

乙烯共聚单体对双轴拉伸聚丙烯薄膜用树脂的结晶 及拉伸性能的影响*

黄淼铭¹ 董 侠^{1**} 傅东升¹ 黄伟欢² 吴林美² 黄 强² 王笃金¹

(¹ 中国科学院化学研究所 工程塑料国家重点实验室 北京 100190)

(² 中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院 北京 100195)

摘 要 采用热分析、光学显微镜、拉伸测试与广角 X-射线衍射等方法研究了双轴拉伸聚丙烯薄膜用均聚聚丙烯(h-BOPP)与含有少量乙烯单体的共聚聚丙烯(c-BOPP)材料的熔融、结晶特性和拉伸性能. 研究发现,与均聚样品相比,共聚样品的等规度低,结晶速率慢,在相同的结晶温度条件下,其半结晶时间较长. 退火处理后,结晶完善程度增加,均聚和共聚样品的断裂伸长率均比其未退火处理的低. 但共聚样品的结晶速率慢,经过退火处理后其结晶完善性稍低于均聚样品,所以其断裂伸长率略大于均聚样品. 经过拉伸形变后,样品的结晶结构被部分破坏,取向的非晶的分子链在后续的升温过程中很容易重构为更加完善的结晶结构,由于分子链结构的差异,均聚样品的结晶重构能力更强. 阐释了由于链结构的不同导致的 BOPP 拉伸性能和结晶性能差异的机理.

关键词 用于制备双轴拉伸薄膜的聚丙烯, 均聚与共聚, 熔融与结晶, 拉伸性能, 形变机理

双轴拉伸聚丙烯薄膜用树脂, 简称 BOPP (biaxially oriented polypropylene), 是一种具有优良拉伸性能的特殊聚丙烯(PP)材料. BOPP 薄膜具有高光泽、高挺度、阻气性好、抗冲强度高等特点, 是一种性能优良的高透明包装材料. 从 80 年代后期开始, BOPP 薄膜在食品、饮料、香烟、服装等行业的包装上得到广泛应用^[1,2].

在加工过程中, 受到力、热和电场等作用, BOPP 薄膜会经历复杂的取向和结晶的变化, 其聚集态结构中的取向和结晶将对薄膜的光学性能、力学性能起决定性影响. 另外, 聚丙烯本身的分子结构特点及凝聚态结构也会影响 BOPP 的加工性能. 一般来说, 通过调整聚丙烯的等规度和在均聚 PP 中引入乙烯共聚单体两种方式改变聚丙烯的分子结构, 可进而拓宽 BOPP 树脂的拉膜速度. 工业上, 通常根据加工速度将 BOPP 树脂分为高速料(拉膜速度超过 400 m/min)和中低速料(拉膜速度在 300 ~ 400 m/min 之间). 高速拉伸不仅可以大大提高 BOPP 膜的光泽度、强度等综合性能, 还可以提高生产效率, 降低成本. 因此, 考

察 BOPP 的分子链结构及其结晶行为, 对预测其加工条件具有非常重要的指导意义.

研究发现 PP 本身的分子链结构会影响其结晶行为, 进而影响其力学性能, Yang 等^[3]探讨了等规分布对聚丙烯结晶动力学的影响, 发现等规分布会影响聚丙烯的成核机理, 并且随着包含可结晶的等规序列部分的长度增加, 聚丙烯的结晶速率表现出更大的温度依赖性. De Rosa 等^[4]探讨了丙烯-乙烯共聚物与丙烯-丁烯共聚物的结晶行为, 其研究结果表明, 随着共聚单体含量增加, 共聚物的熔融温度下降, 且共聚单体种类也有重要影响, 丙烯-丁烯共聚物的熔融温度要高于丙烯-乙烯共聚物的. 另外, 聚丙烯均聚物与 2 种共聚物的结晶都含有 α 晶与 γ 晶. 但是, 随着共聚单体含量和结晶温度增加, γ 晶含量增加. De Rosa 等^[5]还指出, 与等规聚丙烯相比, 聚丙烯共聚物的熔融温度与结晶度较低, 具有更好的韧性和延展性. 这是因为共聚单体影响了聚合物的凝聚态结构与结晶性能, 进而影响了其拉伸行为.

关于聚烯烃的力学性能研究, 以往的报道基

* 2013-08-27 收稿, 2013-11-25 修稿; 国家自然科学基金杰出青年基金(基金号 50925313)和中国石油天然气股份有限公司科学研究与技术开发项目(项目号 2011B-2702)资助.

** 通讯联系人, E-mail: xiadong@iccas.ac.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2014.13315

于不同的研究角度展开,如测试方式^[6,7]、结晶形态控制^[8,9]及形变机理^[10-12]等.在拉伸形变研究中,涉及弹性形变、屈服、应变软化及应变硬化等问题.结晶形态控制、共混改性^[13,14]、引入共聚单体^[15]、改变加工条件^[14]及添加相容剂^[16]等都会影响聚丙烯的力学性能. Pang 等^[8,9]采用分段降温及控制降温速率的方法,制备了具有不同结晶形态的等规聚丙烯(iPP)及其与乙烯-辛烯共聚弹性体(PEO, poly(ethylene-co-octene))共混物的拉伸样条,探讨了结晶形态与弹性体含量对材料拉伸形变的影响,并提出了在该条件下样品的形变机理. Qiao 等^[13]使用超细全硫化粉末橡胶与 SBS(styrene-butadiene-styrene elastomer)的共混物增韧聚丙烯,发现聚丙烯的韧性、硬度与耐热性均提高. Fu 等^[14]探讨了不同的加工温度对共混物 iPP/LLDPE(linear low density polyethylene)的相形态与力学性能的影响. 结果发现,加工温度显著影响其拉伸性能与冲击强度,当加工温度较低时,样品有较高的断裂伸长率与冲击强度. Huang 等^[16]制备了具有不同相容剂含量的 PP/PEO 共混体系,结果表明,在保持材料的刚性情况下,材料的韧性也得到提高. BOPP 特殊的双轴拉伸特性使其在膜结构材料中得到了广泛应用,研究人员对 BOPP 的加工、结构与性能也做了很多的研究^[1,17-21]. Yang 等^[1]模拟了 BOPP 薄膜加工过程中设备方向(machine direction, MD)上的热拉伸,结果发现,与未拉伸相比,拉伸显著影响了其晶体结构,使其结晶度增加了大约 20%. Nie 等^[17]用 AFM 的方法研究了 BOPP 薄膜的表面形貌,发现其表面呈现一种纳米尺度的纤维状网络结构,这是由于双向拉伸过程中两个方向(machine direction(MD) and transverse direction(TD))的拉伸比差异导致的. 当 MD and TD 方向上拉伸比分别为 5.2:1 与 9:1 时,纤维择优在 TD 方向上取向;当 MD and TD 方向上拉伸比基本相同时,不会出现择优取向现象. Lin 等^[20]通过改变双向拉伸温度与拉伸比的方法制备了具有不同结构的 BOPP 薄膜,试验发现,当拉伸温度较低、拉伸比较大时,其氧气透过率较低. Liu 等^[21]分析了国内外 BOPP 专用料的物性及其分子结构,得出了 BOPP 专用料的生产指标最佳控制范围. 但是,对于不同方法聚合的双轴拉伸聚丙烯薄膜用树脂的加工速度预测分析,建立其微观结构与拉伸性能关系的研究报道较少.

本文选择了 2 种双轴拉伸聚丙烯薄膜用树脂(均聚与共聚聚丙烯),使用示差扫描量热仪(DSC)、偏光显微镜(POM)的方法分析了 2 种聚丙烯的熔融与结晶行为,进而研究了结晶条件与结晶结构对样品拉伸性能的影响,并且比较了二者性能的差异. 另外,文中还研究了样品在拉伸前后的结晶行为的差异,证明了拉伸过程对样品结晶结构的破坏,分析了结晶结构与材料拉伸形变的关系,讨论了在该条件下样品的形变机理,并探讨了后处理条件(退火过程)的影响,为建立材料的分子结构、凝聚态结构及力学拉伸性能与材料加工窗口的相互关系提供了理论指导. 由于实验室条件有限,本工作只研究了室温下的单轴拉伸过程,希望以此作为双轴拉伸工艺的参考.

1 实验部分

1.1 原料

选用 2 种聚丙烯样品进行研究,一种是均聚等规聚丙烯(PP homopolymer for BOPP film),记作 h-BOPP;一种是含有少量乙烯单体的共聚聚丙烯(PP-PE copolymer for BOPP film),记作 c-BOPP,样品来源于中国石油天然气股份有限公司石油化工研究院. 2 种样品的具体参数见表 1.

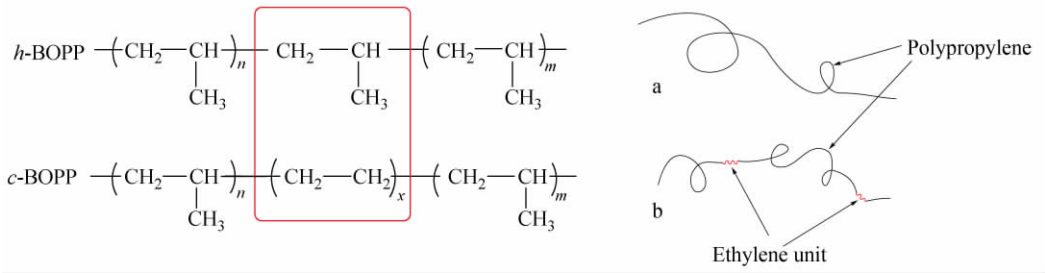
Table 1 The basic parameters of h-BOPP and c-BOPP					
Samples	Processing rate ^a	MFI ^b (g/10min)	M_w/M_n ^c	Isotacticity ^d (%)	Ethylene ^e (mol%)
h-BOPP	Mid-low	3.6	ca. 5.2	96.14	0
c-BOPP	High	3.55	ca. 5.8	95.89	2.7

^a “mid-low” and “high” mean that the practical processing rate is between 300 ~ 400 m/min and above 400 m/min, respectively;
^b Under the condition of 230 °C/2.16kg; ^c Determined by gel permeation chromatography (GPC); ^{d,e} Determined by ¹³C-NMR; The samples were dissolved with a 200 mg/mL concentration in 1,2-dichlorobenzene-*d*₄ at 130 °C. All spectra were obtained using a Bruker DMX300 spectrometer operating at 100 °C.

示意图 1 为 h-BOPP 与 c-BOPP 分子结构与分子链的示意. 示意图 1(a) 与 1(b) 中,黑色线条代表聚丙烯,虚线线条代表乙烯链节. 乙烯链节破坏了聚丙烯的等规序列,可以使其分子链的柔顺性变好.

1.2 样品的制备与处理

采用 Yizhimi UN12A 型注射机制备用于拉伸测试的样条,料筒温度为 200 °C,模具温度为 35 °C,保压时间 5 s,冷却时间 15 s. 样品尺寸符合标准 GB/T 1040.2-2006. 对于 2 种注射样条(h-



Scheme 1 Chemical structure of h-BOPP and c-BOPP

BOPP、c-BOPP), 在 140 ℃ 下进行退火处理 2 h.

1.3 分析与测试

1.3.1 示差扫描量热仪(DSC)

结晶与熔融温度的测定是使用 Q2000 DSC (TA Instrument) 研究了 BOPP 树脂的热性能, 在氮气氛围下进行, 以钢标样做校正. 测试温度范围为 50 ~ 200 ℃, 以 10K/min 的速率进行升降温扫描.

等温结晶动力学的测定是利用 Perkin-Elmer Diamond DSC 分析 BOPP 的结晶动力学, 测试温度范围为 50 ~ 200 ℃. 具体操作流程为: 称取大约 5 mg 样品装入坩埚, 以 50 K/min 的升温速率迅速由 50 ℃ 升到 200 ℃, 恒温 5 min 以消除结晶的热历史; 以 200 K/min 的速率降温至结晶温度, 恒温至结晶完成; 再以 200 K/min 的速率降温至 50 ℃, 恒温 5 min; 最后, 以 10 K/min 的速率升温至 200 ℃ 取为熔融曲线. 结晶温度分别为 125、128、132、135 和 137 ℃.

拉伸样品的热性能测定是利用 Q2000 DSC (TA Instrument) 研究了未拉伸与拉伸样品的热性能, 测试温度范围为 50 ~ 200 ℃, 以 10 K/min 的升温速率扫描.

1.3.2 偏光显微镜(POM)

将样品压成约为 30 μm 的薄膜, 放在载玻片和盖玻片之间, 通过 Linkam LTS350 热台控制样品温度. 首先升温至 200 ℃ 恒温 5 min 消除热历史; 然后, 快速降温至结晶温度, 恒温结晶. 利用偏光显微镜 (Olympus BX51) 观察样品在等温结晶过程中的形貌变化. 结晶温度分别为 125、128、132、135、137 和 140 ℃.

1.3.3 拉伸性能测试

在 INSTRON 3365 型万能材料试验机上, 按照 GB/T 1040.2-2006 标准, 对 h-BOPP 与 c-BOPP 的未经过退火处理与经过退火处理的样条进行拉伸性能测试, 拉伸速率为 50 mm/min.

1.3.4 红外光谱分析

红外光谱是由 Nicolet Magna IR-750 型傅立叶型红外光谱仪测定的. 扫描次数为 32 次, 光谱分辨率为 4 cm⁻¹.

1.3.5 广角 X-射线衍射(WAXD)

对未经过退火处理与经过退火处理的样条在拉伸前后的样品进行了广角 X-射线衍射测试. 在上海同步辐射光源的 BL16B1 线站测试, 波长为 0.124 nm. 测试仪器为 MARCCD (MAR-USA) 探测器, 探测器的空间分辨率为 2048 × 2048 pixels (pixel size = 79 μm × 79 μm). 测试过程在室温下进行, 数据采集时间为 20 s. 背景散射从样品衍射图案中扣除.

2 结果与讨论

2.1 结晶与熔融特性

用 DSC 研究 2 种样品的熔融与结晶行为, 第二次升温扫描曲线如图 1 所示. iPP 完全结晶的标准熔融焓(ΔH_m⁰) 取值为 209 J/g, 根据第二次升温熔融热焓计算结晶度:

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \tag{1}$$

h-BOPP 与 c-BOPP 的熔融温度与结晶度如表 2 所示. h-BOPP 的熔融温度较高, 结晶度稍高. 这是因为 c-BOPP 为共聚产品, 乙烯链节的存在, 降低了分子链规整度, 抑制了结晶, 降低了晶片厚度^[22]. 根据高分子物理结晶学的基本原理和文献报道, 共聚物晶体的熔融温度依赖于晶体的厚度与共聚单元的含量^[23], 所以, c-BOPP 的熔融温度降低.

Table 2 Melting behavior of h-BOPP and c-BOPP		
Samples	T _m (℃)	X _c (%)
h-BOPP	163. 2	44. 7
c-BOPP	162. 0	44. 6

T_m: melting temperature; X_c: crystallinity

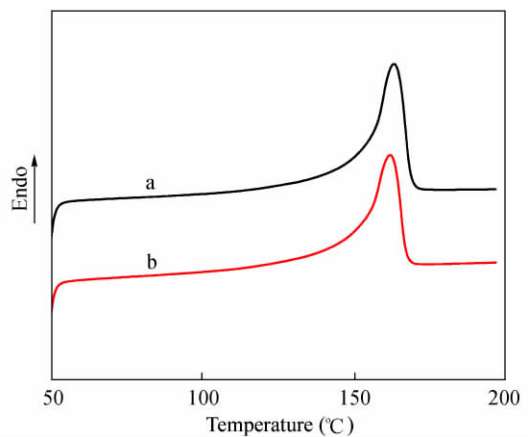


Fig. 1 DSC heating curves of BOPP: (a) h-BOPP and (b) c-BOPP

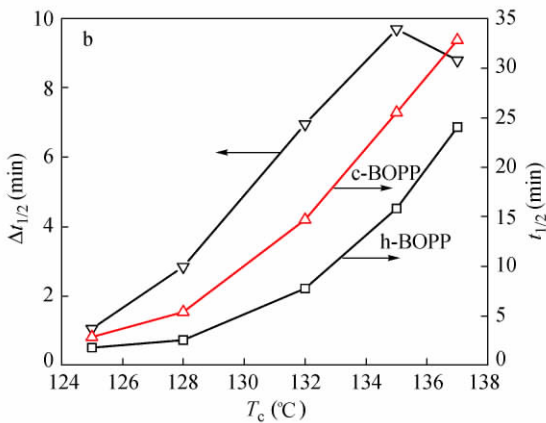
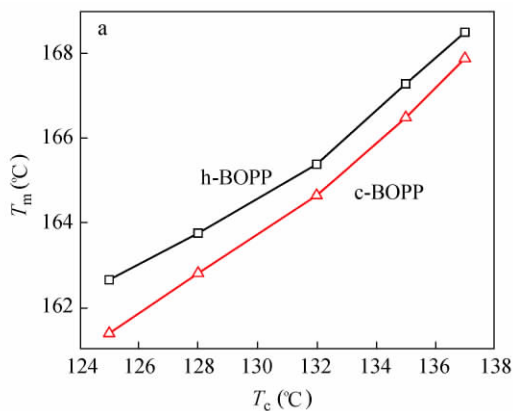


Fig. 2 (a) Melting temperatures of h-BOPP and c-BOPP crystallized at different temperatures; (b) Half crystallization times ($t_{1/2}$) of h-BOPP and c-BOPP and their difference ($\Delta t_{1/2}$) at different crystallization temperatures

结晶速率. 对于 c-BOPP, 尽管分子链上的乙烯链节可以排进聚丙烯的晶格中^[24], 乙烯链节仍然是一种缺陷, 会降低结晶的完善程度. 当结晶温度较低时, 乙烯链节对结晶速率的影响不大. 随着结晶温度升高, 结晶速率整体降低时, 乙烯链节对结晶速率的抑制作用更加明显, 抑制了 c-BOPP 的结晶. 但是, 当结晶温度更高时 (137 °C), h-BOPP 与 c-BOPP 的半结晶时间之差稍微下降. 这是因为当结晶温度非常高时, h-BOPP 的结晶本来就比较慢, 乙烯链节对结晶速率的抑制作用表现不明显.

2.3 等温结晶形貌研究

h-BOPP 与 c-BOPP 在不同温度下的等温结晶形貌如图 3 所示. 由于高温与低温对结晶成核与结晶速率影响很大, 为了对比二者在不同温度下的成核与生长形貌, 特地选择了不同结晶时间的照片, 具体的结晶时间和温度标注于图 3 中.

随着等温结晶温度的升高, h-BOPP 与 c-

2.2 等温结晶动力学的研究

图 2 表明了不同的结晶温度对 h-BOPP 与 c-BOPP 的熔融与结晶行为的影响. 与 h-BOPP 相比, 在各个结晶温度 (125、128、132、135 和 137 °C), c-BOPP 的熔融温度均较低 (图 2(a)). 究其原因, 如 2.1 节所述, 作为共聚物, c-BOPP 中乙烯链节会抑制结晶, 使晶片厚度降低.

不同结晶温度下, h-BOPP 与 c-BOPP 的半结晶时间及其差值如图 2(b) 所示. 当结晶温度较低时 (125 °C), h-BOPP 与 c-BOPP 的结晶都较快, 半结晶时间均较小, 二者相差不大, 其结晶速率接近. 随着结晶温度升高, 二者的半结晶时间之差逐渐增大, c-BOPP 的结晶速率明显小于 h-BOPP 的

BOPP 完成结晶的时间均变长, 结晶速率均变慢, 晶体尺寸均变大, 球晶边界更加清晰. 与 h-BOPP 相比, c-BOPP 的成核密度明显降低, 结晶速率较小, 完成结晶所需要的时间更长. 这与 2.2 节中 DSC 等温结晶的结果一致, 归因于 c-BOPP 分子链中含有的乙烯链节, 起到了抑制成核与结晶生长的作用.

BOPP 膜中的结晶成核数量与结晶速率对于拉伸工艺影响非常大, 实际加工过程中, 拉膜速度很快, 相当于在一定加工温度下的退火时间非常短, 在此情况下, 如果成核数量较少, 结晶速度慢, 则有利于提高材料的拉伸性能. 对比 h-BOPP 与 c-BOPP 的等温结晶图片发现, c-BOPP 的成核密度较小, 结晶速率慢, 意味着在结晶时间较短时, 其晶体尺寸较小, 结晶完善性差, 有利于实际加工过程的双向拉伸工艺. 因为晶体尺寸越小, 其适应外力变形的协调能力越好, 材料可以承受的应变

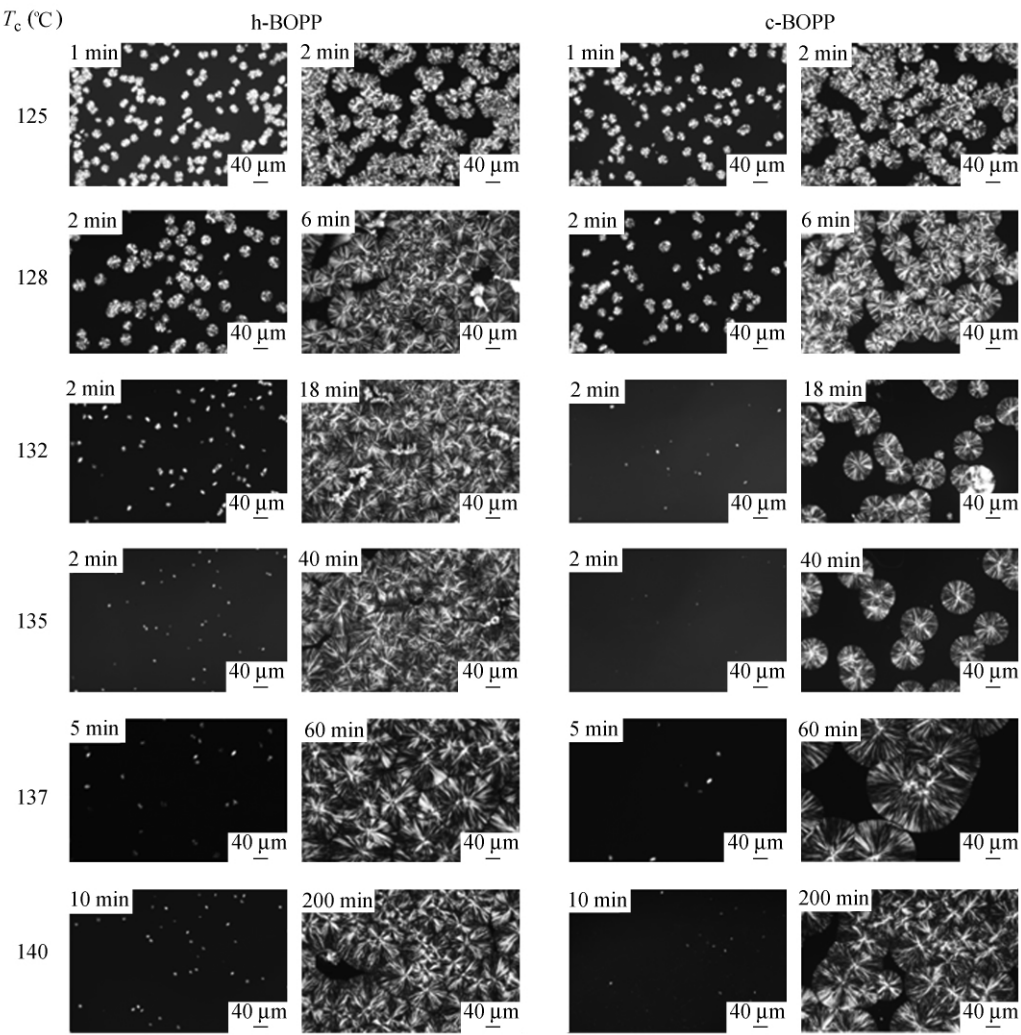


Fig. 3 POM micrographs of h-BOPP and c-BOPP crystallized at different temperatures (T_c) for various time

就越大^[25]. 所以, c-BOPP 可以在高速加工, 而 h-BOPP 只能在中、低速加工.

2.4 红外光谱表征样品的结晶行为

在发生形变前后, h-BOPP 与 c-BOPP 的红外光谱曲线如图 4 所示. 根据结晶区和非晶区的特征谱带指认^[26], 选择了 2 个红外特征峰 997 cm^{-1} 与 972 cm^{-1} , 进行比较和分析. 997 cm^{-1} 谱带源于 CH_3 的面外摇摆振动、 CH 的弯曲振动与面外摇摆振动、 $\text{C}-\text{CH}_3$ 的伸缩振动与 CH_2 的面外扭摆振动, 可以归属于 11 ~ 12 个单体单元的协同运动^[27], 对应于样品的晶区, 而 972 cm^{-1} 谱带源于 CH_3 的面外摇摆振动与 $\text{C}-\text{C}$ 的伸缩振动, 可以归属于至少 5 个单体单元的协同运动, 由晶区与非晶区共同贡献. 因此, 可以用公式 (2) 表示其晶区的含量^[26]:

$$X_c = \frac{\varepsilon_0(972)}{\varepsilon_0(997)} \times \frac{A_0(997)}{A_0(972)} \quad (2)$$

式中, A_0 代表吸光度; ε_0 代表消光系数; 972 与 997 分别代表吸收谱带的波数.

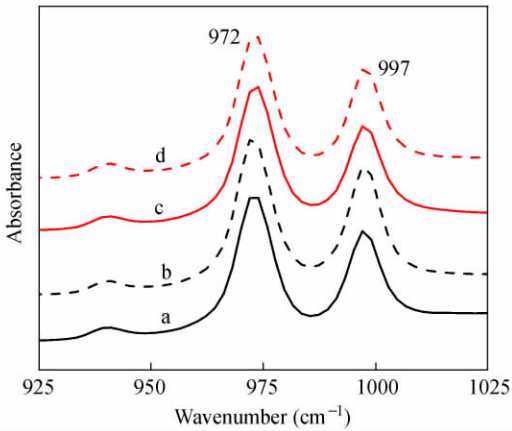


Fig. 4 ATR spectra of BOPP before stretching: (a, b) h-BOPP and (c, d) c-BOPP; (a, c) without annealing; (b, d) annealed at 140 $^{\circ}\text{C}$ for 2 h

假设 $\frac{\varepsilon_0(972)}{\varepsilon_0(997)}$ 是一个定值 m , 那么公式(2)可以转化为公式(3):

$$X_c = m \times \frac{A_0(997)}{A_0(972)} \tag{3}$$

将不同样品在退火处理前后的 $\frac{A_0(997)}{A_0(972)}$ 比值作图,可清楚地表征样品在退火处理前后晶区含量的变化.

图 5 为退火前与退火后 h-BOPP 与 c-BOPP 的 $\frac{A_0(997)}{A_0(972)}$ 的比值. 在退火处理前,h-BOPP 的晶区含量稍大于 c-BOPP. 退火处理后,h-BOPP 与 c-BOPP 的晶区含量均增加,对于 h-BOPP,其 $\frac{A_0(997)}{A_0(972)}$ 的数值由 0.77 增加到 0.83,而 c-BOPP 的 $\frac{A_0(997)}{A_0(972)}$ 由 0.75 增加到 0.79. 很明显,h-BOPP 的晶区含量明显大于 c-BOPP,这是由 c-BOPP 较慢的结晶速率导致的.

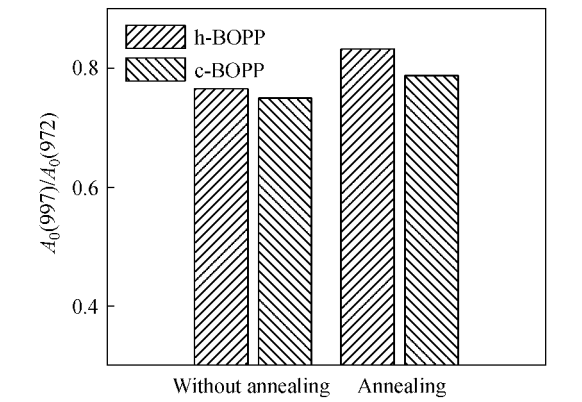


Fig. 5 $\frac{A_0(997)}{A_0(972)}$ values of h-BOPP and c-BOPP before stretching

2.5 退火处理对拉伸性能的影响

h-BOPP 与 c-BOPP 的应力应变曲线与断裂伸长率如图 6 与表 3 所示. 未经过退火处理时,两种样品的断裂伸长率接近. 在 140 ℃ 退火 2 h 后,h-BOPP 与 c-BOPP 的断裂伸长率均减小,且 h-BOPP 的断裂伸长率更小. 这表明退火处理后所形成的较完善的结晶结构大大降低了两种样品的可延展性.

退火处理前,h-BOPP 与 c-BOPP 均表现典型的半结晶聚合物的断裂行为,在拉伸过程中,二者都出现屈服、应变软化、颈缩、应变硬化等现

象^[28]. 但是在 140 ℃ 退火 2 h 后,h-BOPP 与 c-BOPP 的断裂伸长率均降低,其原因是退火处理前注射样条的结晶很不完善,片晶厚度较小;退火处理后,样品的片晶厚度增大,结晶完善程度增大^[28]. 在外界应力与形变作用下,结晶越完善,其无定形区含量越少,自身的协调能力越小,因此无法承受较大的形变^[25].

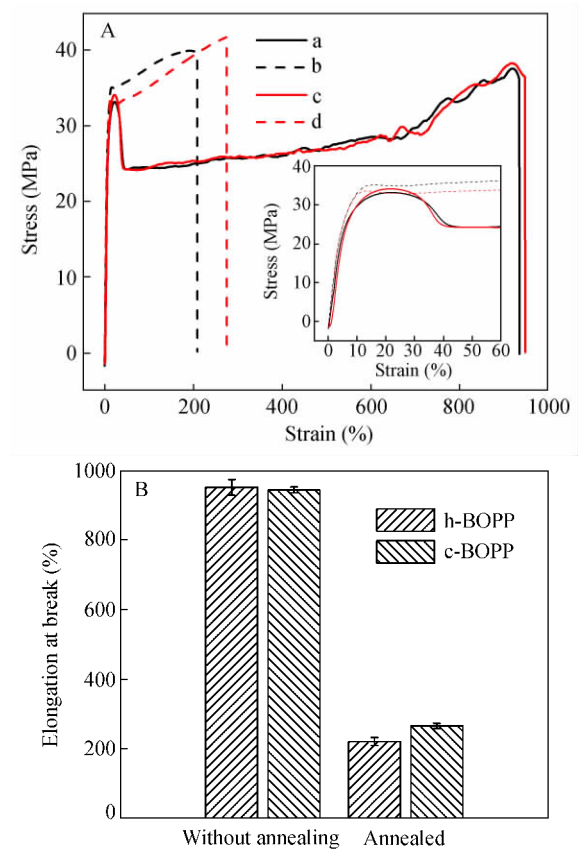


Fig. 6 (A) Stress-strain curves of h-BOPP and c-BOPP obtained by annealing at 140 ℃ for 2 h and without annealing: (a) h-BOPP, without annealing, (b) h-BOPP, annealed at 140 ℃ for 2 h; (c) c-BOPP, without annealing and (d) c-BOPP, annealed at 140 ℃ for 2 h; (B) Elongation at break of h-BOPP and c-BOPP

根据文献,分子链结构^[5]与退火处理^[29]都会影响样品的拉伸性能. 本工作中也发现,在制备初始的注射样条时,其冷却速率较快,样品迅速形成结晶,分子链结构对样品结晶的影响不能体现出来,所以 h-BOPP 与 c-BOPP 的断裂伸长率接近. 退火处理时,c-BOPP 的结晶速率慢,且乙烯链段的存在,使得其结晶完善性稍差,而断裂伸长率略高. 总之,当结晶速率较大时,分子链结构对结晶与拉伸性能的影响较小,而当样品在一定条件下缓慢结晶或退火处理时,分子链结构对结晶与拉

伸性能的作用才能更加明显地表现出来。

Table 3 Elongation at break of h-BOPP and c-BOPP		
Samples	Without annealing (%)	Annealed (%)
h-BOPP	950. 9 ± 22. 4	222. 0 ± 12. 0
c-BOPP	943. 4 ± 8. 6	266. 4 ± 7. 5

Notes: All values of elongation at break are averages from five measurements. The presented errors are standard deviations.

2. 6 结晶行为与拉伸形变的关系

h-BOPP 与 c-BOPP 在形变前后的熔融行为如图 7 与表 4 所示. 退火处理后, h-BOPP 与 c-BOPP 的熔融焓均增加, 结晶度都增大, 其原因是退火处理使样品的片晶厚度变大, 结晶完善程度增加. 无论是否经过退火处理, 变形样品的熔融焓都比相应的未变形样品大. 因为样品拉伸后, 原始的结晶结构部分被破坏. 但是, 分子链或链段在拉伸过程中会发生取向, 在后续的升温过程中可以重构为更加完善的结晶结构, 熔融焓增加, 结晶度

增大. 这也是拉伸后样品的熔融焓不宜用来计算结晶度的原因^[8]. 与经过退火处理的样条相比, 未经过退火处理的样条的断裂伸长率大, 原始晶片受到更大的破坏作用, 分子链或链段的取向较大, 在后续的升温过程中, 取向的分子链更容易发生重排结晶现象, 熔融焓的增加值更大. c-BOPP 分子链中的乙烯链节是一种缺陷, 会阻碍重排结晶. 所以, 在后续的升温过程中, c-BOPP 熔融焓的增加值小于 h-BOPP.

Table 4 Melting behavior of the undeformed and deformed regions of h-BOPP and c-BOPP

Samples	h-BOPP		c-BOPP	
	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
1	79. 7	38. 1	79. 0	37. 8
2	92. 1	44. 1	87. 4	41. 8
3	102. 0	48. 8	99. 2	47. 4
4	107. 9	51. 6	104. 8	50. 1

另外, 未经过退火处理的样条在拉伸前, 其升温曲线表现为单峰, 而在拉伸后其升温曲线表现为双峰(低温熔融峰与高温熔融峰). 经过退火处理的样条无论拉伸前后, 其升温曲线均表现为单峰. 同时, 退火前样条的断裂伸长率较大, 这表明一定的伸长变形使得样品形成厚度不均一的片晶结构, 出现双重熔融峰现象. 与未拉伸样品相比, 拉伸后样条的低温熔融峰移向低温方向, 说明较低的熔融峰是非常不完善的晶粒的熔融, 这些不完善的晶粒可能是拉伸形变过程中变形或分离后的结晶结构的残余, 其完善性低于未拉伸样条. 而高温熔融峰移向稍高的温度, 其原因可能是分子链在拉伸过程中沿着拉伸方向择优取向, 并易于在后续的升温过程中重构为结晶较为完善的结构.

2. 7 WAXD 研究拉伸过程中结构形变

X-射线衍射是研究半结晶高聚物结晶结构的有利工具. 首先, 用二维广角 X-射线衍射研究了未经过退火处理与经过退火处理的 h-BOPP 与 c-BOPP 在未拉伸时的结晶结构, 如图 8 所示. 需要说明的是, 在图 8 中可以看出, 不论是 h-BOPP 还是 c-BOPP 样品, 由于拉伸前的样品是经过注射成型的方法制备的, 本身有取向, 无论是否经过退火处理, 其衍射图案均为衍射弧. 而经过拉伸后, 衍射弧退化为更短的衍射弧或斑点, 说明 h-BOPP 与 c-BOPP 的分子链在拉伸形变过程中沿着拉伸方向发生进一步取向, 使其取向更加明显. 对各个

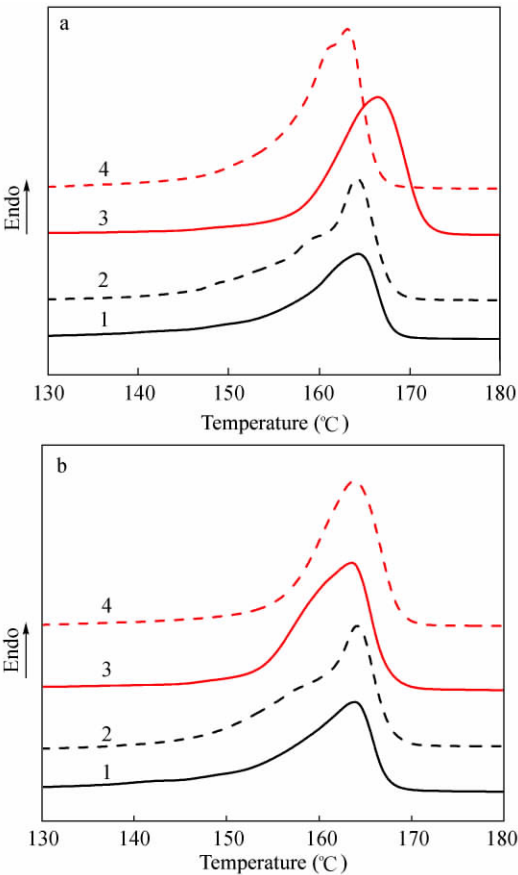


Fig. 7 DSC heating curves of BOPP treated under different conditions: (a) h-BOPP and (b) c-BOPP; (a1, b1) without annealing and without deformation; (a2, b2) without annealing and with deformation; (a3, b3) annealed at 140 °C for 2 h and without deformation; (a4, b4) annealed at 140 °C for 2 h and with deformation

二维衍射图案进行圆周积分,可得到其对应的一维积分曲线,如图 9 所示.

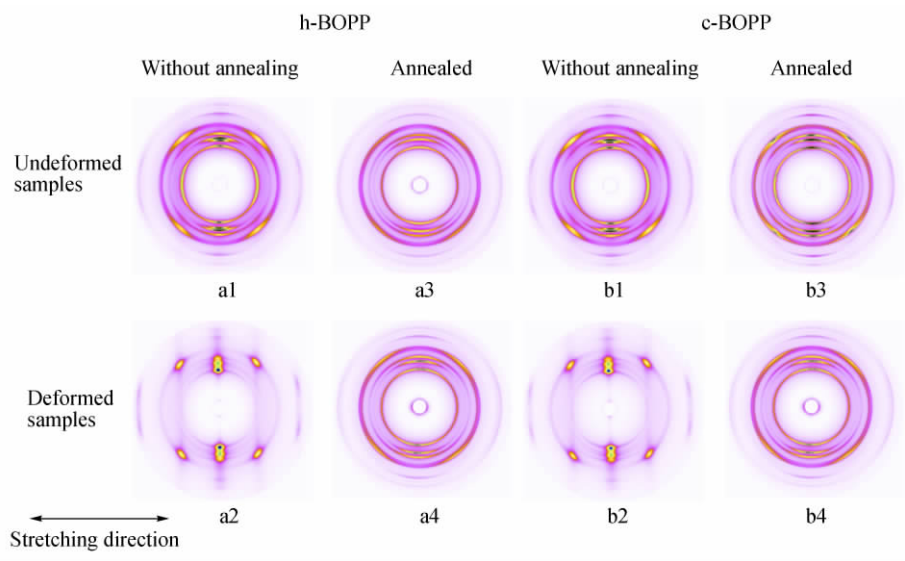


Fig. 8 2D WAXD patterns of BOPP treated under different conditions: (a1, b1) without annealing and without deformation; (a2, b2) without annealing and with deformation; (a3, b3) annealed at 140 °C for 2 h and without deformation and (a4, b4) annealed at 140 °C for 2 h and with deformation

首先分析一下退火处理对样品结晶结构的影响,退火前的 h-BOPP 与 c-BOPP 积分曲线(图 9 (a1)和 9(b1))显示,在 $2\theta = 11.4^{\circ}, 13.0^{\circ}, 13.6^{\circ}, 15.0^{\circ}, 17.0^{\circ}$ 与 17.6° 出现 6 个衍射峰. $2\theta = 13.0^{\circ}$ 的衍射峰对应于聚丙烯 β 晶的 (300) 晶面的衍射,其余 5 个衍射峰分别对应于聚丙烯 α 晶的 (110), (040), (130), (111) 与 (-131) 晶面的衍射^[30]. 退火后的 h-BOPP 与 c-BOPP 积分曲线见

图 9(a3)和 9(b3),显示退火后 β 晶消失, α 晶的衍射峰更尖锐,衍射强度增加,说明了 α 晶的结晶度提高. 由于 c-BOPP 分子链上存在乙烯链段,结晶速率慢,退火后其衍射峰的强度增加,说明退火提高了其自身的结晶完善性,但是同 h-BOPP 相比,其衍射峰的强度略弱,结晶完善性稍差. 这与 2.6 节中 DSC 结果一致.

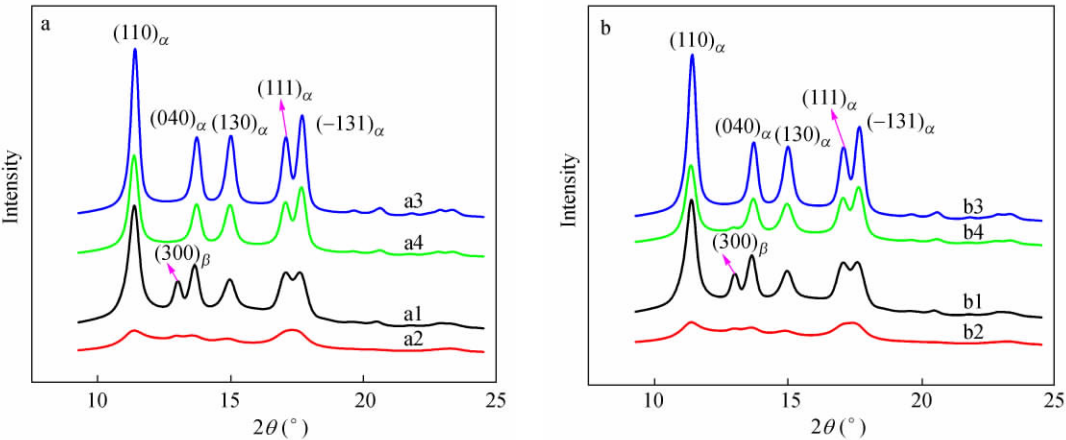


Fig. 9 2θ dependence of diffraction intensity for (a) h-BOPP and (b) c-BOPP (a1, a2, a3, a4, b1, b2, b3 and b4 correspond to the patterns in Fig. 8)

但是对于 h-BOPP 和 c-BOPP 样品,其拉伸前后的结构变化受退火处理的影响都很大. 就 h-

BOPP 样品来说,未经过退火处理与退火处理后的样品在拉伸前后的一维积分曲线如图 9(a)所

示. 退火处理前, h-BOPP 的断裂伸长率较大, 拉伸后其 α 晶与 β 晶的衍射峰均变宽, 更加不规则, 表明结晶结构被拉伸破坏. 退火处理后, β 晶消失, α 晶结晶度增加, 且其断裂伸长率变小, 虽然 α 晶的衍射峰也因为拉伸而变宽, 但是宽化程度不明显. 另外, 退火处理前, h-BOPP 与 c-BOPP 的晶型 (图 9(a1) 和 9(b1)) 相同, 结晶度基本相等, 断裂伸长率接近, 拉伸后二者的一维积分曲线 (图 9(a2) 和 9(b2)) 区别很小, 衍射峰更加宽化, 意味着经过外力拉伸之后, 未经退火处理的共聚样品和均聚样品的结晶结构被严重破坏, 结晶度都大大降低, 但是二者之间的差异不大. 退火处理的 c-BOPP 的结晶完善性比 h-BOPP 稍差, 拉伸后断裂伸长率略大, 其一维积分曲线表现为衍射峰 (图 9(a4) 和 (b4)) 的强度较小, 结晶被破坏的程度更

大.

以上 WAXD 的研究结果表明, h-BOPP 与 c-BOPP 的结晶在拉伸形变过程中会碎裂成为尺寸较小的晶体, 其结晶结构的改变是与形变的大小直接相关的, 样品的形变越大, 对最初结晶结构的破坏也就越大, 从而引起衍射峰的宽化.

2.8 拉伸形变机理

根据以上分析, 以分子链方向与拉伸方向平行的片晶在受力后的结构变化为例, 构建了 h-BOPP 与 c-BOPP 在拉伸形变过程中的结构演化示意图, 如图 10 所示. 事实上, 不同方向的晶片在外力作用下的形变是各不相同的. 图 10 ((a1), (b1), (c1) 和 (d1)) 代表了样品的球晶结构, 在退火前后, 球晶的尺寸变化不大, 只是片晶厚度发生改变. 为了更清楚的表达, 本文将球晶尺寸画的较大.

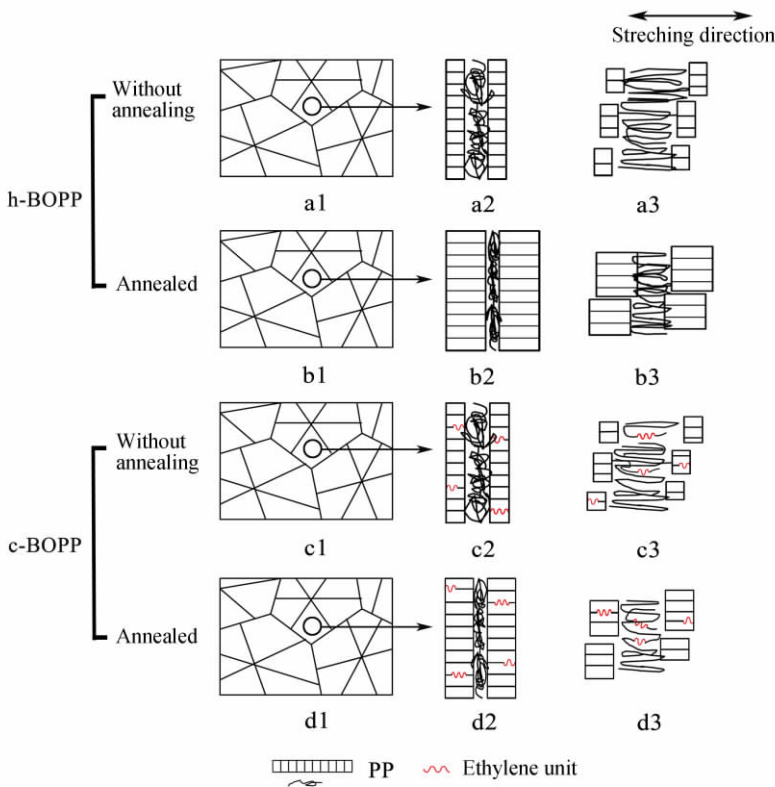


Fig. 10 Schematic illustrations of crystalline morphology of BOPP samples prepared with or without annealing and structural development upon deformation

Only the lamellae in radial direction were taken as an example

在退火处理前样条的片晶厚度较小 (图 10(a2)), 结晶非常不完善, 样品有较大的协调能力去适应外界形变. 此时, 样条的结晶度较小, 非晶区的含量相对较大, 可以增大片晶之间的连接力

及应力传导的能力. 所以, 未经过退火处理的样条可以发生较大的形变. 当开始拉伸时, 在拉伸场的作用下, 可能发生片晶的位错或滑移, 非晶区的分子链沿拉伸方向择优取向. 随着形变继续增加, 可

能会发生片晶的分离和分子链之间的滑移(图 10(a3)). 以上说明在发生形变的过程中,非晶区的分子链沿着拉伸方向高度取向.

退火处理后,样条可以形成比较完善的结晶,非晶区的含量降低,片晶尺寸较大(图 10(b2)). 在外力作用下,较厚片晶的协调能力较差,造成样品的断裂伸长率降低. 如前文所述,当样品进行形变时,分子链沿着拉伸方向择优取向,可能会发生片晶的错位、分离和分子链之间的滑移(图 10(b3)).

样品退火前,h-BOPP 与 c-BOPP 的结晶形貌与完善程度接近,均含有大量不完善的结晶. 在拉伸过程中具有类似的结构变化,见图 10((a2),(a3),(c2)和(c3)). 但是,与 h-BOPP 相比,c-BOPP 分子链上的乙烯链节会抑制后续升温时取向分子链的重排结晶行为. 退火处理后,由于受到分子链上的乙烯链节的影响,c-BOPP 的片晶厚度略小,图 10((b2)和(d2)),其协调能力较好,所以 c-BOPP 样品的断裂伸长率略大.

3 结论

本文利用热分析、光学显微镜、拉伸性能测量

等技术研究了 h-BOPP 与 c-BOPP 的结晶性能、退火前后样品的结晶结构和拉伸应变的关系,得出如下结论:(1) 作为共聚物,c-BOPP 分子链上的乙烯链节是一种缺陷,会抑制聚合物的结晶成核与结晶生长,使结晶速率变慢,晶片厚度降低. 这种行为,有利于 c-BOPP 在实际加工生产中的应用.(2) 退火处理对于均聚和共聚聚丙烯的结晶完善程度和拉伸性能都有较大影响,退火处理前,h-BOPP 与 c-BOPP 的结晶非常不完善,断裂伸长较大;退火处理后,其结晶变得比较完善,断裂伸长变小,且 c-BOPP 的断裂伸长略大,其原因是 c-BOPP 分子链上的乙烯链节起到抑制结晶的作用,使其结晶完善性略差.(3) 均聚 BOPP 薄膜用树脂和共聚 BOPP 薄膜用树脂的结晶结构都会受到拉伸变形而被部分破坏,拉伸后分子链会沿着拉伸方向择优取向. 取向的分子链在后续的升温过程中易重构为更加完善的结晶结构,熔融焓增加. 受到分子链上的乙烯链节的影响,c-BOPP 的结晶重构能力稍差.

致 谢:感谢上海同步辐射光源提供测试机时.

REFERENCES

- 1 Yang W, Li Z M, Xie B H, Feng J M, Shi W, Yang M B. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89(3): 686 ~ 690
- 2 Diez F J, Alvarino C, Lopez J, Ramirez C, Abad M J, Cano J, Garcia-Garabal S, Barral L. *J Therm Anal Calorim*, 2005, 81(1): 21 ~ 25
- 3 Lu H B, Qiao J L, Yang Y L. *Polym Int*, 2002, 51(12): 1304 ~ 1309
- 4 De Rosa C, Auremma F, De Ballesteros O R, Resconi L, Camurati I. *Macromolecules*, 2007, 40(18): 6600 ~ 6616
- 5 De Rosa C, Aurienuna F, De Ballesteros O R, Resconi L, Camurati I. *Chem Mater*, 2007, 19(21): 5122 ~ 5130
- 6 Pluta M, Bartczak Z, Galeski A. *Polymer*, 2000, 41(6): 2271 ~ 2288
- 7 Yang J H, Zhang Y, Zhang Y X. *Polymer*, 2003, 44(17): 5047 ~ 5052
- 8 Pang Y Y, Dong X, Zhang X Q, Liu K P, Chen E Q, Han C C, Wang D J. *Polymer*, 2008, 49(10): 2568 ~ 2577
- 9 Pang Y Y, Dong X, Liu K P, Han C C, Chen E Q, Wang D J. *Polymer*, 2008, 49(19): 4259 ~ 4270
- 10 Men Y F, Rieger J, Homeyer J. *Macromolecules*, 2004, 37(25): 9481 ~ 9488
- 11 Pawlak A, Galeski A. *Macromolecules*, 2008, 41(8): 2839 ~ 2851
- 12 van der Wal A, Gaymans R J. *Polymer*, 1999, 40(22): 6067 ~ 6075
- 13 Liu Y Q, Zhang X H, Gao H M, Huang F, Tan B H, Wei G, Qiao J L. *Polymer*, 2004, 45(1): 275 ~ 286
- 14 Su R, Wang K, Zhang Q, Chen F, Fu Q. *Chinese J Polym Sci*, 2010, 28(2): 249 ~ 255
- 15 Tan H S, Li L, Chen Z N, Song Y H, Zheng Q. *Polymer*, 2005, 46(10): 3522 ~ 3527
- 16 Huang Xianbo(黄险波), Li Yonghua(李永华), Luo Zhongfu(罗忠富), Chen Rui(陈锐), Yang Bo(杨波). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (12): 1441 ~ 1447
- 17 Nie H Y, Walzak M J, McIntyre N S. *Polymer*, 2000, 41(6): 2213 ~ 2218
- 18 Devries A J. *Polym Eng Sci*, 1983, 23(5): 241 ~ 246
- 19 Savolainen A. *Polym Eng Sci*, 1990, 30(19): 1258 ~ 1264
- 20 Lin Y J, Dias P, Chen H Y, Chum S, Hiltner A, Baer E. *Polym Eng Sci*, 2008, 48(4): 642 ~ 648
- 21 Liu Yi(刘义), Zhu Dongrong(竺栋荣), Zhang Changjun(张长军), Kang Ping(亢萍). *Guangzhou Chemical Industry(广州化工)*, 2012, (22): 58 ~ 60

- 22 Marigo A, Causin V, Marega C, Ferrari P. *Polym Int*, 2004, 53(12): 2001 ~ 2008
- 23 De Rosa C, Auriemma F, de Ballesteros O R, Dello Iacono S, De Luca D, Resconi L. *Cryst Growth Des*, 2009, 9(1): 165 ~ 176
- 24 Jeon K, Chiari Y L, Alamo R G. *Macromolecules*, 2008, 41(1): 95 ~ 108
- 25 Kennedy M A, Peacock A J, Mandelkern L. *Macromolecules*, 1994, 27(19): 5297 ~ 5310
- 26 Huy T A, Adhikari R, Lupke T, Henning S, Michler G H. *J Polym Sci Polm Phys*, 2004, 42(24): 4478 ~ 4488
- 27 Zhu X Y, Yan D Y, Yao H X, Zhu P F. *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21(7): 354 ~ 357
- 28 He Manjun (何曼君), Chen Weixiao (陈维孝), Dong Xixia (董西侠). *Polymer Physics (高分子物理) (修订版)*, Shanghai (上海): Fudan University Press (复旦大学出版社), 2004. 303 ~ 305
- 29 Schrauwen B A G, Janssen R P M, Govaert L E, Meijer H E H. *Macromolecules*, 2004, 37(16): 6069 ~ 6078
- 30 Zhu P W, Tung J, Phillips A, Edward G. *Macromolecules* 2006, 39(5): 1821 ~ 1831

Effects of Ethylene Segments on the Crystallization and Tensile Properties of Biaxially Oriented Polypropylene

Miao-ming Huang¹, Xia Dong^{1*}, Dong-sheng Fu¹, Wei-huan Huang²,
Lin-mei Wu², Qiang Huang², Du-jin Wang¹

(¹ CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)

(² Petrochina Petrochemical Research Institute, Beijing 100195)

Abstract The melting behavior, crystallizing characteristics and tensile properties of biaxially oriented polypropylene (PP homopolymer for BOPP film (h-BOPP) and PP-PE copolymer for BOPP film (c-BOPP)) were investigated by differential scanning calorimetry (DSC), optical microscopy (OM), tensile test and wide angle X-ray diffraction (WAXD). The results showed that compared with h-BOPP, the isotacticity and crystallization rate of c-BOPP were lower, and its half crystallization time was longer at the same crystallization temperature. For h-BOPP and c-BOPP samples without annealing, the elongation at break was higher. However, after annealing at 140 °C for 2 h, the elongation at break of both h-BOPP and c-BOPP decreased a lot, as the more perfect crystallites formed. It was believed that crystals of higher perfection had less ability to rearrange themselves under stretching and therefore could not sustain large extensional deformation. Since there are many ethylene segments in the molecular chains that could inhibit the nucleation and crystallization, the crystallization rate of c-BOPP was low, resulting in lower perfect crystallites after annealing. So the elongation at break of c-BOPP was a little more than that of h-BOPP. In addition, the crystalline structure was proven to be partially destroyed under the extensional deformation, and the oriented noncrystalline molecular chains could be easily reorganized into more perfect crystals in the post heating runs. Due to the ethylene segments in the molecular chains of h-BOPP, the oriented noncrystalline molecular chains of h-BOPP could be easier reorganized. This paper explained the mechanism related to the differences between the tensile properties and crystallization behavior of BOPP with different molecular chains.

Keywords BOPP, Homopolymer and copolymer, Melting and crystallization, Tensile behavior, Deformation mechanism

* Corresponding author: Xia Dong, E-mail: xiadong@iccas.ac.cn