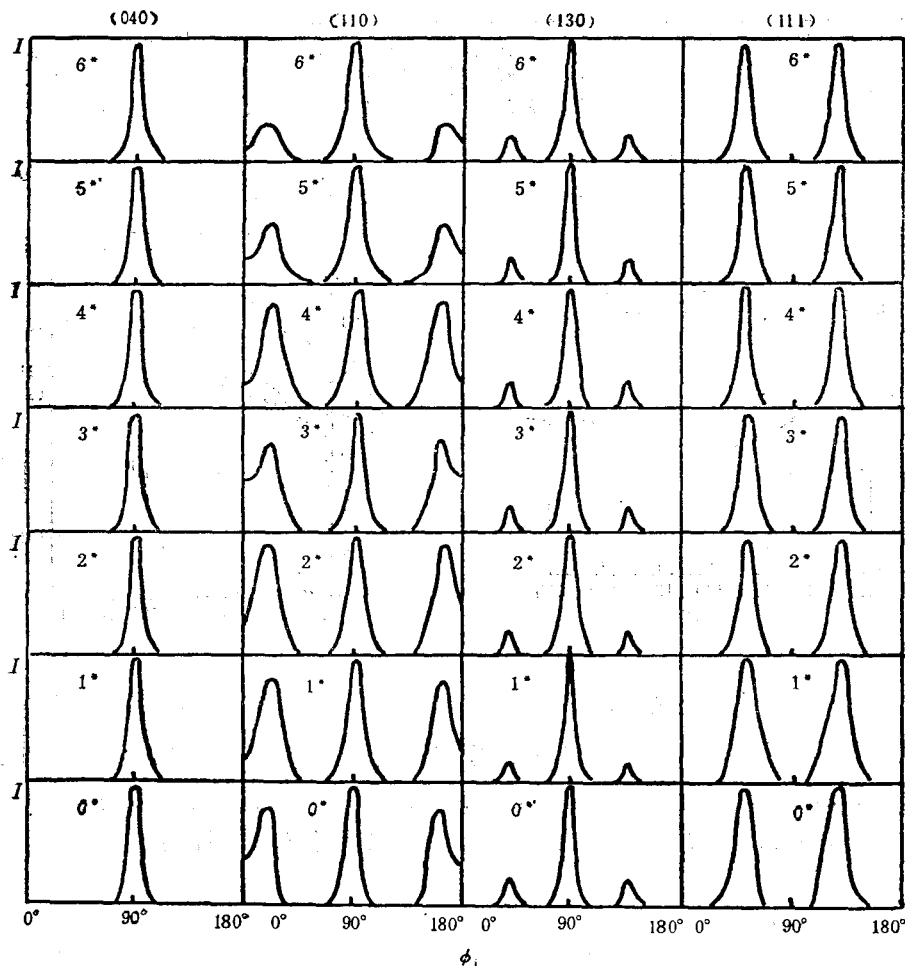


图3 HEPP 的(040)、(110)、(130)、(111)晶面法向的 X-Ray AAODF

表 3 (hkl) 晶面法向与晶轴之间的几何关系表

(hkl) or axis	$\vec{a}$	$\vec{b}$	$\vec{c}$	x -axis	(110)	(040)	(130)	(111)
$\vec{a}$	0°	90°	99.6°	9.6°	17.4°	90°	43.3°	42.2°
$\vec{b}$	90°	0°	90°	90°	72.6°	0°	46.7°	78.5°
$\vec{c}$	99.6°	90°	0°	90°	90°	90°	90°	50.1°
x -axis	9.6°	90°	90°	0°	17.4°	90°	43.3°	42.2°
(110)	17.4°	72.6°	90°	17.4°	0°	72.6°	25.9°	39.9°
(040)	90°	0°	90°	90°	72.6°	0°	46.7°	78.5°
(130)	43.3°	46.7°	90°	43.3°	25.9°	46.7°	0°	47.5°
(111)	42.2°	78.5°	50.1°	42.2°	39.9°	78.5°	47.5°	0°

* 见文献[10]表 2.

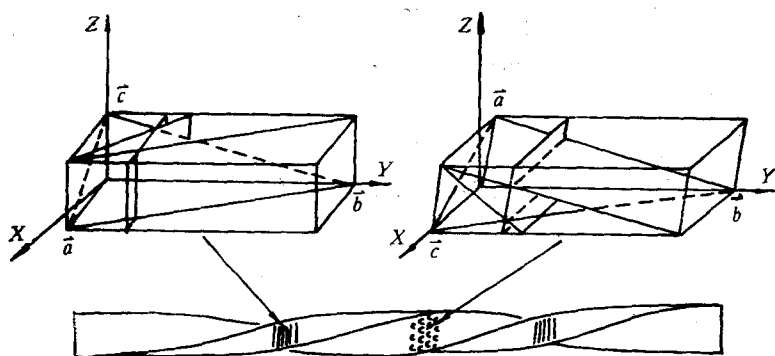


图 4 HEPP 纤维中扭曲片晶与晶轴取向示意图

(见文献[10]图 6).

的散射强度, I , 是对比强度。结果示于图 3。从各晶面的取向分布及结晶学晶轴、晶面之间的关系可知(表 3), 在 HEPP 纤维中, 晶粒的取向是双重的, 或其中的片晶极可能是扭曲型的(图 4), 其理由见前文(1)。关于在 M 、 T 两方向上, 何种晶粒为多, 则可由图 3 中 (110) 晶面在 $\phi_i = 20^\circ$ 与 90° 的散射强度的相对比值得到回答。例如, $T_{\infty} = 100-130^\circ\text{C}$, M 与 T 取向的晶粒数都较为接近, 而当 $T_{\infty} > 130^\circ\text{C}$, 则 M 取向的晶粒就大于 T 取向的。若采用扭曲片晶的模型, 则应得出当 $T_{\infty} \geq 140^\circ\text{C}$ 以后, 扭曲片晶渐趋伸展。

利用各晶面的取向分布(图 3)可以进而绘制极图, 但对单轴取向的 HEPP 纤维, 极图(PF)可以省略。

4. 取向因子 $f_{i,kl,z}^{[5]}$

从 FRS-XRSA 得到的各晶面的取向分布很容易计算各晶面的取向角 ϕ_i 的均方余弦

$$\langle \cos^2 \phi_{hkl,Z} \rangle = \frac{\sum_{\phi_i=0^\circ}^{90^\circ} I_c(hkl, \phi_i) \cdot \cos^2 \phi_i \cdot \sin \phi_i}{\sum_{\phi_i=0^\circ}^{90^\circ} I_c(hkl, \phi_i) \cdot \sin \phi_i} \quad (5)$$

这里 Z 是纤维轴方向。与前文理由相同, 由于 $2\theta_{003} = 42.27^\circ$, 而且在此 2θ 附近, 还有 $2\theta_{103} = 42.28^\circ$, $2\theta_{113} = 42.51^\circ$ 以及 $2\theta_{013} = 42.5^\circ$ 的干扰, 所以我们可以利用结晶学的关系, 从(040)与(110)晶面的散射来推算(001)晶面的结果^[6]

$$\langle \cos^2 \phi_{001,Z} \rangle = 1 - 1.009 \langle \cos^2 \phi_{110,Z} \rangle - 0.901 \langle \cos^2 \phi_{040,Z} \rangle \quad (6)$$

然后, 按 Hermans 方程计算 $f_{hkl,Z}^{[7]}$

$$f_{hkl,Z} = \frac{1}{2} (3 \langle \cos^2 \phi_{hkl,Z} \rangle - 1) \quad (7)$$

结果见表 4、5 与图 5、6。由此可知: (1)(040)晶面的 $f_{040,Z}$ 随 T_{an} 的变化基本不变, 约为 -0.5, 即其法向始终垂直于纤维轴; (2)(110)与(130)晶面的 $f_{110,Z}$ 与 $f_{130,Z}$ 随 T_{an} 的变化相近, 其值在 -0.1—-0.4 之间, 为负值, 这是由于扭曲片晶中晶粒的 c -晶轴存在着平行与垂直纤维轴的两种取向造成的, 但平行晶粒数较多; (3)(001)晶面的取向随 T_{an} 的变化与(110)、(130)晶面相反, 这完全是合理的, 这说明 c -晶轴的取向随 T_{an} 有趋向于平行于纤维轴的倾向; (4)(111)晶面的 $f_{111,Z}$ 随 T_{an} 的变化在 0—0.12 之间, 从结晶学关系可知(表3), (111)晶面法向与 c -晶轴的夹角为 50.1° , 这一角度接近魔角 54.74° , 所以 $f_{111,Z} \sim 0$ 。若当 c -晶轴与纤维轴重合时, 则 $f_{111,Z}$ 应等于 0.117, 这种情况和 4* 试样相当接近; (5) 从总体上看, 所有这些晶面在 $T_{an} = 130^\circ\text{C}$ 其取向都有明显变化。其中, $f_{001,Z} \approx 0.5$ 的试样可以归因于 c -晶轴的双重取向引起的, 这时, c -晶轴沿 M 、 T 取向的晶粒数近似相等。当 $T_{an} \geq 140^\circ\text{C}$, $f_{001,Z} \rightarrow 0.8$, 而其余各晶面的取向都渐趋稳定, 这说明扭曲片晶在高温条件下在向伸展片晶转变。

5. SAXS^[5,8]

HEPP 纤维沿其子午方向(MD)与赤道方向(ED)测得的 SAXS 是不同的(图 7),

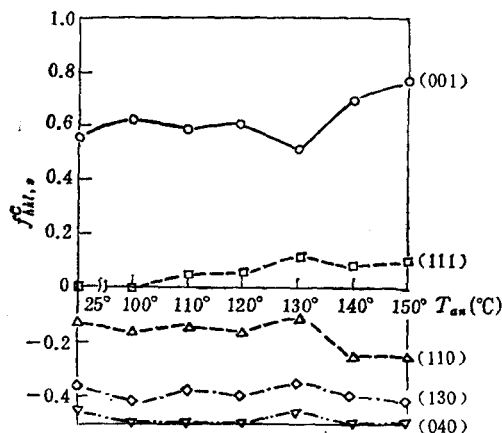


图 5 HEPP 的 $f_{hkl,Z}$ 随 T_{an} 的变化图

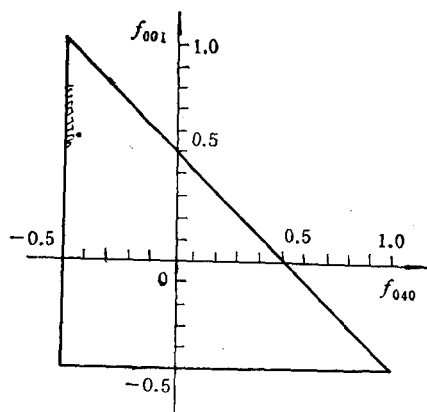


图 6 (001)与(040)晶面法向的取向三角图

· 0*; -----1*—6*

表 4 HEPP 各 (hkl) 晶面法向的 $\langle \cos^2 \phi_{hkl,Z} \rangle$

试样 (hkl)	0*	1*	2*	3*	4*	5*	6*
(040)	.0302	.0028	.0047	.0018	.0302	.0027	.0029
(110)	.2523	.2304	.2433	.2355	.2671	.1771	.1318
(130)	.0931	.0531	.0840	.0738	.1024	.0824	.0643
(111)	.3439	.3480	.3749	.3833	.4109	.3955	.4033
(001)	.7058	.7443	.7284	.7396	.6792	.8031	.8525

表 5 HEPP 各 (hkl) 晶面法向的 $f_{hkl,Z}^c$

试样 $f_{hkl,Z}^c$	0*	1*	2*	3*	4*	5*	6*
(040)	-.4547	-.4958	-.4930	-.4973	-.4547	-.4960	-.4957
(110)	-.1216	-.1544	-.1350	-.1468	-.0994	-.2345	-.3023
(130)	-.3604	-.4204	-.3740	-.3893	-.3464	-.3764	-.4036
(111)	.0158	.0220	.0624	.0750	.1164	.0933	.1050
(001)	.5587	.6165	.5926	.6094	.5188	.7045	.7788

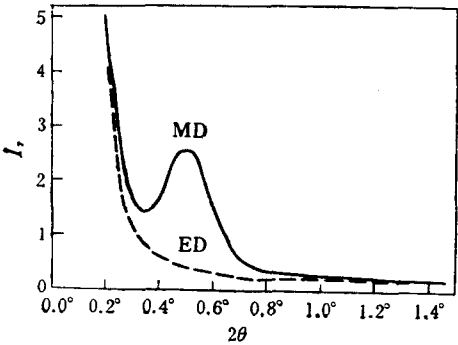


图 7 HEPP 纤维沿 MD 与 ED 的 SAXS

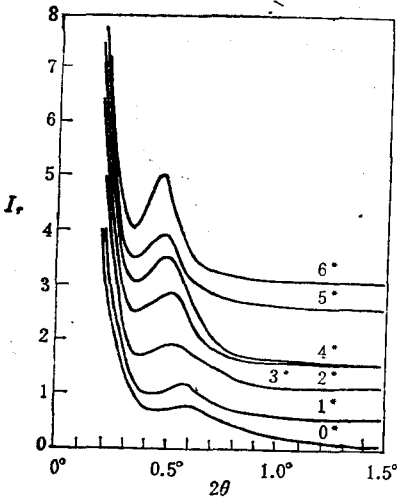


图 8 HEPP0*—6* 沿 MD 的 SAXS

这一结果和以前的工作相同,在此不再多予讨论^[9]。沿子午方向测得各 HEPP 试样的 SAXS 见图 8。结果指出:(1) HEPP 的长周期 d_r 几乎随 T_{an} 的增加而线性增加,增加的幅度约为 $40 \text{ \AA}$,这种变化与 t_{an} 的影响不同(图 9 与表 6)。例如,在恒定 $T_{an}=130^\circ\text{C}$,当 $t_{an} > 10\text{min}$, d_r 就不再随 t_{an} 而变了,这说明 T_{an} 对 d 的影响大于 t_{an} ; (2) 片晶厚度 d_c 在 $T_{an} \leq 110^\circ\text{C}$ 和 $T_{an} \geq 120^\circ\text{C}$ 都几近不变,但在 T_{an} 从 110° 到 120°C ,片晶有一剧变增厚,从近 $100 \text{ \AA}$ 增至 $\geq 130 \text{ \AA}$,这是片晶随温度增加而骤然增厚的有趣现象,片晶和硬弹性、片晶厚度和硬弹性的关系尚有待作进一步研究;(3)非晶层厚度 d_a 随 T_{an} 增加呈两段平行增加的变化(图 9),这说明 HEPP 纤维内结晶的熔融导致了非晶区的增大;反

表 6 HEPP 的 SAXS 超结构参数

试样 d_T, d_c, d_s	0*	1*	2*	3*	4*	5*	6*
$d_T(\text{nm})$	14.34	14.72	15.94	16.33	17.05	17.96	18.58
$d_c(\text{nm})$	10.87	104.2	10.39	13.64	13.16	13.04	13.54
$d_s(\text{nm})$	3.47	43.0	5.55	2.69	3.89	4.92	5.04
HW_i/HW_s	1.54	1.02	1.46	1.18	1.00	0.76	0.53
P_i/P_s	0.19	0.26	0.36	0.48	1.00	0.57	0.90

之,在 T_{an} 从 110° 到 120°C , d_s 的突然减小显然与片晶厚度的骤然增加相对应的;(4) 从 SAXS 衍射峰的峰高 P_i 与峰宽 HW_i 可知(表 6 与图 10), 峰愈高而窄则片晶层的平行排列愈整齐,全同的周期性愈好。据此, $T_{an} = 150^{\circ}\text{C}$ 时,上述两条件综合考虑更符合些;而 $T_{an} = 130^{\circ}\text{C}$ 时,虽然峰高最高,但峰较宽,而且在 $T_{an} = 140^{\circ}\text{C}$ 时,还出现峰高的下降,这说明该体系内部的超结构还在变化。总之, HEPP 的超分子结构随 T_{an} 的变化是十分复杂而有趣的;

(5) 从 $d_s = 131.6\text{\AA}$ 与 $L_{001} = 66.5\text{\AA}$ (4* 试样为例)可知,每一片晶层可能是由二层晶粒堆砌而成的,即 $n_c \approx 2$, 关于这种超结构片晶层的特征正在作进一步的研究,它可能对了解硬弹性的微观机制提供新的线索。

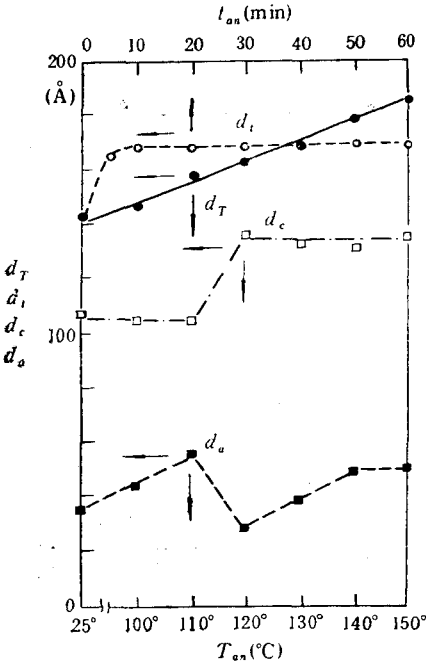


图 9 HEPP 的 d_T, d_c, d_s 及 d_L 随 T_{an} 及 t_{an} 的变化图

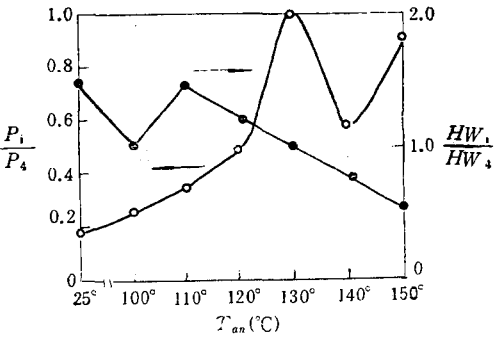


图 10 HEPP 的 SAXS 中 P_i 与 HW_i 随 T_{an} 变化图

总之, 无论从结晶度、晶粒度、片晶的取向与片晶的超结构等方面的研究都指出, 当 $t_{an} = 30\text{min}$ 时, 获得稳定结构的 $T_{an} \geq 140^{\circ}\text{C}$ 。

参 考 文 献

[1] Hu Jiācōng, Huang Wei and Wang Xianggan, Preprints China-Japan Bilateral Symposium on Polymer Science and Materials, Guangzhou, China, 1990, 384.
[2] Clark, E. S., in "Polymer Science and Technology", Ed. by Lenz, R. W. and Stein, R. S., Plenum, Lon-

- don, 1973, 1, 267—282.
- [3] 胡家璉、陈平、于同隐, 第四届全国 X-射线衍射会议论文集, 武汉, 1988, 158.
- [4] Hu Jiacong and Jin Yiming, *Polymer Communication*, 1985, (3), 204.
- [5] Alexander, L. E., in "X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science", Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1969.
- [6] Wilchinsky, Z. W., *J. Appl. Phys.*, 1960, 31, 1969.
Wilchinsky, Z. W., in "Advances in X-Ray Analysis", Plenum press, New York, 1963, 6, 231.
- [7] Hermans, P. H. and Platzek, P., *Kolloid Z.*, 1939, 88, 68.
Hermans, J. J., Hermans, P. H., Vermaas, D. and Weidinger, A., *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.*, 1946, 65, 427.
- [8] Glatter, O. and Kratky, O., in "Small Angle X-Ray Scattering", Academic press, A Subsidiary of Harcourt Brace Jovanovich, Publishers, New York, 1982.
- [9] 胡家璉、杜强国、于同隐, "流变学进展", 学术期刊出版社, 北京, 1986, 365.
- [10] 胡家璉、黄纬、王湘赣, 高分子学报, 1990, (1), 12.

STUDIES ON THE CRYSTALLINITY, ORIENTATION AND SUPER-STRUCTURE OF HEPP BY FRS-XRSA AND SAXS

II. The Effect of Annealing Temperature

HU Jiacong, HU Qiyi and GU Yan

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai 200433)

ABSTRACT

The present work is to investigate the effect of annealing temperature T_{an} on microstructure and superstructure of HEPP fibers by FRS-XRSA and SAXS. The results show that: FRS-XRSA is a new reasonable method for studying the preferred orientation polymers. It was found that as T_{an} increases, the melting-crystallization-remelting-processes approach a dynamic equilibrium and the twisted lamellae, which is different from previous literatures, works, extends gradually; long periodicity increases linearly and the lamellae thickness increases suddenly from $T_{an}=110$ to 120°C . The superstructure of lamellae consists of two-layer crystallites. T_{an} effects on the microstructure and superstructure of HEPP fibers. are greater than ν_{an} effects.

Key words FRS-XRSA, SAXS, HEPP, Crystallinity, Orientation, Superstructure, T_{an}