

## 同步辐射 X 射线衍射原位研究 等规聚丙烯取向中间相的相转变

赵佰金<sup>1,2</sup>, 马哲<sup>1,2</sup>, 洪振飞<sup>1,2</sup>, 李良彬<sup>1,2</sup>

(1. 中国科学技术大学国家同步辐射实验室, 安徽合肥 230029;

2. 中国科学技术大学核科学技术学院, 安徽合肥 230026)

**摘要:**利用同步辐射宽角 X 射线衍射原位研究了淬冷得到的中间相和由其被拉伸得到的取向中间相在升温 and 等温退火下向晶体的转变过程. 实验结果表明, 虽然两者开始相转变形成晶体的温度是相同的, 但发生大量相转变所需的温度, 取向的中间相要明显高于淬冷直接得到的中间相, 这说明前者具有更高的稳定性. 通过对比两种不同中间相的初始结构, 发现取向后的中间相在沿拉伸方向  $3_1$  螺旋结构具有更大的长程有序, 从而导致了其具有更高的熔点.

**关键词:**同步辐射 X 射线衍射; 等规聚丙烯; 取向中间相; 相转变

中图分类号: TQ325.1

文献标识码: A

doi:10.3969/j.issn.0253-2778.2011.10.005

### The phase transition of deformed mesophase of isotactic polypropylene by in situ synchrotron radiation WAXD studies

ZHAO Baijin<sup>1,2</sup>, MA Zhe<sup>1,2</sup>, HONG Zhenfei<sup>1,2</sup>, LI Liangbin<sup>1,2</sup>

(1. National Synchrotron Radiation Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei 230029, China;

2. School of Nuclear Science and Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

**Abstract:** The phase transition of quench-induced mesophase and deformed mesophase which was prepared by stretching the quench-induced mesophase during heating and isothermal annealing process was studied by in situ synchrotron radiation WAXD. The results show that though the temperature at which the phase transition of the two mesophase taken place is same, the temperature at which the phase transition has a slope increase is higher with deformed mesophase than quench-induced mesophase, and it indicates that the former one is much more stable. It is found that the regular conformation of  $3_1$  helices along stretching direction has a larger long-range order in deformed mesophase. That reason is used to explain why the deformed mesophase has a higher melt point.

**Key words:** synchrotron radiation WAXD; isotactic polypropylene; deformed mesophase; phase transition

收稿日期: 2010-10-14; 修回日期: 2010-12-20

基金项目: 国家自然科学基金(20774091), 中国科学院百人计划基金(018), 四川大学高分子材料重点实验室开放课题资助.

作者简介: 赵佰金, 男, 1982年生, 博士. 研究方向: 流动场诱导聚合物结晶. E-mail: zhaobj@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 李良彬, 博士/教授. E-mail: lbli@ustc.edu.cn

## 0 引言

等规聚丙烯是一种常用的多晶型聚合物,其常见的晶型主要有 3 种: $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ <sup>[1]</sup>. 其中, $\alpha$  晶是最普遍存在的晶型. 除了这 3 种已经明确了晶体结构的晶型外还存在着一个结构并没有被了解清楚的中间相态,这个相态中的高分子链的排布只是处于一个介于无定形相和晶体相之间的中等有序,链段的规整度还不足以形成晶体,一般称这个相态为中间相. 自 1959 年 Natta 等<sup>[2]</sup>首次报道等规聚丙烯的中间相以来,对中间相形貌和力学性能的研究已经做了大量的工作<sup>[3-6]</sup>,但对于其本质目前还没有完全理解.

等规聚丙烯的中间相作为一个热力学上的亚稳态,在一定转变温度以上可以向更稳定的  $\alpha$  晶转变. 而在拉伸等外力场存在的条件下,却又会诱导  $\alpha$  晶转化成中间相,我们把这种中间相称作形变诱导的中间相. 这也是得到中间相常用两种方法中的一种,另一种得到中间相的方法是快速淬冷聚合物熔体,我们称之为淬冷诱导的中间相. 对于中间相和  $\alpha$  晶之间的相互转变已经做了大量工作<sup>[7-10]</sup>. 但对于通过拉伸淬冷诱导的中间相从而得到的取向中间相的系统研究还很少,研究表明形变诱导的中间相和取向中间相具有相似的 X 射线宽角衍射图像<sup>[11-13]</sup>. Qui 等<sup>[14]</sup>系统地研究了等规聚丙烯淬冷诱导的中间相的形变过程和相应形成的取向中间相的热力学行为,发现与淬冷直接得到的中间相相比,取向中间相在 MDSC 曲线上只表现出在更高温部分出现的  $\alpha$  晶熔融峰,而没有出现在低温部分熔融再结晶的过程,由此推断出在升温过程中取向中间相比各向同性的中间相更稳定. 但这一论点缺乏原位 X 射线衍射数据的证据.

在本文中,我们利用同步辐射 X 射线宽角衍射分别原位研究了淬冷诱导的中间相和保持应变的取向中间相在升温和等温过程中向  $\alpha$  晶的转变. 结果显示淬冷诱导的中间相和保持应变的取向中间相在升温过程中,在相同温度都会开始转变形成  $\alpha$  晶. 但前者的结晶速度明显要快于后者,这从一方面说明了取向中间相比各向同性的中间相要更稳定. 同样的结果在等温过程中也得到了. 而通过比较初始两种中间相的一维 X 射线衍射曲线,我们发现与各向同性的中间相相比,取向中间相中分子链  $3_1$  螺旋结构在沿拉伸方向的排列具有更好的规整度或者说螺旋结构更长. 这一结果被认为是取向中间相比淬冷

直接得到的中间相要更稳定的一个原因.

## 1 实验部分

### 1.1 原料和设备

等规聚丙烯,牌号为 F401,重均分子量和质均分子量分别为 530 和 160 kg/mol,兰州石化有限公司.

平板硫化机:HPC-100(D),上海西玛伟力橡塑机械有限公司;Linkham 热台:TMS 94,英国 Linkham 公司;同步辐射二维 X 射线宽角衍射测试在合肥国家同步辐射实验室 U7B 实验站完成,X 射线波长为 0.154 nm,二维面探测器为 Mar345.

### 1.2 实验过程

将等规聚丙烯在平板硫化机上 220 °C 热压成 0.1 mm 的片,然后裁剪成 5 cm × 3 cm 的片. 用铝箔包住,在自制热台上加热到 220 °C 恒温 10 min 消除热历史和机械历史,然后迅速淬冷到冰水浴中,保持 1 min. 将得到的中间相薄片裁剪成 1.5 cm × 0.5 cm 的长条,利用实验室自制的拉伸装置,将样条拉伸至原长的 500%. 将拉伸后的样条用自制的夹具固定,使其在实验过程中保持应变为 4.

将样品和自制的夹具一起置于 Linkham 热台上进行热稳定实验,在此过程中,取向样品保持应变不变. 在升温实验中,样品从 30 °C 开始,以 0.5 °C/min 的速率升温直至样品融化;恒温退火实验中,样品直接分别放置于 140 和 160 °C 的热台上. 上述过程中,利用同步辐射二维 X 射线宽角衍射原位检测样品的结构变化,每 4 min 采集一幅二维 X 射线宽角衍射图像.

## 2 结果

图 1 给出了淬冷诱导的中间相在连续升温过程中的部分实验结果. 图 1(a)选取了升温过程中不同温度下样品对应的二维 X 射线宽角衍射图像. 从图中可以看出不做处理的淬冷诱导的中间相表现出各向同性,在升温过程中中间相向晶体相有着一个明显的相转变过程. 图 1(b)给出了整个升温过程中的一维 X 射线宽角衍射曲线图,从图上可以看出,初始的中间相在一维 X 射线衍射曲线上出现两个宽峰,其对应的  $2\theta$  角度位置大约在 15° 和 21.5°. 前一个峰认为是具有螺旋结构的分子链侧向堆砌产生的;而后一个峰来自分子链  $3_1$  螺旋结构沿主轴方向的排列<sup>[15-17]</sup>. 随着温度的升高,等规聚丙烯晶体峰

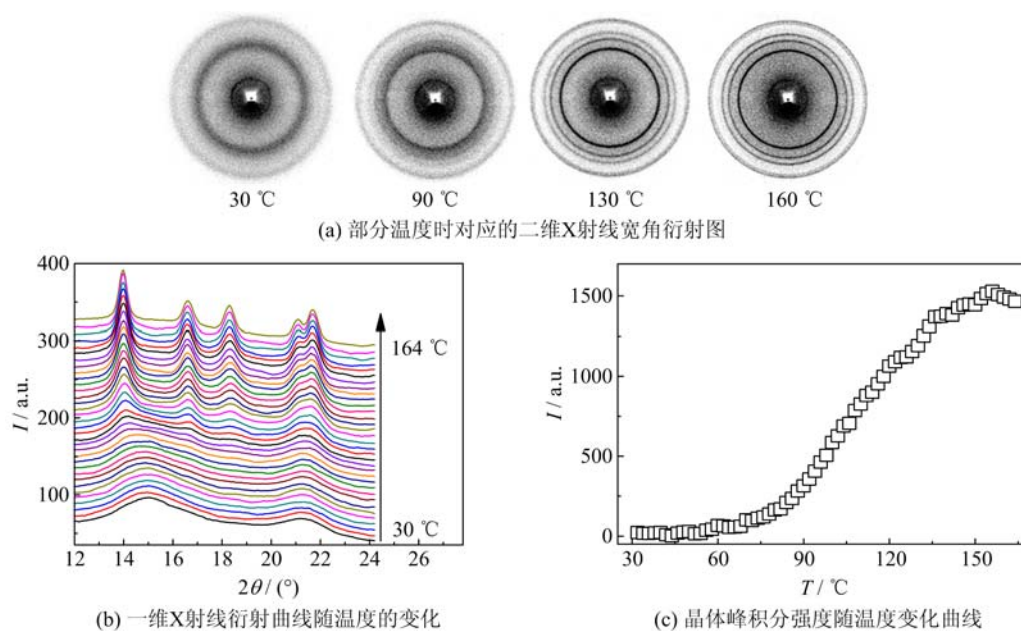


图 1 淬冷诱导的中间相在升温过程中的相转变

Fig. 1 The phase transition of quench-induced mesophase during heating

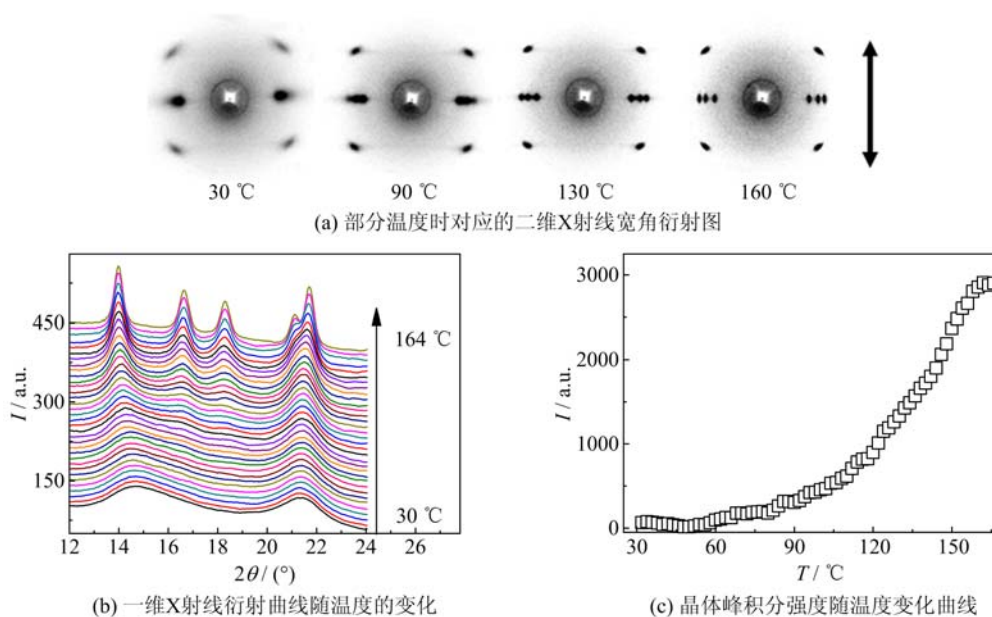


图 2 取向中间相在升温过程中的转变

Fig. 2 The phase transition of deformed mesophase during heating

开始出现. 随着温度的进一步升高, 结晶峰变得越来越强. 图 1(c) 给出了等规聚丙烯结晶峰积分强度随温度变化的曲线. 随着温度的升高, 在 75 °C 左右, 结晶峰强度有一个明显的陡增.

图 2 列举了取向中间相在连续升温过程中的部分实验结果. 图 2(a) 选取了升温过程中不同温度下样品对应的二维 X 射线宽角衍射图像, 样品拉伸方

向如图中箭头所指示. 与初始淬冷诱导的中间相的二维 X 射线宽角衍射图像不同, 取向中间相的二维 X 射线宽角衍射图像表现出明显的取向性. 从图中可以看出在升温过程中取向中间相也同样会向晶体相转变, 而其形成的晶体也具有高度的取向性. 图 2(b) 给出了整个升温过程中的一维 X 射线衍射曲线图, 与淬冷诱导的中间相的升温过程一样, 初始的

取向中间相在一维 X 射线宽角衍射曲线上出现两个宽峰,其对应的  $2\theta$  角度位置大约在  $14.8^\circ$  和  $21.3^\circ$ . 随着温度的升高,等规聚丙烯晶体峰开始出现. 随着温度的进一步升高,结晶峰变得越来越强. 图 1(c) 给出了等规聚丙烯结晶峰积分强度随温度变化的曲线. 随着温度的升高,结晶峰强度在  $75^\circ\text{C}$  左右开始缓慢增加,在  $120^\circ\text{C}$  左右开始出现陡增.

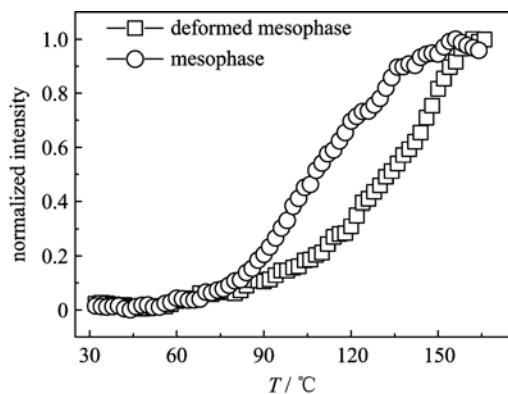


图 3 两种不同中间相在升温向晶体转变过程中,结晶峰归一化后的积分强度随温度变化的曲线对比

Fig. 3 The variations of the normalized intensities of the crystal peaks vs temperature belong to two different mesophase during heating process

图 3 给出了两种不同中间相在升温过程中,等规聚丙烯结晶峰归一化后的积分强度随温度变化的曲线对比,从图中很容易看出各向同性的中间相即淬冷诱导的中间相与取向中间相在基本相同的温度开始向晶体转变,但前者在较低温度时就有个快速的增长过程. 换句话说,淬冷诱导的中间相向晶体发生大量转变所需的温度要低于取向中间相向晶体转变的温度. 也就是说,在升温过程中,取向中间相具有更好的热稳定性.

取向中间相具有更好的热稳定性这一结果同样在等温退火过程中可以得到. 图 4 给出了两种不同中间相在  $160^\circ\text{C}$  退火相同时间后的一维 X 射线宽角衍射的对比曲线,两条曲线都是除去了相同的空气背底. 通过对比可以发现,在经过相同的退火时间后,淬冷诱导的中间相转变形成的  $\alpha$  晶具有更明显的 (111) 晶面峰. 而取向中间相转变形成的  $\alpha$  晶,由于在相近  $2\theta$  角度附近仍存在中间相的峰,使 (111) 晶面峰并不突出,这从另一个角度证明了取向中间相具有更好的热稳定性.

图 5 给出了两种中间相初始状态时的一维宽角 X 射线衍射对比曲线. 通过对每个中间相的两个位

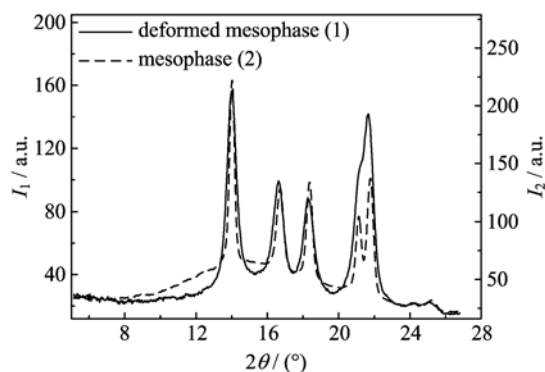


图 4 两种不同中间相在  $160^\circ\text{C}$  等温退火相同时间后,一维 X 射线衍射的对比曲线

Fig. 4 The 1-D WAXD intensity curves of two different mesophase taken after annealed in same time at  $160^\circ\text{C}$

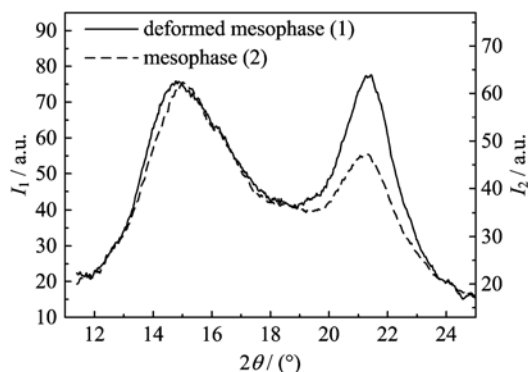


图 5 初始两种中间相的一维 X 射线宽角衍射对比曲线

Fig. 5 The 1-D WAXD intensity curves of two different mesophase taken in the original state

置峰相对强度的比较发现,与各自的由螺旋结构的分子链侧向堆砌形成的中间相峰相比,取向中间相的反映主轴方向分子链螺旋结构排列的峰强度要比淬冷诱导的中间相的更强,而其半峰宽要更小,两者的半峰宽分别为  $2.4$  和  $2.8$ .

### 3 讨论

利用同步辐射二维 X 射线宽角衍射原位检测了淬冷诱导的中间相和取向中间相在升温 and 等温退火过程中的结构变化,发现在升温过程中两者向等规聚丙烯的  $\alpha$  晶转变时的温度是一致的,不同的是前者发生大量转变的温度要低于后者的. 另外等温退火的实验结果也证明了后者在转变成晶体过程中更稳定. 而两种中间相初始结构组分不同导致了两者在转变成晶体过程中的稳定性差异.

从图 1(c) 中曲线可以看出在较低温度就有相

对较多数目的淬冷诱导的中间相开始向  $\alpha$  晶转变, 这一点与文献[14]中 MDSC 的数据相吻合, 在其 MDSC 曲线的低温部分, 出现了淬冷诱导的中间相融化后再结晶的放热峰. 但在其 MDSC 曲线的低温部分, 取向中间相并没有出现融化后再结晶的放热峰, 而 X 射线宽角衍射曲线的结晶峰强度却显示在相同的温度下, 取向中间相也会向晶体相转变(图 3). 这一结果被认为可能是取向中间相中少量各向同性或取向度低的中间相转变引起的. 在拉伸制备取向中间相过程中, 由于分子量分布以及分子链松弛等原因, 仍然会有极少一部分中间相保持各向同性或较低的取向度, 这部分中间相在升温过程中, 表现出与淬冷诱导的中间相相同的性质, 在较低温度时同样会向晶体发生转变. 从 Qiu 等<sup>[14]</sup>的实验中可以看出, 在淬冷诱导的中间相转变过程中, MDSC 曲线低温部分的信号并不是个强信号, 因此取向中间相中少量各向同性或取向度低的中间相转变成晶体的过程, 在 MDSC 低温区没有出现可观察的信号. 另外一个原因则是其实验用的取向中间相的应变要大于我们的, 更大的应变导致了取向中间相中各向同性或取向度低的中间相含量进一步降低.

图 2(c)和图 3 显示取向中间相在 120 °C 开始向晶体有个快速的转变, 这部分的中间相被认为是在升温过程中保持高度取向的中间相. 由此可见, 取向中间相在升温转变成晶体过程中, 具有更高的稳定性. 由于在转变形成晶体前, 中间相有一个熔融的过程, 因此也可以说其“熔点”比淬冷诱导的中间相更高. Qiu 等<sup>[14]</sup>认为取向中间相中取向的分子链损失了更多的运动能力, 而分子链运动能力的降低可以阻碍其向晶体的转变. 这是取向中间相具有更高“熔点”的一个原因.

另一个导致取向中间相具有更高“熔点”的原因是组成其中间相的组分相对含量的不同. 中间相在 X 射线宽角衍射一维曲线上呈现两个宽峰, 第一个峰反映的是分子链侧向堆砌的有序度, 而第二个峰反映的是沿 c 轴方向分子链螺旋结构的有序度. 在最近的研究中, De Rosa 等<sup>[18]</sup>在等规聚丙烯的共聚物中, 发现了一种新的中间相, 对于这种新的中间相, 占中间相的主要组分是由分子链  $3_1$  螺旋结构的长程有序组成, 而分子链侧向的堆砌表现出短程有序. 通过对图 5 的分析, 取向中间相中反映分子链  $3_1$  螺旋结构有序的 X 射线宽角衍射峰在中间相总量中占的比例要高于其在淬冷诱导的中间相中的比

例, 而其半峰宽同样要更小. 这说明在取向中间相中, 沿拉伸方向分子螺旋结构的具有更大的长程有序. 换句话说, 在取向中间相中, 沿主轴方向的  $3_1$  螺旋结构更长. 类似片晶厚度对熔点的影响, 沿拉伸方向具有更长规整度螺旋结构的中间相其熔点也更高. 这也是导致取向中间相具有更高“熔点”的一个原因. 而在其形成的晶体的一维 X 射线衍射曲线上(图 4), 反映晶体厚度的晶面峰同样具有更高的强度.

## 4 结论

利用原位的 X 射线宽角衍射研究了淬冷诱导的中间相和取向中间相在升温和等温退火下向晶体的转变过程. 通过比较这两种中间相向晶体转变过程中 X 射线衍射曲线出现的晶体衍射峰强度随温度变化差异, 发现取向中间相具有更好的稳定性. 通过对比两种不同中间相的初始结构, 发现取向中间相在沿拉伸方向螺旋结构具有更大的长程有序, 从而导致了其具有更高的熔点.

### 参考文献 (References)

- [1] Mencik Z. Crystal structure of isotactic polypropylene [J]. *J Macromol Sci Phys*, 1972, B6: 101-115.
- [2] Natta G, Peraldo M, Corradini P. Smectic mesomorphic form of isotactic polypropylene [J]. *Rend Accad Naz Lincei*, 1959, 26: 14-17.
- [3] Miller R L. On the existence of near-range order in isotactic polypropylenes [J]. *Polymer*, 1960, 1: 135-143.
- [4] Bodor G, Grell M, Kallo A. Determination of the crystallinity of polypropylene [J]. *Faserforsch Textil-Tech*, 1964, 15: 527-532.
- [5] Farrow G. Measurement of the Smectic content in undrawn polypropylene filaments [J]. *J Appl Polym Sci*, 1965, 9: 1 227-1 232.
- [6] Glotin M, Rahalkar R R, Hendra P J, et al. Some crystallization kinetics of isotactic polypropylene [J]. *Polymer*, 1981, 22: 731-735.
- [7] Russo R, Vittoria V. Determination of intrinsic birefringence of Smectic phase in isotactic polypropylene [J]. *J Appl Polym Sci*, 1996, 60: 955-961.
- [8] Song Y, Nitta K-H, Nemoto N. Molecular orientations and true stress-strain relationship in isotactic polypropylene film [J]. *Macromolecules*, 2003, 36: 8 066-8 073.

- [9] Ran S, Zong X, Fang D, et al. Structural and morphological studies of isotactic polypropylene fibers during heat/draw deformation by in-situ synchrotron SAXS/WAXD [J]. *Macromolecules*, 2001, 34: 2 569-2 578.
- [10] Konishi T, Nishida K, Kanaya T. Crystallization of isotactic polypropylene from pre-quenched mesomorphic phase [J]. *Macromolecules*, 2006, 39: 8 035-8 040.
- [11] Wyckoff H W. X-ray and related studies of quenched, drawn, and annealed polypropylene [J]. *J Polym Sci*, 1962, 62: 83-114.
- [12] De Candia F, Iannelli P, Staulo G, et al. Crystallization of oriented smectic polypropylene I. Thermally induced crystallization [J]. *Colloid Polym Sci*, 1988, 266: 608-613.
- [13] Sakurai T, Nozue Y, Kasahara T, et al. Structural deformation behavior of isotactic polypropylene with different molecular characteristics during hot drawing process [J]. *Polymer*, 2005, 46: 8 846-8 848.
- [14] Qiu J, Wang Z G, Yang L, et al. Deformation-induced highly oriented and stable mesomorphic phase in quenched isotactic polypropylene [J]. *Polymer*, 2007, 48: 6 934-6 947.
- [15] Saraf R F. Planar and fibre textures induced in isotactic polypropylene on equibiaxial hydrostatic deformation [J]. *Polymer*, 1994, 35: 1 359-1 368.
- [16] Corradini P, Petraccone V, De Rosa C, et al. On the structure of the quenched mesomorphic phase of isotactic polypropylene [J]. *Macromolecules*, 1986, 19: 2 699-2 703.
- [17] Cohen Y, Saraf R F. A direct correlation function for mesomorphic polymers and its application to the "smectic" phase of isotactic polypropylene [J]. *Polymer*, 2001, 42: 5 865-5 870.
- [18] De Rosa C, Auriemma F, Di Girolamo R, et al. A new mesophase of isotactic polypropylene in copolymers of propylene with long branched comonomers [J]. *Macromolecules*, 2010, 43 (20): 8 559-8 569.

---

(上接第 871 页)

- [28] Zhou J P, Chai C L, Yang S Y, et al. Properties of high k gate dielectric gadolinium oxide deposited on Si (100) by dual ion beam deposition (DIBD) [J]. *J Cryst Growth*, 2004, 270: 21-29.
- [29] Craciun V, Howard J, Lambers E S, et al. Low-temperature growth of  $Y_2O_3$  thin films by ultraviolet-assisted pulsed laser deposition [J]. *Appl Phys A*, 1999, 69: 535-538.
- [30] Hattori T, Yoshida T, Shiraishi T, et al. Composition, chemical structure, and electronic band structure of rare earth oxide/Si (100) interfacial transition layer [J]. *Microelectron Eng*, 2004, 72: 283-287.