

文章编号:1671-6833(2019)03-0063-05

有序定构聚集态  $\beta$ -iPP 薄膜的重结晶行为研究

刘忠柱<sup>1</sup>, 秦琦<sup>1</sup>, 李睢水<sup>2</sup>, 郑国强<sup>2</sup>, 米立伟<sup>1</sup>

(1.中原工学院 材料与化工学院,河南 郑州 450007; 2.郑州大学 材料科学与工程学院,河南 郑州 450001)

**摘要:**采用熔体挤出-拉伸法制备了稀土类  $\beta$  成核剂改性等规聚丙烯 (iPP) 薄膜.然后将上述薄膜加热到不同熔融温度,通过差示扫描量热法 (DSC) 和偏光显微镜 (POM) 实验分别考察了有序熔体结构对  $\beta$ -iPP 薄膜非等温和等温结晶行为的影响.结果表明:在非等温结晶过程中,随着设定温度 ( $T_m$ ) 的降低,部分熔融的  $\beta$ -iPP 能够诱导形成更多成核位点,使其在较高温度下发生结晶;同时,试样中诱导形成密集的柱晶结构.在等温结晶过程中,当  $165\text{ }^{\circ}\text{C} < T_m < 169\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,在试样内部会发生  $\beta$  晶向  $\alpha$  晶转变;然而当  $169\text{ }^{\circ}\text{C} < T_m < 172\text{ }^{\circ}\text{C}$  时,在试样内部的  $\alpha$  晶逐渐向  $\beta$  晶转变.

**关键词:**熔体挤出-拉伸;等规聚丙烯;  $\beta$  成核剂;有序熔体结构;结晶行为

**中图分类号:** TQ320.66      **文献标志码:** A      **doi:**10.13705/j.issn.1671-6833.2018.03.010

0 引言

等规聚丙烯 (iPP) 是一种典型的半结晶性高聚物,具有良好的综合性能<sup>[1]</sup>,其晶型包括  $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  和近晶型,其中以  $\alpha$  和  $\beta$  晶型最为常见.在这几种晶型中,含有  $\beta$  晶型的 iPP 制品具有相对较高的冲击强度、韧性和较好的延展性等<sup>[2]</sup>,因此,含有部分  $\beta$  晶型的 iPP 制品一直是科学界和工业界研究的热点.通常地,添加  $\beta$  成核剂是目前公认的获得高含量  $\beta$  晶的最有效途径之一<sup>[3]</sup>.

一般来说,聚合物的分子链结构特性使其熔点分为名义熔点和平衡熔点.而在名义熔点之上一定的温度范围内,熔体中的部分有序结构或残余未熔融晶体能够保留下来.同时,熔体结构种类和含量随着熔融温度的不同而发生变化.因此,对聚合物所施加的熔融温度不足以使其完全熔融时,聚合物熔体能够保留初始晶体的较强记忆效应(即有序结构),进而能够在后续结晶过程中作为成核点来提高成核密度<sup>[4-5]</sup>,最终使得制品的力学性能得到显著提高.同时,在含  $\beta$  成核剂的 iPP 体系中,有序熔体结构的存在也能显著提高  $\beta$  成核剂的成核效率<sup>[6]</sup>.因此,通过研究 iPP 在升至不同温度条件下的非等温和等温结晶行为,深入

理解具有不同熔体结构  $\beta$ -iPP 的  $\beta$  晶结晶行为,从而为进一步调控 iPP 的结晶动力学、形貌与性能之间的关系以及深入理解结晶行为的本质提供有力的帮助,也能够为高性能 iPP 制品产业化提供理论和实验依据.

笔者前期系统地研究了  $\beta$  成核剂含量、拉伸速率和退火温度等对熔体挤出-拉伸 iPP 薄膜的微观结构和宏观性能的影响.研究发现<sup>[7-9]</sup>,随着拉伸速率的增加,iPP 及  $\beta$ -iPP 薄膜的取向度逐渐增大.同时,当高拉伸速率较高时,薄膜内部主要形成了条纹状的晶体结构.基于前期研究工作,现通过 DSC 和 POM 重点考察不同熔体结构对高拉伸速率所制备薄膜熔融重结晶过程的影响.

1 实验部分

1.1 实验原料

等规聚丙烯 (iPP): T30S,粒料,兰州石油化工有限公司生产,其熔体流动速率和重均分子量分别为  $2.6\text{ g}/10\text{ min}$  ( $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $21.6\text{ N}$ ) 和  $5.87\times 10^5\text{ g/mol}$ .

稀土  $\beta$  成核剂: WBG-II,白色粉末,广东炜林纳功能材料有限公司生产.

收稿日期:2018-01-15;修订日期:2018-03-28  
基金项目:国家自然科学基金资助项目(51173171,21671205).  
作者简介:刘忠柱(1987—),女,河南泌阳人,中原工学院讲师,博士,主要从事聚合物成型加工及改性研究,E-mail: zzliu1987@126.com.

1.2 试样制备

首先将一定量的 iPP 和  $\beta$  成核剂按一定的质量比例(即质量分数为 0.1%)进行干混,然后经双螺杆挤出机熔融挤出、造粒,将上述粒料经哈克混炼机(德国公司 RC9000 型转矩流变仪)熔融挤出,最后在室温下(25  $^{\circ}\text{C}$  左右)由几个辊筒组成的牵引装置卷取收集.挤出机的口模尺寸为 1 mm $\times$ 50 mm,加料段到口模的温度依次为 165、180、195、185  $^{\circ}\text{C}$ .同时为了尽可能减小挤出过程中熔体经过口模时受到的剪切力,挤出机的螺杆转速设为 0.6 r/min.薄膜收集装置的牵引速率(SR)设为 90 cm/min.同时,在相同条件下也制备出了纯 iPP 薄膜.为了简便起见,上述两种薄膜分别命名为 iPP-0.1-90 和 iPP-0-90.

1.3 测试与表征

1.3.1 XRD 测试

在中国科技大学国家同步辐射实验室进行二维广角 X 射线衍射(2D-WXAD)测试.X 射线波长为 0.154 nm,探测器到样品的距离为 385 mm,接收装置为 MAR345 影像板.为了得到较强的衍射信号,把薄膜进行裁剪,如图 1 所示,再把相同实验条件下获得的裁剪试样进行有序叠放,使其总厚度约为 1 mm.最后将叠放后的试样放置在样品台上进行测试,同时确保取向方向(流动方向)垂直于 X 射线光束.

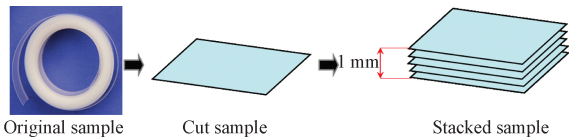


图 1 2D-WAXD/SAXS 测试所用试样制备过程示意图

Fig.1 Sample preparation for 2D-WAXD/SAXS measurement

在上海同步辐射光源 BL16B1 线站进行二维小角 X 射线散射(2D-SAXS)测试.X 射线波长为 0.124 nm,探测器到样品的距离为 5 200 mm.制样方式以及试样放置方式同 2D-WAXD.

1.3.2 差示扫描量热(DSC)测试

实验中采用的是美国 TA 公司的 DSC Q2000 型号热分析仪来进行非等温和等温结晶实验.操作在  $\text{N}_2$  的保护下进行.非等温结晶过程如下:将 5~8 mg 样品置于坩埚中,以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率将样品加热至不同熔融温度( $T_m = 165、166、167、169、172、175、180、190\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),保温 5 min,再以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的降温速率降至 50  $^{\circ}\text{C}$ ,由此采集降温过程中热流率随温度变化的信息.等温结晶过程

如下:将 5~8 mg 样品置于坩埚中,以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率将样品加热至不同熔融温度( $T_m = 165、166、167、169、172、175、180$  和 190  $^{\circ}\text{C}$ ),再以 30  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的降温速率降至 134  $^{\circ}\text{C}$  等温结晶 1 h,然后再以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的升温速率升至 200  $^{\circ}\text{C}$ ,由此采集二次升温过程中热流率随温度变化的信息.

1.3.3 偏光显微镜(POM)测试

采用与 Linkam THMS600 热台联用的 Olympus BX51 型 POM 进行结晶形貌的观察.同时利用与显微镜配合的 PixeLINK PL-A662 高频率 CCD 摄像机实时采集图像.实验过程如下:剪一块方形薄膜置入两盖玻片中间,放入热台上,然后以 30  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  从室温快速升温至 190  $^{\circ}\text{C}$ (或 180  $^{\circ}\text{C}$ ),恒温 5 min,然后以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  降温结晶,观察薄膜降温结晶过程中形貌的变化.

2 结果与讨论

2.1 熔体挤出-拉伸  $\beta$ -iPP 薄膜的取向结晶行为

图 2 分别为  $\beta$ -iPP 薄膜的 2D-WAXD、2D-SAXS 图样,1D-WAXD 曲线和 DSC 升降温曲线,以及 iPP 原料的 DSC 升降温曲线.从 2D-WAXD 图样可以看出,各个晶面均出现较集中的衍射弧,这表明试样中分子链发生了明显的取向结晶.同时,从 2D-SAXS 散射图样还可以发现,在子午线方向出现明显的两个散射斑,这表明垂直于拉伸方向上形成了有序排列的片晶结构.此外,通过 Hermans 取向参数来分别计算了分子链和片晶的取向度<sup>[10]</sup>,其值分别为 0.91 和 0.704,这说明通过挤出-拉伸过程使得制品内部形成了较高取向度的晶体结构.另外,从 2D-WAXD 图中还可以发现有代表  $\beta$  晶的较微弱的衍射弧出现,并且通过对 1D-WAXD 曲线[见图 2(c)]进行高斯拟合,根据文献[11]中报道的公式计算  $\beta$  晶相对含量仅为 6.5%,这主要与拉伸诱导形成的  $\alpha$  排核和  $\beta$  成核剂之间存在竞争作用有关.

从图 2(d)可以发现, $\beta$ -iPP 薄膜在升温过程中呈现出明显的多重熔融峰现象.167  $^{\circ}\text{C}$  左右的较大主熔融峰主要归因于  $\alpha$  晶的熔融;144  $^{\circ}\text{C}$  左右较小的熔融峰  $\beta'$  主要与初始形成的  $\beta$  晶有关,而 150  $^{\circ}\text{C}$  左右的熔融峰  $\beta''$  主要归属于初始晶体部分熔融和重结晶所形成的更加完善片晶或者较厚片晶的熔融<sup>[12]</sup>.从冷却曲线上可以发现,与 iPP 原料的 DSC 曲线相比(如图 2(e)所示), $\beta$ -iPP 薄膜的结晶峰温度(124.8  $^{\circ}\text{C}$ )比原料的结晶峰温度(116.6  $^{\circ}\text{C}$ )高 8.2  $^{\circ}\text{C}$ ,这主要归因于  $\beta$  成核剂的加入提高了 iPP 的成核效率.

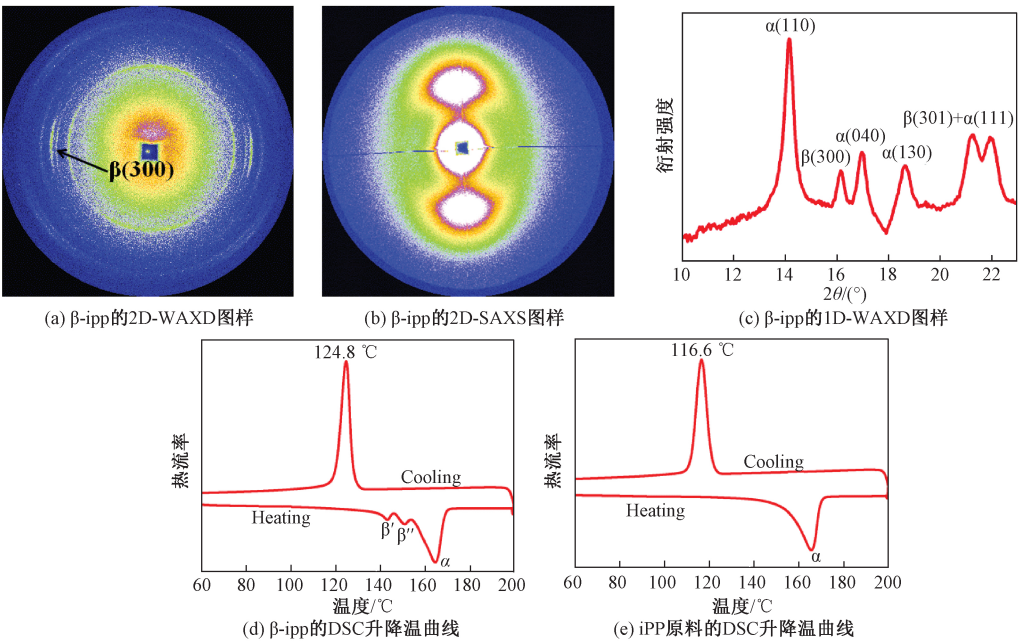


图 2  $\beta$ -iPP 薄膜的 2D-WAXD,2D-SAXS,1D-WAXD 曲线,DSC 曲线以及 iPP 原料的 DSC 曲线

Fig.2 The results of 2D-WAXD, 2D-SAXS, 1D-WAXD curves and DSC of the  $\beta$ -iPP film and the DSC curves of iPP raw material

2.2 有序结构对  $\beta$ -iPP 薄膜非等温结晶行为的影响

图 3 分别为部分熔融和完全熔融  $\beta$ -iPP 熔体的非等温结晶曲线和根据该曲线得到的结晶参数 (起始结晶温度  $T_{\text{onset}}$ , 结晶峰温度  $T_p$  和结晶终止温度  $T_{\text{endset}}$ ) 与  $T_m$  的关系图.从图 3(a)可以看出,随着  $T_m$  的升高, $\beta$ -iPP 熔体的降温结晶峰向低温方向偏移,即  $T_{\text{onset}}$ ,  $T_p$  和  $T_{\text{endset}}$  均逐渐减小,分别从  $T_m = 165\text{ }^{\circ}\text{C}$  时的 160、144.2、123.6  $^{\circ}\text{C}$  降低到  $T_m = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$  时的 134.2、125.8、114.6  $^{\circ}\text{C}$ .这说明部分熔融  $\beta$ -iPP 在结晶过程中提供更多的成核位点<sup>[13]</sup>来促进结晶过程,使其在较高温度下发生结晶,从而相对地延长了结晶时间<sup>[14]</sup>.此外,当  $T_m$

为 165  $^{\circ}\text{C}$  时, $\beta$ -iPP 薄膜的结晶峰形状与其他结晶峰形状有较大差别,这主要是因为当  $T_m$  为 165  $^{\circ}\text{C}$  时, $\beta$ -iPP 试样只有极少量部分发生熔融,所以结晶峰面积比较小,同时熔融部分通过自成核进行非等温结晶,使得其结晶温度可达到 145  $^{\circ}\text{C}$ .

从图 3(b)可以看出,当  $T_m$  为 180 和 190  $^{\circ}\text{C}$  时,两者结晶参数变化不大,说明有序结构的数量相同.因此,通过 POM 来直接观察  $T_m = 190\text{ }^{\circ}\text{C}$  时非等温结晶形貌,如图 4(a)所示.从图中可以发现,当温度为 190  $^{\circ}\text{C}$  时,试样中仍然能够观察到部分取向的晶体结构.随着温度的降低,该取向晶体结构诱导形成密集的柱晶结构.同时,试样中  $\beta$  成核剂诱导生成  $\beta$  晶.笔者猜测在 190  $^{\circ}\text{C}$  时,试样内

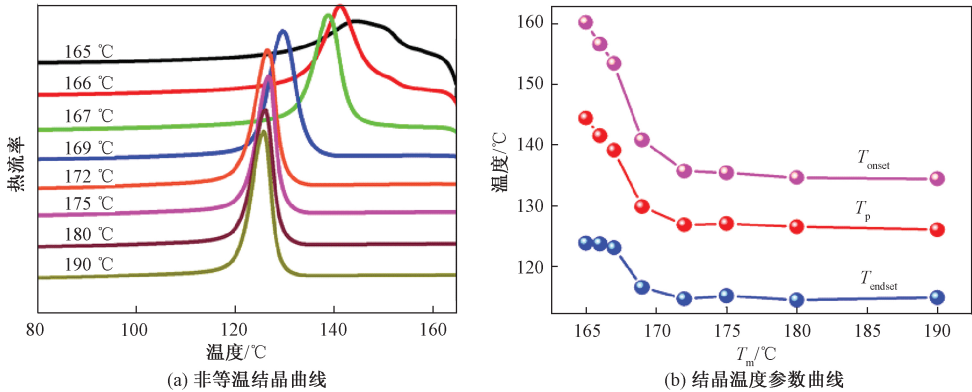


图 3  $\beta$ -iPP 薄膜分别加热到不同设定温度的非等温结晶曲线和结晶参数随  $T_m$  的变化曲线

Fig.3 Non-isothermal crystallization cooling curves of  $\beta$ -iPP film after heating to different temperatures and variations of crystallization parameters as a function of  $T_m$



部的取向晶体结构可能是由于  $\beta$  成核剂自组装成为针状结构, iPP 分子链包覆在针状  $\beta$  成核剂表面而形成的. 为此, 笔者又对拉伸速率为 90 cm/min 的纯 iPP 薄膜做了熔融重结晶实验 ( $T_m$  为 180  $^{\circ}\text{C}$ ), 如图 4(b) 所示. 从图中发现, 与

iPP-0.1-90 相比, 尽管  $T_m$  较低 (180  $^{\circ}\text{C}$ ), 仍然没有观察到明显取向晶体结构的存在. 并且随着温度的降低, iPP-0-90 试样中形成了较规整的球晶结构. 因此, 这充分印证了笔者对上述 iPP-0.1-90 试样的猜测.

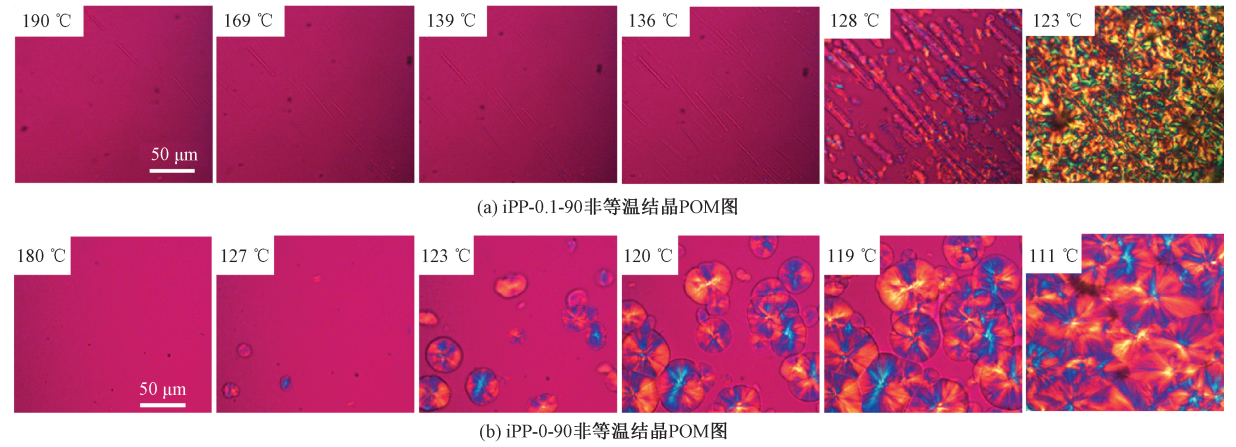


图 4 薄膜分别升温至 190  $^{\circ}\text{C}$  和 180  $^{\circ}\text{C}$  后的非等温结晶 POM 图

Fig.4 The POM of film during non-isothermal crystallization for various temperatures after melting at 190  $^{\circ}\text{C}$  and 180  $^{\circ}\text{C}$

2.3 有序结构对  $\beta$ -iPP 薄膜等温结晶行为的影响

图 5 为部分熔融和完全熔融的  $\beta$ -iPP 等温结晶 1 h 后的二次升温熔融曲线. 从图 5 可以发现, 熔融峰温度变化最为明显的温度区间发生在  $T_m$  为 165~172  $^{\circ}\text{C}$ . 当  $T_m$  为 165、166  $^{\circ}\text{C}$  时, 在 167  $^{\circ}\text{C}$  左右和 175  $^{\circ}\text{C}$  附近出现两个熔融峰, 其中, 167  $^{\circ}\text{C}$  左右的峰为熔融再结晶形成  $\alpha$  晶体所对应的二次熔融峰, 而 175  $^{\circ}\text{C}$  附近的峰为未完全熔融的晶体发生退火之后所形成晶体的熔融峰. 当  $T_m$  为 167  $^{\circ}\text{C}$  时, 只在 167  $^{\circ}\text{C}$  附近存在一个熔融峰, 这说明此时样品内的晶体均为熔融再结晶而形成的  $\alpha$  晶体. 同时, 在上述 3 个  $T_m$  时, 没有出现  $\beta$  晶的熔融

峰, 这说明在等温结晶过程中试样内部的  $\beta$  晶完全转变为  $\alpha$  晶<sup>[6]</sup>. 当  $T_m$  为 169  $^{\circ}\text{C}$  时, 分别出现一微弱的  $\beta$  晶熔融峰和一较强的  $\alpha$  晶熔融峰. 随着  $T_m$  增大,  $\beta$  晶熔融峰的强度逐渐增大, 而  $\alpha$  晶强度减小, 这说明在等温结晶过程中试样中的  $\alpha$  晶逐渐向  $\beta$  晶转变. 但是, 随着  $T_m$  的持续增大 ( $T_m \geq 175$   $^{\circ}\text{C}$ ), 两者的熔融峰强度几乎不再发生变化.

3 结论

首先通过熔体挤出-拉伸法制备了稀土类  $\beta$  成核剂改性 iPP 薄膜, 然后采用 DSC 和 POM 实验详细考察了有序熔体结构对  $\beta$ -iPP 薄膜非等温和等温结晶行为的影响. 主要结论如下:

(1) 在非等温结晶过程中, 随结晶温度的降低, 部分熔融的  $\beta$ -iPP 熔体诱导形成了更多的成核位点, 能够促进结晶过程, 使其在较高的温度下发生结晶. 同时, 由于  $\beta$  成核剂自组装成为针状结构, 而 iPP 分子链又包覆在其表面形成取向的成核点, 随着温度的降低, 该取向成核点诱导形成密集的柱晶结构.

(2) 在等温结晶过程中,  $T_m$  介于 165~172  $^{\circ}\text{C}$  时, 二次熔融曲线呈现出各异的熔融特性. 当  $165$   $^{\circ}\text{C} \leq T_m < 169$   $^{\circ}\text{C}$  时, 在等温结晶过程中试样内部  $\beta$  晶转变为  $\alpha$  晶; 而  $169$   $^{\circ}\text{C} \leq T_m \leq 172$   $^{\circ}\text{C}$  时, 在等温结晶过程中试样中的  $\alpha$  晶逐渐向  $\beta$  晶转变.

参考文献:

[1] 潘亚敏, 石素宇, 常宝宝, 等. 退火对等规聚丙烯微

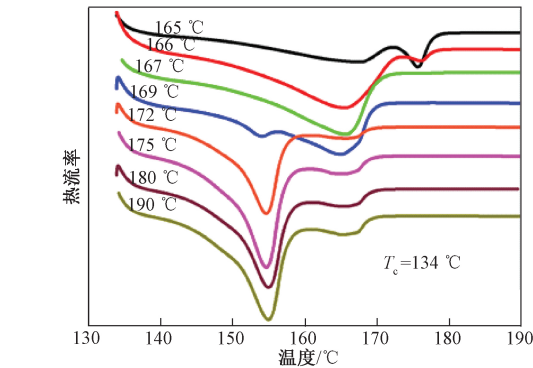


图 5  $\beta$ -iPP 薄膜升温至不同设定温度后快速降温至 134  $^{\circ}\text{C}$  等温结晶 1 h 后二次熔融的曲线

Fig.5 The secondary heating curves of  $\beta$ -iPP film after heating to different melting temperature and then quickly cooled to 134  $^{\circ}\text{C}$  for isothermal crystallization 1 h



- 注射制品性能及结构的影响[J]. 郑州大学学报(工学版), 2013, 34(6): 59-62.
- [2] ZHANG P Y, LIU X X, LI Y Q. Influence of  $\beta$ -nucleating agent on the mechanics and crystallization characteristics of polypropylene [J]. Materials science and engineering: A, 2006, 434(1/2): 310-313.
- [3] VARGA J, MENYHARD A. Effect of solubility and nucleating duality of N, N'-dicyclohexyl-2, 6-naphthalenedicarboxamide on the supermolecular structure of isotactic polypropylene[J]. Macromolecules, 2007, 40(7): 2422-2431.
- [4] LORENZO A T, MULLER A J. Estimation of the nucleation and crystal growth contributions to the overall crystallization energy barrier[J]. Journal of polymer science, part B: Polymer physics, 2008, 46(14): 1478-1487.
- [5] LORENZO A T, ARNAL M L, SANCHEZ J J, et al. Effect of annealing time on the self-nucleation behavior of semicrystalline polymers[J]. Journal of polymer science part B: polymer physics, 2006, 44(12): 1738-1750.
- [6] KANG J, ZHANG J Y, CHEN Z F, et al. Isothermal crystallization behavior of  $\beta$ -nucleated isotactic polypropylene with different melt structures [J]. Journal of polymer research, 2014, 21(1): 506-515.
- [7] LIU Z Z, LIU X H, ZHENG G Q, et al. Mechanical enhancement of melt-stretched  $\beta$ -nucleated isotactic polypropylene: the role of lamellar branching of  $\beta$ -crystal[J]. Polymer testing, 2017, 58: 227-235.
- [8] LIU Z Z, ZHENG G Q, ZHENG H L, et al. Micro-structure and mechanical properties of isotactic polypropylene films fabricated via melt-extrusion and uniaxial-stretching[J]. Journal of macromolecular science, Part B: Physics, 2016, 55(2): 158-174.
- [9] 刘忠柱, 李广森, 付艳芹, 等. 退火温度对  $\beta$  成核 iPP 薄膜微观结构和力学性能的影响[J]. 现代塑料加工应用, 2015, 27(4): 10-12.
- [10] LIU Z Z, LIU X H, ZHENG G Q, et al. New insight into lamellar branching of  $\beta$ -nucleated isotactic polypropylene upon melt-stretching: WAXD and SAXS study [J]. Journal of materials science, 2015, 50(2): 599-604.
- [11] YANG S G, CHEN Y H, DENG B W, et al. Window of pressure and flow to produce  $\beta$ -crystals in isotactic polypropylene mixed with  $\beta$ -nucleating agent [J]. Macromolecules, 2017, 50(12): 4807-4816.
- [12] CHO K, SAHEB D N, YANG H, et al. Memory effect of locally ordered  $\alpha$ -phase in the melting and phase transformation behavior of  $\beta$ -isotactic polypropylene [J]. Polymer, 2003, 44(14): 4053-4059.
- [13] GOOSSENS H, JAIN S, DUIN M V, et al. Effect of in situ prepared silica nano-particles on non-isothermal crystallization of polypropylene [J]. Polymer, 2005, 46(20): 8805-8818.
- [14] SABINO M A, RONCA G, MÜLLER A J. Heterogeneous nucleation and self-nucleation of poly (pdioxanone) [J]. Journal of materials science, 2000, 35(20): 5071-5084.

## The Crystallization Behavior of $\beta$ -iPP Film with Different Ordered Melt Structures

LIU Zhongzhu<sup>1</sup>, QIN Qi<sup>1</sup>, LI Suishui<sup>2</sup>, ZHENG Guoqiang<sup>2</sup>, MI Liwei<sup>1</sup>

(1.School of Materials and Chemical Engineering, Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450007, China; 2.School of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

**Abstract:** The rare earth  $\beta$ -nucleating agent modified isotactic polypropylene (iPP) films were prepared by melt extrusion-stretching method. Subsequently, the films were heated to different melting temperatures. The influence of ordered melt structures on non-isothermal and isothermal crystallization behavior of  $\beta$ -iPP films were investigated by DSC and POM experiments. The results indicated that, during the non-isothermal crystallization process, the partially melted  $\beta$ -iPP could induce the formation of more nucleation sites with decreasing crystallization temperature; and then inducing the crystallization at higher temperature. Meanwhile, the dense cylindrite was formed in samples. During the isothermal crystallization process, when the  $165\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_m < 169\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the  $\beta$  crystal was transformed into  $\alpha$  crystal in the sample; however, when the  $169\text{ }^{\circ}\text{C} \leq T_m \leq 172\text{ }^{\circ}\text{C}$ , the  $\alpha$  crystal in the sample gradually changed into the  $\beta$  crystal.

**Key words:** melt extrusion-stretching; isotactic polypropylene;  $\beta$ -nucleating agent; ordered melt structures; crystallization behavior