

聚丙烯 β 型球晶形态及成因的探讨*

黄少慧

(中山大学高分子研究所, 广州, 邮政编码: 510275)

摘 要

本文主要采用扫描电子显微镜, 对主含 β 球晶的iPP, 或其与LDPE共混的试样的表面、切面、热处理样, 紫外线及光、热老化样等大量试样中的 β 球晶形态进行了观察, 结合前人工作, 对iPP β 球晶的形态及成因, 提出了一些新的看法。

关键词 等规聚丙烯球晶结构、 β 型聚丙烯球晶、扫描电子显微镜、聚丙烯聚乙烯共混物、iPP老化

等规聚丙烯(iPP)的球晶形态, 由Padden等最早用偏光显微镜(PLM)观察进行了分类^[1], 属单斜晶系的 α 型球晶较常见, 它的晶片成 100° (或 80°)交叉互生^[2], 沿径向分支生长^[3], 未见到过晶片弯曲的情况。iPP的 β 晶属六方晶系^[4], 从扫描电子显微镜(SEM)、PLM及干涉显微镜观察所得图象出发^[2,5], 认为 β 球晶也是从球心出发的径向分支晶层所组成, IV类球晶晶带沿径向周期性扭转、导致PLM图象的亮暗区相间, 而III类球晶的扭旋则是不规则的。小岛盛男已观察到 β 晶晶片有弯曲现象^[6], Yoshida等认为取向 β 晶体是由原纤维组成的晶层^[7], 但他们均认为 β 晶的晶层是扭旋生长的。于同隐等^[8]报道了 β 球晶中心为束状, 潘鉴元^[9]等得出 β 球晶晶片是绕一个中心螺旋状生长, 或呈包心菜状生长的, 用从中心向外支化生长来解释。上述各研究, 均只是观察到球晶表面的形态, 对球晶内部和芯部情况, 未见有细致的研究报道。本文在上述研究的基础上进一步探讨, 希望更好地阐明 β 球晶的形态, 并探讨 β 球晶生成的原因。

实 验 部 分

1. iPP 试样

采用北京向阳化工厂生产的2401粉料(取自生产过程, 以十氢萘为溶剂测得 $\bar{M}_n$ 为 3.14×10^5)或1300粒料(经测定熔体指数为0.97)。含 β 晶的iPP试样, 用研磨法或无水乙醇溶液湿润法加入0.1—0.2% (重量比)的 β 晶成核剂庚二酸, 在210—215℃下熔10分, 压成薄片, 再恒温5分钟, 然后在不同温度的恒温甘油-水浴, 或恒温炉中等温结晶(按

* 1989年9月13日收到。

设定的 10 分至半小时), 然后随炉冷却, 或取出在空气中冷却至室温^[10]。

老化处理为把 iPP 粉料或上述制得的试样, 用紫外灯辐照, 或在 80℃ 烘箱中(可加或不加硫酸铜催化)进行热氧老化, 或用 KMnO_4 溶液进行氧化处理^[11]。

iPP 与 LDPE 共混的试样, 为把 iPP 与 LDPE 混合后用挤出法造粒, 注射成棒条^[12], 从棒条上锯取粉末, 用 0.5% 树脂重的庚二酸的无水乙醇溶液把粉末均匀湿润, 然后在 60℃ 中蒸去乙醇, 真空干燥。同上方法熔融压片后, 先后在 128℃ 及 80℃ 下各恒温结晶半小时, 然后随炉冷却至室温^[13]。

2. X-射线衍射测结晶度及 β 晶相对含量

K_β : 日本理学 MAX-III A 型 X-射线衍射仪。 K_β 按 Turner-Jones 方法^[4]计算。由于加入 β 成核作用强的成核剂, 且用等温结晶, 除 LDPE 大于 60% 的共混试样外, 其它试样的 K_β 值均大于 80%。

3. SEM 观察形态

日立 S-520 型扫描电子显微镜。用硫酸-铬酸溶液于 80℃ 下蚀刻试样, 洗净, 凉干, 喷金观察^[3]。

4. PLM 观察形态

XPT-7 型偏光显微镜。

结果及讨论

1. iPP β 球晶的各种形态

图 1 是实验中所观察到的较有代表性的 iPP β 球晶的一些形态。图 1a 和 1b 与文献[8,9]提到的形态较相似, 球芯晶片成束状向两边延伸, 束的两侧多会出现晶层弯曲卷包的图象, 但也有图 1b 径向辐射的状态。图 1c 的卷包图象更明显, 部分卷包体的芯部脱落而显出宽阔的弯曲大晶片。图 1d 中心的 β 球晶, 下部成典型的、似从下层向上生长的包心菜。图 1e 的 β 球晶则基本上是绕中心旋转分支生长。

这些照片表明 β 球晶的形态很丰富, 而且除了这些较特征的图象外, 还有各式各样的组合式图象, 图 2 就是图 1b 与 1d 的组合。值得注意的是此球晶中部, 显示图象是上表面被切去的一个底连双喇叭筒状晶簇, 而其上半部分则与图 1a、1b 的球芯形态相似。

2. β 球晶受破坏时的各种形态

(1) 在 LDPE 共混物中的形态

图 3 是当 iPP/LDPE = 90/10 时共混物中 β 球晶的形态。LDPE 被蚀刻脱落后, α 球晶呈蜂窝状, 但 β 球晶晶层完整, 基本保留了原来的各种形态, 表明 LDPE 只藏入间距较宽且弯曲生长的晶片之间, 不象 α 球晶那样要嵌入晶片之中。从图可见, β 球晶中各卷包晶层多数是独立的, 只在芯部相连。图 3b 及 3c 可见到向外延伸的晶层, 但不是 α 球晶那样的树枝状分支, 大多数是宽阔晶层的碎片, 略带弯曲状, 这一图象在图 3d 中看得更清楚。

图 4 是 LDPE 含量不断增多的各种情况。图 4b 是 β 球晶较密集之处, 右上角球晶象喇叭口形, 应是包心菜式的中心部分, 而图中部及下部的 β 球晶, 则象是喇叭式球晶的底部, 其中心有一圆孔。中央球晶的上表层被切(制样), 形成图 1b 及图 2 的晶片延伸的图

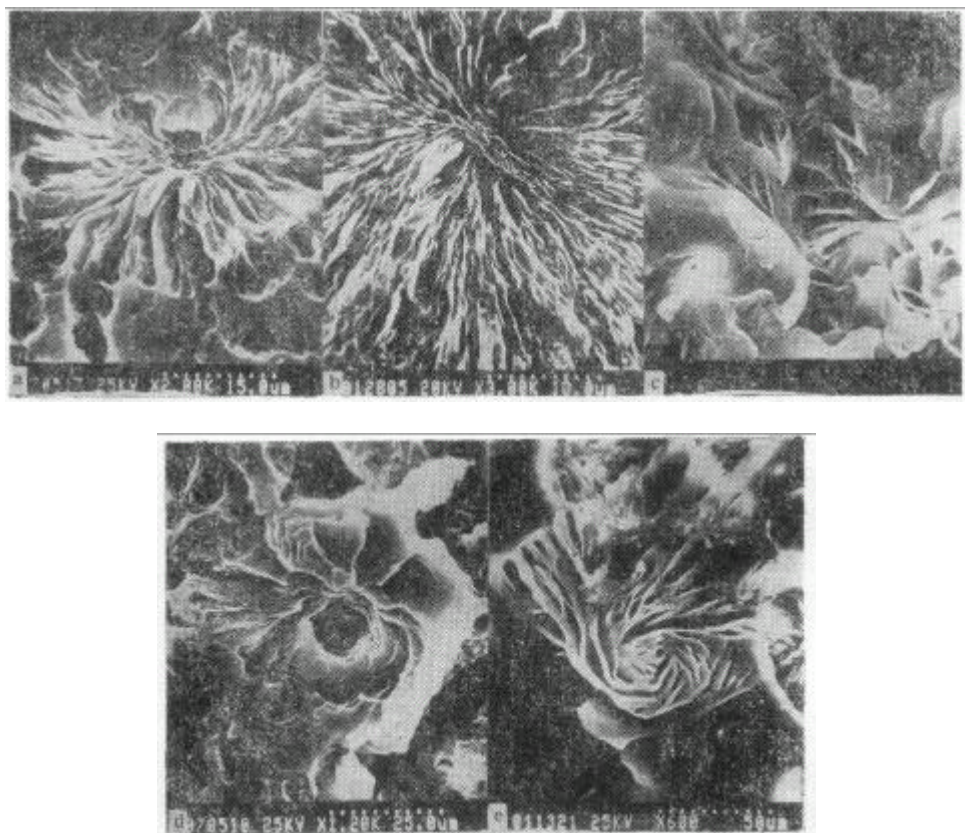


图 1 较有代表性的 iPP β 球晶的形态

象。当 LDPE 的含量较高时, iPP 的 β 球晶生长不完整, 但上述各形态仍可见到。

(2) 光热氧老化后 β 晶碎片的形态

经光热氧老化后, iPP 分子链氧化降解, β 球晶发生破坏, 更容易被铬酸-硫酸所蚀刻, 图 5 是所得的 β 球晶的碎片的 SEM 照片。图 5a 和 5b 有花瓣状、条片状, 亦有喇叭式的筒状的碎片图象。图 5c 则象束腰连接的双喇叭被蚀刻留下的图象。图 5d 则是老化较厉害, 因而蚀刻更严重, 晶片的外缘呈现支离破碎的情况。这些图象, 也显示出 β 球晶由喇叭筒式(或包心菜式), 或宽阔呈微弯曲的晶层组成, 无发现如聚乙烯式的螺旋状扭旋晶带。晶片宽厚, 与老化过程的热效应有关^[14]。

当 iPP 粉料先经较厉害的热氧老化处理之后, 才进行

熔融恒温结晶时, 在 α 球晶之间, 往往会出现一些网状的粗而短的晶带, 见图 6。图 6a 和 6b 是 iPP 粉经放置一年多后, 由于自然氧化已嗅到酸味的料, 图 6c 是用 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 催化热氧化的料。在这些试样中, β 球晶的包心菜式图象减少, 表明强烈氧化后的链较难长成包卷的晶层, 而在 α 球晶中间出现的晶带层, 则与同一样中的 β 球晶的晶层相似。它



图 2 组合式的 iPP β 球晶



图3 在 $iPP/LDPE = 90/10$ 的共混物中 β 球晶的形态 ($K_\beta = 82.4\%$)

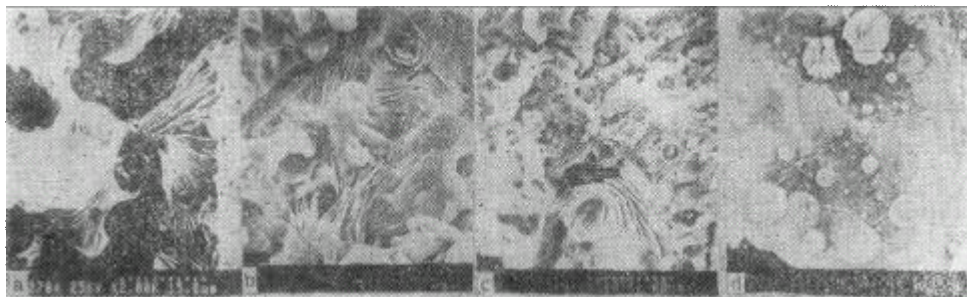


图4 在 $iPP/LDPE$ 共混物中 β 球晶的形态 $iPP/LDPE$ 分别为:

a: 60/40; b: 50/50; c: 40/60; d: 20/80.



图5 经光热氧老化后 β 球晶碎片的形态

a, 500 瓦红外灯辐照老化 15 小时. b、c、d, 125 瓦紫外灯辐照老化 15 小时.

们彼此间相距较大,与 α 球晶的精细分支晶片明显不同,见图 6b。据报道^[15],分子量低有利于 β 晶的生成,上述图象很可能是氧化降解后的 iPP 分子链^[16],在 α 球晶生长过程被斥出球晶之间^[14],被成核剂诱导结晶所生成的 β 晶。

(3) 被深度蚀刻的 iPP 球晶的形态

用铬酸-硫酸深度蚀刻 iPP 的球晶,所得的 SEM 图象见图 7。图 7a 的 α 球晶呈蜂窝状,分不出大晶层;而图 7b 的 β 球晶则仍是大晶层。图 7c 表明 α 球晶与 β 球晶之间晶层是互相连接的。这些图象与上述相一致。

3. β 球晶的中心状态

要探讨 β 球晶各形态之间的联系,必须设法观察到球晶深部的情况。为此我们采用

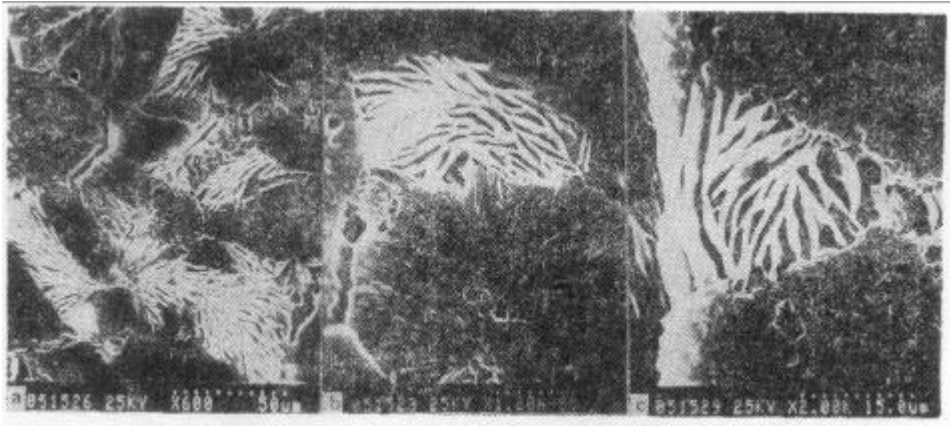


图 6 iPP 粉被氧化后才恒温结晶所出现的 β 晶新形态
a、b: 自然氧化变酸的粉料; c: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 催化热氧化的粉料.

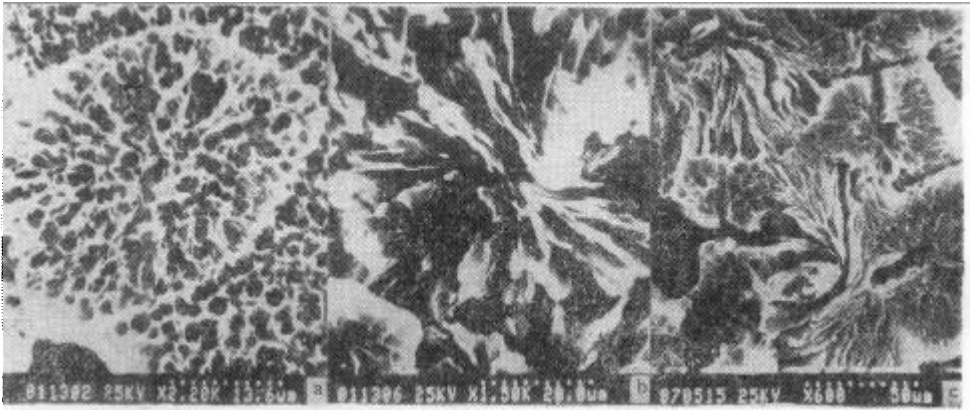


图 7 被深度蚀刻的 iPP 球晶的形态
a、b、c 分别为 α 球晶、 β 球晶及两种球晶共存.



图 8 iPP β 球晶中心状态的 SEM 照片

热处理使球晶完善, 然后进行切片和深度蚀刻的办法, 成功的显示了 β 球晶芯部的一些图象. 图 8a、b、c 的形态表明, 它们与上述的各种喇叭形、包心菜形、伸展式等的 iPP β 球晶形态有联系, 而它们本身则是中心互连而向外发展的各簇近似锥状的晶层. 图 8c 最左边的球晶, 其 II、IV 象限的锥状晶簇被除去(切及蚀刻)上表层, 亦显示出图 1b 及图 2 晶

片向外伸展的状态。对图 8b, 可看到有六簇近似圆锥形的晶层从中心发出, 每三簇相联较紧密而分成左右两组, 从第 I 象限被轻微蚀刻所显出的形态看, 其图象较易与图 2 的球晶形态相联系。对图 d 右边菊花状的球晶, 可看出原来应有 5—6 个从中心发出的喇叭状晶层簇, 均被除去大半, 变成有一个近似圆形的中心, 四周为向外伸展的晶层。联系图 4b, 几个包心菜式的球晶底部均有一个小圆洞, 这一图象是经常可以见到的, 很可能是成核部分被溶去后留下来的。上述形态, 在正交偏光显微镜的观察中也得到证实。图 9 是 iPP 粉在 230℃ 下熔融, 在 140℃ 下恒温结晶的试样所拍得的照片。结晶过程杂质被排斥到球晶外, 在两个 β 球晶的外围形成圆形串核状的 α 及 β 型混杂球晶碎片, 而中心部分的两个 β 球晶的形态则与图 8a、b 的形态很相似。



图 9 iPP β 球晶的 PLM 照片(230℃下熔融, 140℃等温结晶)

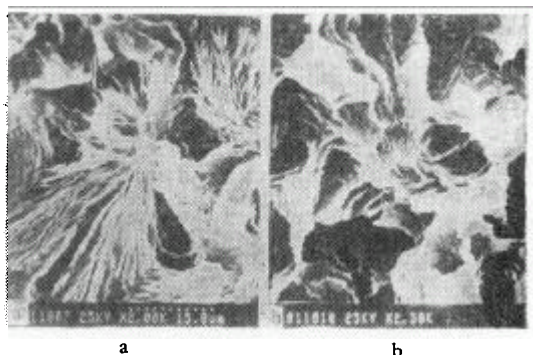


图 10 波浪状的 β 晶晶层 ($K_\beta = 71\%$, 140℃热处理)

用上述观点再仔细观察图 1d, 可分辨出图中的 β 球晶是由四组晶簇所组成的。在切割及蚀刻过程, 它们残留的程度各不相同。下面部分只破坏了表面一层球冠, 使它呈包心菜式图象, 然后顺时针方向, 残留部分依次逐步减少, 最右边的晶簇只留下宽阔而卷曲的大晶层, 相似于图 1c 右边的大晶片的情况。

4. 波浪状晶层的 β 球晶

在大多数试样中, 正如上述, iPP β 球晶的晶层虽然显示出卷包状弯曲, 但晶片表面都是比较光滑的。但有个别的试样, 如图 10 的 β 球晶, 被破坏了喇叭状晶片簇外观象图 1b, 晶层也是向外延伸。但仔细观察后发现, 无论是破损或完好的喇叭筒状晶片外表都是呈波浪状的, 而且相邻晶片的峰谷情况大致相同, 与上述各图象明显不同, 也不是文献中估计的, 导致 β 球晶光性正负转变应有的螺旋状扭旋^[5-7]。这一试样的 K_β 为 71%, 是经 140℃ 热处理过的。是否 IV 类球晶的光性转变, 是由晶片的这种周期性的波浪式伸展所引起? 值得进一步探讨。

5. 影响 β 球晶生长的因素

从文献及本工作来看, β 型 iPP 球晶的生成条件, 主要有以下几种:

(1) β 晶成核剂: 我们研究过的多种成核剂, 以及文献的报道^[17-19], β 晶成核剂均是极性的小分子晶体, 它们的晶型不尽相同, 未能找出它们的晶型、外形或界面特性与六

方晶系的晶胞,或 iPP 分子链上甲基、螺旋链大小等有直接关联的证据,因而认为成核作用很可能是与这些晶体表面的一些性质,特别是极性很有关系。

(2) 温度: 文献中温度的影响有 3 方面。除 β 晶的生成有最适宜的温度区间外,固体区域熔融所导致的温度梯度^[20]是较早用于制备 β 球晶的可行方法。此外, iPP 膜在较低温度(如 200℃)下熔融 10 分钟即行冷却,也就是说可能残留有未全熔的取向晶体核,也能得到以 β 晶为主的试样。

(3) 熔体冷却速度: 熔体冷却速率增大,有利于 β 晶的生成^[21,22]。冷却速率的增加,将导致在某些地方迅速形成晶核,使未结晶的分子链受到伸展拉力。

(4) 应力: 在没有成核剂的条件下,注射和挤出的试样,能在表层下的取向层中,或称为壳芯结构的过渡层中,生成取向的 β 晶,并已证明剪切速率要高于 $3 \times 10^2 \text{ 秒}^{-1}$,所生成的晶体属 III 类球晶^[23],以同样的冷却速率压制试样,则不能产生 β 晶。事实上,不管用泡管法或平膜法双轴拉伸生产的粗化型(易渍油型) OPP 电容膜,均是采用纯度高,杂质少的绝缘材料级 iPP,全靠控制温度梯度(冷却速率)及剪切速率以制取 β 晶,这是目前 β 型 iPP 在工业生产上应用得很成功的例子。

(5) iPP 链上极性的影响: PP 分子链上含有大量的叔碳原子,其连结的氢原子极易受光热氧作用而被氧化,生成氢化过氧化物、醛基、酮基、羧基等^[16]带极性的基团。我们的实验证明,原料被轻度氧化后才熔融结晶,有利于 β 晶含量的增加,见图 11, K_β 值增加可大于 10%。

6. 对 β 球晶形成过程的一些看法

在上述实验事实及综合前人工作的基础上,可推论得出如下的一些看法:

(1) β 晶核的形成,以及 β 球晶中心的生成,可能与极性基团的相互作用有关。

(2) β 球晶是由一些较宽厚的晶层所组成,层间相距较大,这可能是由晶胞计算, β 晶密度较 α 晶大^[24],而 β 晶材料密度则较低的原因。 β 晶的晶层多数是微弯曲的,较光滑的,但也有些是从中心沿径向波浪式发展的,但不是扭旋状。经剧烈氧化后的 iPP 分子链,恒温结晶时可以生成短而粗,彼此相距较大,具有分支图象的 β 晶晶层。

(3) β 球晶的晶层主要是以喇叭状(或略成圆筒状)晶簇的形式组合,从球芯向外生长,生长过程也可能因晶层的不断弯曲而成包心菜形。大多数伸展式晶带图象,是筒状晶

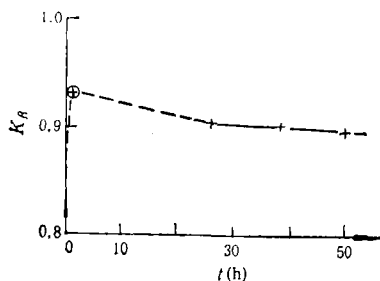


图 11, 老化时间与 K_β 的关系

⊕ KMnO_4 溶液氧化 1 小时;

+ 80℃ 烘箱热氧老化分别 26、38、50 小时。

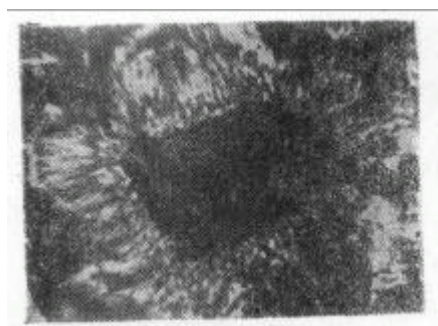


图 12 块状 β 晶成核剂表面 β 晶的生长情况 (PLM)

簇的截面。上述图象、不能简单地用两种基本的球晶结构模型来解释^[25]。

(4) β 晶晶层的生长, 是受单向伸展力作用下择优取向的结果。此伸展力可以是机械力(剪切、拉伸), 也可以是带有方向性的温度梯度变化产生的冷热收缩(降温)及结晶定位所导致。

成核剂表面由于可同时诱发许多晶带的生长, 这些晶带的相互挤迫, 也可诱发这种单向的伸展力。我们使用大颗粒 β 晶成核剂做试验所得的结果见图 12, 也证明了这一点。无经拉伸的 β 球晶, 其 X-射线衍射图即呈现取向图象^[9], 也可作为一个证明。

致谢 本文的实验工作, 分别由石桂华、李似楚、曾棱、邓惠忠等同志协助完成, 作者在此一并表示衷心的感谢!

参 考 文 献

- [1] Padden, F. J. and Keith, H. D., *J. Appl. Phys.*, 1959, 30, 1479—1484.
- [2] Binsbergen, F. L. and De Lange, B. G. M., *Polymer*, 1968, 9(1), 23—40.
- [3] 潘鉴元、林少琨、黄少慧, 中山大学学报, 1982, (2), 70—74.
- [4] Jones, A. T., Aizlewood, J. M. and Beckett, D. R., *Macromol. Chem.*, 1964, 75, 134—158.
- [5] Samuels, R. J. and Yee, R. Y., *J. Polym. Sci., Part A-2* 1972, 10, 385—432.
- [6] 小島盛男, 高分子化学, 1968, 25, 241—253.
- [7] Yoshida, T., Fujiwara, Y. and Asano, T., *Polymer*, 1983, 24, 925—929.
- [8] 于同德、平郑骅、徐又一, 高分子通讯, 1983, (3), 231—233.
- [9] 潘鉴元、朱诚身、杨始莖、冯榕荫, 中山大学学报, 1987, (2) 21—25.
- [10] 黄少慧、石桂华、潘鉴元, 中山大学学报, 1989, 28(1), 55—62.
- [11] 黄少慧、邱力, 广东塑料, 1986, (1), 1—10.
- [12] 高分子化学研究所固态组, 中山大学学报, 1980, (3), 69—77.
- [13] 黄少慧、李似楚, 广州化工, 1987, (4), 15—21.
- [14] Kenji Kamide and Keiko Yamaguchi, *Makromol. Chem.*, 1972, 162, 219—233.
- [15] Addink, E. J. and Beintema, *Polymer*, 1961, 2, 185—193.
- [16] Carlsson, D. J. and Wiles, D. M., *J. Macromol. Sci., -Rev. Macromol. Chem.*, 1976, C14(1), 65—106.
- [17] Leugering, Von. H. J., *Makromol. Chem.*, 1967, 109, 204—216.
- [18] 史观一、张景云, 科学通报, 1981, (12), 731—733.
- [19] Karl-Heinz Moos and Bernharol Tilges, *Ang. Makromol. Chem.*, 1981, 94, 213—225.
- [20] Lovinger, A. J., Chua, J. O. and Gryte, C. C., *J. Polym. Sci., (Phys.)*, 1977, 15, 641—656.
- [21] Leugering, Von H. J., *Ang. Makromol. Chem.*, 1973, 33, 17.
- [22] Jozsef Varga, *Ang. Makromol. Chem.*, 1982, 104, 79—87.
- [23] Dragaun, H., Hubtug, H. and Muschik, H., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 1977, 15, 1779—1789.
- [24] 高木謙行等著《木^oリフロヒレン樹脂》, 向阳等译, 《聚丙烯树脂》, 科学出版社, 1972, 30—31.
- [25] Wunderlich, B., *Macromolecular Physics*, Academic Press New York, 1976, 1, p322.

STUDY ON THE MORPHOLOGY AND CAUSE OF β -SPHERULITES OF POLYPROPYLENE

HUANG Shaohui

(*Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275*)

ABSTRACT

Samples of iPP and their blends with LDPE had been observed by SEM. The samples were prepared by different methods, including deep or slight etching, heat treatment, ageing by UV, heat and oxygen, and so on. Some new opinions about morphology and cause of β -spherulites had been suggested. The formation of cores of β -spherulites perhaps related to the polar force, the crystalline lamellas of β -spherulites are wide and thick, and at a distance, while lamellar bunchs take the shapes of horn or cabbage, growing from the core under extending force. The lamellar surfaces are mainly smooth and some are waveform, but are not spiral at all. In the violent ageing samples, there are some short and heavy-section crystalline bands.

Key words Morphology of iPP spherulites, β -form spherulites of iPP, SEM, Blends of iPP with LDPE, Aging of iPP