

硬弹性聚丙烯晶相和非晶相分子链取向的研究*

徐又一 杜强国** 王树源 孟东峰

(浙江大学化学系,杭州,邮政编码: 310027)

摘 要

本文用力学-振动光谱研究了硬弹性聚丙烯 (HEPP) 晶区和非晶区分子链在拉伸时取向的变化。我们发现在红外光谱中, 1130—1190 cm^{-1} 波数范围内存在着三个峰, 其中 1167 cm^{-1} 处的峰是与结晶相长螺旋分子链相关的构象谱带, 其谱带的强弱变化是与 998 cm^{-1} 结晶谱带在拉伸时的变化趋势一致的。1159 cm^{-1} 谱带能够被归属于无定形谱带。而 1152 cm^{-1} 处的峰也许是与短螺旋分子链构象谱带相关的。我们用计算机的二次微分、解卷积以及分峰程序测定了拉伸时 HEPP 晶区和非晶区分子链的取向函数, 结果发现 HEPP 无定形分子链取向随拉伸比增加而增加, 而晶区分子链的取向随拉伸比的增加先下降, 直至拉伸比为 1.5 (第二次屈服点) 后才逐渐增加。

关键词 力学-振动光谱、聚丙烯、硬弹性、取向

近些年来, 硬弹性聚丙烯作为一种新型的弹性纤维和薄膜材料已日益受到人们的重视。由于这种纤维具有高模量和高弹性, 可用来织造弹力地毯、护膝和包覆面料等。此外, 人们还利用它在拉伸条件下能形成许多微孔结构的特性, 经定型后作为分离膜材料 (如 CELGARD 2400)。然而对于这种硬弹性产生的机理及其与结构的关系至今还不太清楚, 仍有争议^[1-3]。众所周知, 在拉伸、回复的循环形变过程中, 晶区和非晶区分子链的取向都将发生变化。所以通过形变过程中分子链取向变化的研究, 必将能为弹性机理的深入讨论提供更多的信息。

通常我们可以利用广角 X 光衍射 (WAXD) 的方法来测量聚合物分子链的取向函数。但是由于聚丙烯是高结晶性的聚合物, 极难得到 100% 的非晶样品。所以通常通过双折射的测定来间接得到无定形分子链的取向函数。然而由于硬弹性聚丙烯在拉伸过程中要形成大量的微孔, 因此在测量双折射时必须考虑到 Δ_{form} 校正项。这样就给取向函数的测定带来不少麻烦。但是利用 FTIR 却能同时测定晶区和非晶区分子链的取向函数, 因此我们选用力学-振动光谱来进行分子链取向行为的研究。

* 1991年5月10日收到; 国家自然科学基金资助项目

** 上海复旦大学

实 验 部 分

1. 试样的规格和制备

本实验所用的聚丙烯是燕山石化公司生产的聚丙烯树脂。牌号为 2600, 熔融指数: 8—10 克/10 分, 粘均分子量为 25—26 万 (十氢萘溶液, 135℃ 测定), 等规度: 94—95%。

硬弹性聚丙烯薄膜可以在熔融挤出的条件下经快速牵伸, 在应力场下结晶, 然后于 135℃ 定长退火半小时制得。

红外差谱测试样品的制备: 将熔融态的聚丙烯快速投入冰水中骤冷, 然后置于室温得试样 S_1 ; S_1 经 140℃ 退火半小时再冷至室温得试样 S_2 , S_2 再经 140℃ 退火半小时冷至室温得试样 S_3 。

2. 实验的主要仪器

红外偏振光谱仪: IBM, IR-98 型, 分辨率为 2cm^{-1} ; 样品扫描次数: 200;

薄膜拉伸设备: Instron 拉力机改制以及自制的手动拉伸器;

广角 X 光衍射仪: 照相机: STATTON CAMERA, 0.5mm 针孔直径; 扫描法: D-500 SIEMENS, Cu 靶, Ni 过滤器, 40kV, 300mA。

结 果 和 讨 论

在不同拉伸比时, 硬弹性聚丙烯薄膜的偏振红外光谱中, 我们最感兴趣的是 1153cm^{-1} 左右的谱带。在一系列力学-振动光谱中, 我们发现随着拉伸比的增加, 这 1153cm^{-1} 谱带会从原来的垂直谱带变为平行谱带。据此, 我们认为 1153cm^{-1} 谱带也许不是一个单一的振动谱带。在 1190cm^{-1} 到 1130cm^{-1} 范围内的偏振红外和喇曼光谱分别如图 1 和图 2 所

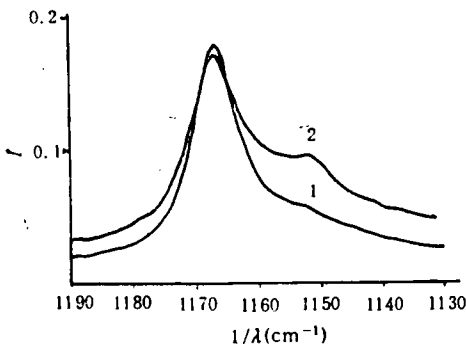


Fig. 1 The polarized IR spectra of HEPP film

1 parallel polarized spectrum 2 perpendicular polarized spectrum

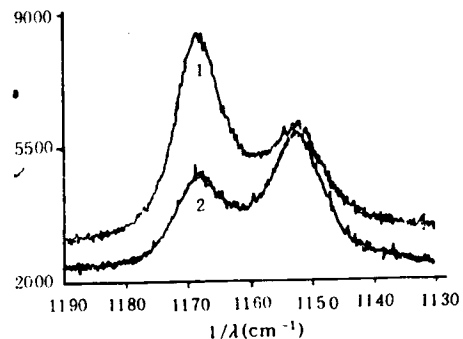


Fig. 2 The polarized Raman spectra of HEPP film

1 parallel polarized spectrum 2 perpendicular polarized spectrum

示。从这些谱图中, 我们利用计算机程序分析得到了它们的二阶微分和解卷积计算曲线, 如图 3 所示。显然, 从计算机的数学处理中, 我们发现在这个谱图范围内存在着三个组

份,即分别为 1167 、 1159 和 1152cm^{-1} 谱带。

为了进一步讨论这些谱带(尤其是 1159cm^{-1})的归属问题,我们把聚丙烯试样熔融后,迅速投入冰水或干冰丙酮溶液中骤冷,然后再将试样退火,冷至室温,再退火...这样就得到一系列结晶度逐渐升高的试样。从这些骤冷和不同退火条件试样所得到的红外光谱中,我们可以利用差谱技术来得到完全结晶和完全无定形的谱图,如图 4 和图 5 所示。

通常退火试样中的无定形组份能够通过减去一定比例的淬火试样的红外谱图而除去。然而对于聚丙烯试样,由于并不存在一个单一的无定形谱带,因此给差谱技术带来了一定的困难。幸而对于甲基的变形振动,在晶区和无定形区的频率稍微有一些差异。因此如果减去的因子太大,那么将在 1378cm^{-1} 处出现负峰^[6]。

从图 4 中可清楚地看到,完全结晶组份的谱带是极易分辨的。其中 1167cm^{-1} 和 1152cm^{-1} 谱带已被 Tadokoro^[4] 等归属于碳-碳键的伸缩振动与碳-氢键的弯曲振动之偶合。它们也许分别属于长序列和短序列螺旋分子链的构象谱带^[7]。而这些有序分子链的构象谱带都是和晶区相关的。

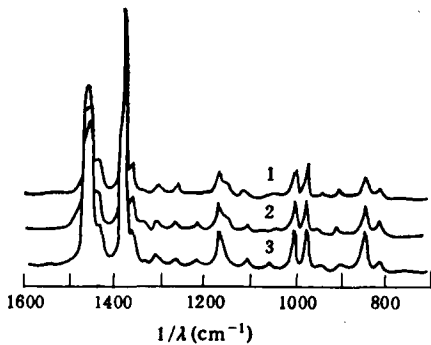


Fig. 4 The IR difference spectrum of HEPP film for crystal phase (3)

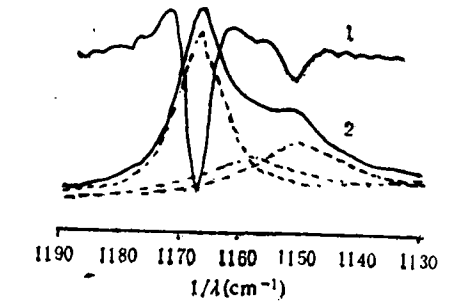


Fig. 3 The perpendicular polarized IR spectra of HEPP film
1 second differential curve 2 curve-fitting spectrum

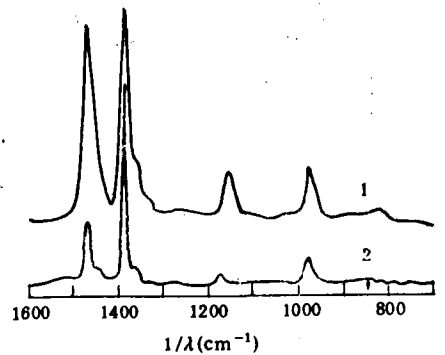


Fig. 5 Comparing the IR difference spectrum of HEPP film for amorphous phase (2) with that for melted state (1)

同样,试样中的结晶组份也可以通过减去一定比例的退火试样的 IR 谱图而除去,进而得到完全与无定形分子链相关的差谱。从图 5 中,我们发现在 1159cm^{-1} 处出现了一个较宽的新谱带。这个新峰的位置是和上述二阶微分和解卷积的数学处理结果完全一致的。此外,如果用正庚烷来提取等规聚丙烯中的无规部分,则可得到一种油状的样品。在这种油状样品的 IR 谱图中,同样在 1160cm^{-1} 处也观察到一个较宽的峰^[7]。据此,我们认为这 1159cm^{-1} 谱带是与无定形区直接相关的无序分子链的振动谱带。同时如果我们

Tab. 1 Changing IR dichroism of HEPP molecular chain in the crystal and amorphous phase with drawn ratio

Sample	Drawn ratio	R_{1167}	R_{1159}	R_{1152}
HEPP-1	1.00	2.31	1.31	0.858
HEPP-2	1.125	2.16	1.46	0.822
HEPP-3	1.25	1.99	1.53	0.742
HEPP-4	1.375	1.90	1.61	0.672
HEPP-5	1.50	1.91	1.72	0.648
HEPP-6	1.625	1.98	1.85	0.632
HEPP-7	1.75	2.04	1.97	0.627
HEPP-8	1.875	2.14	2.10	0.594
HEPP-9	2.00	2.26	2.22	0.563

把此差谱和聚丙烯熔融试样的 IR 谱图相比较, 可以清楚地看到它们是很相似的。从图 5 中, 对于差谱中 1159cm^{-1} 处的无定形组份在熔融态谱图中则位移到 1152cm^{-1} 位置。这种谱带的位移和宽化主要是由于温度效应而造成的。此外, 我们利用计算机分峰程序所得到 1159cm^{-1} 组份的强度也是随试样结晶度的增加而下降的。因此, 我们可以把 1159cm^{-1} 组份归属于无定形谱带。

这样, 我们就能够利用力学-振动光谱来直接测定晶相和非晶相分子链的取向函数随拉伸比的变化。从一系列不同拉伸比的红外光谱图中, 我们测得 IR 的二向色性的变化如表 1 所示。

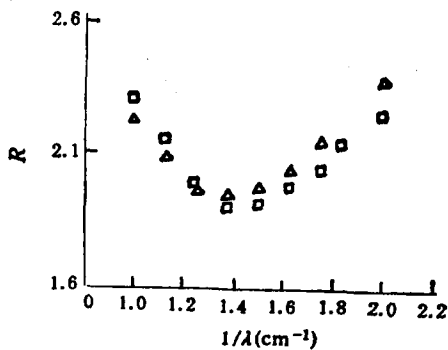


Fig. 6 Changing IR dichroism of HEPP film for 1167cm^{-1} and 998cm^{-1} crystal band with drawn ratio

▲: 998cm^{-1} □: 1167cm^{-1}

从表中, 我们可以清楚地看到在第一次拉伸时, 硬弹性聚丙烯薄膜上述这三个谱带组份的二向色性 (R) 是随着拉伸比有规则地变化的。对于 1167cm^{-1} 结晶谱带, 随着拉伸比的增加晶区分子链的取向是先逐渐下降, 然后再逐渐上升, 存在着一个极小值。它的这种取向变化趋势, 如图 6 所示, 是与 998cm^{-1} 处的结晶谱带的变化基本一致的。然而, 这个结果却是与通常一般的聚丙烯结晶谱带所观察到取向随拉伸比变化的趋势不一致的。它与硬弹性聚丙烯垂直于拉伸方向而

平行排列的片晶结构有关。这现象可以用 Bimodal 双结晶取向模型来加以说明。详细讨论将在另文中进行。对于 1159cm^{-1} 非晶平行谱带, 随着拉伸比的增加, 它的取向函数值也相应地逐渐增加。这与一般的聚丙烯所观察到的结果完全一致。而对于 1152cm^{-1} 组份, 由于它是一个垂直谱带, 红外的二向色比 (R) 则随着拉伸比的增加而减小。这种取向行为随拉伸比变化的原因尚有待我们进一步的研究。

参 考 文 献

- [1] Cannon S. L., Mckenna G. B., Statton W. O., *J. Polymer Sci., Macromolecular Review*, 1976, 11, 209
[2] Noether H. D., Whitney W., *Kolloid Z. Z., Polym.*, 1973, 251, 991
[3] Sprague B. S., *J. Macromol. Sci., Phys.*, 1973, 8, 157
[4] Tadokoro H., Kobayashi N., *J. Chemical Physics*, 1965, 42, 1432
[5] Liang C. Y., *J. Polymer Sci.*, 1962, 61, 548
[6] Painter P. C., Koenig J. L., *Polymer*, 1977, 18, 1169
[7] Tobin M. C., *J. Physical Chemistry*, 1960, 64, 216

A STUDY ON THE ORIENTATION OF MOLECULAR CHAINS OF HARD ELASTIC PP FILM IN THE CRYSTAL LINE AND AMORPHOUS PHASE

XU Youyi, WANG Shuyuan, MENG Dongfeng

(Department of Chemistry, Zhejiang University)

(Hangzhou, Post code: 310027)

DU Qianguo

(Department of Materials Science, Fudan University, Shanghai, Post code: 200433)

ABSTRACT

The orientation behaviour of molecular chains of hard elastic polypropylene(HEPP) film was investigated on the uniaxial stretching by polarized IR Vibration-Mechanical Spectroscopy. It was found that there are three components in the IR spectrum between 1130 cm^{-1} and 1190 cm^{-1} . The orientation behaviour was measured using second derivative, deconvolution, curve-fitting programs and IR differential spectra technology by computer. The bands at 1167 cm^{-1} and 1152 cm^{-1} may be related to the crystal conformation of HEPP long and short spiral chains respectively. The dichroism change of 1167 cm^{-1} band to different draw ratio is in agreement with 998 cm^{-1} crystal band on polarized IR spectra. A new band at 1159 cm^{-1} can be assigned to the amorphous band.

Key words Vibration-Mechanical spectroscopy, Orientation, Hard elasticity, Polypropylene