

# $\beta$ 晶型聚丙烯研究进展

何 阳<sup>1</sup>, 黄 锐<sup>1\*</sup>, 郑 德<sup>2</sup>

<sup>(1)</sup> 四川大学高分子材料科学与工程学院, 成都 610065;

<sup>(2)</sup> 广东 炜林纳功能材料有限公司, 佛山 528521)

**摘要:**  $\beta$  晶型聚丙烯( $\beta$ -PP)由于其优异的力学性能及其拉伸能形成微孔等特性已成为聚丙烯改性研究的热点。本文综述了近年来  $\beta$  晶型聚丙烯的研究发展状况。介绍了生成  $\beta$ -PP 的四种方法, 重点说明了添加  $\beta$  成核剂诱导生成  $\beta$  晶型的方法;  $\beta$  成核剂的发展历史、分类及成核效率和成核机理;  $\beta$ -PP 的几种超分子结构:  $\beta$  球晶、 $\beta$  六方晶、 $\beta$  横晶、 $\beta$  柱晶;  $\beta \rightarrow \alpha$  相转变类型及机理; 温度、剪切、退火、热历史及不同工艺条件对生成  $\beta$ -PP 的影响, 为生成高  $\beta$  含量制品提供了参考。并对未来的研究发展趋势做了展望。

**关键词:** 聚丙烯; 成核剂;  $\beta$  晶型

1954 年意大利 Natta 首次合成出聚丙烯(PP), 1957 年蒙特卡迪尼公司实现其工业化以来, PP 已经成为产量最大和用途最广的合成树脂之一。PP 的结晶度、晶型以及晶体的结构形态对其性能起关键作用。PP 结晶结构有  $\alpha$ <sup>[1]</sup>、 $\beta$ <sup>[2]</sup>、 $\gamma$ <sup>[3]</sup>、 $\delta$ <sup>[4]</sup> 和拟六方态<sup>[5]</sup> 五种晶型。在通常的加工过程中, 商品化的 PP 以  $\alpha$  晶型存在。 $\beta$  晶型是热力学上准稳定、动力学上不利于生成的晶型, 目前获得  $\beta$  晶型的方法有四种: (1)高的过冷度<sup>[6]</sup>; (2)温度梯度法<sup>[7]</sup>; (3)剪切<sup>[8]</sup>; (4)加入  $\beta$  晶型成核剂。采用前三种方法生成的  $\beta$  晶含量少且不稳定, 工业化生产中为了得到高含量  $\beta$ -PP, 通常采用第四种方法。

## 1 $\beta$ 成核剂

### 1.1 $\beta$ 成核剂种类

$\beta$  成核剂分为有机和无机两大类。有机类主要有稠环芳烃类(染料类)、有机酸及盐类和酰胺类。无机类主要有无机盐类、无机氧化物以及一些低熔点金属粉末。常见  $\beta$  成核剂见表 1。稠环芳烃类成核剂结构较复杂, 成核性能好, 但因属于染料类, 产品带色而影响其应用范围。有机酸及其盐类熔点高, 耐热性好。其中实验室采用较多的是二元羧酸与 IIA 族金属元素的盐(特别是庚二酸和硬脂酸钙)所组成的  $\beta$  成核剂, 但这种方法由于二元羧酸部分分解, 在成型过程中容易形成析出物而影响使用效率及制品质量。酰胺类  $\beta$  成核剂以亚酰胺类化合物, 尤其是取代苯亚酰胺类化合物为主, 该类成核剂成核效率高, 但合成成本较高。无机类成核剂价格便宜, 但成核效率低, 且影响透明性, 限制了其在高性能材料中的应用。考虑到实际应用中成核剂的成核效率、热稳定性和着色等问题, 具有商业推广价值的  $\beta$  成核剂并不多。目前市场上商品化的  $\beta$  成核剂主要以酰胺类和稀土类为主。

### 1.2 $\beta$ 成核剂成核机理

目前解释  $\beta$  成核剂成核机理主要基于异相成核中的附生结晶理论, 具体解释各异。Wittmann 等<sup>[39]</sup> 用附生理论来解释聚合物在成核剂单晶表面的结晶。其研究表明有效的成核剂与聚烯烃之间存在严格的晶格匹配, 只允许  $\pm 10\% \sim 15\%$  的匹配误差, 这种在接触面的结构匹配可以是沿二维晶面, 或一维方向。Stocker 等<sup>[40]</sup> 用 AFM 观察了在成核剂 E3B 和 DCHT 单晶表面形成的  $\beta$  相, 结果表明(110)面为  $\beta$  相在成核剂表面附生结晶的接触面。成核剂中存在  $19\text{\AA}$  周期性, 等同于  $\beta$  相中三个螺旋链间距。Lotz 等<sup>[41]</sup> 对  $\beta$ -

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50533050);

作者简介: 何阳, 四川大学高分子学院研究生, 研究方向为  $\beta$  成核剂改性聚丙烯;

\* 通讯联系人, E-mail: huangui@scu.edu.cn.

表 1  $\beta$  成核剂种类

Table 1 Sorts of  $\beta$  nucleating agent

| 分类                | $\beta$ 成核剂              | 成核效率               | 参考文献      |
|-------------------|--------------------------|--------------------|-----------|
| 稠环芳烃类<br>(染料、颜料类) | $\gamma$ -喹吖啶酮(商品名 E3B)  | $k=0.8-0.9$        | [ 9, 10]  |
|                   | 三苯二噻嗪(TPDT)              | $k=0.3$            | [ 11, 12] |
|                   | $\delta$ -喹吖啶酮           | $k\sim0.8$         | [ 13, 14] |
|                   | 有机染料(溶靛素金黄、灰、棕和紫红等)      | $k\sim0.9$         | [ 15]     |
|                   | 喹吖啶酮醌                    | $k=0.99$           | [ 16, 17] |
|                   | 双偶氮黄                     | —                  | [ 18]     |
|                   | 白色染料 PE MB               | —                  | [ 19]     |
|                   | 邻苯二亚甲基氢二酸钠               | —                  | [ 20]     |
|                   | 邻苯二亚甲酸钠                  | $k=0.5-0.7$        | [ 21]     |
|                   | 钙的化合物与庚二酸的复合物            | $k\sim0.85-0.95$   | [ 22]     |
| 有机类               | 硬脂酸钙和庚二酸的复合物             | $k=0.8-1$          | [ 23, 24] |
|                   | 多聚羧酸钙盐和锌盐                | $k\sim1$           | [ 25]     |
|                   | 己二酸肼和辛二酸                 | $\beta=89\%$       | [ 26]     |
|                   | 辛二酸钙或庚二酸钙                | $\beta\sim70-80\%$ | [ 27]     |
|                   | 稀土配合物                    | $\beta\sim0.95$    | [ 28]     |
|                   | 二环己基对苯二甲酰胺(DCHT)         | $k\sim0.95$        | [ 29]     |
|                   | 2,6-苯二甲酸环己酰胺(商品名 NU-100) | $\beta\sim80\%$    | [ 30~32]  |
|                   | 硅酸钙                      | $k=0.37$           | [ 33]     |
|                   | 碳酸钙                      | —                  | [ 34~36]  |
|                   | 三氧化二铝                    | —                  | [ 37]     |
| 无机类               | 硫酸钙                      | —                  | [ 38]     |

\* $k$  值越大成核效率越高, $k=1$  时  $\beta$  晶相对含量为 100%

PP 微观结构深入分析发现 PP 和成核剂存在一定的点阵匹配,符合附生理理。李小俊<sup>[42]</sup>认为 PP 熔融结晶过程中,成核剂起“模板作用”,成核剂诱导附生结晶的能力与成核剂化学结构无关,而与成核剂某个表面上的晶胞参数是否匹配有关,成核剂与 PP 之间的结构匹配性的好坏决定了其成核效果。Kawai 等<sup>[43]</sup>研究了磁场作用下 TMB5 诱导 PP 结晶情况,并给出了 TMB5 成核剂单晶结构,从分子水平上探讨了其诱导  $\beta$  晶机理。认为由于 PP 的  $\beta$  片晶的  $c$  轴与 TMB5 的  $b$  轴平行,并且 PP 螺旋链上的两个方向相同的甲基间的距离与 TMB5 的  $(b,c)$  晶面周期孔空穴匹配,使得甲基刚好落入孔穴中,发生附生结晶。黄美荣等<sup>[15]</sup>采用扫描电子显微镜研究粒径  $0.1\mu\text{m}\sim3\mu\text{m}$  的成核剂粒子的外部形态与诱导  $\beta$  晶型的能力关系。从成核剂的扫描电子研究和对应的  $K$  值得出针状或棒状形态的成核剂对  $\beta$  晶型的形成不利。呈长条细棒状的成核剂诱导  $\beta$  晶的能力为零,而成块状的粒子对  $\beta$  晶型的形成十分有利。Garbaczek 等<sup>[11]</sup>认为  $\beta$  晶型成核剂能诱导  $\beta$  晶生成,首先是因为  $\beta$  晶型成核剂本身的晶体形状,如能产生  $\beta$  晶的 PT、TPDT、MBIM 呈  $c$  轴方向拉伸的针状或盘状,属于中心对称空间群;其次是  $\beta$  晶型成核剂的分子结构,如能生成高  $\beta$  晶的成核剂 PT、TPDT 有着类似的分子结构。

由于研究者采用的成核剂的不同以及现有水平限制,关于  $\beta$  成核剂成核机理目前尚无定论,设计新的成核剂也无明显规律可循<sup>[44,45]</sup>,需进一步深入研究。

2  $\beta$ -PP 的超分子结构

自从 1959 年 Padden 等<sup>[6]</sup>发现  $\beta$ -PP 以来,阐释  $\beta$  晶的结构曾经是个很大的挑战,根据它具有某些六方对称性和单晶衍射图案,Turner-Jones 等<sup>[46]</sup>曾认为  $\beta$  晶是一种六方结构晶体,这种观点影响了学术界二十多年,直到 1994 年 Meille<sup>[47]</sup>和 Lotz<sup>[48]</sup>才各自独立确立了  $\beta$  晶是三方晶体结构,晶胞参数为  $a=b=1.101\text{nm}$ ,  $c=0.65\text{nm}$ 。  $\alpha=\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=60^\circ$ , 密度  $0.921\text{g}/\text{cm}^3$ , 熔点在  $155^\circ\text{C}$  左右,属于  $P3_1$  空间群<sup>[49]</sup>。

聚合物的超分子结构对制品性能有极大影响。 $\beta$ -PP 在不同的结晶条件下会形成形态各异的超分子结构,包括球晶、横晶、柱晶、串晶、树叶状晶体<sup>[50]</sup>等。在  $\beta$  成核剂存在时,静态熔融结晶,通常形成  $\beta$  球晶。高温下结晶可形成  $\beta$  六方晶。机械力可诱导产生  $\beta$  柱晶。添加其他具有  $\beta$  成核能力的物质可形成

$\beta$  横晶<sup>[51]</sup>。

## 2.1 $\beta$ 球晶

Padden 等<sup>[9]</sup> 观察 PP 薄膜在 110 °C~148 °C 结晶, 按照光学各向异性, 根据球晶双折射的大小及正负号, 把球晶分成  $\alpha_1$ 、 $\alpha_{II}$ 、 $\alpha_m$ 、 $\beta_{III}$  和  $\beta_{IV}$  五类, 并得到后人证实。前三种为  $\alpha$  球晶, 后两种为  $\beta$  球晶。

放射状  $\beta$  球晶( $\beta_{III}$ )和环带状  $\beta$  球晶( $\beta_{IV}$ )形态如图 1。图中明亮部分为  $\beta$  球晶, 与  $\alpha$  球晶相比,  $\beta$  球晶均有很强的负双折射现象, 偏光状态下表现为高亮。Norton<sup>[4]</sup> 描述了  $\beta_{III}$  的晶片结构。此类球晶晶片无明显扭曲, 晶片由中心向四周发散呈辐射状生长。球晶中心晶片非球形对称排列, 远离中心, 晶片沿径向向外发散生长。Olley<sup>[52]</sup> 描述了  $\beta_{IV}$  的晶片结构, 此类球晶片晶沿径向以相同周期与位向扭转生长, 最终形成了明暗环带状结构。在暗环带内, 片晶平躺, 高分子链段几乎垂直于晶片平面, 所以只有很低的双折射产生, 光学上产生黑色同心环带。在明环带内, 片晶竖直排列, 产生高双折射的明亮同心环带。在明暗过渡区域, 片晶发生扭曲。

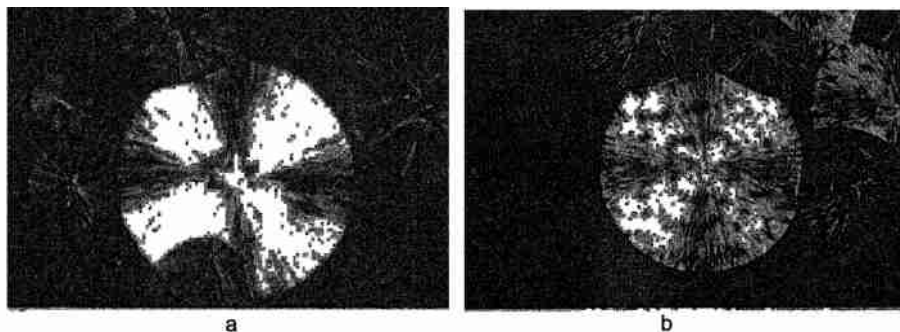


图 1 偏光照片

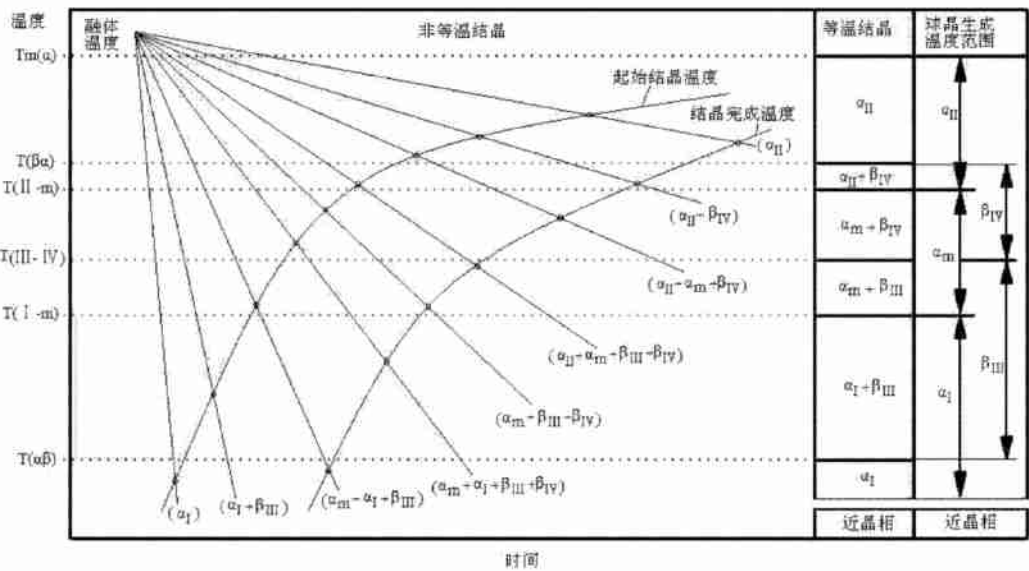
(a) 120 °C 形成的负极性辐射  $\beta$  球晶( $\beta_{III}$ ); (b) 130 °C 形成的负极性环带  $\beta$  球晶( $\beta_{IV}$ )

Figure 1 PLM picture of (a) a negative radial  $\beta$ -spherulite formed at 120 °C and (b) a negative banded formed at 130 °C

在加入  $\beta$  成核剂的 PP 中, 等温及非等温结晶生成的球晶类型见图 2<sup>[53]</sup>。图中左纵轴为温度轴, 右边球晶生成温度范围代表对应温度范围内可能生成的球晶类型。 $\alpha$  球晶在整个温度范围内均可生成,  $\beta$  球晶只能在  $T(\beta\alpha) \sim T(\alpha\beta)$  (140 ~ 105 °C) 范围内生成。在  $T(\beta\alpha) \sim T(\alpha\beta)$  范围内,  $\alpha$  和  $\beta$  球晶均能生成,  $\beta$  球晶生长速率大于  $\alpha$  球晶, 但并非意味试样中  $\beta$  球晶生成量一定多于  $\alpha$  球晶。两种晶体的含量取决于加入的  $\beta$  成核剂在该温度下的成核效率( $k$ ), 成核效率越高,  $\beta$  球晶含量越高。等温结晶时, 在  $T_m(\alpha) \sim T(\beta\alpha)$  间, 只生成  $\alpha_{II}$  球晶。低于  $T(\alpha\beta)$ , 只生成  $\alpha_1$  球晶。 $T(\beta\alpha) \sim T(\alpha\beta)$  间, 根据等温结晶温度的不同, 对应四种不同的组合方式。非等温结晶时, 由于温度变化范围跨越了不同球晶的生成温度范围, 冷却速率和结晶时间对最终生成的球晶类型有较大影响。图中非等温部分由同一熔体温度出发的不同的直线代表了 PP 以不同的冷却速率结晶。每条直线代表一个固定的冷却速率, 斜率越大(直线越陡)冷却速率越大。直线与起始结晶温度曲线的交点代表不同冷却速率下, 熔体开始发生结晶时的温度, 直线与结晶完成温度曲线的交点代表熔体结晶完成时的温度。冷却速率越快, 起始结晶温度和结晶完成时的温度越低。两交点间的温度范围, 是熔体结晶发生的温度范围。对照图中右边球晶生成温度范围, 可得出以不同冷却速率非等温结晶生成的球晶类型。与等温结晶相比, 熔体非等温结晶更为复杂, 球晶的组合方式更多, 且产生的球晶类型受冷却速率影响巨大。非等温结晶时, 较慢的冷却速率有利于  $\beta$  晶的生成和完善<sup>[53]</sup>, 如果冷却速率超过 6000 °C/min, 加入高效  $\beta$  成核剂也不能生成  $\beta$  晶<sup>[54]</sup>。

## 2.2 $\beta$ 六方晶

选用高效  $\beta$  成核剂和高等温结晶温度(130 ~ 143 °C), 可形成  $\beta$  六方晶(见图 3)。观察方向不同, 六方晶的形态不同。从  $Y$  轴方向观察,  $\beta$  六方晶是由多层平铺片晶束组成。扇状排列的片晶几乎平行于六方晶面。从  $Z$  轴方向观测,  $\beta$  六方晶生长初期出现轴对称结构。轴对称结构继续发展可出现玫瑰碗形状, 或椭圆状  $\beta$  晶体。如果结晶时间变长,  $\beta$  六方晶最终会转变为  $\beta$  球晶<sup>[55]</sup>。



$T_m(\alpha)$ :  $\alpha$  相熔点。  $T(\beta\alpha)$ 、 $T(\alpha\beta)$  分别为  $\beta$ - $\alpha$  相转变上、下限临界温度。  $T(II-m)$ 、 $T(III-IV)$  和  $T(I-m)$ ；  
分别表示两类球晶间  $\alpha_{II}$  与  $\alpha_m$ 、 $\beta_{III}$  与  $\beta_{IV}$  和  $\alpha_I$  与  $\alpha_m$  的转变温度。

图 2 PP 等温及非等温结晶球晶生成类型

Figure 2 The type of spherulites formed in PP isothermal and non-isothermal crystallization

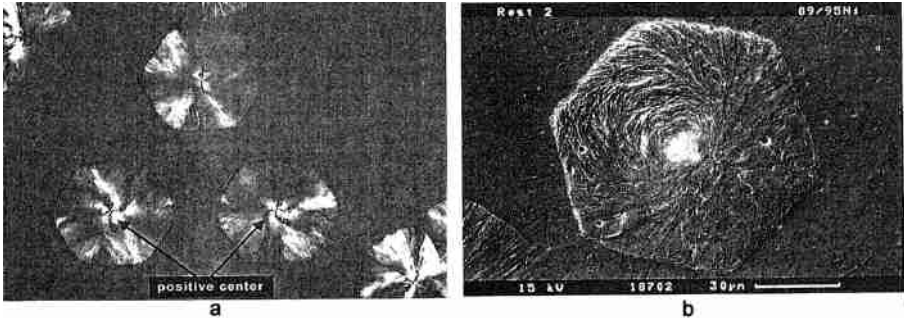


图 3 135 和 140℃形成的  $\beta$  六方晶 PIM(a) 和 SEM (b) 照片

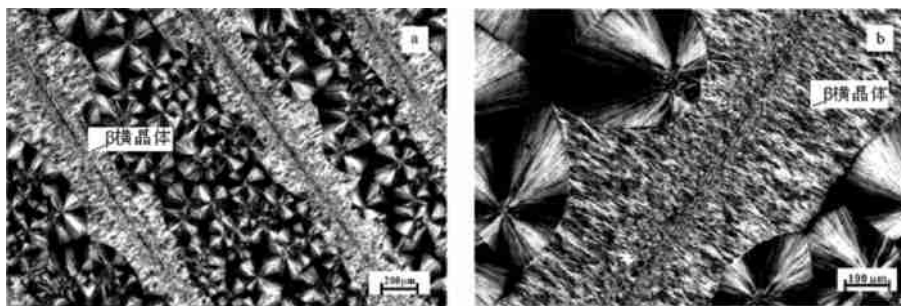
Figure 3 PLM picture (a) and SEM (b) micrograph of  $\beta$ -hexagonites formed at 135 and 140℃, respectively

2.3  $\beta$  横晶

PP 中置入纤维时, 由于两者膨胀系数不同, 在一定温度下会在纤维与 PP 界面产生应力, 当这个应力达到一定水平就会诱导生成横晶。当 PP 从熔融状态降温时, 降温速率越大, 纤维与 PP 界面产生的应力越大, 越容易形成横晶。剪切时由于拉动纤维而在纤维与熔体界面产生的剪切应力是生成横晶的主要原因, 而纤维的存在不是生成横晶的主要原因。图 4 为拉伸后的  $\beta$ -PP 纤维置入 PP 熔体中形成的  $\beta$  横晶<sup>[8]</sup>。

2.4  $\beta$  柱晶(纤维晶)

$\beta$ -PP 在剪切时, 通常会生成  $\beta$  柱晶<sup>[8, 57]</sup>。柱晶在形态上和横晶极为相似, 主要区别在于横晶是异向成核形成的, 而柱晶是自成核形成的。柱晶的形成首先是在应变或应力作用下, 聚合物形成伸直分子链并呈线状取向, 这些先取向的条线成为其后结晶的晶核, 这种特殊的、线形的晶核称为排核。排核开始出现的温度比均相或异相成核结晶的温度高。排核诱导折叠链晶空间取向生长, 生成柱状对称的晶体, 称为柱晶。根据排核密度可以把这种柱状晶体分为三类: 高密度排核生成的晶体直径很小, 呈纤维状, 通常被称为纤维晶; 中等密度排核生成的柱状晶体可以用偏光显微镜来观察; 低密度排核可以生成孤立的柱状晶体; 后两类通常称为柱晶。

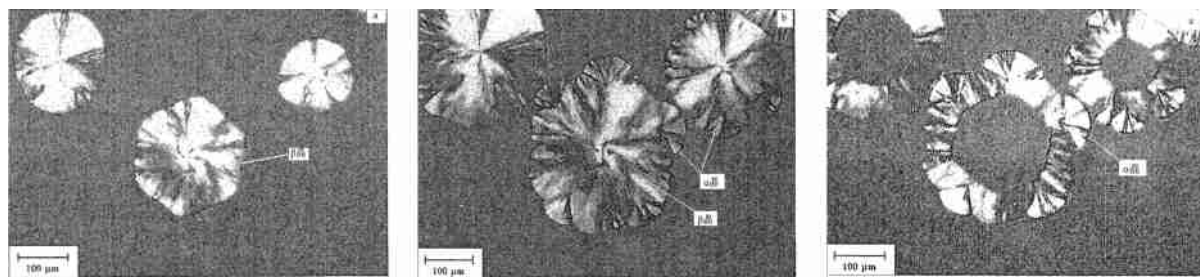
图 4 纤维诱导产生  $\beta$  横晶(a)及其放大图(b)Figure 4 (a)  $\beta$ -Transcrystallinity induced by fiber and(b) it's magnification figure

### 3 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变

$\beta$  晶不稳定, 容易发生  $\beta \rightarrow \alpha$  相转变。其上、下限临界温度分别为  $T(\beta\alpha) = 140 \sim 141\text{ }^{\circ}\text{C}^{[38]}$  和  $T(\alpha\beta) \sim 105\text{ }^{\circ}\text{C}^{[39]}$ 。形成纯  $\beta$ -PP 的温度范围在  $T(\beta\alpha)$  和  $T(\alpha\beta)$  之间。在此温度范围之外很难生成  $\beta$  晶。但如果受到机械负载(拉伸、剪切)或加入高效成核剂, 会在较高温度下生成少量  $\beta$  晶。 $\beta \rightarrow \alpha$  相转变主要分为以下三类:

#### 3.1 $\beta \rightarrow \alpha$ 生长相转变

超过上限临界转变温度  $T(\beta\alpha)$ ,  $\alpha$  晶生长速率( $G_\alpha$ )大于  $\beta$  晶生长速率( $G_\beta$ )。出现第二次  $\beta \rightarrow \alpha$  成核, 即使有少量  $\beta$  晶核产生, 也会被这种二次成核生长所代替, 不会生成  $\beta$  晶体<sup>[60]</sup>。在生成的  $\beta$  球晶表面会生长出  $\alpha$  晶。发生  $\beta \rightarrow \alpha$  生长相转变, 如图 5、6 所示<sup>[61]</sup>。如果结晶过程中, 不断改变温度, 可使结晶过程中出现多次晶型间生长转变, 发生  $\beta$ - $\alpha$  交替变化, 从而得到形态各异的峦晶<sup>[62]</sup>。

图 5  $\beta$  六方晶表面在梯度结晶中发生的  $\beta\alpha$  生长相转变。

(a)  $\beta$  六方晶形成,  $T_c = 135\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $t_c = 50\text{ min}$ ; (b)  $t_c = 175\text{ min}$  后, 在  $T_c = 141\text{ }^{\circ}\text{C}$  结晶, 外围产生的相转变;

(c)  $T = 158\text{ }^{\circ}\text{C}$  熔融掉  $\beta$  相

Figure 5  $\beta\alpha$ -growth transition on the surface of a  $\beta$ -hexagonite during the stepwise crystallization.

(a) formation of a  $\beta$ -hexagonite at  $T_c = 135\text{ }^{\circ}\text{C}$  after  $t_c = 50\text{ min}$ ; (b) crystallization at  $T_c = 141\text{ }^{\circ}\text{C}$  after  $t_c = 175\text{ min}$ ;

(c) melting of  $\beta$ -phase formed at  $158\text{ }^{\circ}\text{C}$

#### 3.2 升温过程中的 $\beta \rightarrow \alpha$ 相转变

$\beta$ -PP 试样在  $T(\beta\alpha) = 140\text{ }^{\circ}\text{C}$  与  $T(\alpha\beta) \sim 105\text{ }^{\circ}\text{C}$  温度之间等温或非等温结晶, 结晶完成后, 将试样降温至低于转变下限临界温度  $T(\alpha\beta)$  时, 也会发生  $\beta$  向  $\alpha$  晶转变的重结晶。这是因为试样最终温度低于  $T(\alpha\beta)$  后,  $G_\alpha > G_\beta$ <sup>[63]</sup>, 在  $\beta$  球晶中和球晶边缘生成了不易被仪器观测到的  $\alpha$  晶核。退火或升温过程中, 这些  $\alpha$  晶核将会融掉部分不稳定的  $\beta$  球晶, 发生重结晶, 产生升温过程中的  $\beta \rightarrow \alpha$  相转变<sup>[2]</sup>。升温过程中的相转变对测试  $\beta$  晶的相对含量有极大影响。通常测试  $\beta$  晶含量有 DSC<sup>[64~66]</sup> 和 WAXD<sup>[67]</sup> 两种方法。由于晶片厚度和完善程度的不同,  $\beta$  晶熔点在  $143 \sim 157\text{ }^{\circ}\text{C}$  间, 此温度范围与  $\gamma$  晶和部分不完善的  $\alpha$  晶熔点重叠, 单纯采用 DSC 不能准确反映是否存在其它晶型, 且试样升温过程中容易发生  $\beta \rightarrow \alpha$  相转变, 测得的  $\beta$  晶相对含量常偏低。WAXD 方法试样无需加热, 测试更准确,  $\alpha$   $\beta$  和  $\gamma$  晶的 WAXD 图谱特征衍射峰分别

对应  $2\theta=18.6^\circ$ 、 $16^\circ$  和  $20^\circ$ 。

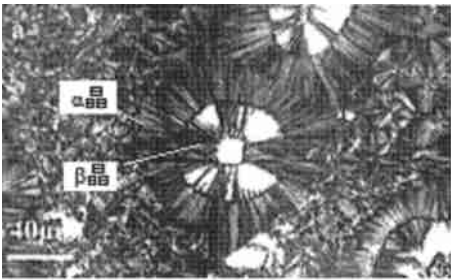


图 6  $\beta$  辐射球晶向  $\alpha$  混合球晶转变  
Figure 6 Negative radial  $\beta$ -spherulit transform to mixed  $\alpha$  spherulites

3.3 变形中的  $\beta \rightarrow \alpha$  相转变

$\beta$ -PP 在加工和使用过程中受到力场的作用, 如拉伸、压缩、冲击等产生形变, 会发生  $\beta \rightarrow \alpha$  相转变, 这种相转变被认为是增韧的主要原因之一。拉伸时, 在开始塑性变形至屈服点前,  $\beta$  相都是稳定的。相转变发生在成颈阶段, 断裂时完成。较大的拉伸比和较高的拉伸温度均有利于  $\beta \rightarrow \alpha$  相转变, 拉伸中  $\beta \rightarrow \alpha$  相转变导致的应变硬化和体积收缩形成的微孔, 对  $\beta$ -PP 的应用有巨大帮助<sup>[68~71]</sup>。变形中的  $\beta \rightarrow \alpha$  相转变目前存在以下两种机理, 尚有争论。

(1) 熔融-再结晶 熔融-再结晶理论认为  $\beta$  晶型向  $\alpha$  晶型转化要有一个熔融过程, 首先  $\beta$  晶型熔融, 赋予其转化所需的能量, 然后在适宜的温度下转化成  $\alpha$  晶型。Rudnev<sup>[72]</sup> 用变形热量计研究发现, 形变中至少 50% 的机械能转化为热能, 这将导致晶体热稳定性降低, 高受力晶片会重结晶或者熔融。Garbarczyk<sup>[73]</sup> 通过同步辐射 WAXS 证明热诱导了相转变, 发生熔融再结晶。Li<sup>[64, 74, 75]</sup> 研究了  $\beta$ -PP 在室温下拉伸, 发现随着应变的增加, 与拉伸垂直方向的晶片间首先分离, 然后发展成裂纹。与应力方向平行的片晶发生滑移、扭曲和瓦解, 导致了熔融。熔融点发生应力诱导结晶, 形成具有  $\alpha$  晶体特征的十字消光形态。

(2) 固-固转化 固-固转化认为形变中  $\beta$  晶型转化为  $\alpha$  晶型不需要通过熔融, 直接从固态  $\beta$  晶转变为  $\alpha$  晶型。很长时间固-固转变被认为是不可能发生, 因为  $\beta$  晶格中有同样的链旋转方向,  $\alpha$  晶格中则有左右两种链旋转方向, 而左右链旋转方式改变, 不可能仅通过  $\beta$  晶型的伸展和再弯曲而实现<sup>[76]</sup>。但最近的研究结果否认了这种说法<sup>[77, 78]</sup>。Xu 等<sup>[71]</sup> 采用压缩试验观察到, 压缩能诱导  $\beta \rightarrow \alpha$  相转变。随着形变量的增加,  $\beta$  晶逐渐减少,  $\alpha$  晶逐渐增大,  $\beta$  晶减少的速率略小于  $\alpha$  晶增加速率, 试样总结晶度逐渐减少。作者用试验和分子模拟证明, 通过  $\beta(110)$  和  $\beta(120)$  晶面的滑移和剪切晶格中存在的缺陷, 缺陷沿着链方向传播, 可翻转手性, 达到固-固转变。Lezak 等<sup>[78]</sup> 也采用压缩实验, 观察到压缩时  $\beta$  晶型向近晶态转变和  $\beta$  晶型向  $\alpha$  晶型转变同时发生,  $\beta \rightarrow \alpha$  相转变是通过内部晶片沿  $(110)[001]$  晶面和垂直于  $(110)[\bar{1}10]$  晶面滑移完成。

4 工艺条件对  $\beta$  晶形成影响

实际加工中为得到高含量的  $\beta$  晶应注意工艺条件的控制。温度对  $\beta$ -PP 的影响图 2 已阐述, 以下说明剪切、退火、热历史等条件对其影响。

4.1 剪切

剪切是聚合物加工中最常见的力场之一。在未加成核剂的 PP 中, 剪切首先生成  $\alpha$  晶, 然后诱导生成  $\beta$  晶, 晶体的形态取决于剪切速率、剪切持续时间和温度<sup>[8]</sup>。剪切速率较低时,  $\beta$  晶含量随着剪切速率的增加而增加, 当剪切速率超过  $60s^{-1}$  时,  $\beta$  晶含量达到恒定值, 不再随着剪切速率的增加而变化。这是因为剪切停止后,  $\beta$  晶是由先生成的取向  $\alpha$  排核诱导生成,  $\beta$  晶含量与  $\alpha$  排核的含量多少有关。当剪切速率很低时, 剪切诱导生成的取向  $\alpha$  排核的含量较低, 诱导的  $\beta$  晶含量也较低, 随着剪切速率的增加,  $\alpha$  排核的含量增加,  $\beta$  晶含量也增加。当剪切过大时, 形成的  $\alpha$  排核密度多大, 而且生长速率非常快, 抑制了  $\beta$  晶的生成。<sup>[79]</sup>

加入  $\beta$  成核剂的试样, 剪切并不会破坏成核剂的成核作用, 但会抑制  $\beta$  晶的生成。在低成核剂含量的试样中,  $\beta$  晶主要由剪切诱导产生, 成核剂阻碍了  $\alpha$  排核的生成, 减少了  $\alpha$  排核诱导产生的  $\beta$  晶; 而在高成核剂含量的试样中,  $\beta$  晶主要由成核剂诱导产生, 但剪切会诱导生成大量的  $\alpha$  晶, 并且大大加速这些  $\alpha$  晶的生长速率, 这些加速生长的  $\alpha$  晶会抑制  $\beta$  晶的生长。因此, 在高成核剂含量的试样中, 随着剪切速率的增加,  $\beta$  晶含量逐渐降低<sup>[57]</sup>。

#### 4.2 退火

退火是将样品在低于熔点温度以下进行热处理, 其作用是使材料内部分子运动, 消除其中应力和缺陷, 使结构接近热力学状态。如前所述, 由于存在升温过程中的  $\beta \rightarrow \alpha$  相转变, 退火对  $\beta \rightarrow \alpha$  相转变影响极大。试样如果冷到室温下, 然后退火, 大部分或者全部转化为  $\alpha$  相。直接在结晶温度  $T_c$  [ $T(\beta\alpha)$  与  $T(\alpha\beta)$  之间] 退火, 会减少再次升温过程中的  $\beta \rightarrow \alpha$  相转变。从  $140^\circ\text{C}$  到  $105^\circ\text{C}$  逐渐降温, 进行梯度退火, 将可以结晶的聚合物耗完。此后再降温低于  $T(\alpha\beta)$ , 将不会有可以生成  $\alpha$  晶核或让少量  $\alpha$  晶核长大的材料, 避免了升温过程中的相转变, 试样形成完善、熔点不一的  $\beta$  晶 (DSC 升温图像上反映为多峰)<sup>[58-69, 70, 80-82]</sup>。

#### 4.3 热历史

由于熔体存在记忆效应, 热历史对  $\beta$ -PP 加工也具有一定影响。熔体熔融超过  $200^\circ\text{C}$  度, 仍然存在局部有序  $\alpha$  相。降温过程中会有利于  $\alpha$  晶生成。研究表明如果  $\beta$ -PP 熔融升温至  $\beta$  熔点以下, 重结晶为  $\beta$  相。升温至  $\beta$  晶熔点和  $\alpha$  晶熔点之间, 冷却重结晶为正极性  $\alpha$  球晶。超过消除热历史的温度 ( $T_F^*$ ) 将会消除热历史影响。在需要再次熔融  $\beta$ -PP 的加工过程中 (如注塑和焊接等) 应该注意热历史的影响, 将融体温度升高至  $T_F^*$  以上消除热历史。<sup>[83, 84]</sup>

#### 4.4 不同加工条件

模压成型时,  $\beta$  成核的粒子熔融压缩时应迅速冷却到  $100 \sim 130^\circ\text{C}$ , 避免相转变。推荐温度  $110^\circ\text{C}$ , 最后保持此温度下退火, 有利于提高结构稳定性。注射成型时, 熔体经过复杂的热和流动环境, 熔体快速冷却, 经历了高剪切。注射工艺参数和热传输情况对性质有很大影响。研究表明, 注射成型无纯  $\beta$ -PP 制品形成。皮层形成纯的或者接近纯的  $\alpha$  柱晶。在剪切层, 剪切诱导的高密度排核形成取向的柱晶。芯层冷却慢, 分子链段有充分的时间松弛, 富含  $\beta$  球晶<sup>[85-89]</sup>。研究者对熔体温度、注射速率、熔指、模具温度与  $\beta$  晶含量、皮芯结构、皮层厚度和机械性能的影响做了研究<sup>[34, 87-89]</sup>。增加熔体温度和注射速率或者熔指, 皮层厚度降低, 芯层  $\beta$  晶增加, 提高模具温度能增加  $\beta$  晶含量。挤出成型时,  $\beta$ -PP 形态主要受冷却情况和牵引速度决定。低的冷却速率和牵引速率有利于制品  $\beta$  晶生成。水槽骤冷不利于  $\beta$  晶体的生成, 提高水温可以增加  $\beta$  晶含量。

### 5 结语

$\beta$ -PP 的杨氏模量和屈服强度低于  $\alpha$ -PP, 但具有较高的冲击强度, 热变形温度, 拉伸中发生明显应力发白和应变硬化现象, 最终断裂强度和断裂伸长率也超过  $\alpha$ -PP。目前已利用  $\beta$ -PP 优异的力学性能生产管材、车用保险杠、蓄电池槽; 利用  $\beta$  晶的致密程度比较低, 拉伸相转变容易形成微孔, 制备微孔纤维和薄膜; 生产透气、防水性功能服装、电容器粗化膜、电池隔膜、过滤分离膜等。今后应加强对  $\beta$  成核剂机理、 $\beta$  晶结构形态与性能的关系、 $\beta \rightarrow \alpha$  相转变、不同生产工艺对  $\beta$ -PP 的影响的研究, 对开发新的高效  $\beta$  成核剂、提高制品性能、利用相转变形成微孔或避免相转变而使材料失效、大规模工业化生产有重要意义。

#### 参考文献:

- [1] Busico V, Cipullo R. Prog Polym Sci. 2001; 26(3): 443 ~ 533.
- [2] Yamamoto Y, Inoue Y, Onai T, et al. Macromolecules. 2007; 40(8): 2745 ~ 2750.
- [3] De Rosa C, Auriemma F. J Am Chem Soc. 2006; 128(34): 11024 ~ 11025.
- [4] Norton D T, Keller A. Polymer. 1985 26(5): 704 ~ 716.

- [ 5 ] Jin Y, Hiltner A, Baer E, et al. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*. 2006, 44(13): 1795~1803.
- [ 6 ] Padden F J, Keith H D. *J Appl Phys*. 1959, 30: 1479~1484.
- [ 7 ] Varga J, Ehrenstein G W. *Polymers*. 1996, 37(26): 5959~5963.
- [ 8 ] Sun X; Li H; Wang J, et al. *Macromolecules*. 2006, 39(25): 8720~8726.
- [ 9 ] Leugering H J. *Makromol Chem*. 1967, 109: 204~206.
- [ 10 ] Broda J. *Polymer*. 2003, 44(22): 6943~6949.
- [ 11 ] Garbacz J, Pauksza D. *Polymers*. 1981, 22(4): 562~564.
- [ 12 ] Pauksza A, Garbacz J. *Fibres Text East Eur*. 2003, 11(5): 50~53.
- [ 13 ] Filho D S, Oliveira C M F. *Makromol Chem*. 1993, 194: 279~284.
- [ 14 ] Menyhard A, Varga, J, Molnar G. *J Therm Anal Calorim*. 2006, 83(3): 625~630.
- [ 15 ] Huang M R, Li X G, Fang B R. *J Appl Polym Sci*. 1995, 56(10): 1323~1337.
- [ 16 ] Fujiyama M. *Intern Polym Process*. 1996, 11(3): 271~274.
- [ 17 ] Grein C. *Adv Polym Sci*. 2005, 188(1): 43~104.
- [ 18 ] Marcincin A, Ujhelyiova A, Marcincin K, et al. *J Therm Anal*. 1996, 46(2): 581~595.
- [ 19 ] Mubarak Z, Martin P J, Harkin-Jones E. *Plast Rubb Comp*. 2000, 29: 307~315.
- [ 20 ] Morrow D R. *J Macromol Sci Phys*. 1969, B3: 53~65.
- [ 21 ] Hughes J K. *USP 35100979*, 1970-12-17.
- [ 22 ] 史观一, 张景云. *科学通报*. 1981, 12: 731~733.
- [ 23 ] Varga J, Mudra I, Ehrenstein G W. *J Appl Polym Sci*. 1999, 74(10): 2357~2368.
- [ 24 ] Menyhard A, Varga J. *Eur Polym J*. 2006, 42(12): 3257~3268.
- [ 25 ] Varga J, Schulek-Toth F, Pati M. *HP 209132*, 1992-04-29.
- [ 26 ] Ikeda N, Yoshimura M, Mizoguchi K, et al. *JP 92877559*. 1992-03-10.
- [ 27 ] Wolfschwenger J, Bemreotner K. *GP DE 4420989*. 1995-12-12.
- [ 28 ] Feng J C, Chen M C. *Polym Int*. 2003, 52(1): 42~45.
- [ 29 ] Zhang Y F, Xin Z. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*. 2007, 45(5): 590~596.
- [ 30 ] Leaversuch R D. *Mod Plast Int*. 1998, 28(9): 96.
- [ 31 ] Hou WM, Liu G, Zhou, J J, et al. *Coll Polym Sci*. 2006, 285(1): 11~17.
- [ 32 ] Varga J, Menyhard A. *Macromolecules*. 2007, 40 (7): 2422~2431.
- [ 33 ] Liu J J, Wei X F, Guo Q P. *J Appl Polym Sci*. 1990, 41(11): 2829~2835.
- [ 34 ] Kotek J, Kelnar I, Baldrian J, et al. *Eur Polym J*. 2004, 40(4): 697~684.
- [ 35 ] Zhang Q X, Yu Z Z, Xie X L, et al. *Polymer*. 2004, 45(17): 5985~5994.
- [ 36 ] Mishra S, Sonawane S H, Singh R P, *J Polym Sci: Part B: Polym Phys*. 2005, 43(1): 107~113.
- [ 37 ] Zhao H X, Li R KY. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*. 2005, 43(24): 3652~3664.
- [ 38 ] Mishra S, Mukherji A. *J Appl Polym Sci*. 2007, 103 (2): 670~680.
- [ 39 ] Wittmann J C, Lotz B. *J Polym Sci: Part B*. 1981, 9(12): 1837~1851.
- [ 40 ] Stocker W, Schumacher M, Graff S, et al. *Macromolecules*. 1998, 31(3): 807~814.
- [ 41 ] Lotz B. *Polymer*. 1998, 39(19): 4561~4567.
- [ 42 ] Li X J, Hu K L, Ji M R, et al. *J Appl Polym Sci*. 2002, 86(3): 633~638.
- [ 43 ] Kawai T, Iijima R, Yamamoto Y, et al. *Polymer*. 2002, 46(26): 7301~7306.
- [ 44 ] Blomenhofer M, Ganzleben S, Hanft D, et al. *Macromolecules*. 2005, 38(9): 3688~3695.
- [ 45 ] Mohmeyer N, Schmidt H W, Kristiansen P M, et al. *Macromolecules*. 2006, 39(17): 5760~5767.
- [ 46 ] Turner-Jones A, Cobbold A J. *J Polym Sci Part B: Polym Lett*. 1968, 6: 539~546.
- [ 47 ] Meille S V, Femo D R, Bruckner S, et al. *Macromolecules*. 1994, 27(9): 2615~2622.
- [ 48 ] Lotz B, Kopp S, Dorset D. *Compt Rend Acad Sci (Paris) Ser III*. 1994, 319(2): 187~192.
- [ 49 ] Dorset D L, McCourt M P, Kopp S, et al. *Polymers*. 1998, 39(25): 6331~6337.
- [ 50 ] 何阳, 黄德花, 肖利群, 等. *中国塑料*. 2007, 21(1): 81~85.
- [ 51 ] Varga J. *J Macromol Sci Part B-Phys*. 2002, 41(7): 1121~1171.
- [ 52 ] Olley R H, Hodge AM, Bassett D C. *J Polym Sci Polym Phys Ed*. 1979, 17: 627~643.
- [ 53 ] Varga J. *J Mater Sci*. 1992, 27(10): 2557~2579.
- [ 54 ] Grady S, Sajkiewicz P, Minakov A A, et al. *Mat Sci Eng A-Struct*. 2002, 413: 442~446.
- [ 55 ] Varga J, Ehrenstein G W. *Colloid Polym Sci*. 1997, 275(6): 511~519.
- [ 56 ] Li H H, Jiang S D, Wang J J, et al. *Macromolecules*. 2003, 36(8): 2802~2807.
- [ 57 ] Huo H, Jiang S C, An L J, et al. *Macromolecules*. 2004, 37(7): 2478~2483.

- [58] Varga J. J Them Anal. 1989 35(8): 1891 ~ 1912.
- [59] Lotz B, Fillon B, Therry A, et al. Polym Bull. 1991, 25(1): 101 ~ 105.
- [60] Varga J. Angew Makromol Chem, 1982, 104(1): 79 ~ 87.
- [61] Varga J, Fujiwara Y, Ille A. Periodica Polytechnica Chem Eng, 1990, 34: 255 ~ 271.
- [62] 侯维敏. 聚丙烯结晶的结构及形貌研究. 沈阳: 沈阳化工学院, 2004.
- [63] Shi G, Zhang X, Qiu Z. Makromol Chem, 1992, 193: 583 ~ 591.
- [64] Li J X, Cheung W L. Polymer. 1998 39(26): 6935 ~ 6940.
- [65] Zheng Q, Shangguan Y G, Tong L F, et al. J Appl Polym Sci, 2004, 94(5): 2187-2195.
- [66] Shangguan Y G, Song Y H, Peng M, et al. Eur Polym J. 2005, 41(8): 1766 ~ 1771.
- [67] Turner-Jones A, Aizlewood J M, Beckett D R. Makromol Chem, 1964, 75: 134 ~ 158.
- [68] Chu F, Yamaoka T, Kimura Y. Polymer, 1995, 36(13): 2523 ~ 2530.
- [69] Scudla J, Raab M, Eichhorn K J, et al. Polymer, 2003, 44(16): 4655 ~ 4664.
- [70] Davies R J, Zafeiropoulos N E, Schneider K, et al. Colloid Polym Sci. 2004 282(8): 854 866
- [71] Boyanova M, Balta C F J, Fakirov E S. J Mater Sci. 2006, 41(17): 5504 ~ 5509
- [72] Rudnev S N, Salamation O B, Voenniy V V, et al. Colloid Polym Sci. 1991, 269(5): 460 ~ 468.
- [73] Garbacz J, Sterzyski T, Paukza D. Polym Commun, 1989, 30, (5) 153 ~ 157.
- [74] Li J X, Cheung W L, Chan C M. Polymer. 1999, 40(8): 2089 ~ 2102.
- [75] Li J X, Cheung W L, Chan C M. Polymer, 1999, 40(13): 3641 ~ 3656.
- [76] Aboulfaraj M, Ulrich B, Dahoun A, et al. Polymer. 1993, 34(23): 4817 ~ 4825.
- [77] Xu W, Martin D C, Amuda E M. Polymer, 2005, 46(2): 455 ~ 470.
- [78] Lezak E, Bartczak Z, Galeski A. Polymer 2006, 47(26): 8562 ~ 8574.
- [79] Somani R H, Hsiao B S, Nogales A, et al. Macromolecules. 2001, 34(17): 5902 ~ 5909.
- [80] Fillon B, Thierry A, Wittmann J C, et al. J Polym Sci, Part B Polym Phys. 1993, 31(10): 1407 ~ 1427.
- [81] Coulona G, Casteleina G, Sell C G. Polymer. 1998(40): 95 ~ 110.
- [82] Labour T, Ferry L, Gauthier C, et al. J Appl Polym Sci, 1999, 74(1): 195 ~ 200.
- [83] Varga J, Schulek-Toth F, Ille A. Coll Polym Sci. 1991, 269(7): 655 ~ 664.
- [84] Cho K, Saheb D N, Yang H, et al. Polymer, 2003, 44(14): 4053 ~ 4059.
- [85] Cemak R, Obadal M, Ponizil P, et al. Eur Polym J. 2005, 41(8): 1838 ~ 1845.
- [86] Cemak R, Obadal M, Ponizil P, et al. Eur Polym J. 2006, 42(8): 2185 ~ 2191.
- [87] Fujiyama M. Intern Polym Process. 1995, 10(2): 172 ~ 178.
- [88] Nezbedova E, Pospisil V, Bohaty P, et al. Macromol Symp. 2001, 170: 349 ~ 357.
- [89] Karger-Kocsis J, Mouzakis D E, Ehrenstein G W, et al. J Appl Polym Sci. 1999, 73(7): 1205 ~ 1214.

## Advances in $\beta$ -forms Polypropylene

HE Yang<sup>1</sup>, HUANG Rui<sup>1</sup>, ZHENG De<sup>2</sup>

<sup>(1)</sup> College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China;

<sup>(2)</sup> Guangdong Winner Functional Materials Co. Ltd, Foshan 528521, China)

**Abstract:**  $\beta$  form polypropylene ( $\beta$ -PP) has been a hot topic in modification-PP because of its excellent mechanical properties, forming microhole in drawing and other special properties. This paper reviews the development advances in  $\beta$ -PP in recent years. It simply describes four methods of making  $\beta$ -PP, focus on the way of  $\beta$  nucleating agent inducing  $\beta$  form in PP; the history, sorts, efficiency and nucleating mechanism of  $\beta$  nucleating agent; different supermolecular structures of  $\beta$ -PP:  $\beta$ -spherulite, hedrite,  $\beta$ -Transcrystallinity,  $\beta$ -cylindrite;  $\beta \rightarrow \alpha$  phase transformation and mechanism; the effect of temperature, shearing, annealing, hot history and processing condition on the  $\beta$ -PP. It provide information for producing high content  $\beta$  form polypropylene. Trends in research of nucleating agents are also presented.

**Key words:** Polypropylene; Nucleating agent;  $\beta$  Form