

热历史对聚丙烯 β -晶热熔转变的影响

黄少慧 石柱华 潘鉴元
(高分子研究所)

摘 要

用X-射线衍射和DSC,研究了用成核剂制得主含 β -晶的聚丙烯试样,在油浴及DSC样品池内等温结晶及不同条件热处理的各种样品的结晶度、 β -晶相对含量及热熔行为,讨论了它们的变化情况及原因,阐明了伴随有重结晶现象的热熔过程的热历史影响。

关键词 聚丙烯; β -晶型聚丙烯; 热熔行为

等规聚丙烯(IPP)属多晶型聚合物^[1],对其性质的研究多偏重在常见的 α -晶型(α -IPP)。由于具有工业开发前景,并发现了某些有效成核剂,使对 β -晶型IPP性质的研究有所进展^[2-5]。主含 β -晶的聚丙烯(β -IPP),其DSC热熔曲线形状不一,文献报导发现有多峰现象^[6-8]。研究表明, β -IPP样品中,因 β -晶和 α -晶晶体完善程度不同(包括分子链排入晶格的规整性高低,晶体缺陷多少,晶体粒度大小等因素),会使DSC熔融曲线出现多峰现象,且在 β -晶熔后,会重新结为 α -晶。为深入了解这一过程,本文从热历史影响方面进行了较为系统的研究,取得了较明确的结果。

1 实验部分

1.1 原料及试样制备

1.1.1 原料 IPP粉料取自北京向阳化工厂,过60目筛。以十氢萘为溶剂,测得 $M_n = 3.14 \times 10^5$ 。

1.1.2 试样制备 用研磨法,混入0.2%(w)的IPP β -晶成核剂^[3],然后分别按下列方法制样:

(1) 等温油浴结晶:在210°C熔融,压成约0.1mm厚的薄片,迅速转到预定温度的恒温浴(甘油-水混合液)中,等温结晶10分钟,取出于空气中或水中冷却至室温。

本文1988年4月25日收到

(2) DSC仪内等温结晶: 在DSC样品池中, 升温至210°C 熔融10分钟, 然后以-80°C/min的速率降至预定温度, 并维持10分钟, 随即升温测定熔融曲线。

1.2 测试条件及数据处理

1.2.1 X-射线衍射法 日本理学D/max-ⅢA型全自动X-射线衍射仪, 带石墨单色器, Cu 靶, $\lambda_{K\alpha} = 1.542 \text{ \AA}$ 。

$$\text{总结晶度 } X_c = \frac{\text{晶区部分衍射面积}}{\text{总的衍射面积}}$$

晶区与非晶区的划分参考文献方法⁽⁹⁻¹¹⁾, 用求积仪求面积。 β -晶的相对含量 $K\beta$ 按Turner-Jones⁽¹²⁾方法计算。 β -晶的相对结晶度为

$$X\beta = X_c \cdot K\beta$$

1.2.2 DSC Perkin-Elmer DSC-2C型差示扫描量热计。量程10mcal/sec, 升温速度10°C/min。典型多峰谱图如图1所示。我们曾用不同温度下恒温结晶、逐步升温熔融, 偏光显微镜观察, X-射线衍射等实验证明, β_1 、 β_2 峰和 α_1 、 α_2 峰分别为结晶完善程度低高的 β -晶和 α -晶的热熔峰。熔融热(ΔH)由峰的面积求得, 方法见图1。单位面积所代表的熔化热量用标准物质校正。

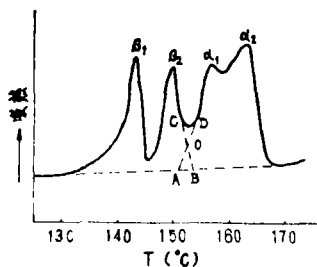


图1 典型 β 的-IPP DSC 熔融曲线

Fig.1 The typical fusion curve of β -IPP

2. 结果与讨论

2.1 不同等温结晶条件对 β -IPP 热熔过程的影响

2.1.1 等温油浴结晶 X-射线衍射测定结果表明, 不同温度下等温油浴结晶试样的 $K\beta$ 值基本上保持在0.9左右, 即在本实验条件下, β -晶的相对含量受结晶温度的影响不大, 具体数据见表1。其后DSC测定的结果却表明, 这批样品的熔融特性相差颇大, 值得探讨, 结果见图2, 数据并列于表1。从图2看, 130°C

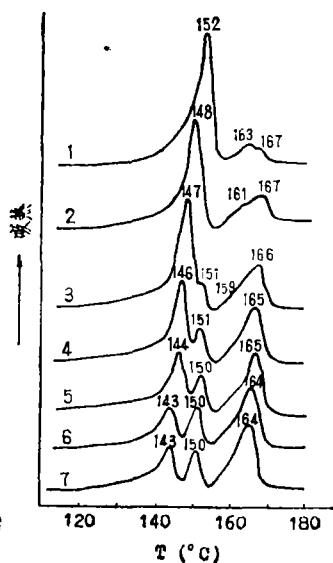


图2 等温油浴结晶样品的DSC 熔融曲线, 结晶温度分别为: ①130°C ②120°C ③110°C ④100°C ⑤90°C ⑥80°C ⑦70°C

Fig.2 DSC fusion curves for samples isothermally crystallized in oil bath

表1 等温油浴结晶样品的 β 晶含量及 ΔH Tab.1 The contents of β -crystal and fusion heats of samples isothermally crystallized in oil bath

结 晶 温 度 ($^{\circ}\text{C}$)	70	80	90	100	110	120	130
K_{β} (%)	90.1	90.7	94.3	84.4	93.4	87.7	90.2
X_{β} (%)	63.2	61.7	64.2	53.7	66.9	60.4	69.1
ΔH_{β_1} (J/g)	24.6	23.7	34.8	42.0	64.0		
ΔH_{β_2} (J/g)	12.0	13.5	12.0	9.0	5.4	55.8	70.9
$\Delta H_{\beta_1} + \Delta H_{\beta_2}$ (J/g)	36.7	37.2	46.8	51.1	69.4	55.8	70.9
ΔH_{α} (J/g)	38.7	37.8	33.3	32.7	25.5	18.6	12.0
* $(\Delta H_{\beta_1} + \Delta H_{\beta_2})/X_{\beta}$	58.1	60.3	72.9	95.0	103.7	92.4	102.6

● 表示单位结晶度的熔融热

分子链规整地排入晶格,生成的 β -晶较完善, β_1 峰小而且被 β_2 峰复盖。其 α 峰较小。在低于110 $^{\circ}\text{C}$ 以下结晶的试样,其热熔曲线变得较为复杂。总的说来:随着结晶温度降低, β_1 峰和 α 峰变得明显,在 β_2 峰后的放热现象也变得明显。统观实验结果可分析得出: β -IPP试样受热时,可能发生四种变化:

- (1) β -晶按晶体结构完善程度不同逐步熔融。结晶温度越低的,晶体缺陷越多,开始熔的温度越低;
- (2) β -晶熔融后的分子链,在高温下排进较完善的 β -晶晶格,这一过程影响DSC峰形向高温方向移动,但不影响 β -晶总的熔融热。由于这过程需要有足够的时间,故在恒温热处理或升温速率慢时才变得明显;
- (3) β -晶熔融后的分子链,重结晶生成结构完善程度不同的 α -晶,同时放热。这一过程需要有 α -晶晶核和足够的分子链移动时间,开始熔的温度越低,可能重结晶的时间就越长。这一过程的结果使 α -晶熔峰增大;
- (4) α -晶按晶体结构完善程度不同逐步熔融。

根据上述讨论,在120-130 $^{\circ}\text{C}$ 下高温结晶的试样,由于 β -晶较完善,在较高温度才熔,而且能重结晶生成 α -晶的量不多,加上高温匀相成核的 α 晶少,故 α -晶熔融峰小,见图2曲线1和2。随着结晶温度降低,晶体缺陷增加,且因结晶速率变慢而导致的在恒温10分钟后速冷过程中生成的微小 α -晶粒也增多,有利于上述(1)、(3)变化过程,如图2曲线3-7所示。由于重结晶放热影响熔融(吸热)峰位置及面积,所以表1中 β -晶的熔融热($\Delta H_{\beta_1} + \Delta H_{\beta_2}$),随结晶温度的降低而降低,与 X_{β} 值不对应。

2.1.2 DSC样品池中结晶 在DSC样品池内90、100和110 $^{\circ}\text{C}$ 等温结晶所得各试样的DSC熔融曲线的计算结果见表2。可见,随着结晶温度的降低, ΔH_{β_2} 有所减少,而 ΔH_{β_1} 和 ΔH_{α} 的比例则增加,这与结晶过程的成核情况有关。由于结晶温度高,匀相成核生成 α -晶的可能性较少,但有利于异相成核的 β -晶的生成及完善。

表2 DSC仪内结晶的样品的 ΔH (J/g)

Tab.2 Fusion heats of samples crystallized in sample cells of DSC (J/g)

结晶温度 $^{\circ}\text{C}$	ΔH_{β_1}	ΔH_{β_2}	$\Delta H_{\beta_1} + \Delta H_{\beta_2}$	ΔH_{α}	$\Delta H_{\beta_1}/(\Delta H_{\beta_1} + \Delta H_{\beta_2})$	$\Delta H_{\alpha}/(\Delta H_{\beta_1} + \Delta H_{\beta_2})$
110	26.2	42.2	68.4	4.22	1.5,	0.25
100	23.5	37.2	60.9	5.44	1.53	0.38
90	24.4	34.9	58.2	6.04	1.72	0.63

2.1.3 两种结晶方式的比较 比较上述两种结晶方式所得试样的DSC熔融曲线,可以看到两者的明显差别在于 β_2 峰和 α -晶的熔融峰。图3是100 $^{\circ}\text{C}$ 时两种结晶方式所得试样的DSC熔融曲线。可见,油浴结晶试样的 α 熔融峰很大。究其原因,与它们的 α -晶含量有关。油浴结晶试样中含有冷却时生成的较大数量的 α -晶,见表3。这些 α -晶可以作

表3 不同方式结晶样品的 ΔH (J/g)(结晶温度:100 $^{\circ}\text{C}$)Tab.3 Fusion heats of samples crystallized with different methods at 100 $^{\circ}\text{C}$

结晶方式	ΔH_{β_1}	ΔH_{β_2}	ΔH_{α}	$\Delta H_{\alpha}/(\Delta H_{\beta_1} + \Delta H_{\beta_2} + \Delta H_{\alpha})$
DSC内	23.5	37.4	5.44	0.34
油浴	42.0	9.0	32.7	1.64

为晶核,在升温过程中诱使熔后的分子链重结晶生成新的 α -晶,使 α 峰增大。而同时由于放热峰与 β_2 峰位置重叠,使两峰互削而变得不明显。DSC样品池内结晶试样是在结晶温度下恒温10分钟后,直接升温测定熔融曲线的,未经冷却,匀相成核差, α -晶含量很少。因缺少晶核的诱导作用而使重结晶的数量少。

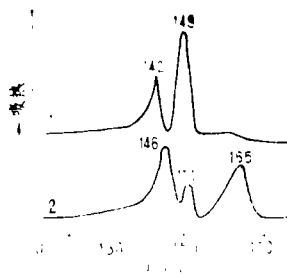
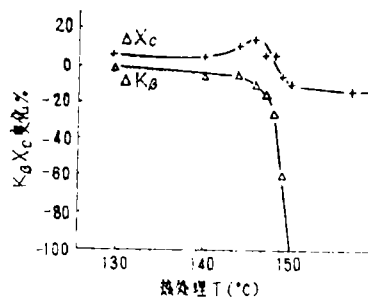


图3. 不同结晶方式的样品DSC熔融曲线

①DSC样品池内100 $^{\circ}\text{C}$ 结晶②100 $^{\circ}\text{C}$ 等温油浴结

Fig.3 DSC fusion curves for samples crystallized with different methods

图4 K_{β} 、 X_c 的变化与温度关系Fig.4 Changes of K_{β} and X_c with temperature

为验证上述看法,进行了如下的实验:①将油浴结晶所用支承物由玻璃换成铝片,发现其 β -晶含量及熔融曲线均与用玻片的非常一致,说明DSC样品池材质无影响;②在DSC样品池内等温结晶10分钟后,不直接升温,将试样取出于室温下放置,再升温测

量时,其熔融曲线与油浴结晶的相同,说明油浴结晶试样中存在的 α -晶,主要是在降温过程生成的。

2.2 等温热处理对 β -Ipp含量及其热熔行为的影响

把110℃油浴等温结晶得到的 β -IPP试样,用水冷至室温。试样经X-射线测定后,裁出部分作对照,然后在不同温度的等温油浴中恒温3分钟,取出投入液氮中骤冷,并保存于液氮中。

首先,测定了试样在不同温度热处理前后的 K_{β} 和 X_c ,结果见表4,相对变化与温度的关系见图4。可见,在146℃以下进行热处理, K_{β} 值略减少,但 X_c 略有增加。表

表4 不同温度热处理样品结晶状态的变化

Tab.4 Changes of crystal parameters of samples pretreated at different temperatures.

热处理温度/℃	130	140	144	146	147	148	149	150	157	
K_{β} %	处理前	72.9	70.6	83.4	80.7	83.5	76.1	85.1	88.1	86.8
	处理后	72.3	66.5	79.0	72.4	71.3	57.4	35.2	0	0
X_c %	处理前	60.6	65.0	62.6	61.5	64.6	64.1	68.8	68.4	70.1
	处理后	64.5	68.4	69.3	70.5	69.3	68.1	64.1	62.4	61.8

明在热的作用下,不但有原属非晶相的分子链,而且有熔了的原 β -晶分子链进入 α 晶晶格。尤其是在146℃处理时,退火结晶效应特别大, X_c 增加明显。当热处理温度为147℃和148℃时, K_{β} 继续减少,但 X_c 增加幅度变缓。可能是被熔化的 β -晶较多,熔后的大分子链来不及都重排生成 α -晶之故。热处理温度再提高, K_{β} 值急剧下降,在150℃以上处理的,虽然原试样 K_{β} 值较高,但处理后 β -晶已不复存在。相对来说, X_c 的下降幅度不大,表明 β -晶熔融后重结晶生成 α -晶的过程仍有进行。

不同温度热处理后的样品,DSC测试热熔行为的结果见图5。可明显看到由110℃等温油浴结晶得的未经热处理的样品,在DSC曲线上出现四个吸热峰。经不同温度热处理后,曲线发生了不同程度的变化。

经130℃和140℃热处理的试样,由于温度距 β -晶熔点较远,与原样比较,各峰位没有多大变动,但各峰面积变。特别令人费解的是, β_2 峰明显地减少了,似乎热处理反使完善的 β -晶体减少。细心观察可以发现,在这三条曲线

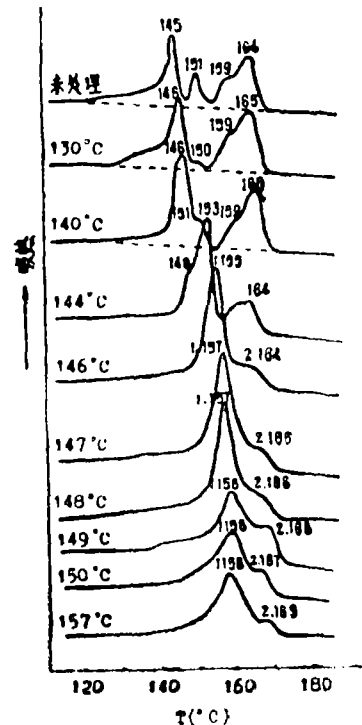


图5 不同温度热处理后样品的DSC熔融曲线

Fig.5 DSC fusion curves for various pretreating temperatures

中, β_2 与 α_1 峰间的谷底逐步下移。由于前述的热熔过程的(2)变化, 会使 β_1 、 β_2 峰右移, 而(3)过程的放热范围与 β_2 -峰重叠, 使 β_2 峰值减少。140℃处理的试样, 熔程较窄, 这一影响更严重, 曲线甚至显出有微小的放热峰, 因而不但 β_2 峰下降, α_1 峰面积亦受影响。

在144℃热处理的样品, 由于处理温度已经位于 β_1 峰尖温度范围内, DSC 曲线变化显著: β_1 峰温提高了 3℃, 而面积剧减, β_2 峰温也升高, 但面积剧增, α 峰则只余下一个, 且面积少了很多。从表 5 数据可知, 随着处理温度升高, 虽然 ΔH_{β_1} 减少很多, 但 $(\Delta H_{\beta_1} + \Delta H_{\beta_2})$ 仍明显增大, 而 $(\Delta H_{\alpha_1} + \Delta H_{\alpha_2})$ 却逐步减少。这里应考虑三方面的因素:

表 5 热处理前后样品的 ΔH (J/g)

Tab. 5 Fusion heats of samples before and after heat-treatment (J/g)

处理温度/℃	ΔH_{β_1}	ΔH_{β_2}	$(\Delta H_{\beta_1} + \Delta H_{\beta_2})$	ΔH_{α_1}	ΔH_{α_2}	$(\Delta H_{\alpha_1} + \Delta H_{\alpha_2})$
处理前	34.9	9.53	44.5	9.25	27.2	36.4
130 处理后	35.3	1.80	37.1	10.8	31.9	42.7
变化%	+1	-81	-17	+16	+18	+17
处理前	33.7	9.25	42.9	9.50	26.3	37.6
140 处理后	32.8	5.40	38.2	3.9	27.7	31.0
变化%	-8	-42	-11	-66	+6	-18
处理前	36.4	9.83	46.2	12.5	28.3	40.8
144 处理后	17.0	45.9	62.6	5.06	16.1	21.2
变化%	-54	+367	+36	-60	-43	-48

(a) β -晶的完善程度增加, 熔化时所需的热量也增多^[13],

(b) 晶体结构完善程度较高的 β -晶, 在较高温度下才熔融, 使不少熔后的分子链来不及重新结成 α -晶;

(c) 由于 β -晶熔程向高温移动, 较完善的 β -晶的熔程与熔点低的 α -晶的熔程重叠。由于热处理时间短, 处理完后冷却速度快, 而且 DSC 测定时升温速率也快。在这些条件下, 由 β -晶熔后所生成的 α -晶相当部分完善程度较差, 熔点较低, 使这一重叠显得更严重。我们用偏光显微镜跟踪观察的结果也证明了这一点。

如图 5 所示, 热处理温度在 146℃ 以上的试样, DSC 熔融曲线只剩下两个吸热峰。从表 4 数据可知, 热处理温度不超过 150℃ 时, 样品中还含有不少的 β -晶在 DSC 曲线上它们不会没有反映。原因在于处理温度足够高, 较不完善的 β -晶基本熔化, 余下的 β -晶因结构的进一步规整化而具有较高的熔点, 使上述(c)现象突出, 组成了图 5 中的峰 1。峰 2 是结晶较完善的 α -晶的贡献, 峰温随处理温度升高而升高, 说明 α -晶, 的完善程度增加, 但其面积却随处理温度升高而减少(见表 6), 表明熔点高的 β 晶熔融后难于形成较完善的 α -晶。

当热处理温度超过150℃时,表4数据表明已无 β 晶,此时DSC曲线上的两个熔融峰对应于完善程度不同的 α 晶的熔程。

表6 高温热处理样品的熔化热(J/g)

Tab 6 Fusion heats of samples heat-treated at high temperature (J/g)

处理温度/℃	146	147	148	149	150	157
峰1	72.2	76.4	83.6	65.1	63.1	70.0
峰2	16.1	10.7	8.1	19.7	10.2	5.98

3 结 论

对采用成核剂所制得的主含 β -IPP试样:

(1) 不同温度等温油浴结晶的试样,在 K_{β} 相近的情况下,其热熔特性相差颇大。总的趋势为:随结晶温度降低, β_1 峰和 α 峰,以及 β_2 峰后的放热现象均变得明显。原因在于热效应相反的 β -晶熔融和重结成 α -晶的两过程,受 β -晶完善程度和 α -晶含量影响。

(2) 恒温结晶后无降温即行测定热熔行为的试样,随结晶温度升高, β_2 峰增强,而 α 峰变小。这是由于匀相成核的 α -晶量少, β -晶熔后,分子链难以重结为 α -晶。

(3) 110℃等温结晶后再经不同热处理的试样,在146℃以下恒温热处理可同时使 β -晶及 α -晶晶体完善化,但缺陷多的 β -晶熔融后会有部分重结成 α -晶,使在总结晶度增加的同时, β -晶相对含量略减;熔融热与结晶热的相互补偿,使DSC熔融曲线各峰的位置、形状及大小发生变化,讨论了这种相互影响与试样热处理史的关系。

参 考 文 献

- [1] F. J. Padden et al., *J. Appl. Phys.*, 30 (1959), 1479
- [2] V. H. J. Leugering, *Makromol. Chem.*, 109 (1967), 204
- [3] 潘鉴元等, 中山大学学报(自然科学版), 1987, 2, 21-25.
- [4] J. Garbarzyk et al., *Polym.*, 22 (1981), 562
- [5] 史观一, 张景三, 科学通报, 12 (1981), 731
- [6] 上出健二, 纤维学会志, 25 (1969), 53
- [7] A. J. Lovinger, *J. Polym. Sci.*, 15 (1977), 641
- [8] J. Varga, *Ang. Makromol. Chem.*, 104 (1982), 79
- [9] A. Weidinger et al., *Makromol. Chem.*, 50 (1961), 98
- [10] 高原弘和, 化学纤维会志, 23 (1967), 102
- [11] 李泮通等, 高分子通讯, (1980)3, 129
- [12] A. Turner-Jones et al., *Makromol. Chem.*, 75 (1964), 134
- [13] B. Wunderlich, *Macromolecular Physics*, Vol. 3 Chap. 9. Academic Press, New York, 1980

The Influence of Thermal History on the Melting Transformation of β -form Crystals of IPP

Huang Shaohui^{*} Shi Guohua Pan Jinyuan

Abstract

Samples of IPP with major β -form crystals obtained by using nucleating agents, crystallized isothermally either in oil bath or in sample cells of DSC, of them some were further thermally treated under different conditions. Their crystallinity, relative contents of β -form crystals, and DSC melting behaviors were studied. It was found that the melting process and the occurrence of recrystallization during melting depend on the thermal history of the samples.

Keywords: IPP, β -form IPP, melting behavior

· 简讯 ·

广州市发现一例隐孢子虫 *Cryptosporidium muris* 病

1个8个月男婴,因腹泻、流涕鼻塞住院。患者腹泻8天,每天10次左右,并轻度失水。前5天腹泻均为蛋花汤样、无粘液、无浓血,并有呕吐、厌食、精神疲倦、低烧38.5°C等临床症状;后3天排黄色烂便、有粘液、无脓血、无呕吐、体温正常。血常规检验血色素量低(8.8%),白血球数7400个/mm³和红血球数290万个/mm³均正常,白血球中伊红细胞占2%,中性细胞为46%,淋巴球为52%。尿常规检验结果正常。免疫球蛋白除IgA310IU/ml(正常120±40)外,IgG82IU/ml(正常为140±40)、IgM32IU/ml(正常为160±70)均低。大便常规检验未发现寄生虫卵。咽分泌物培养,致病菌阴性;大便培养,沙门氏、志贺氏菌阴性。患者粪便经离心漂浮,番红一次甲基蓝染色发现直径为3~4.5 μ 桔黄色卵囊,为圆形,椭圆形或C形,着色不均,多数中央较淡,内有大小不等的数个空泡和数个黑色颗粒,与英国标本和我国大白鼠及兔子的隐孢子虫卵囊相比,形态、大小和着色均相同。用现代手段检测未能查到其它致病因素。根据临床症状,我们确认患者感染有隐孢子虫,并引起疾病。

何建国 周宏 (中山大学生物学系)

钟如铿 王集全 (广州市红十字会医院)

• Institute of Polymer Science