

等规聚丙烯 β 晶形态研究*

潘鉴元 朱诚身* 杨始堃 冯榕荫

(中山大学高分子研究所, 广州)

摘 要

本文用正交偏光显微镜和扫描电镜观察了加成核剂 β IPP 的晶体形态, 发现偏光下 β IPP 为彩色树枝状, 是由弧形晶片生长成的球晶, 并提出了 β 晶是由一个中心向相反方向枝化生长的晶体模型。

关键词 等规聚丙烯、 β 晶型、晶体形态

等规聚丙烯 β 晶 (β IPP) 形态已进行了一些研究^[1-4]。Padden 和 Keith^[1] 用偏光显微镜对 IPP 球晶进行详细观察后将其分为五类, 其中第 III、IV 类为 β 球晶, 前者为几片块状光亮区域, 后者为明暗相隔的环状鳞片结构, 多年来都以此作为辨认 β IPP 球晶的基础。于同隐等^[4]观察到 β IPP 具有束状结构。

本文作者发现一种成核剂^[5], 可使 IPP 主要得到 β 晶结构。本文利用偏光显微镜 (PLM) 和扫描电子显微镜 (SEM) 研究了 β IPP 的形态特征。

实 验 部 分

1. 样品制备

北京向阳化工厂产 2401 等规聚丙烯粉料, $\bar{M}_n = 24.5 \times 10^4$, 等规度 96%, 过 60 目筛, 按 IPP 重量比 0—0.5% 称取成核剂, 与 IPP 粉混匀后取约 10 mg 放在载玻片上于 503 K 加热 10 分钟, 压成薄片后加盖自然冷却, 冷却速率约 1.5 K/min。成核剂为 AR 级, DSC 分析表明其熔点低于 IPP 的结晶温度。

2. 样品观察

先用岛津 XD-3A 型 X 射线衍射仪测定样品晶型及 β 晶含量, 再由 PLM 观察样品结晶形态, 然后将样品用铬酸蚀刻, 用日立 S-520 型 SEM 将样品倾斜 45° 观察。

结 果 与 讨 论

1. β IPP 偏光显微镜下的形态特征

图 1 为纯 IPP 结晶形态, 黑白放射状球晶, X 射线衍射证明为 α IPP, 属混合型球晶^[4]。

* 1985 年 6 月 3 日收到;

** 现在郑州大学化学系。

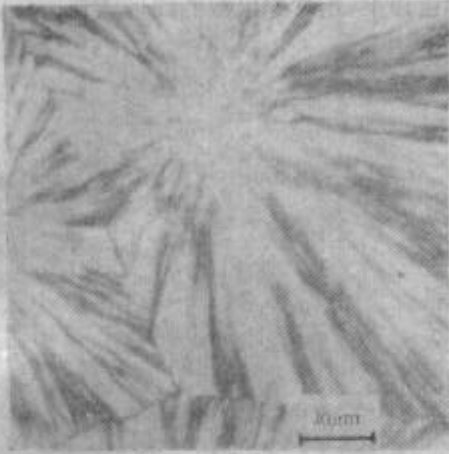


图1 纯 IPP 的结晶形态 (PLM)

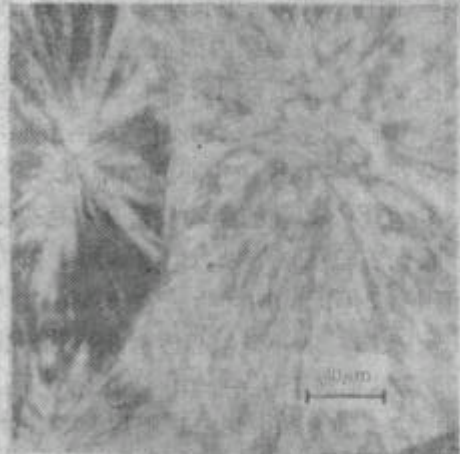


图2 IPP + 0.1% 成核剂样品结晶形态 (PLM)

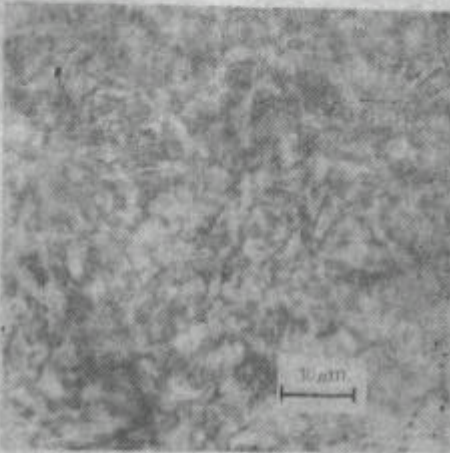


图3 加 0.4% 成核剂 IPP 结晶形态 (PLM)

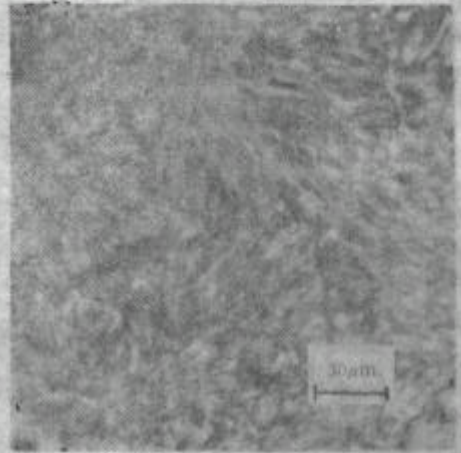


图4 加 0.5% 成核剂 IPP 结晶形态 (PLM)

图 2—4 是分别加 0.1、0.4、0.5% 成核剂的 IPP 结晶 PLM 照片, 图中深色部分为黑白 α 球晶; 浅色部分为彩色球晶, 没有明显的正负光性, 呈束状和树枝状结构。当成核剂含量 $P\% = 0.1\%$ 时 (图 2), 生成黑白与彩色球晶各自成片的形态, 其 β 晶含量 K 为 60%; $P\% = 0.4\%$ 时, 已无完整的黑白球晶, 只彩色球晶中夹杂着一些黑白晶块, K 为 71%; $P\% = 0.5\%$ 时, 几乎全是彩色球晶, 而只有极少黑色晶块, $K = 81\%$ 。由此可见, 彩色球晶是随 β 晶含量增高而增多, 同时黑白晶体减少, 因此彩色球晶是由 β 晶 IPP 组成, 这是 β IPP 的一个突出特征, 由此可很方便地与 α IPP 相区别。

2. β IPP 的扫描电镜观察

图 5 是 α IPP 的 SEM 照片, 为典型的放射状球晶, 其无定形区集中在球晶之间的边界区, 彼此之间联系很少, 为一个个孤立的球晶, 球晶中心存在着很厉害的应力开裂。

图 6 为 β IPP 的 SEM 照片, 与 α 晶明显不同, β 晶是由弧形层片状晶所组成, 其内部排列较 α IPP 疏松得多, 无定形区存在于各层之间, 也即存在于球晶内部, 相反边界之间倒有一定联系, 不像 α 球晶那样各自分开。从图 6a 可看出, β 晶有几种图像, 有的球晶

是绕一个中心螺旋状生长开去,有的象中间切开的包心菜,还有的象双曲线形散开。从图 6b 可看到, β 晶边缘内部也是层片状。图 6c 及 d 是在更高放大倍数下观察;图 6c 可见晶片呈弧形生长,又不断支化,层片结构不断发生扭曲;而图 6d 很象一朵花,晶片绕一个中心向外排列。

3. β IPP 球晶的结构模型及彩色来源

根据实验观察结果,笔者认为 α 和 β 球晶的结构可用图 7 所示的两种生长的球晶结构模型^[6]来解释: α 球晶是从一个中心放射状排列出去,如图 7 A; β 球晶相当于从一个中心向相反方向发生枝化排列出去,如图 7B。SEM 照片上的各种形态都能从图 7B 得到说明(图中虚线为观察截面,箭头为观察方向,⊕表示垂直于纸面观察): 图 6b 中间球晶相当于图 7B 的左、右侧切面的侧视图;图 6c 相当于 B 图中轴线一边的俯视图;图 6d 为在偏离中轴线不远处切面的侧视图。

根据晶体光学原理^[7,8],非均质晶体在正交偏振光下产生干涉现象,决定干涉色彩的

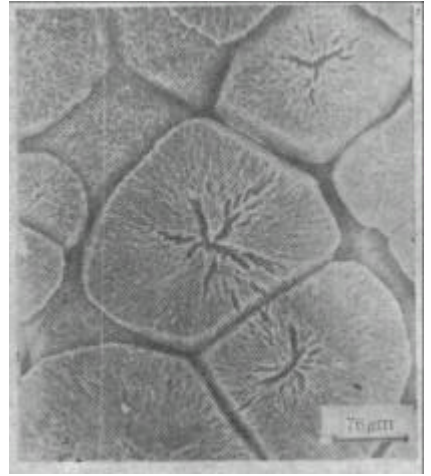


图 5 α IPP 结晶形态 (SEM)

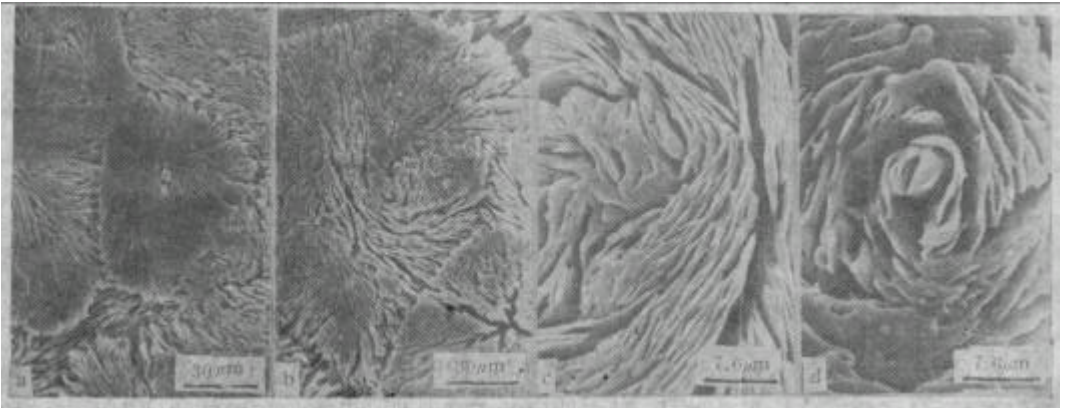


图 6 β IPP 结晶形态 (IPP + 0.5% 成核剂, SEM)

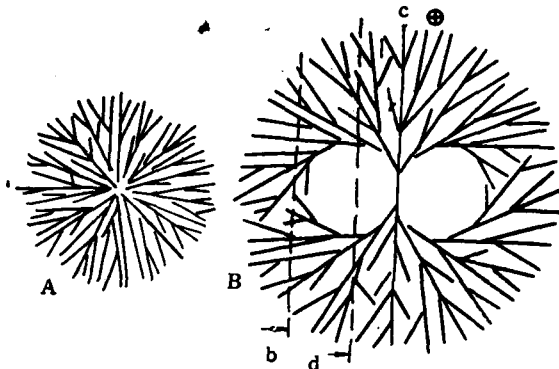


图 7 两种球晶结构示意图^[6]

原因是光程差(=样品厚度 \times 对折折射率)。凡光程差为波长整数倍的光波都从白光中消除了,其补色的颜色即呈现出来;同时凡光程差为波长整数倍的光波亮度特别强,其亮度超过了其补色亮度,两者抵消后也显出颜色。 β IPP 的双折射(-0.013 和 -0.023),比 α IPP 的(+0.003 和 -0.002)大得多,同时由于层状晶片不断枝化并形成扭曲的弧形,因而光程差较大,产生干涉色;由于片晶扭曲程度不同,晶片厚度不同,产生不同的干涉色,因而形成彩色图像。而 α 晶双折射小,晶片无扭曲,光程差很小,干涉不明显,成为黑白球晶。

史观一等^[9]研究了 β IPP 的力学性能,发现与 α IPP 相比, β IPP 有较低的弹性模量和屈服强度,较高的抗张和冲击强度,在高速拉伸下显示高的韧性与延展性;不象 α IPP 那样发生脆裂。这些性质可用 α 与 β IPP 的结晶形态来解释:正是由于 β 晶没 α 晶排列紧密,故其刚性比 α 晶低;由于层片结构的存在,在冲击时有一定的缓冲作用,因而冲击强度较高;在拉伸过程中由于层与层之间可产生滑动,加之球晶之间有相互联系,因此具有比 α 晶高的韧性与延展性。 α 晶因无层状结构,球晶之间联系很少,因而发生脆裂。

致谢:本校地质系杨育诚老师,昆虫所电镜室为样品观察提供了方便,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Padden, F. J., Keith, H. D., et al., *J. Appl. Phys.*, 1959, 30, 1479, 1485.
- [2] 史观一等,中日双边高分子会议预印集,北京,1984, pp. 201—202.
- [3] 小岛盛男,高分子化学,1968, 25, 241.
- [4] 于同隐等,高分子通讯,1983, 231.
- [5] 潘鉴元,朱诚身,杨始莛,冯榕荫,河南科学,1987, 1.
- [6] Wunderlich, B., *Macromolecular Physics*, Vol. 1, Academic Press, New York, 1976, p. 322.
- [7] 季寿元,王德滋,“晶体光学”,人民教育出版社,1961, P. 163.
- [8] Bassett, D. C., *CRC Critical Reviews in Solid State Materials Sciences*, CRC Press, Inc., 1984, Vol. 12 (2), pp. 113—114.
- [9] 史观一等,高分子学术会议预印集,杭州,1983, P. 367.

STUDY OF THE MORPHOLOGY OF β -MODIFICATION OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE

PAN Jianyuan, ZHU Chengshen, YANG Shikun and FENG Rongyin

(Research Institute of Polymer, Zhongshan University, Guangzhou)

ABSTRACT

The morphology of β -modification of isotactic polypropylene (β -IPP) has been studied by polarizing microscope (PLM) and scanning electron microscope (SEM). Under PLM β -IPP appears as colored spherulites with twig-like structure. SEM photographs of β -IPP give petal-like and twist curve lamellar structure. A model for β -IPP spherulites growth has been advanced.

Key words Morphology of β -form IPP, isotactic polypropylene, β -IPP spherulites