

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.09.018

热历史对 β -PP 结晶和熔融行为的影响^{*}

朱文利^{1,2}, 张文^{1,2}, 李和^{1,2}

(1. 湖北文理学院机械与汽车工程学院, 湖北襄阳 441053; 2. 汽车零部件制造装备数字化湖北省协同创新中心, 湖北襄阳 441053)

摘要:商业化的 β 晶聚丙烯 (PP) (β -PP) 原料是通过在 PP 中添加 β 成核剂改性而得, 其最终制品中的 β 晶含量受加工过程中热历史的显著影响。为了研究影响 β 晶形成的因素, 选用一种市售 β -PP, 通过差示扫描量热 (DSC) 法系统研究了热历史对其结晶和熔融行为的影响。研究结果显示, β -PP 在加热过程中会发生 β - α 相转变, 导致 β 晶相对含量减少、 α 晶相对含量增加; 较慢的升温速率将导致显著的 β - α 相转变, 而较快的升温速率可在一定程度上减小产生该现象的趋势; 熔体中含有的未完全熔融的 α 晶以及在加热过程中因 β - α 相转变新形成的 α 晶在冷却过程中会发生重结晶, 形成结构更完善、熔点更高的 α 晶。

关键词:聚丙烯; β 晶; 双熔融峰; 重结晶; β - α 相转变

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)09-0088-06

Influence of Thermal History on Crystallization and Melting Behaviors of β -PP

Zhu Wenli^{1,2}, Zhang Wen^{1,2}, Li He^{1,2}

(1. School of Mechanical and Automobile Engineering, Hubei University of Arts and Science, Xiangyang 441053, China;

2. The Collaborative Innovation Center of Hubei Province for Auto Parts Manufacturing Equipment Digitization, Xiangyang 441053, China)

Abstract: The commercial β -PP materials are obtained by adding β nucleating agents into PP. The β crystal content of final products is significantly influenced by heat history during processing procedure. In order to study the factors affect the formation of β crystal, the influence of thermal history on crystallization and melting behaviors of β -PP was systematically investigated by using a commercially available β -PP through differential scanning calorimetric (DSC) method. The study results show that: β - α phase transition in β -PP matrix can happen during heating process, which results in a decreased β crystal relative content and an increased α crystal relative content. In addition, the slower heating rate will introduce more obvious β - α phase transition, while faster heating rate is less inclined to cause this phenomenon. Recrystallization for α crystal which resulted by incompletely melt α crystal inherently existed in the matrix together with newly formed α crystal due to β - α phase transition upon heating will happen during cooling process. The eventually-formed α crystals possess more perfect crystalline structures and higher melting points.

Keywords: polypropylene; β crystal; double melting peak; recrystallization; β - α phase transition

聚丙烯 (PP) 是半结晶聚合物, 根据加工条件不同, 可形成 α , β , γ , δ 和拟六方态五种晶型。不同晶型的球晶形态及其片晶结构之间的相互排列有很大差别, 导致含不同晶型的 PP 具有不同的物理和力学性能。 α 晶最容易获得且性质也比较稳定, 但富含 α 晶的 α -PP 产品的缺点是低温易脆断, 收缩率大, 抗蠕变性差, 耐光、热及耐老化性能差。富含 β 晶的 β -PP 能在提高制品冲击强度的同时又提高热变形温度, 并且赋予制品良好的多孔结构, 改善其透气性、可印刷性等性能^[1-3]。获得 β 晶相对含量较高甚至只含 β 晶的 β -PP 制品是近年来的研究热点。然而, β 晶遇热不稳定, 表面熔融会赋予其能量, 在一定温度下发生 β - α 相转变^[4-6]。 β - α 相转变将大大降低 β 晶的相对含量, 从而影

响制品的性能。为了系统地研究 β -PP 加工过程中的 β - α 相转变, 笔者选用一种市售 β -PP, 利用差示扫描量热 (DSC) 仪研究了加工过程中的热历史 (如升温速率和加工温度等) 对 β -PP 结晶和熔融行为的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

β -PP: BE61, 灰色粒料, 熔体流动速率为

^{*} 国家自然科学基金资助项目 (51403059), 湖北省自然科学基金资助项目 (2014CFB456), 襄阳市科技计划研究与开发项目 (襄科业 [2013]66 号)

联系人: 李和, 硕士, 副教授, 研究方向为工业产品设计、数字化设计及仿真技术

收稿日期: 2015-06-29

0.3 g/(10 min)(230 °C / 2.16 kg), 密度为 0.9 g/cm³, 丹麦北欧化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

DSC 仪: Q2000 型, 美国 TA 公司;

精密电子天平: JA1003B 型, 上海平轩科学仪器有限公司。

1.3 DSC 测试步骤

DSC 测试步骤如下:

(1) 用电子天平称取 β -PP 原料 10 mg 左右, 封闭在样品盘中, 在 50 mL/min 流量的氮气保护环境中, 以 10 °C/min 的升温速率加热至 200 °C, 并在此温度下保温 10 min, 以消除热历史。

(2) 分别以 50, 10, 1 °C/min 的降温速率将样品冷却至 50 °C, 再以 10 °C/min 的升温速率加热至 200 °C, 研究降温速率对 β 晶相对含量的影响。

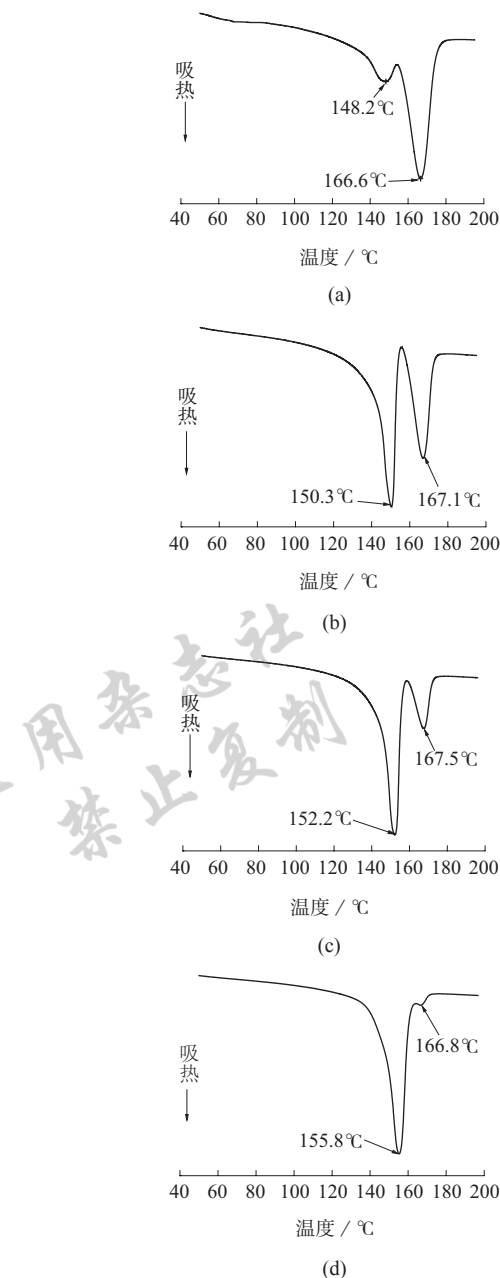
(3) 对 β -PP 原料进行消除热历史处理后, 再以 1 °C/min 的降温速率冷却至 50 °C; 然后分别以 5, 10, 20, 30 °C/min 的升温速率将样品从 50 °C 加热至 140, 150, 160, 170, 180, 190 °C 共 6 个预设终止温度 (称为过程 1), 再以 1 °C/min 的降温速率将样品冷却至 50 °C (称为过程 2), 最后以 10 °C/min 的升温速率加热至 200 °C (称为过程 3), 研究热历史对 β -PP 结晶和熔融行为的影响。

2 结果与讨论

2.1 降温速率对 β 晶相对含量的影响

图 1 是经不同降温速率冷却至 50 °C 后的 β -PP 以 10 °C/min 升温速率加热至 200 °C 的 DSC 曲线。

通过对比图 1a~图 1d 可以看出, 曲线上均有两个熔融峰, 低温熔融峰是熔融样品中 β 晶所导致的热焓变化, 高温熔融峰是熔融样品中 α 晶所导致的热焓变化。高温即 α 晶熔融峰的位置比较固定, 熔点在 (167 ± 1) °C 的范围内, 而低温即 β 晶熔融峰的熔点跨度为 148 ~ 156 °C 之间, 说明 α 晶的完善程度受降温速率的影响较小, 而 β 晶的完善程度受降温速率的影响很大——降温速率越慢, β 晶的完善程度就越高, β 晶熔融峰的熔点就越高。利用文献 [7] 中 DSC 双熔融峰解析法和计算 β 晶相对含量的方法计算出未经消除热历史处理的样品的 β 晶相对含量为 33.0%, 经过消除热历史处理, 再分别以 50, 10, 1 °C/min 的降温速率冷却的样品, 其 β 晶相对含量分别为 65.9%, 82.8% 和 96.3%。可见, 加工过程中的降温速率对 β -PP 最终制品的 β 晶



a—未经消除热历史处理直接加热;
b—经消除热历史处理后以 50 °C/min 冷却后再加热;
c—经消除热历史处理后以 10 °C/min 冷却后再加热;
d—经消除热历史处理后以 1 °C/min 冷却后再加热

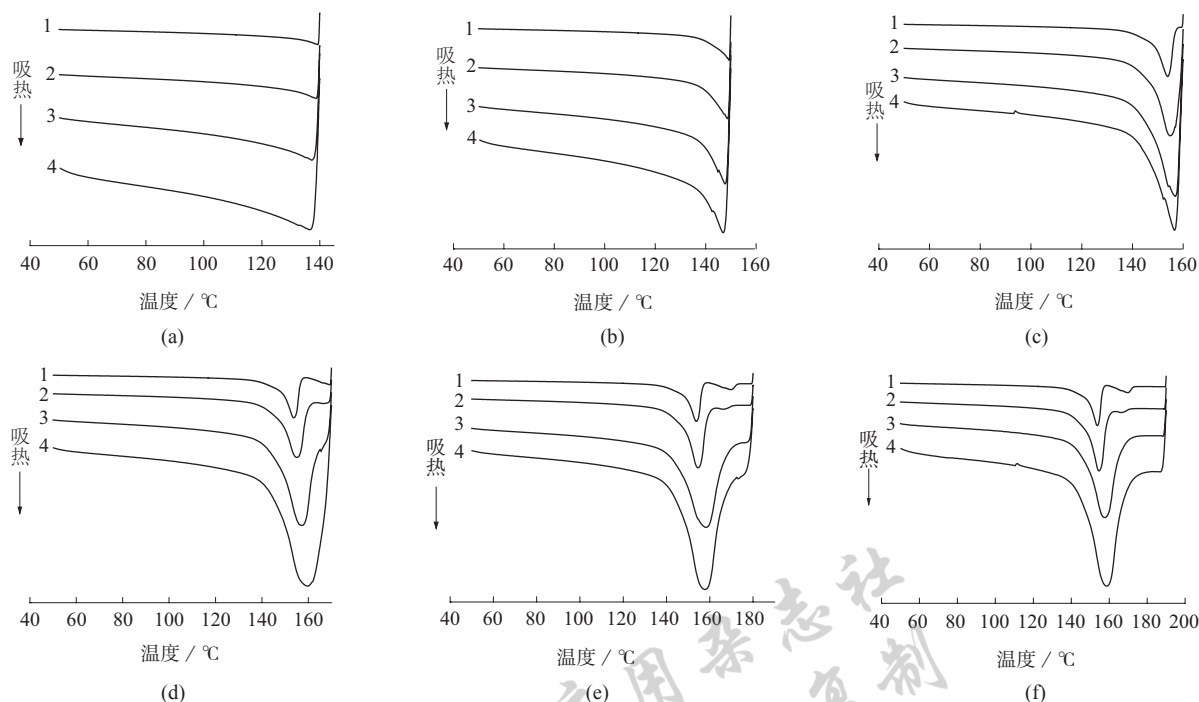
图 1 经不同降温速率冷却至 50 °C 后的 β -PP 以 10 °C/min 升温速率加热至 200 °C 的 DSC 曲线

相对含量影响很大, 降温速率越慢, 最终形成的 β 晶的相对含量就越高。

2.2 升温速率和加热终止温度对 β 晶熔融行为的影响

将 β -PP 原料经消除热历史处理后, 以 1 °C/min 的降温速率冷却至 50 °C 结晶, 制成高 β 晶含量 (96.3%) 样品, 再分别以 5, 10, 20, 30 °C/min 的升温

速率从 50℃加热至 140,150,160,170,180,190℃共 6 个预设终止温度,所得 DSC 曲线如图 2 所示。



升温速率: 1—5℃/min; 2—10℃/min; 3—20℃/min; 4—30℃/min
加热终止温度: a—140℃; b—150℃; c—160℃; d—170℃; e—180℃; f—190℃

图2 高 β 晶含量样品经不同升温速率从50℃加热至不同温度的DSC曲线

从图2a可以看出,当加热到140℃时,所有DSC曲线都稍稍偏离基线(本实验系列的DSC基线是一条近似与X轴平行的直线),且随着升温速率的增加,DSC曲线偏离基线的位置变得越来越明显,但这主要是由测试灵敏度降低而不是由热焓的增加引起的。结合图1d中1℃/min的降温速率下形成的 β 晶熔融峰的起止温度范围可知,在此加热终止温度下仅有少量结构不完善、熔点较低的 β 晶熔融,绝大多数晶体并未开始熔融,所以在过程1结束之后样品中仍以 β 晶为主。

从图2b可以看出,当加热到150℃时,所有DSC曲线上均出现明显的吸热信号,说明结构不完善、熔点偏低的 β 晶开始显著熔融,而结构较完善、熔点较高的 β 晶在过程1后仍然得以保留。

从图2c可以看出,当加热到160℃时,在升温速率较慢的DSC曲线(曲线1和曲线2)上已经可以看到一个较完整的 β 晶熔融峰,而在升温速率较快的DSC曲线(曲线3和曲线4)上也可以看到大部分 β 晶熔融峰,说明大多数 β 晶已经熔融,在过程1后样品中残存的主要是 α 晶和极少量结构完善、熔点较高的 β 晶。

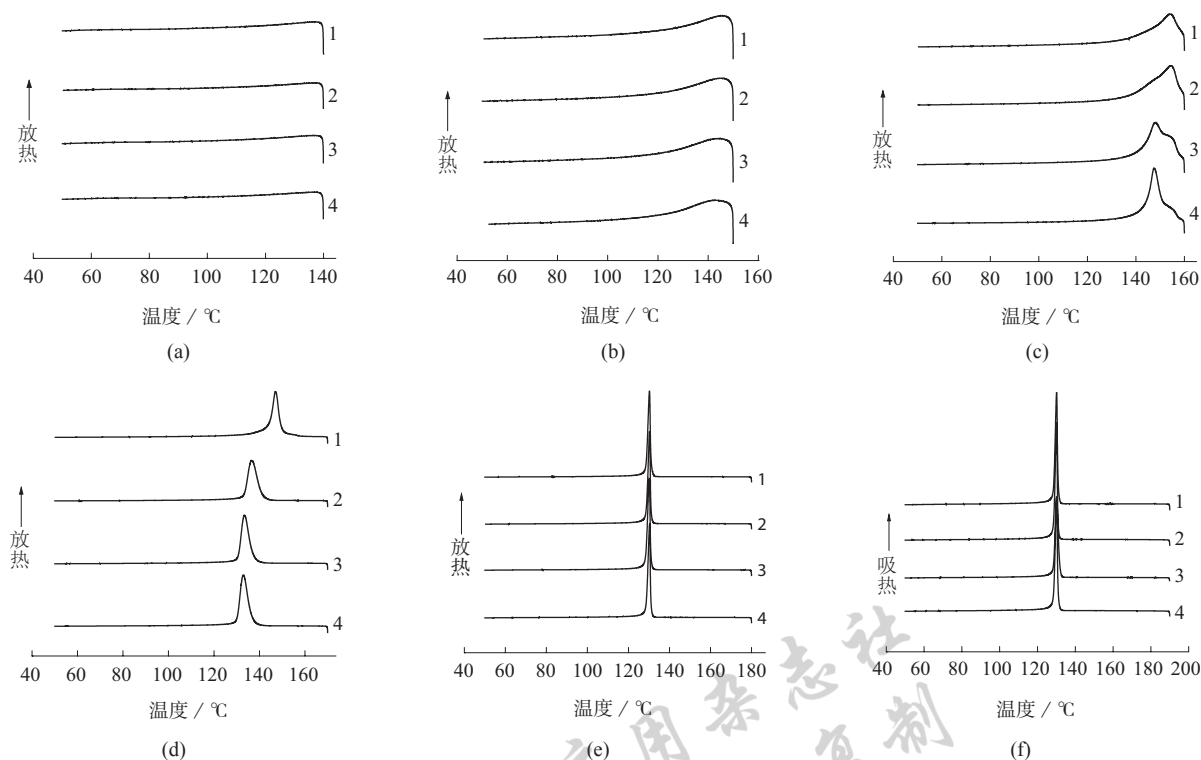
从图2d可以看出,当加热到170℃时,在升温

速率较慢的DSC曲线上(曲线1~曲线3)除了可以看到完整的低温熔融峰,还可以看到在高温区域有吸热信号,即熔融不完善的 α 晶形成的局部 α 晶熔融峰,说明在过程1后只有一些结构完善、熔点较高的 α 晶还残存在样品中;但在升温速率较快的DSC曲线(曲线4)上,由于分辨率降低,只能看到一个峰高较大、峰宽较宽的熔融峰。

从图2e和图2f可以看出,当加热到180℃和190℃时,在过程1之后所有的 β 晶和 α 晶都完全熔融,但同样由于在较快的升温速率下DSC分辨率降低,只有在升温速率较慢的DSC曲线(曲线1和曲线2)上可以看到完整的双熔融峰。

2.3 未熔融残余晶体对再结晶过程的影响

根据前人的研究结果^[8],在冷却过程中, β 晶只能在105~140℃的温度范围内生成,典型的 β 晶结晶峰温度为130℃,而 α 晶则可以在整个温度范围内生成。在105~140℃的温度范围内, β 晶的生长速率大于 α 晶,若 β 晶成核效率也高,最终形成的 β 晶数量就占绝对优势。图3是将上述高 β 晶含量样品以不同的升温速率从50℃加热至不同温度后,再以1℃/min的降温速率降温至50℃的DSC曲线。



升温速率分别为: 1—5 °C/min; 2—10 °C/min; 3—20 °C/min; 4—30 °C/min

a—140 °C; b—150 °C; c—160 °C; d—170 °C; e—180 °C; f—190 °C

图3 高 β 晶含量样品经不同升温速率加热至不同温度后再以1 °C/min冷却至50 °C的DSC曲线

从图3a可以看出,所有DSC曲线均没有明显的放热信号,表示没有显著的结晶行为。

从图3b可以看出,所有DSC曲线显著偏离近似水平的基线,虽然没有形成完整的结晶峰,但可以预测样品从开始冷却时就发生了结晶,且由于结晶峰峰值在140 °C以上,可以预测产生的晶体大部分为 α 晶。

从图3c可以看出,当样品被加热到160 °C后再冷却时,所有DSC曲线上都可以看到一个比较完整的、结晶温度在150 °C以上的结晶峰,但峰右侧的曲线均不光滑,说明此阶段的结晶行为比较复杂,可能有多种不同结构和完善程度不同的 α 晶产生。

从图3d可以看出,当样品被加热到170 °C后再冷却时,所有DSC曲线上均显示出一个完整且光滑的结晶峰,但在过程1中升温速率较慢如5 °C/min的情况下,结晶峰温度高于140 °C(曲线1),而升温速率较快的情况下,结晶峰的温度值低于140 °C(曲线2~曲线4),且随着升温速率的提高,过程2中形成的结晶峰向低温方向移动,说明过程1中的升温速率对样品的残余晶体的晶型和数量有显著影响,导致在过程2中发生了不同的再结晶行为。

从图3e和图3f可以看出,当样品被加热到

180, 190 °C后再降温时,所有DSC曲线上均只观测到一个峰值温度在130 °C左右、峰高较大、峰宽较窄的单一结晶峰,说明该条件下主要形成的是 β 晶。

2.4 热历史对晶体熔融和再结晶过程影响的综合分析

经上述不同条件加热和结晶处理的样品再从50 °C以10 °C/min的速率加热到200 °C的DSC曲线如图4所示。

从图4a可以看出,对于在过程1中加热终止温度为140 °C的样品,所有的DSC曲线上均出现了显著的双熔融峰,而且 β 晶熔融峰面积较大, α 晶熔融峰面积较小。根据图2a可知,高 β 晶含量样品加热至140 °C时只有少部分 β 晶熔融,再根据图3a可知,在过程2中并没有发生显著的结晶,最后结合图4a可以判断,少量熔融的 β 晶在过程1中并没有引起显著的 β - α 相转变。再根据图3a可知,初始结晶温度低于140 °C,新形成的晶体也主要是少量的 β 晶,所以在过程3之前样品中的晶型仍然以 β 晶为主。

从图4b可以看出,所有DSC曲线也都呈现双熔融峰,但与图4a相比, β 晶熔融峰相对面积略微变小, α 晶熔融峰相对面积略微变大,根据图2b可知,

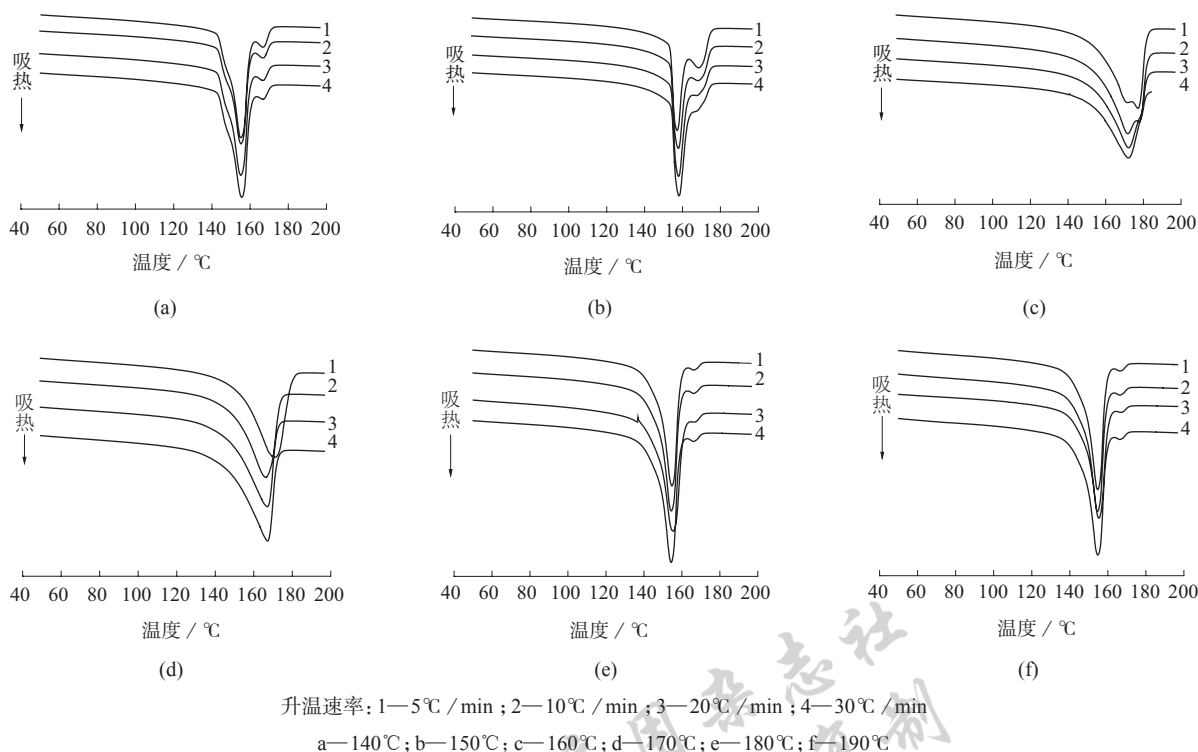


图4 高 β 晶含量样品经不同升温速率加热至不同温度后以1°C/min冷却后再以10°C/min加热的DSC曲线

在过程1中加热至150℃后有相当一部分 β 晶已经熔融,可能引起了 β - α 相转变;根据图3b可知,冷却过程中也发生了结晶,且根据结晶峰温度可以推测新形成的晶体是 α 晶。另外,可以从图4b中看出,虽然各DSC曲线的 β 晶熔融峰的形状相似,但随着在过程1中升温速率的增加, α 晶熔融峰的熔点从高温向低温方面偏移,其弯曲形状也有与 β 晶熔融峰合并消失的趋势。尽管图3b中不同升温速率下的结晶曲线看不出明显差异,但图4b显示升温速率越快, β - α 相转变形成的 α 晶结构越不完善,由此引起了DSC熔融曲线高温侧的显著差异。尽管在过程1中发生了 β - α 相转变,在过程2中也形成了新的 α 晶,但由于在过程1后 β 晶大部分未熔融,最终在过程3之前样品中的晶型仍然以 β 晶为主,只是 β 晶相对含量有所降低。

从图4c可以看出,对于被加热到160℃后再冷却结晶处理的样品,双熔融峰呈显著合并的趋势,且随着在过程1中升温速率的增加而变得更加显著。由图2c可知,在过程1后样品中只残留有少量结构完善、熔点较高的 β 晶,更多的是未熔融的 α 晶和在该加热过程中因 β - α 相转变新形成的 α 晶。在过程2中,根据图3c的结晶曲线可以判断,该过程发生了复杂的 α 晶重结晶行为,在过程1中升温

速率较慢时获得的样品的结晶峰温度(曲线1和曲线2)比升温速率较快的(曲线3和曲线4)高,说明在过程1中升温速率较慢的样品在过程2中形成了结构更加完善、熔点更高的 α 晶。这可以从图4c中得到证实,曲线1和曲线2出现了两个 α 晶熔融峰,其中高温 α 晶熔融峰的熔点为180℃左右,而曲线3和曲线4只出现了一个 α 晶熔融峰,熔点为172℃左右。可以判断,在过程3之前样品中以各种完善程度不等的 α 晶为主。

从图4d可以看出,当样品被加热到170℃后再进行冷却结晶处理时,所有DSC曲线上均只出现了单一的熔融峰,熔点在165~170℃之间,由图2d可知,在该加热终止温度下,样品中的 β 晶全部熔融,残余晶体为未熔融的部分完善的 α 晶,根据图3d中的结晶峰温度范围可以判断该过程中新产生的晶体大部分为 α 晶。特别要指出的是,当过程1中升温速率较慢即升温速率为5°C/min时,由于加热引起的 β - α 相转变形成的 α 晶结构较完善,因此在过程2中在这些较完善的 α 晶上重结晶形成的 α 晶熔点会更高,也就是图3d中看到的曲线1的结晶峰温度(约147℃)明显高于曲线2~曲线4的结晶峰温度(132~138℃之间),从而在图4d中显示出在该升温速率下,曲线1具有熔点更高的高温熔

融峰(约170℃)。

从图4e和图4f可以看出,在加热终止温度为180℃和190℃的情况下,所有DSC曲线上均呈现形状和大小相似的双熔融峰,且 β 晶熔融峰面积远大于 α 晶熔融峰。根据图3e和图3f中出现的典型的 β 晶结晶峰可以推断,在加热至这两个温度后,高含量 β 晶样品中所有的固有晶体,包括加热过程中因 β - α 相转变新形成的 α 晶都完全熔融,所以在过程2中形成的晶型主要还是 β 晶。

综合以上分析可知,当过程1中加热终止温度为140℃时,由于绝大多数 β 晶未熔融,在过程2中冷却结晶形成的新晶体又以 β 晶为主,所以样品最终以 β 晶为主。当过程1中加热终止温度为150℃时,加热过程中发生了 β - α 相转变,部分 β 晶转化成 α 晶,虽然在过程2中新形成的也主要是 α 晶,但由于在过程1中大部分 β 晶未熔融,所以最终样品中仍以 β 晶为主,只是 β 晶相对含量有所降低。当过程1中加热终止温度为160℃时,大部分 β 晶熔融,加热过程中发生 β - α 相转变,且升温速率越慢, β - α 相转变越显著;在过程2中新形成的也主要是 α 晶,所以在过程2之后样品中的晶型以各种完善程度不等的 α 晶为主。当过程1中加热终止温度为170℃时, β 晶全部熔融,部分 α 晶熔融,加热过程中同样发生了 β - α 相转变,且升温速率越慢, β - α 相转变越显著,在过程2中新形成的主要是在未熔融的和由 β - α 相转变而来的 α 晶上发生的重结晶,所以样品中以结构较完善、熔点较高的 α 晶为主。当过程1中加热终止温度为180和190℃时,由于样品中的晶体全部熔融,所以最终样品以在过程2中生成的 β 晶为主。可见,加热过程中的升温速率、加工温度、冷却速率等因素都对 β -PP最终制品中的晶型和数量产生重要影响,探索热历史对 β -PP结晶和熔融行为的影响对实际生产有重要的科学指导意义。

3 结论

加工过程中的热历史对 β -PP的结晶和熔融行为会产生重大影响:

(1) β -PP经消除热历史处理之后,以不同的降温速率冷却结晶时,降温速率越慢, β 晶的完善程度就越高, β 晶熔融峰的熔点就越高,最终形成的 β 晶相对含量也越高,以1℃/min的降温速率冷却结晶的 β -PP样品中的 β 晶相对含量可高达

96.3%。

(2) β -PP在加热过程中会发生 β - α 相转变,导致 β 晶相对含量减少、 α 晶相对含量增加;较慢的升温速率将导致显著的 β - α 相转变,而较快的升温速率可在一定程度上减小产生该现象的趋势。

(3) 样品中含有的未完全熔融的 α 晶以及在加热过程中因 β - α 相转变新形成的 α 晶在冷却过程中会发生重结晶,形成结构更完善、熔点更高的 α 晶。

参考文献

- [1] 张宇,刘洪,张蕾,等.注塑条件下 β -iPP/UHMWPE的结构和性能[J].塑料,2014,43(1):63-66.
Zhang Yu, Liu Hong, Zhang Lei, et al. Morphology and properties of injection molded β -iPP / UHMWPE[J]. Plastics, 2014, 43(1):63-66.
- [2] 程雷,郑玉婴,曾安然,等. β 成核剂对等规聚丙烯结晶性能的影响[J].塑料,2011,40(1):29-31.
Cheng Lei, Zheng Yuying, Zeng Anran, et al. Influence of stearate on the crystallization behavior of isotactic polypropylene[J]. Plastics, 2011, 40(1):29-31.
- [3] 史袁红,窦强. β 晶型聚丙烯的结构与性能[J].合成树脂及塑料,2011,28(2):58-62.
Shi Yuanhong, Dou Qiang. Structure and properties of β -polypropylene[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2011, 28(2):58-62.
- [4] Kang Jian, He Jinghan, Chen Zhengfang, et al. Effects of β -nucleating agent and crystallization conditions on the crystallization behavior and polymorphic composition of isotactic polypropylene / multi-walled carbon nanotubes composites[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2015, 26(1):32-40.
- [5] Santoro G, Yu Shun, Krywka C, et al. Microfocus X-ray scattering and micro-Raman spectroscopy: Transcrystallinity in isotactic polypropylene[J]. Physica Status Solidi (RRL)—Rapid Research Letters, 2014, 8(8):724-728.
- [6] Huang Hai, Han Bing, Wang Lei, et al. Crystallization kinetics of polypropylene composites filled with nano calcium carbonate modified with maleic anhydride[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 119(3):1 516-1 527.
- [7] 朱文利,刘祯,朱定见.WAXD和DSC法计算 β -PP中 β 晶相对含量的对比研究[J].工程塑料应用,2015,43(5):83-87.
Zhu Wenli, Liu Zhen, Zhu Dingjian. Comparative study on calculation for relative β crystal content of β -PP by using WAXD and DSC method[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(5):83-87.
- [8] Varga J. Supramolecular structure of isotactic polypropylene[J]. Journal of Material Science, 1992, 27(10):2 557-2 579.