

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.05.017

WAXD 和 DSC 法计算 β -PP 中 β 晶相对含量的对比研究*

朱文利^{1,2}, 刘祯^{1,2}, 朱定见^{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:采用 β 成核剂对 3 种实验室自制的聚丙烯 (PP) 分别进行熔融共混制成含 β 晶的 PP (β -PP) 试样, 并经相同的结晶条件对试样进行处理, 分别用广角 X 射线衍射 (WAXD) 仪和差示扫描量热 (DSC) 仪计算试样中的 β 晶相对含量。利用分峰软件 Peakfit 对 WAXD 衍射峰进行处理, 根据 α 晶和 β 晶的衍射峰强度计算了 β 晶相对含量; 利用 TA Universal Analysis 软件对 DSC 熔融曲线进行分析, 根据 α 晶和 β 晶的熔融峰面积计算了 β 晶相对含量。计算结果显示, 用 WAXD 法计算的 3 种 β -PP 的 β 晶相对含量分别为 48%, 43% 和 18%, 而用 DSC 法计算的分别为 27%, 11% 和 5%。用 WAXD 法测试结晶度时, 试样无需受热, 而用 DSC 法时, β 晶在加热过程中容易发生 β - α 转变, 导致 β 晶数量减少、 α 晶数量增加从而引起计算的 β 晶相对含量较实际值偏低。

关键词: 聚丙烯; β 晶相对含量计算; 广角 X 射线衍射法; 差示扫描量热法

中图分类号: TQ325.1+4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)05-0083-05

Comparative Study on Calculation for Relative β Crystal Content of β -PP by Using WAXD and DSC Method

Zhu Wenli^{1,2}, Liu Zhen^{1,2}, Zhu Dingjian^{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 β -PP samples were made by melt-blending three kinds of self-made polypropylene materials with a β nucleating agent. The samples were treated under the same crystallization conditions and the relative β crystal contents were measured by utilizing wide angle X-ray diffraction spectrum (WAXD) and differential scanning calorimeter (DSC), respectively. The peak-separating software Peakfit was used to deal with WAXD diffractive peaks and the relative β crystal content was calculated according to the intensity of diffractive peaks for α and β crystals. The software TA Universal Analysis was used to analyze DSC melting curves and the β relative crystal content was calculated according to the area of melting peak for α and β crystals. The results show that the relative β crystal content of the three β -PP samples calculated by WAXD method is 48%, 43% and 18% while that calculated by DSC method is 27%, 11% and 5%, respectively. The samples are not heated when WAXD method is employed, however, when DSC method is employed, β - α transition happens during the heating process, resulting the calculated relative β crystal content value was smaller than the real one due to the decreased β crystal content but increased α crystal content.

Keywords: polypropylene; calculation of relative β crystal content; WAXD; DSC

聚丙烯 (PP) 是半结晶型聚合物, 随着结晶条件不同, 可形成不同的晶型结构, 赋予 PP 制品不同的物理和力学性能。在通常的加工条件下, PP 熔体经自然冷却形成的晶型主要是 α 晶, 富含 α 晶的 α -PP 的主要缺点是低温易脆断, 其次是制品收缩率大、抗蠕变性和耐热性能差, 而富含 β 晶的 β -PP 具有良好的冲击性能和较高的热变形温度, 大大扩展了 PP 的应用领域^[1-2]。

商业化的 β -PP 主要通过添加 β 成核剂制得。 β 成核剂种类繁多、效果不一, 评价 β 成核剂成核效果的方法是测试 β 晶的相对含量, 通常使用的测

试方法有两种: 广角 X 射线衍射 (WAXD) 法和差示扫描量热 (DSC) 法。采用 DSC 法时, β 晶的相对含量是利用晶体融化过程中由于热焓的变化产生的曲线来进行分析计算的。采用 WAXD 法时, 可通过特征峰的角度辨别晶型, 再通过 β 晶特征峰的强度计算出 β 晶的相对含量。DSC 法操作简单, 晶

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

联系人: 朱定见, 硕士, 副教授, 主要研究方向为精密仪器和测量, 机械制造及自动化

收稿日期: 2015-03-10

体的生成和结晶度的测量可在同一实验序列中完成,获取数据容易,一直以来被学者们广泛采用^[1-4]。WAXD法测量准确,但不如DSC操作方便,尤其是实验样品的结晶处理还需另外借助其它装置(如热台)完成,所以近年来研究者在进行PP的 β 改性研究时,有时会同时采用两种实验手段^[5-8]。由于测量和计算方法不同, β 晶的相对含量的计算结果往往差异很大,因此WAXD和DSC这两种方法计算的数据哪种更准确引起了关注。笔者首先采用一种市售的 β 成核剂对3种自制的PP进行了 β 成核剂改性,再分别用WAXD法和DSC法对经过相同条件结晶处理的试样进行了 β 晶相对含量的测试和计算,对比研究了用WAXD和DSC法计算 β -PP中 β 晶相对含量的准确性。

1 实验部分

1.1 实验原料

PP: 自制,共3种,分别标记为PP1, PP2和PP3,熔点分别为144, 144, 134 $^{\circ}\text{C}$,熔体流动速率分别为10, 5, 9 g/10 min(测试条件230 $^{\circ}\text{C}$, 2.16 kg)。

β 成核剂: TMB-5, 白色粉末, 山西化学研究所。

1.2 实验设备和仪器

高速混合机: GH100Y型, 北京塑料机械厂;
双螺杆挤出机: ZSK30型, 德国Leistritz公司;
密炼机: PL-651型, 德国Brabender公司;
DSC仪: Q2000型, 美国TA公司;
WAXD仪: D5000型, 德国Siemens公司。

1.3 试样制备

首先分别将3种PP原料与 β 成核剂TMB-5按质量比100:5在高速混合机中混合均匀,再用双螺杆挤出机熔融挤出造粒制成含5份 β 成核剂的 β -PP母粒;接着将母粒在80 $^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中充分干燥8 h,再分别将各种母粒与相应的PP原料在高速混合机中均匀混合,并利用密炼机共混(混合温度为180 $^{\circ}\text{C}$,转速为40 r/min,共混时间为5 min),以制成含0.5份 β 成核剂的 β -PP;最后将3种 β -PP和3种纯PP分别在热台上加热至200 $^{\circ}\text{C}$ 完全熔融并保温10 min,再以50 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至室温,制成厚度为500 μm 的薄膜。

1.4 β 晶相对含量的计算

WAXD法: 将薄膜裁剪成尺寸为20 mm $\times$ 20 mm的试样,利用WAXD仪在氮气的保护下采用 CuK_{α} ($\lambda=0.154$ nm)辐射进行测试, WAXD的

激发电压为40 kV,激发电流40 mA,扫描衍射角(2θ)的范围为10 $^{\circ}$ ~30 $^{\circ}$;

DSC法: 从薄膜中用打孔器取出直径约6 mm、质量约10 mg的试样封闭在DSC样品盘中,在50 mL/min流量的氮气保护环境,将试样以10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率加热至200 $^{\circ}\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 利用WAXD曲线计算 β 晶相对含量

3种纯PP和3种 β -PP试样的WAXD曲线见图1、图2和图3。在 2θ 为10 $^{\circ}$ ~30 $^{\circ}$ 的范围内利用分峰软件Peakfit对3种 β -PP的WAXD曲线进行分峰处理,得到各特征峰的角度值和强度值,再利用Turner-Jones公式计算3种 β -PP的 β 晶相对含量,即 K_d 值^[9]:

$$K_d = \frac{H_{\beta 1}}{H_{\beta 1} + (H_{\alpha 1} + H_{\alpha 2} + H_{\alpha 3})} \quad (1)$$

式中: $H_{\beta 1}$ —— β 晶衍射峰 β (300)的强度值, β (300)对应的衍射角位置是 $2\theta=16.2^{\circ}$;

$H_{\alpha 1}, H_{\alpha 2}, H_{\alpha 3}$ —— α 晶的衍射峰 α (110), α (040)和 α (130)的强度值,它们对应的衍射角位置分别是 $2\theta=14.2^{\circ}, 17.1^{\circ}$ 和 18.6° 。

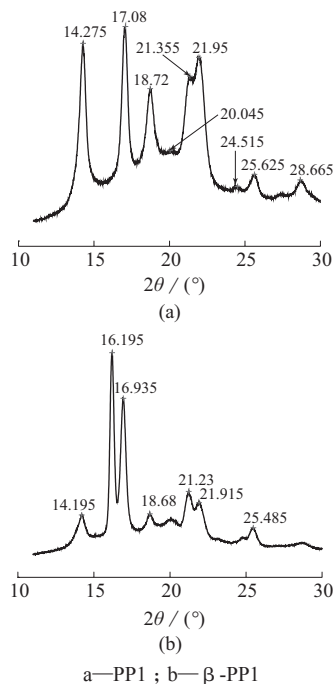
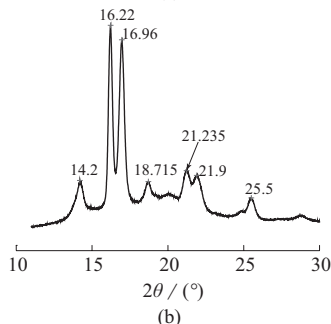
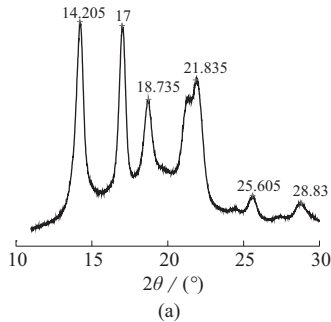
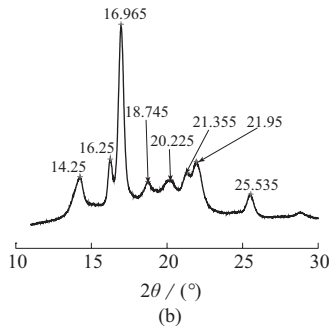
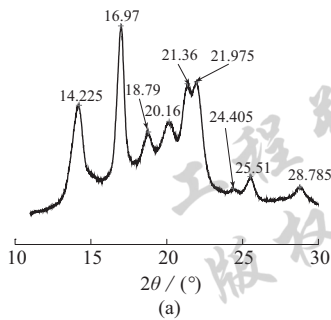


图1 PP1和 β -PP1的WAXD曲线

从图1~图3可以看出,所有纯PP的WAXD曲线上均出现了很强的代表 α 晶的 α (110), α (040)和 α (130)的衍射峰,均未出现代表 β 晶的 β (300)的衍射峰;所有 β -PP的WAXD曲线上

a—PP2 ; b— β -PP2图2 PP2 和 β -PP2 的 WAXD 曲线a—PP3 ; b— β -PP3图3 PP3 和 β -PP3 的 WAXD 曲线

除了出现代表 α 晶的 α (110), α (040) 和 α (130) 的衍射峰外,还出现了代表 β 晶的 β (300) 的衍射峰,其中 β -PP1 和 β -PP2 的 β (300) 衍射峰强度值比 β -PP3 的 β (300) 衍射峰强度值大很多。图 1~图 3 各试样的特征衍射峰对应的角度值列于表 1。

为了计算衍射峰的强度值从而计算 K_d 值,利用分峰软件 Peakfit 对所有 β -PP 试样进行分峰处理,从而得到各特征衍射峰的强度值,然后根据式 (1) 计

表 1 不同试样的各 WAXD 特征衍射峰的角度值 $^{\circ}$

试 样	WAXD 特征衍射峰			
	α (110)	α (040)	α (130)	β (300)
PP1	14.275	17.080	18.720	
PP2	14.205	17.000	18.735	
PP3	14.225	16.970	18.790	
β -PP1	14.195	16.935	18.680	16.195
β -PP2	14.200	16.960	18.715	16.220
β -PP3	14.250	16.965	18.745	16.250

算得到的 β -PP1, β -PP2 和 β -PP3 的 K_d 值分别为 0.48, 0.43 和 0.18, 即 β 晶的相对含量分别为 48%, 43% 和 18%。

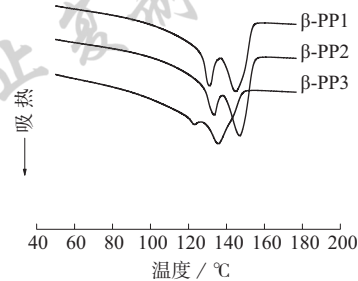
2.2 利用 DSC 熔融曲线计算 β 晶相对含量

3 种 β -PP 试样的 DSC 升温曲线如图 4 所示, 采用分析 DSC 曲线的方法计算 K_d , 其公式如下所示^[10-11]:

$$K_d = \frac{X_{\beta}}{X_{\alpha} + X_{\beta}} \quad (2)$$

式中: X_{α} —— α 晶型的结晶度;

X_{β} —— β 晶型的结晶度。

图4 β -PP 试样的 DSC 升温曲线

X_{α} 和 X_{β} 可以通过式 (3) 计算得到:

$$X_i = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_i^0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: X_i —— α 晶型或 β 晶型的结晶度;

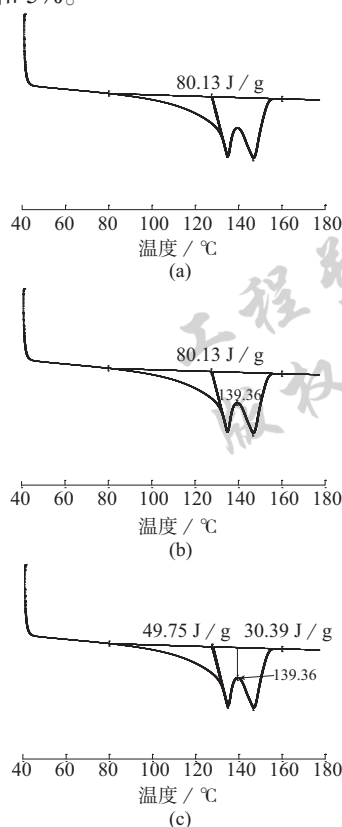
ΔH_i —— α 晶型或 β 晶型单位质量的热焓;

ΔH_i^0 ——百分之百结晶为 α 晶型或 β 晶型时的单位质量标准热焓 (其中纯 α 晶型的标准热焓为 177.6 J/g, 纯 β 晶型的标准热焓为 168.5 J/g^[12])。

只含 β 晶的纯 β -PP 很难形成, 一般 α 晶和 β 晶会同时存在, 根据两种晶体形态和数量的不同, DSC 熔融曲线上通常会显示出两个显著分开或发生交叉重叠的熔融峰, 低温熔融峰代表 β 晶, 高温熔融峰代表 α 晶。利用文献 [11] 的方法将 α 晶型区域和 β 晶型区域分开, 并分别计算 α 晶区和 β 晶区的热焓, 代入式 (3) 计算 X_{α} 与 X_{β} , 再利用式 (2) 即可计算出 K_d 值。

从图 4 可以看出, 所有 DSC 熔融曲线上的两个

熔融峰都不是完全分离的,有一些 α 晶和 β 晶在相同的温度范围内熔融,导致部分熔融峰曲线重叠。为了分别计算 α 晶和 β 晶对应的熔融峰面积从而计算 K_d 值,通常利用 DSC 曲线分析软件(本研究采用的是 TA Universal Analysis)对双熔融峰进行解析,方法如图 5 所示。首先,对基线以下的整个熔融峰进行积分得出总面积值(如图 5a 所示);然后,求两熔融峰交点处的温度值(如图 5b 所示);最后从交点处作一条竖直线与基线相交,这时双熔融峰会被自动分成两部分,每部分的面积由软件自动给出(如图 5c 所示)。解析完毕后,再根据式(2)和式(3)计算得到 β -PP1、 β -PP2 和 β -PP3 的 K_d 值分别为 0.27、0.11 和 0.05,即 β 晶的相对含量分别为 27%、11% 和 5%。



a—熔融峰总面积计算; b—两熔融峰交点处的温度值;
c—每部分熔融峰面积计算

图 5 DSC 曲线上 α 晶和 β 晶对应的熔融峰面积计算方法

用 DSC 法计算 β 晶相对含量时可能会产生以下缺陷: ①由于 β 晶的熔点在 143~157℃之间,完善的 α 晶的熔点在 165~175℃之间,不完善的 α 晶熔点可低至 150℃以下,当这些晶体同时存在时,在加热过程中得到的 DSC 曲线往往是几者叠加的结果,每种晶型的熔融过程并不能在 DSC 曲线的基线之下形成完全独立的熔融峰(见图 4),而通过寻找切割点

的方法划分熔融峰求面积只能大致而不能准确地反映各种晶型的相对含量; ②由于 β 晶在热力学上不稳定,试样在升温过程中容易发生熔融重结晶^[2],即 β - α 相转变,这将引起 β 晶含量减小, α 晶含量增加,最终导致测得的 β 晶相对含量要比实际值低,而用 WAXD 法测试 β 晶相对含量时,试样不需要加热,可以很好地避免因加热引起的 β - α 转变。

通过 WAXD 和 DSC 法计算的 β 晶相对含量的结果可以看出,对于在相同条件下结晶的 β -PP 试样,用 DSC 法测试的 β 晶相对含量要比用 WAXD 法测试的低得多,说明在 DSC 测试过程中 β -PP 发生了上述所说的显著 β - α 转变,由此可以判断用 WAXD 法测试的 β 晶相对含量应该更加接近实际值,对于评估 β 成核剂的成核效果更有参考价值。当然, DSC 仍然是一种研究 β -PP 的重要实验手段,当无需获得确切的 β 晶相对含量时, DSC 在研究中仍将发挥重要作用。

3 结论

(1) 对于在相同条件下结晶的 3 种不同的 β -PP,用 WAXD 法计算的 β 晶相对含量分别为 48%、43% 和 18%,而用 DSC 法计算的分别为 27%、11% 和 5%。

(2) 用 DSC 法计算 β 晶相对含量时,由于试样在加热过程中极有可能发生 β - α 转变,引起 β 晶含量减小, α 晶含量增加,导致计算值比实际值低。

(3) 用 WAXD 法测量 β 晶相对含量时试样无需加热,避免了受热引起的 β - α 转变,测量值更加接近实际值。

(4) 相对于 DSC 法,用 WAXD 法测试的 β 晶相对含量更加准确,对于评估 β 晶成核剂的成核效果更有参考价值。

参考文献

- [1] Varga J. β -Modification of polypropylene and its two component systems[J]. Journal of Thermal Analysis, 1989, 35 (6):1 891-1 912.
- [2] Varga J. Supramolecular structure of isotactic polypropylene[J]. Journal of Material Science, 1992, 27(10):2 557-2 579.
- [3] Menyhard A, Dora G, Horvath Z, et al. Kinetics of competitive crystallization of β - and α -modifications in β -nucleated iPP studied by isothermal stepwise crystallization technique[J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2012, 108(2):613-620.
- [4] Molloy A, Androsch R, Mileva D, et al. Crystallization of isotactic polypropylene containing beta-phase nucleating agent at rapid cooling[J]. European Polymer Journal, 2013, 49 (5):1 057-1 065.
- [5] Russell J, Varley M, Qiang Yuan, et al. Different β nucleants and

- the resultant microstructural, fracture, and tensile properties for filled and unfilled ISO polypropylene[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 128(1):619–627.
- [6] Guan Zixian, Lin Zhidan, Mai Kancheng. Monetaria moneta as a novel β -nucleating agent for isotactic polypropylene[J]. Composites Science and Technology, 2013, 87(18):58–63.
- [7] Ding Qian, Zhang Zishou, Wang Chunguang, et al. The β -nucleating effect of wollastonite-filled isotactic polypropylene composites[J]. Polymer Bulletin, 2013, 70 (3):919–938.
- [8] Ma Yujie, Xin Mingliang, Xu Kai, et al. A novel β -nucleating agent for isotactic polypropylene[J]. Polymer Internet, 2012, 62 (5):744–750.
- [9] Turner-Jones A, Jean M A, Beckelt D R. Crystalline forms of isotactic polypropylene[J]. Makromolecular Chemistry, 1964, 75(1):134–158.
- [10] Li J X, Cheung W L. On the deformation mechanisms of β -polypropylene:1.Effect of necking on β -phase PP crystals[J]. Polymer, 1998, 39 (26):6 935–6 940.
- [11] Shangguan Y G, Song Y H, Peng M, et al. Formation of beta-crystal from non-isothermal crystallization of compression-molded isotactic polypropylene melt[J]. European Polymer Journal, 2005, 41 (8):1 766–1 771.
- [12] Li J X, Cheung W L, Jia D M. A study on the heat of fusion of beta-polypropylene[J]. Polymer, 1999, 40(5):1 219–1 222.

汽车塑料化尚存较大开发空间,亟待材料强化

从现代汽车使用的材料来看,无论是外装饰件、内饰件,还是功能与结构件,都可以看到塑料的影子,汽车塑料化正在成为当今国际汽车制造业的一大发展趋势。近年来,在国内市场上,汽车塑料产品的应用推广也迎来了高速发展,且在汽车上的覆盖范围越来越广,由内外饰件逐步拓展到功能件乃至全塑车身。

汽车轻量化一直是节能减排中的首席话题,据研究表明,一辆轿车的自重每减少 10%,燃油消耗量就降低 6%~8%,CO₂ 排放降低 5%~6%。塑料材料因密度低无疑是减轻车体质量的有效途径。据汽车外饰件领先供应商延锋彼欧相关负责人表示,一块塑料尾门,相对同样大小的钢材,产品在质量上可以减轻 30%~40%。

除在轻量化方面具有较大的优势外,塑料还具有设计空间大、制造成本低、功能广泛等特性,加上技术的不断突破,使汽车在安全性和制造成本等方面获得了更多突破,因此受到车企的逐步重视和偏爱。近年,随着新材料新工艺的出现,除了宝马、奔驰等外国大型汽车公司启用塑料制品外,塑料制品在国内汽车厂商的应用也逐渐增多,国产化的沃尔沃、奇瑞捷豹路虎以及长安、长城、奇瑞的部分自主车型也开始进行积极的尝试。

塑料制品在汽车工业中的用量直接反映一个国家汽车工业的发展水平。据了解,德国每辆汽车平均使用塑料制品近 300 kg,占汽车材料总消费量的 22% 左右;日本每辆汽车平均使用塑料达 100 kg,约占汽车材料消费总量的 7.5%。而我国现在每辆汽车最多仅采用了 70 kg,还有很大的开发空间。

固然汽车塑料化的优势很多,然而目前在市场上推广情况却并非很理想。一些车企在概念车的开发中尝试使用了塑料制品,并在测试中对其质量和可靠性给予认可,但量产时则给予舍弃,主要迫于目前市场认知和新车推广的压力。的确在消费者固有的观念里,与钢铁相比,塑料在抗撞击方面略显单薄。甚至有些媒体也对汽车塑化亦存在“塑化不上档次不安全”的偏见。

事实上,材料品质和工艺的提升,使塑料材料在强度、硬

度、抗冲击性等方面并不输于金属,同时,塑料的弹性是金属所无法企及的。同济大学汽车学院教授王宏雁表示,车身在安全性设计时希望能够通过结构的变形吸收一部分碰撞能量,以塑料制造的车身,只要结构设计合理,制造工艺得当,其安全性应该比金属材料车身要好。

部分受访者认为,汽车塑化之所以推广存在障碍,最大的问题是高强度及高性价比材料的供给。在此方面,武汉理工大学汽车工程学院博士生导师过学迅教授曾表示:汽车塑料性能还有待提高,例如塑料本身的疲劳期比金属短,尤其暴露在高温环境和接触汽油时,老化现象严重,并且应用在齿轮或者其它传力的部位时,无法达到金属的强度。而国家汽车轻量化技术创新战略联盟王智文副秘书长提出,目前高端材料长期受制于国外技术垄断,导致产品成本居高不下,迫使一些企业放弃高端材料在汽车上的使用,这不符合国内车型的市场定位,需要高端材料生产企业降低成本,同时需要国内企业加大研发,实现技术上的突破。

此外,汽车塑化还面临着生产改造成本、回收等问题。然而总体来说,人们对其优势的认可远大于问题所在。而节能政策及产品成本的压力,使其已成为大势所趋,要解决以上问题、推进其发展尚需要政府机构、车企、零部件供应商、材料生产商等多方努力,才能使标准更加完善、技术更加成熟,消费者安全进一步得以保证。(盖汽车网)

废旧塑料再生造粒机市场前景广阔

目前我国废旧塑料回收利用率不高,废旧塑料回收厂不多,特别是分布不均,大多地方几乎空白;另一方面我国近几年来塑料工业发展迅速,市场繁荣,大型的塑料市场已有数十个,废旧塑料颗粒一直供不应求,价格一涨再涨,因此废旧塑料颗粒处理将成为未来的发展热点,作为主要处理机器的废旧塑料再生造粒机将拥有广大的客户群体。

废旧塑料再生造粒机把日常生活的废塑料经过处理再次生成企业所需的塑料原料,回收废塑料的价格远比新料价格便宜,在国家的大力支持下,再生塑料造粒机的性能不断被优化更新,以达到再生出来的塑料原料颗粒饱满,结实,光滑的目的。因此,再生塑料造粒机将受到越来越多的商家的青睐。(环塑网)