

硬弹性聚丙烯纤维分子链的取向特征*

胡继文^{1,2**}, 黄勇¹, 沈家瑞²

(1、中国科学院广州化学研究所, 广州 510650; 2、华南理工大学材料学院, 广州 510640)

摘要:硬弹性聚丙烯是在应变结晶和热结晶两个复合过程中形成的。利用双折射并结合广角 X 射线衍射 (WAXD) 等方法, 研究了硬弹性聚丙烯在制备过程中晶相及非晶相分子链取向的变化, 讨论了分子链的取向与硬弹性的关系。结果发现: 降低熔体温度或提高熔体拉伸比可以提高晶相及非晶相分子链的取向, 热处理时, 晶相分子链的取向程度有所提高, 而非晶相分子链的取向程度有所下降。在所研究的热处理温度的范围内, 硬弹性聚丙烯的弹性回复率越高, 晶相分子链的取向程度越高。

关键词:硬弹性; 聚丙烯; 取向; 双折射

中图分类号: TQ 342.62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1008-9357(2002)03-0315-04

硬弹性材料因具有较高的模量及硬弹性而受到人们的重视, 如用来制造高弹性纤维、薄膜及微孔分离膜等。这种材料大多是在应力场下结晶而获得的, 具有垂直于挤出方向的平行排列的片晶超结构。为了解释其弹性形成机理, 人们提出了各种结构模型, 并成功地解释了它的一些特性^[1-3]。

胡家璠等利用小角 X 光散射等研究了热处理及形变时硬弹性聚丙烯的结晶度、取向与超结构的变化^[4-6], 徐又一等用力学—振动光谱研究了硬弹性聚丙烯拉伸过程中晶相和非晶相分子链取向^[7], 另外还用色拉蒙补色法等研究了硬弹性聚丙烯纤维在介质中拉伸时的力学性质和形式双折射^[8]。硬弹性聚丙烯纤维是在特殊的加工条件下进行熔融纺丝, 然后再经过热处理而获得, 在这些过程中, 晶区和非晶区分子链的取向都将发生一定的变化。对于硬弹性聚丙烯的晶区分子链的取向, 人们认为其分子链的螺旋方向平行应变方向, 研究这些过程中分子链取向的变化, 将为硬弹性的机理提供更多的信息。但是, 有关硬弹性聚丙烯形成过程中各种因素如温度、熔体拉伸比等对分子链取向影响的研究报道不多。聚丙烯的硬弹性不但与晶区有关, 还与非晶区有关。本文利用 WAXD 及双折射法来讨论晶区和非晶区分子链的取向, 其目的是研究硬弹性聚丙烯的制备过程中的各因素对分子链取向的影响, 同时, 还讨论了分子链的取向与聚丙烯硬弹性的关系。

1 实验部分

1.1 原材料

聚丙烯树脂: F2401, 燕山石化公司, 熔融指数 MI=2~3 g/10 min (根据 ASTM-1238-70 测定), $\bar{M}_n=2.9 \times 10^5$ (在萘烷中 135 °C 下测定^[9]), 等规度为 97.5%。

1.2 纺丝设备及条件

纺丝机: 螺杆直径 $\Phi 20$ mm, 5 区加热, 泵供量 13 g/min; 德国巴马克卷绕机: 纺丝速度 0~500 m/min 可调, 冷却风温度 30 °C, 冷却风速度 0.8 cm/s, 热处理温度 60~150 °C, 热处理时间为 1 h。

1.3 测试方法

1.3.1 力学性能测定 用 LLY-06 型纤维强力仪测定样品的弹性回复率 (ER), 试样起始长度 4 cm, 拉伸速度 10 mm/min, 拉伸温度为 25 °C, 用下式计算 ER:

$$ER = \frac{4-l}{4} \times 100\%$$

* 收稿日期: 2002-04-15

基金项目: 广东省科委重点攻关课题 (200201)

** 作者简介: 胡继文 (1966-), 男, 湖南攸县人, 博士, 副研究员, 研究方向: 功能高分子材料, E-mail: hujiwen@mail.gic.ac.cn

式中 l 为拉伸 2 cm 后不可恢复的长度 (cm)。

1.3.2 广角 X 射线衍射仪 (WAXD) 用日本 Rigaku D/max-1200 X 射线衍射仪 (Cu 靶, Ni 单色滤波, $K\alpha$ 射线, $\lambda = 1.5405 \times 10^{-10} \text{ m}$)。测试方法: 将纤维样品梳理平行成束, 垂直于入射的 X 射线旋转 360° , 测量 $[110]$ 、 $[040]$ 衍射峰的德拜衍射图, 计算结晶区三个晶轴的取向函数 f_c , f_a , f_b ^[10]。将纤维样品剪碎、压片, 以分峰法计算样品的结晶度 (X_c)。

1.3.3 双折射测定 色那蒙补偿器法, 用 XGP 型偏光显微镜 (上海光学仪器生产), 钠光, 波长为 $589 \mu\text{m}$, 补色片为 $\lambda/4$ 。根据双折射数据 Δ , 由 Samuel^[11] 公式 (式 1) 计算非晶区分子链取向函数 f_{am} , 即:

$$\Delta = X_c \Delta_c^\circ f_c + (1 - X_c) \Delta_{am}^\circ f_{am} \quad (1)$$

其中, $\Delta_c^\circ = 0.0291$, 是完全取向时晶态聚丙烯的特征双折射, $\Delta_{am}^\circ = 0.060$ 是完全取向时非晶态聚丙烯的特征双折射, X_c 为样品的结晶度, f_c 为结晶区取向函数。

2 结果与讨论

2.1 硬弹性聚丙烯晶区分子链的取向

熔体在高应力场下结晶是硬弹性聚丙烯形成中的一个最重要的过程。图 1 是硬弹性聚丙烯在形成过程中, 熔体温度、熔体所受拉伸比对晶区分子链取向函数 f_c (反映取向程度) 的影响。从图 1 可以看出, 两条曲线具有类似的规律, 即当 DR 较低时, 随着熔体拉伸比的提高, 聚丙烯晶区分子链的取向函数增加较快, 此后, 随着熔体拉伸比进一步增加, 晶区分子链的取向函数趋于稳定, 比较图中的两条曲线发现, 当温度为 230°C 时, 晶区分子链的取向函数值趋于稳定时所对应的拉伸比约为 700, 而当熔体温度为 280°C 时, 对应的拉伸比约为 1300 左右。也就是说, 熔体温度越高, 晶区取向函数值趋于稳定时所对应的熔体拉伸比愈高。从以上实验结果还不难得出如下结论, 聚丙烯晶区分子链的取向函数

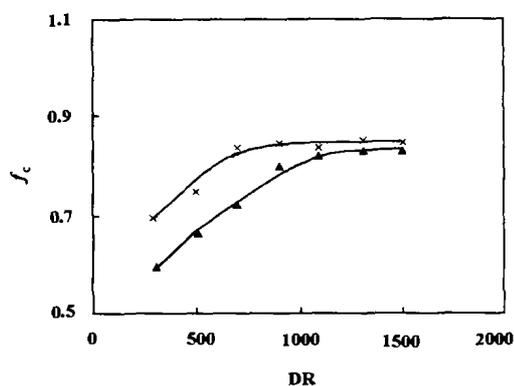


Fig. 1 Effects of melt draft ratio (DR) and melt spinning temperature (T_s) on molecular orientation function (f_c) in crystalline phase of hard elastic polypropylene (\times : $T_s = 230^\circ\text{C}$; \blacktriangle : $T_s = 280^\circ\text{C}$)

数达到稳定时, 其值都趋于 0.85 附近。也就是说, 硬弹性聚丙烯晶区分子链, 随着拉伸比增加或熔体温度下降, 渐渐与拉伸方向 (应变方向) 平行, 但是与完全取向伸直链 (即取向函数值为 1) 不同。

Table 1 Effect of annealing temperature on molecular orientation function (f_c) of crystalline phase in hard elastic polypropylene. (spinning temperature: 230°C , DR: 500)

Annealing temperature ($^\circ\text{C}$)	Orientation function (f_c)	Elastic recovery (%)	Annealing temperature ($^\circ\text{C}$)	Orientation function (f_c)	Elastic recovery (%)
50	0.75	75	120	0.83	96
60	0.76	82	130	0.84	96
90	0.75	88	140	0.83	97
110	0.79	92	150	0.84	96

热处理过程 (也即热结晶过程) 也是硬弹性聚丙烯制备中的一个重要过程。表 1 给出的是热处理过程中, 热处理温度对晶区分子链取向函数及对应的弹性回复率的影响, 可以看出, 热处理温度在 $50 \sim 110^\circ\text{C}$ 时, 随着热处理温度的增加, 晶区分子链的取向函数变化不大, 而对应的弹性回复率增加; 在 $110^\circ\text{C} \sim 120^\circ\text{C}$ 范围内, 随着温度的增高, 晶区分子链的取向函数增加, 样品的弹性回复率也增加; 此后, 随着热处理温度的进一步增加, 晶区分子链的取向函数值不再增加, 趋于恒值, 弹性回复率也趋于稳定。这一实验结果至少可以得出如下结论, 当温度达到聚丙烯动力学结晶温度时, 与普通聚合物热处理

时(解取向过程)取向函数下降不同,硬弹性聚丙烯晶区分子链的取向可进一步增加,也即当温度超过 110℃ 时,热处理可使晶区分子链进一步沿应变方向取向。取向程度增加,弹性回复率也增加。

图 2 表示的是硬弹性聚丙烯晶区分子链各晶轴的取向函数与弹性回复率的关系,通常弹性回复率越高,表示硬弹性形成的程度越高。图中给出的曲线表示晶区微晶结构的各个晶轴相对于应力方向的取向。从图中可以清楚地看出,随着硬弹性聚丙烯弹性回复率的升高,结晶分子链的螺旋轴(即 c 轴)逐渐与应变方向平行(f_c 约为 0.85),晶轴 a 及晶轴 b 逐渐与应力方向垂直(f_a 和 f_b 约为 -0.43),而具有完全与挤出方向垂直的片晶结构的 f_c 为 1, f_a 和 f_b 为 -0.45。这一结果说明硬弹性聚丙烯具有典型的垂直于挤出方向且有平行排列的片晶结构,同时,这种片晶的分子链取向随着弹性回复率的升高而增大,聚丙烯的硬弹性来源于片晶在应力方向的弹性形变。从图中还可以看到,当样品的弹性回复率为 70% 左右时, f_c 、 f_a 和 f_b 的值已经接近稳定,与表 1 中的实验结果相比较,可以认为弹性回复率的高低并不能完全显示硬弹性聚丙烯晶相分子链的取向程度。

2.2 硬弹性聚丙烯非晶区分子链的取向

实验中同样还考察了熔体温度、熔体拉伸比对硬弹性聚丙烯中非晶区取向的影响,WAXD 无法得出非晶区的分子链的取向,实验中,利用双折射及晶区分子链的取向函数,由 Samuel 公式得出硬弹性聚丙烯非晶区分子链的取向函数(f_{am})。

图 3 是熔体温度、熔体拉伸比对非晶区取分子链取向的影响。从图 3 可以看出,与晶区分子链的取向类似,随着熔体拉伸比的增大,熔体分子链的取向效应增大,表现出非晶区分子链的取向函数增大。当熔体温度下降时,在同样熔体拉伸比的情况下,硬弹性聚丙烯所对应的非晶取分子链的取向函数增大,很显然,这是因为,随着熔体温度下降,熔体粘度升高,导致取向效应增大。从上面的实验结果(对比图 1),还可以得出如下结论,即硬弹性聚丙烯的非晶区分子链的取向与普通聚丙烯纤维(丙纶)有所不同(拉伸 4 倍的丙纶 f_{am} 约为 0.5~0.7),硬弹性聚丙烯非晶区分子链的取向程度较低,接近无规取向。温度及拉伸比的变化,主要引起晶区分子链取向函数的变化,非晶区分子链的取向函数变化相对较少。

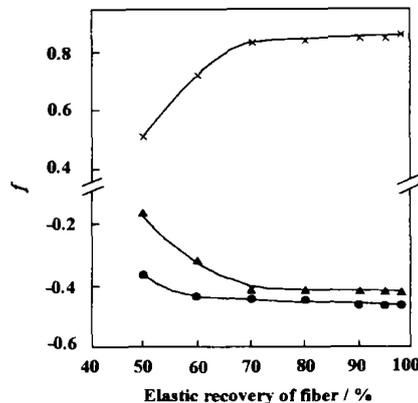


Fig. 2 Relationship between elastic recovery and molecular orientation function of crystalline phase in hard elastic polypropylenet (● - f_b ; ▲ - f_a ; x - f_c)

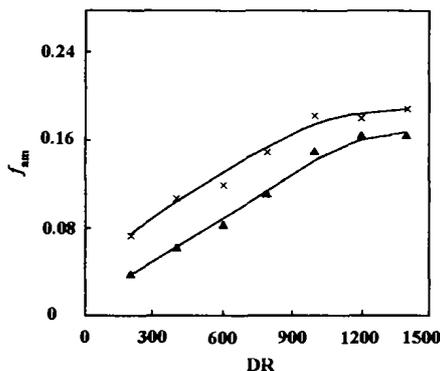


Fig. 3 Relationship between melt draft ratio (DR) and molecular orientation function (f_{am}) of amorphous phase in hard elastic polypropylene. (x: $T_m=210$ °C; ▲: $T_m=260$ °C)

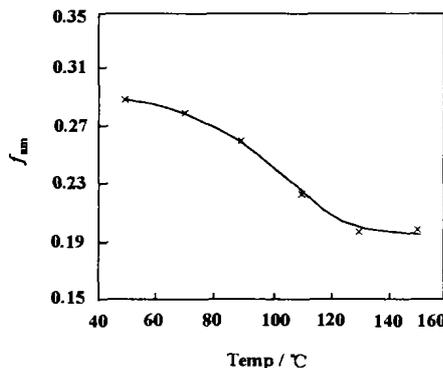


Fig. 4 Effect of annealing temperature on molecular orientation function (f_{am}) of amorphous phase in hard elastic polypropylene (annealed for 1 hour)

图 4 给出的是硬弹性聚丙烯热处理过程中非晶区取向函数的变化,可以看出,随着热处理温度的增加,硬弹性聚丙烯非晶区分子链的取向函数下降,但温度达到 130℃ 左右时,其值趋于稳定。这一点与

普通聚丙烯纤维(丙纶)相同,联系到前面的实验结果(见表1),在热处理时,随温度的升高,弹性回复率增大。可见,降低聚丙烯非晶区的取向,有利于弹性回复率的提高,其原因可能与非晶区分子链的活动性有关,即由于非晶区取向的下降,导致非晶区分子链活动区间增大,从而引起弹性回复率增加。

3 结论

降低熔体温度或提高熔体拉伸比可以提高晶相及非晶相分子链的取向程度。随热处理温度的升高,晶相分子链的取向程度有所提高,而非晶相分子链的取向程度则有所下降。在本文研究的热处理温度范围内,硬弹性聚丙烯的弹性回复率越高,晶相分子链的取向程度越高。

参考文献:

- [1] 杜强国,徐国锋,于同隐. 硬弹性高分子材料[J]. 高分子材料科学与工程,1986,(2):1-6.
- [2] B S Sprague. Hard elastic fiber[J]. J Macromol Sci Phys, 1971, 19: 427-432.
- [3] 徐又一,徐昌辉,谢柏明,等. 结晶高聚物硬弹性材料的研究进展[J]. 功能材料,1996,27(1):12-31.
- [4] 胡家穗,黄纬,王湘. FRS-XRSA 与 SAXS 研究硬弹性聚丙烯的结晶:取向与其结构-退火时间的影响[J]. 高分子学报,1991,(1):12~24.
- [5] 胡家穗,胡七一. FRS-XRSA 与 SAXS 研究硬弹性聚丙烯的结晶:取向与超结构,退火温度的影响[J]. 高分子学报,1991,(2):153-161.
- [6] 胡家穗,陈韶华,邵念慈. FRS-XRSA 与 SAXS 研究硬弹性聚丙烯的结晶度:取向与超结构[J]. 高分子学报,1997,(1):1-7.
- [7] 徐又一,杜强国,王树源,等. 硬弹性聚丙烯晶相和非晶相分子链取向的研究[J]. 高分子学报,1993,(1):75-79.
- [8] 徐又一,王树源,等. 介质中拉伸时聚丙烯硬弹性纤维的力学性质和形式双折射[J]. 高分子学报,1993,(3):283-287.
- [9] Q G Du, L H Wang, The hard elasticity of polypropylene and its blends with polyethylene [J]. J Polym Sci, Part B. Polym Phys, 1989,27:581-588.
- [10] A Sakthivel, A S Abhiraman. Bimodal crystalline orientation in polypropylene: Mechanism of formation[J], J Appl Polym Sci, 1984, 29: 4257-4264.

Orientation Characteristic of Hard-Elastic Polypropylene Fiber

HU Ji-wen^{1,2}, Huang Yong¹, SHEN Jia-rui²

(1 Guangzhou Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Guangzhou, 510650, China;

2 South China University of Technology, Guangzhou, 510640, China.)

Abstract: Hard elastic polypropylene is formed by crystallized under strain and annealing. In this article, the changes of orientation of molecular chain in crystal phase and amorphous phase of hard elastic polypropylene were studied using WAXD and birefringence test, the relationship between orientation and hard elasticity was also discussed. The results show that the orientation of molecular chain in crystal phase and amorphous phase is increased with decreased melt temperature and increased melt draft ratio, after annealing treatment the orientation of molecular chain in crystal phase are increased while orientation of molecular chain in amorphous phase decreased. It is conformed that hard elastic polypropylene with higher elastic recovery had higher orientation of molecular chain in crystal phase.

Key words: hard-elasticity; polypropylene; orientation; birefringence