

研究简报

## 等规聚丙烯球晶的扫描电子显微镜观察\*

于同隐 平郑骅 徐又一

(复旦大学化学系)

关于等规聚丙烯球晶的结构,已由 Padden 和 Keith<sup>[1]</sup> 用电镜作了详细的观察。但是从透射电镜所得的照片是一个平面图象,对于了解球晶的整体结构,需要作适当的推论。扫描电镜的优点是能够得出景深较好的图象,立体感较强,缺点是只能反映样品外表的形态,要得到能显示内部结构的照片,则需要蚀刻,一般说要准确掌握这些技术比较困难,因此这方面的工作不多。

我们在用扫描电子显微镜研究等规聚丙烯球晶的过程中,如直接拍摄样品时,仅能得到颗粒形外观的聚丙烯球晶照片,采用延长扫描时间,样品接受电子辐照的蚀刻,能够显示出内部结构,但过程很难掌握,所得图象不够清晰。作者之一<sup>[2]</sup>在研究等规聚丙烯和溶剂的相容性时,发现石蜡油和等规聚丙烯结晶中的非晶部份有一定的相容性。试用等规聚丙烯和石蜡油的共混体系进行扫描电镜观察,并适当延长扫描时间,得到 $\alpha$ 球晶的放射形结构图形,同样处理等规聚丙烯的 $\beta$ 球晶时,得到清晰的束状结构照片。

### 实验部分

#### 1. 样品制备

样品有:(1)北京向阳化工厂产 F600 等规聚丙烯,  $\bar{M}_n = 2.5 \times 10^5$ , 等规度 96%; (2)上述聚丙烯混和 10% 石蜡油后造粒; (3)混有 5ppm 成核剂的聚丙烯,由中国科学院上海有机化学研究所提供<sup>[3]</sup>。

将 10mg 样品夹在两玻片之间,加热至 513K, 熔融为 100—200 $\mu$ m 的薄膜。冷至室温后,把上面的盖片取下,在氮气流中加热至 503K 1 分钟,使之成为自由表面。然后把样品在硅油浴中等温结晶。结晶完全后,投入液氮中以固定所形成的球晶。

#### 2. 电子显微镜观察

样品按通常方法镀金,在扫描电镜中经电子辐照数分钟后观察。所用电镜为上海新跃仪表厂生产的 TSM-1 型,加速电压 20 kV。

### 结果和讨论

样品 F 600 在上述结晶条件下形成 $\alpha$ 球晶已由 WAXS 证实。图 1 是它的自由表面外观形态的电镜照片(在 403K 结晶)。图 2 是混有石蜡油在 403K 结晶的试样在电镜

\* 1982 年 5 月 26 日收到。

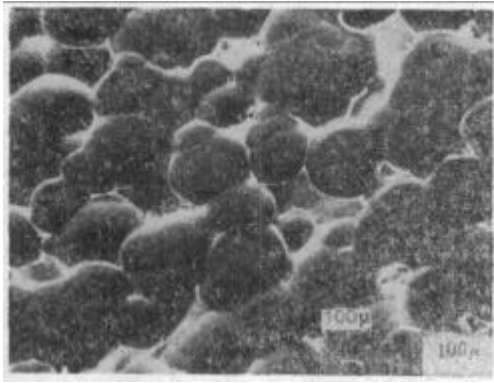
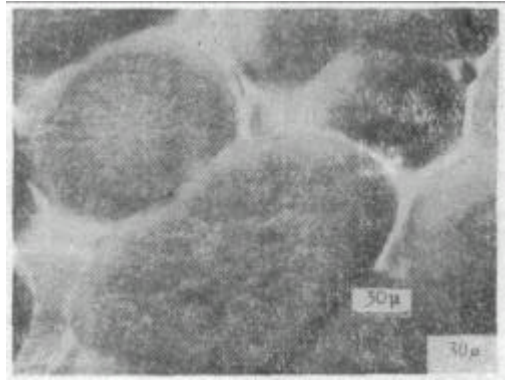
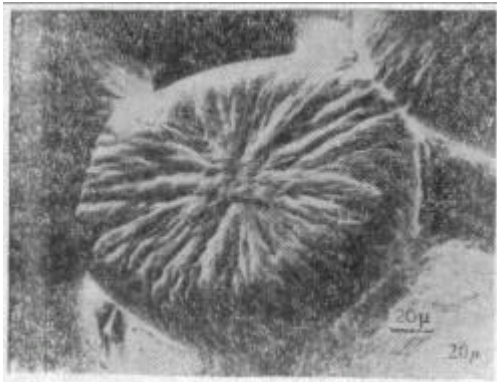
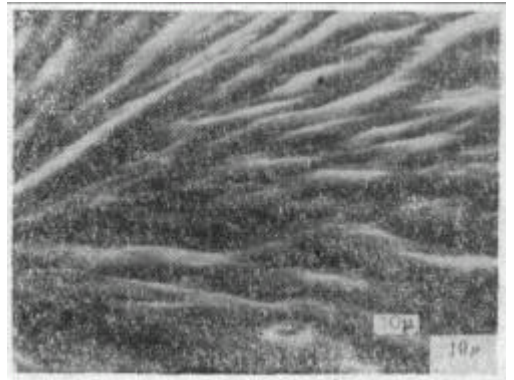
图 1 等规聚丙烯  $\alpha$  球晶的形态图 2 等规聚丙烯  $\alpha$  球晶未经电子辐照时的形态图 3 等规聚丙烯  $\alpha$  球晶经电子辐照数分钟后所显示的放射形结构

图 4 图 3 的放大,显示晶片的扭曲堆积和分枝

中观察到的最初形貌。同一样品在电镜内经电子辐照数分钟后,观察到的单个球晶的立体形态(图 3)。Fichmum 等<sup>[4]</sup>用硫酸和三氧化铬蚀刻的聚丙烯  $\alpha$  球晶的扫描电镜照片和 Bartosiewicz 等<sup>[5]</sup>用芳香烃和氯代烃蚀刻的照片,都不象本法所得图象那样完整,显然是在处理过程中不仅非晶部分受到蚀刻,而且晶区也受到不同程度的侵蚀,留下来的是多空而不完整的球晶结晶。在本法中球晶中的非晶部分,与石蜡有比较均匀的混和,在电子束的轰击下,镀金的表面上温度提高,球晶中的非晶部分塌陷下去,露出球晶中的晶体部分,晶片所受的损伤较小,所以能较好地显示  $\alpha$  球晶的放射形立体结构。

图 5 等规聚丙烯  $\beta$  球晶的束状结构

图 4 是图 3 的放大,清楚地显示了晶片扭曲堆积和分支的情况。

样品在不同的温度结晶时(413、403、398、393K),可以看出结晶温度高,球晶生长较大;结晶温度低时,球晶较小。这清楚地显示出温度对球晶生长的影响。

样品在不同的温度结晶时(413、403、398、393K),可以看出结晶温度高,球晶生长较大;结晶温度低时,球晶较小。这清楚地显示出温度对球晶生长的影响。

当等规聚丙烯中混有成核剂时,可以得到 $\beta$ 球晶. 用 WAXS 分析时,按照 Turner-Jones<sup>[6]</sup> 公式计算, $\beta$ 球晶占 88%. 按同样方法,拍摄扫描电镜照片时,得到清晰的 $\beta$ 球晶的束状结构(图 5).

**致谢:** 中国科学院上海有机化学研究所史观一教授赠送等规聚丙烯 $\beta$ 球晶样品,同该所史观一、张景云,复旦大学胡家璠、李文俊等同志进行了有益的讨论,复旦大学X射线衍射室沈孝良工程师代做 WAXS 分析,在此一并致谢.

### 参 考 文 献

- [1] Padden, J. R., Keith, H. D., *J. Appl. Phys.*, 1959, 30, 1479.
- [2] 于同隐、林明德、杜强国,待发表工作.
- [3] 史观一、张景云,科学通报,1981, 12, 731.
- [4] Fichmun, D. K., Mencik, Z., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1973, 11, 951.
- [5] Bartosiewicz, L., Mencik, Z., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1974, 12, 1163.
- [6] Turner-Jones, A. et al., *Makromol. Chem.*, 1964, 75, 134.

## SCANNING ELECTRON MICROSCOPIC EXAMINATION OF i-POLYPROPYLENE SPHERULITES

Yu Tongyin, Ping Zhenghua and Xu Youyi

(Department of Chemistry, Fudan University)

### ABSTRACT

The scanning electron microscopic examination of  $\alpha$  and  $\beta$  i-polypropylene was carried out after the samples were subjected to electron beam bombardment in the instrument for 1 to 2 minutes. This technique gives pictures of  $\alpha$  and  $\beta$ -spherulite of i-polypropylene with better depth of field, especially when the samples are prepared in the presence of paraffin oil.