

降温速率对高密度聚乙烯在全同立构聚丙烯 上附生结晶的影响*

阎寿科 林 健 杨德才

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室 长春 130022)

摘 要 用欠焦电子显微术和电子衍射技术研究了降温速率对高密度聚乙烯 (HDPE) 在全同立构聚丙烯 (iPP) 上附生结晶的影响。HDPE 在高取向 iPP 基质膜上的附生长仅发生在 HDPE 与 iPP 的直接接触面上, 存在一临界附生层厚度, 超出这一厚度的 HDPE 与 iPP 无取向附生关系。降温速率不影响附生层内的 HDPE 与 iPP 的附生结构关系, 但对 iPP 基质膜上附生生长的 HDPE 的厚度, 即 HDPE 的临界附生层厚度有明显影响。在缓慢降温 ($0.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 条件下, HDPE 在 iPP 上的附生层厚度约为 100nm。而室温空气降温条件下, HDPE 在 iPP 上的附生层厚度则为 250nm。

关键词 全同立构聚丙烯, 高密度聚乙烯, 附生结晶, 降温速率, 形态结构

聚合物的附生结晶 (epitaxy) 揭示了结晶聚合物间特殊的结构关系, 同时, 由于附生界面强的物理结合作用, 对材料的力学性能有很大影响^[1-3], 引起了人们的广泛关注。根据结构关系, 聚合物附生结晶主要分为两类, 即均相附生结晶 (homoepitaxy) 和异相附生结晶 (heteroepitaxy)。均相附生结晶是指结晶过程中同种聚合物形成的附生结晶现象, 最常见的为串晶结构 (Shish-Kebabs)^[4], 折叠链片晶在伸展链纤维晶上附生长, 二者的分子链彼此平行; 另外, iPP 球晶中片晶的广角支化被认为是另一种均相附生结晶^[5,6]。所谓异相附生结晶是指一种结晶聚合物在另一种结晶聚合物基质上的附生结晶现象, iPP 与一些锯齿链聚合物 (如聚乙烯、反-1,4-聚丁二烯 (PBD) 等) 的附生结晶即属异相附生结晶^[7-11], 附生结晶的两种聚合物的 c 轴具有固定的取向关系。Wittmann^[12] 和 Petermann^[13] 等从分子的链/排匹配 (Chain/row matching) 角度解释了这一特殊结构关系。在异相附生结晶体系中, 绝大多数工作集中在寻求新的聚合物附生体系以及它们的结构关系, 影响聚合物附生结晶的各种因素的研究尚不多见。

本工作利用透射电子显微镜的欠焦成像和电子衍射技术详细研究了结晶速率对 HDPE 在 iPP 上附生结晶的影响, 讨论了 HDPE 的附生界面层问题。

1 实验部分

iPP2401, $MI = 2.5$, 燕山石化总公司向阳化工厂产品。HDPE, $MI = 2.04$, 北京助剂二厂产品。

iPP 和 HDPE 高取向薄膜以特殊的熔体拉伸方法制备^[14]。所用溶剂为二甲苯, 成膜

* 1992-10-15 收稿; 国家自然科学基金资助课题

温度分别为 140℃ 和 125℃。所得膜的厚度约为 30nm,可直接用于电子显微镜观察。将上述 HDPE 薄膜叠加得到不同厚度的 HDPE 多层膜,用于研究 HDPE 在 iPP 上的附生层厚度问题。

将 HDPE 膜覆盖在高取向 iPP 薄膜上制得 HDPE-iPP 复合膜。HDPE-iPP 复合膜置于烘箱中,150℃ 热处理 10min,然后以不同的速度降至室温。在所得薄膜上真空喷涂一层很薄的碳膜以增加其在电子束下的尺寸稳定性。

所用电子显微镜为 JEOL-2000EX 型,操作电压为 100kV。明场像的拍摄采用欠聚焦成像技术。

2 结果与讨论

2.1 iPP 和 HDPE 高取向薄膜的形态结构

图 1a 和 b 分别是高取向 iPP 和 HDPE 薄膜的明场 (BF) 电子显微图。图中箭头表示制膜时的拉伸方向,即分子链方向。暗线为 iPP (图 1a) 和 HDPE (图 1b) 的结晶片层,片晶生长方向垂直于拉伸方向,暗线之间的亮线为非晶区。由图 1 明显可见,iPP 或 HDPE 结晶高度取向。其电子衍射图(图中插入部分)表现为锐的衍射点,分子链方向平行于拉伸方向。

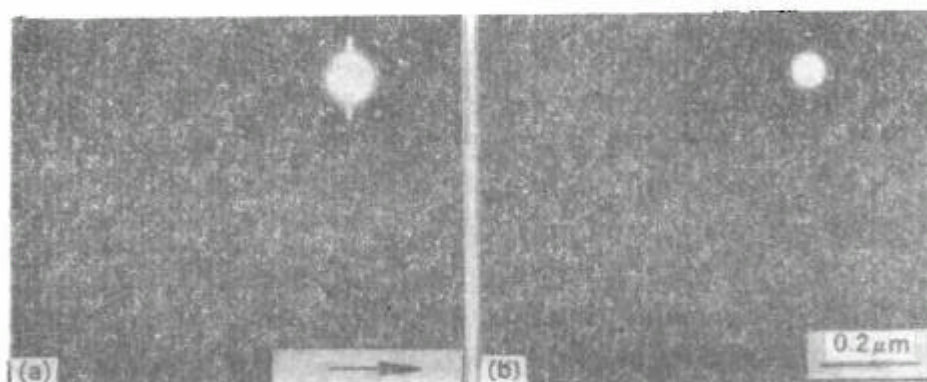


Fig. 1 BF electron micrographs and electron diffraction patterns (inserted) of (a) iPP substrate films and (b) oriented HDPE films. The molecular directions are indicated by an arrow

2.2 缓慢降温条件下 HDPE 在 iPP 上的附生结晶

图 2a-c 是不同厚度 HDPE 与 iPP 的复合膜经 150℃ 热处理 10min 后,以 0.5℃/min 的速度缓慢冷却至室温的明场电子显微像。图中箭头方向为 iPP 的分子链方向。当 HDPE 膜厚度小于 100nm 时,熔融重结晶后,HDPE 在 iPP 高取向基膜上形成相互交叉的片晶结构(图 2a),这些交叉 HDPE 片晶遮盖了 iPP 的取向片晶,且与 iPP 分子链方向约成 $\pm 40^\circ$ 角倾斜。说明 HDPE 在 iPP 高取向薄膜上取向成核并生长,产生了附生结晶结构。附生生长的 HDPE 片晶的平均厚度和宽度分别为 40 和 2000nm,随 HDPE 样品厚度的增加无明显变化。

当 HDPE 膜厚为 120nm 时,熔融重结晶后,HDPE 形成十分有趣的形态结构。此时,HDPE 的结晶分为两种区域(图 2b),一种是 HDPE 片晶的交叉结构区域,其片晶

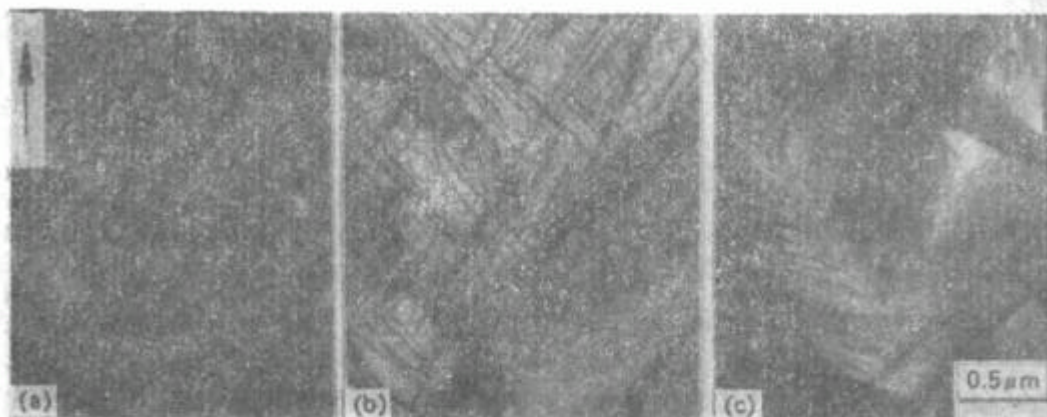


Fig. 2 BF electron micrographs of HDPE-iPP multilayer films, heat-treated at 150°C for 10min and then cooled slowly (with a rate of 0.5°C/min) to room temperature. The thickness of HDPE layer is (a) 60, (b) 120 and (c) 150nm, respectively

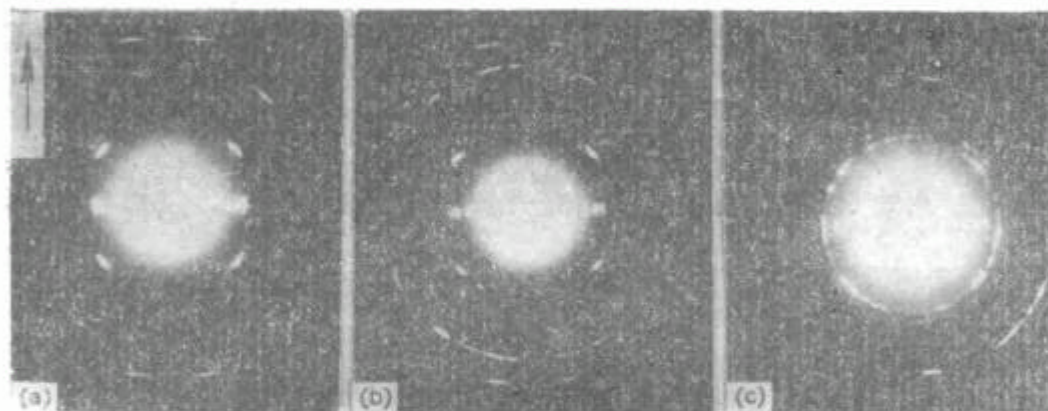


Fig. 3 The corresponding electron diffraction patterns of HDPE-iPP multilayer films as in Fig. 2

生长方向与 iPP 分子链方向仍成 $\pm 40^\circ$ 夹角, 即 HDPE 在 iPP 上附生生长。另一种是取向不确定的 HDPE 片晶聚集区。仔细地观察发现, 在聚集不太严重的 HDPE 结晶聚集体下面存在附生生长的 HDPE 片晶。这一结果表明, 在 HDPE 熔融重结晶过程中, 直接与 iPP 基质接触的 HDPE 首先在 iPP 基质膜上取向成核并附生生长, 然后远离 iPP 基质膜的 HDPE 在已取向生长的 HDPE 片晶上成核生长, 形成取向不固定的结晶聚集体。由于后者掩盖了前者, 所以在明场像中通常观察不到 HDPE 结晶聚集体下面的有附生关系的结晶。随 HDPE 厚度的进一步增加, 非附生层或球晶层的厚度随之增加, 最终将附生生长的 HDPE 片晶全部掩盖(图 2c)。

上述结果表明, HDPE 在 iPP 基质上的附生结晶仅发生在 HDPE 与 iPP 的直接接触面上, 存在一临界 HDPE 厚度, 即附生界面层厚度, 当 HDPE 膜厚超过这一临界厚度时, 在明场像中看不到取向附生的 HDPE 片晶。在缓慢降温条件下, HDPE 在 iPP 上的附生层厚度约为 100nm。

图 3a-c 给出了图 2a-c 相应膜的电子衍射图。iPP 的分子链方向由图中箭头指出。

电子衍射图结果表明,当 HDPE 膜厚度不超过 100nm 时(图 3a),HDPE 与 iPP 之间存在着良好的附生关系,HDPE 和 iPP 的结晶学 c 轴成固定的 $\pm 50^\circ$ 交角,两种晶体的接触面为 HDPE 的 (100) 和 iPP 的 (010) 晶面。当 HDPE 膜厚度增加到 120nm 时,标志 HDPE 附生结晶的 (020) 衍射由衍射点变为不连续的衍射环(图 3b)。说明 HDPE 和 iPP 结晶之间不再具有取向附生关系,这与明场结果完全一致。在 HDPE 的膜厚度超过 150nm 时,衍射图(图 3c)上同时出现了 HDPE 的 (020) 和 (110) 衍射环,

而 (110) 衍射环的出现恰恰反映了 HDPE 的球晶特征。

综上所述,在慢速降温过程中,iPP 基质膜上的 HDPE 熔融重结晶后形成三层结晶结构(图 4),第一层为 HDPE 的附生结晶层,第二层为取向不固定的片晶聚集体,第三层则为 HDPE 的球晶层。

2.3 室温空气降温条件下 HDPE 在 iPP 上的附生结晶

图 5a-d 是不同厚度 HDPE 与 iPP 的复合膜经 150℃ 热处理 10min 后,迅速淬火

于室温空气时的明场电子显微像。iPP 的分子链方向由图中箭头指出。由图 5 明显可

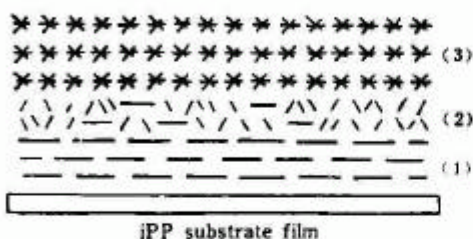


Fig. 4 Model of crystallization of HDPE on iPP substrate film at lower cooling rates.

(1) epitaxial HDPE layer; (2) oriented crystalline aggregates; (3) HDPE spherulite layer

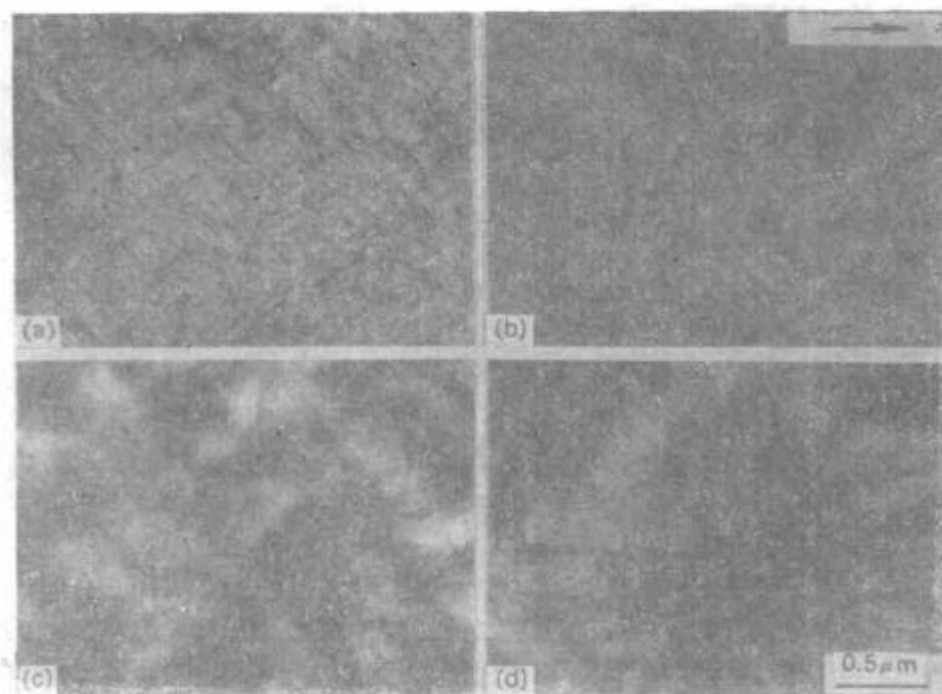


Fig. 5 BF electron micrographs of HDPE-iPP multilayer films, heat-treated at 150℃ for 10min and then quickly put into air at room temperature. The thickness of HDPE layer is

(a) 150 (b) 250 (c) 350 and (d) 500nm, respectively

见,在 HDPE 的膜厚度小于 250nm 时,熔融重结晶后,HDPE 在高取向 iPP 基质膜上形成具有固定取向的片晶结构(图 5a, b),HDPE 片晶与 iPP 分子链方向的取向附生关系与缓慢冷却情况相同,但快速降温减小了附生生长的 HDPE 片晶尺寸,其平均厚度和宽度分别为 20nm 和 500nm,片晶尺寸随 HDPE 样品厚度的增加无明显变化。

当 HDPE 的厚度为 350nm 时,观察不到 HDPE 在 iPP 基质上的交叉附生结构(图 5c),此时,HDPE 的片晶产生不同程度的弯曲,不再具有与 iPP 的 c 轴方向成固定的 $\pm 40^\circ$ 角取向。HDPE 厚度的进一步增加,则有完整 HDPE 的球晶出现(图 5d)。

上述结果表明,在此实验条件下,HDPE 在 iPP 基质表面上的临界附生界面层厚度约为 250nm,即 HDPE 在 iPP 上的附生结晶发生在距 iPP 表面 250nm 以下的 HDPE 附生界面层内,超出临界附生层的 HDPE 与 iPP 无附生结晶关系,当 HDPE 膜足够厚时,则产生 HDPE 的球晶。

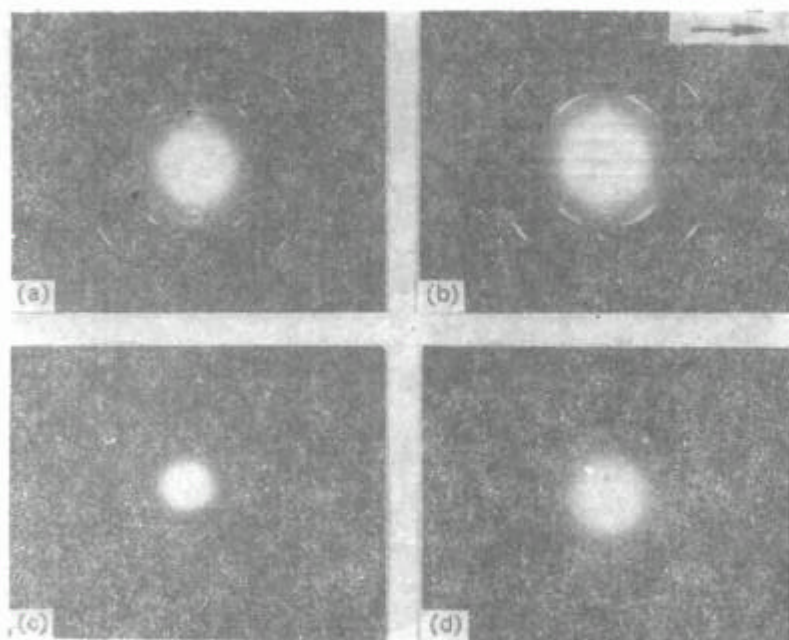


Fig. 6 The corresponding electron diffraction patterns of HDPE-iPP multilayer films as in Fig. 5

图 6a-d 给出了图 5a-d 中相应膜的电子衍射图。图中箭头方向为 iPP 的分子链方向。电子衍射图结果表明,当 HDPE 膜厚度小于 250nm 时(图 6a),HDPE 与 iPP 结晶之间存在着良好的附生关系,HDPE 和 iPP 的结晶学 c 轴均在膜平面内,并成固定的 $\pm 50^\circ$ 交角,两种晶体的接触面仍然为 HDPE 的 (100) 和 iPP 的 (010) 晶面。当 HDPE 膜厚度为 250nm 时,标志 HDPE 附生结晶的 (020) 衍射点仍然很锐利,但同时出现了非常弱的反映 HDPE 球晶特征的 (110) 衍射环(图 6b),说明此时尽管绝大部分 HDPE 在 iPP 表面取向附生,但有少量 HDPE 与 iPP 之间不再具有取向附生关系。因此,在此实验条件下,HDPE 的附生界面厚度不超过 250nm,这与明场观察的结果基本一致。HDPE 的膜厚度超过 250nm 时,在衍射图(图 6c)上标志 HDPE 球晶特征的

(110)衍射环清晰可见,然而,反映 HDPE 附生结晶的(020)衍射却无明显变化,其仍为衍射点,这与慢速降温情况不同,没有 HDPE 的(020)衍射环出现。当 HDPE 的厚度为 500nm 时,只观察到强的弥散的(110)衍射环,其他衍射,包括(020)衍射在内,均被掩盖(图 6d)。

与慢速降温相比较,在快速降温条件下,HDPE 片晶在 b、c 轴方向的生长尺寸减小,然而,HDPE 片晶沿 a 轴方向的生长宽度,即 HDPE 在 iPP 上的附生界面层厚度却明显增加。同时,应当指出,与慢速降温过程不同,在快速降温条件下,iPP 基质上的 HDPE 熔融重结晶后只形成二层结晶结构(如图 7a 所示),第一层仍然是 HDPE 的附生结晶层,其结构与慢速降温情况完全相同。与慢速降温所不同的是快速降温条件下不产生取向的 HDPE 片晶聚集体,而是 HDPE 的球晶层(图 7a 中第二层)与附生层(第一层)相接。

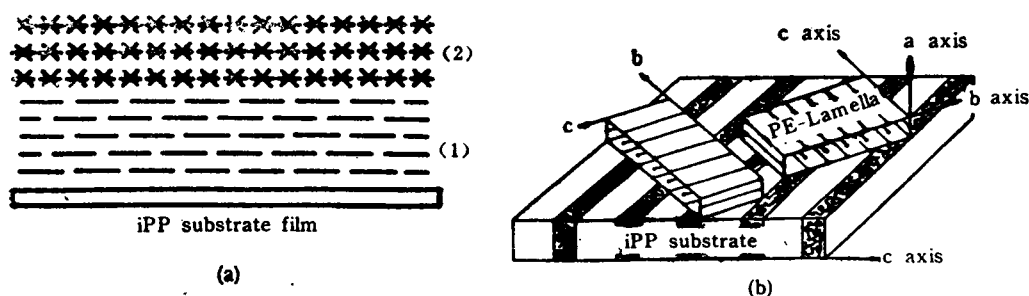


Fig. 7 Model of crystallization of HDPE on iPP substrate film at high cooling rates.

(1) epitaxial HDPE layer; (2) HDPE spherulite layer

对上述结果可作如下解释:在 HDPE 的熔融重结晶过程中,由于取向 iPP 晶体对 HDPE 的附生成核作用,致使与 iPP 直接接触的 HDPE 首先取向成核并附生长,形成 HDPE 的附生结晶层,如图 7b 所示,此时,HDPE 的结晶学 a 轴垂直于膜平面,b、c 轴在膜平面内且与 iPP 的 c 轴成固定的 40° 和 50° 夹角。成核后,HDPE 片晶沿 a、b 轴方向生成,c 轴方向的尺寸为片晶的厚度(折叠链长度),b 轴方向尺寸为片晶的长度(横向宽度),而沿 a 轴方向生长的尺寸则决定了 HDPE 在 iPP 上的附生层厚度,即临界层厚度。如果 HDPE 膜厚度小于临界层厚度(即结晶沿 a 轴方向的宽度),则全部 HDPE 在 iPP 上附生结晶形成附生结晶层(图 4 和图 7a 中第一层)。在缓慢结晶条件下,该临界层厚度约为 100nm,超出这一厚度范围的 HDPE 层在熔融重结晶过程中,由于其远离 iPP 基质膜,iPP 对其不再有成核作用,而是在附生生长的 HDPE 片晶上成核生长,形成 HDPE 结晶聚集体(图 4 第二层),在电子衍射图(图 3b)上,(020)衍射环的出现表明 HDPE 结晶 a 轴仍然垂直于膜平面,b、c 轴在膜平面内,但取向不固定。继续增加 HDPE 膜的厚度,远离界面层(最外层)的 HDPE 与第二层 HDPE 将同时成核结晶,生成结晶完全无规取向的球晶层(图 4 中第三层)。此时,在电子衍射图上出现了反映球晶特征的(110)衍射环(图 3c)。而快速降温条件下,由于 HDPE 的成核速率很快,上层(图 7a 中第二层)的 HDPE 在第一层附生生长的 HDPE 成核生长不久便开始本体成核并形成球晶,当两结晶层中迅速生长的 HDPE 晶体相遇时,HDPE 的结晶过

程完成,因此只产生两种结晶结构。至于快速降温时 HDPE 附生层厚度的增加是由于此时 HDPE 的结晶速率快,首先成核的 HDPE 沿 a 轴方向生长尺寸大造成的。

参 考 文 献

- [1] Gohil R M. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1985, 29: 1713
- [2] Jaballah A, Rieck V, Petermann J. *J Mater Sci*, 1990, 25: 3105
- [3] Hwa Lee I, Schultz J M. *J Mater Sci*, 1988, 23: 4237
- [4] Pennings A J, Van der Mark J M A A, Booi H C. *Polymer*, 1970, 236: 99
- [5] Lotz B, Wittmann J C. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1986, 24: 1541
- [6] 申宇,杨德才,冯之榴. *应用化学*, 1990, 7(2): 49
- [7] Broza G, Rieck U, Kawaguchi A. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1985, 23: 2623
- [8] Lotz B, Wittmann J C. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1986, 24: 1559
- [9] Shen Y, Yang D, Feng Z. *J Mater Sci*, 1991, 26: 1941
- [10] 申宇,杨德才,冯之榴. *应用化学*, 1990, 7(3): 33
- [11] Petermann J, Yang D. *Makromol Chem*, 1992, 193: 611
- [12] Wittmann J C, Lotz B. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1985, 23: 205
- [13] Petermann J, Broza G, Rieck V, Kawaguchi A. *J Mater Sci*, 1987, 22: 1477
- [14] Petermann J, Gohil R M. *J Mater Sci*, 1979, 19: 2098

EFFECTS OF COOLING RATES ON THE EPITAXY OF HIGH-DENSITY POLYETHYLENE ON ORIENTED ISOTACTIC POLYPROPYLENE SUBSTRATE FILMS

YAN Shouke, LIN Jian, YANG Decai

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica,
Changchun 130022)

Abstract Effects of cooling rates on the epitaxy of high-density polyethylene (HDPE) on isotactic polypropylene (iPP) substrate film have been studied by TEM and electron diffraction. The results of electron microscopy and electron diffraction indicate that epitaxial nucleation and growth of HDPE on oriented iPP substrate take place only on the direct contact plane of HDPE with iPP. There exists a critical epitaxial thickness of HDPE on iPP film. The thickness of epitaxial interface layer is strongly affected by the cooling rate of HDPE after heat treatment. During slow cooling process, three layers of crystalline structure of HDPE are formed. The thickness of critical epitaxial layer is about 100nm. Fast cooling rate results in the formation of two layer crystalline structure. The thickness of critical epitaxial layer is about 250nm.

Key words Polypropylene, Polyethylene, Epitaxial crystallization, Morphology