

LLDPE/IPP 共混物高取向薄膜的附生结晶*

张伟广 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, 邮政编码: 130022)

摘 要

本文用透射电子显微术、电子衍射等方法研究了线性低密度聚乙烯(LLDPE)和等规聚丙烯(IPP)共混物高取向薄膜的形态结构。在熔体拉伸薄膜中纯组分的 LLDPE 与 IPP 均以高取向的片晶形式存在, 片晶生长方向垂直于拉伸方向。当共混物中 LLDPE 含量较低(小于 40%)时, 作为分散相的 LLDPE 在 IPP 上附生结晶。两种片晶的 c 轴成 45° 交角, 附生结晶的接触面为 LLDPE 的(100)和 IPP 的(010)。而在 LLDPE 含量大于 50% 时, LLDPE 形成独立的相区, 则不存在附生结晶现象, 结果两种片晶的生长方向均垂直于拉伸方向。在 135°C 热处理 15min, 然后自然冷却的 LLDPE/IPP 共混物薄膜中, 当 LLDPE 含量 $\leq 50\%$ 时, LLDPE 仍然在 IPP 上附生长, 二者的结构关系与热处理前的相同。

关键词 线性低密度聚乙烯、聚丙烯、共混物、附生结晶、形态

最近, 不同聚合物之间的附生结晶引起人们的特别关注。一种聚合物在另一种聚合物基质上的附生结晶, 能给出两种聚合物之间相互作用的信息。这种相互作用非常复杂, 受到晶格匹配、链构象、晶体结构、结晶度、基质取向及结晶条件等因素的影响。其中的结构关系不象聚合物在有机或无机基质上附生关系那么简单。由于聚合物晶体间附生生长的复杂性, 不同聚合物间的附生结晶报道尚不多见, 其工作主要集中在聚乙烯/聚丙烯共混或复合体系^[1-3]。原因是两者间的结晶不但具有特殊的形态结构, 而且对材料的力学性能有重要影响。

本文用明场(BF)电子显微术、电子衍射技术研究了 LLDPE/IPP 共混物高取向薄膜的形态结构。探讨了 LLDPE 与 IPP 的特殊结构关系, 并从附生作用的角度给以解释。同时讨论了共混物组成、热处理等因素对 LLDPE/IPP 共混物中附生结晶的影响。

实 验 方 法

1. 试样: 等规立构聚丙烯(IPP) 2401, 燕山石化总公司向阳化工厂产品, $M_I = 2.50\text{g}/10\text{min}$ 。线性低密度聚乙烯(LLDPE), 美国联合碳化物公司产品, $M_I = 1.02\text{g}/10\text{min}$ 。LLDPE 的支化度为 $10-30/1000$, 短支链长度为 C_2, C_4, C_6 。

2. 高取向膜制备: 采用熔体拉伸技术制备不同组成的[LLDPE/IPP 共混物高取向薄

* 1990年9月6日收到;中国科学院重大科研和自然科学基金资助项目。

膜。该方法的特点是以较低的拉伸速率 (4cm/s) 获得很高的纵向流动梯度 ($4 \times 10^4\text{s}^{-1}$) 和过冷速率^[7-9]。将浓度为 0.5% (w/v) 的 LLDPE/IPP 二甲苯溶液均匀地分散在加热的玻璃板上, 温度为 $108-132^\circ\text{C}$ 。待溶剂挥发后, 将熔体膜从玻璃板表面垂直拉起。拉伸比为 10。所得薄膜厚度约 50nm , 可直接用于透射电镜 (TEM) 观察。LLDPE/IPP 薄膜的退火在甘油表面进行, 温度 105°C , 时间 4 小时。

3. 热处理样品制备: 将制得的 LLDPE/IPP 的共混物高取向薄膜放入一个盛甘油的培养皿中, 盖上后置入烘箱中。加热温度 135°C , 即在 LLDPE 熔点以上进行热处理, 并保持 15 分钟, 关闭电源, 让其自然降至室温。然后将膜捞入蒸馏水中, 洗去膜表面的甘油, 放上铜网并干燥, 再经喷上一层碳膜后即可观察。

4. 结构表征: 用 H-600 型电子显微镜观察共混物高取向薄膜的形态结构, 加速电压为 100kV 。明场 (BF) 像的拍摄均采用欠焦成像技术。电子衍射用于确定结晶共混物取向膜的内部结构关系。

结 果 与 讨 论

全同立构聚丙烯 (IPP) 和线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 都是结晶高聚物。图 1 是不同组成 LLDPE/IPP 共混物高取向薄膜的明场 (BF) 欠焦相差电子显微图, 图中箭头表示拉伸方向。纯 LLDPE 在熔体拉伸过程中, 由于应变诱导结晶导致高取向片晶结构

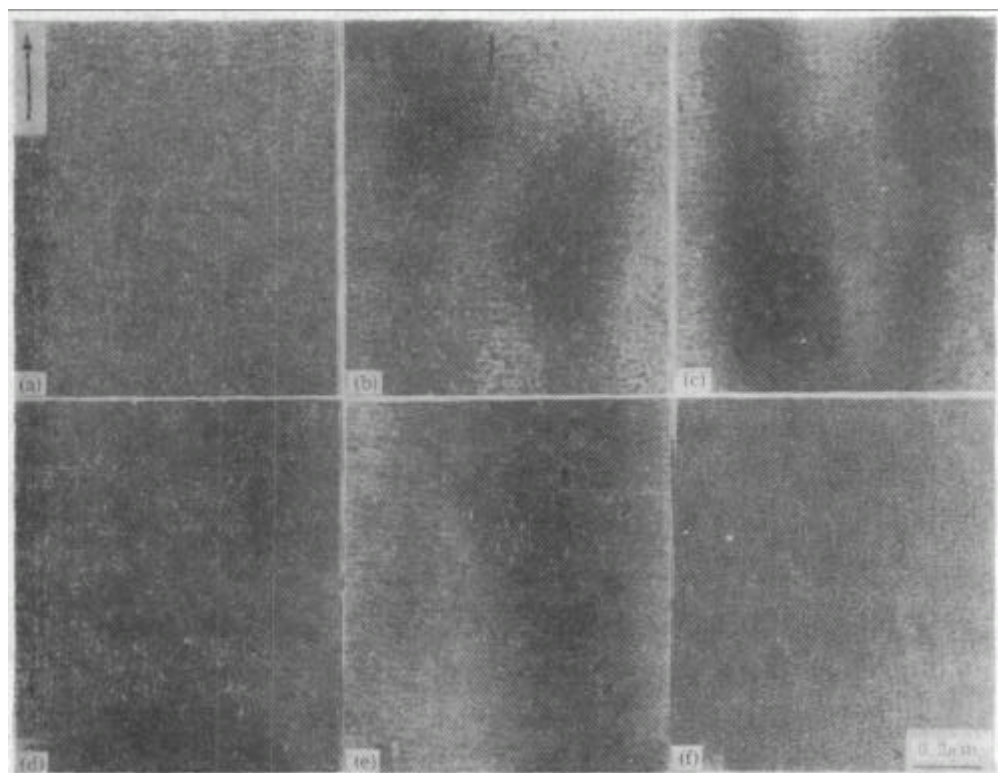


图 1 LLDPE/IPP 共混物高取向薄膜明场欠焦像

(a) LLDPE, (b) 20/80, (c) 30/70, (d) 40/60, (e) 50/50, (f) IPP

生成(图 1a),图 3a 电子衍射表明结晶 c 轴平行于拉伸方向,在欠焦成像条件下,结晶区域的内势高于非晶部分的内势。因此,在明场欠焦电子显微图中,前者反差大,相对较暗,后者反差弱,相对较亮。图 1a 中的亮线代表非晶区,亮线间的暗线代表结晶片层,而暗线上较黑的小区域是处于 Bragg 取向条件下的结晶。从图 1a 可直接测得 LLDPE 的片晶尺寸,片晶的平均厚度约 16nm,宽度范围 40—90nm。图 1f 和图 3b 表明 IPP 同样具有高取向片晶结构。IPP 片晶的平均厚度约 12nm,宽度范围 30—60nm。值得注意的是,当共混物中 LLDPE 含量低于 40% 时,作为分散相的 LLDPE,其片晶与 IPP 片晶生长方向不同,前者与拉伸方向成一固定交角,后者则垂直于拉伸方向。二种片晶的交角,即 c 轴交角约 $\pm 45^\circ$ (图 1b—d)。这种固定的交角关系暗示了两者之间存在着某种内在的相互作用。从图 1b—d 可观察到随着 LLDPE 含量的增加,其相区尺寸增加,但实际上直到 LLDPE 含量达到 40% 时,LLDPE 仍不形成独立相区(见图 2)。当共混物中 LLDPE 含量较高时($\geq 50\%$),LLDPE 与 IPP 各自形成独立的连续相,上述取向关系不复存在。此时 LLDPE 片晶与 IPP 片晶同向,均垂直于拉伸方向(图 1e)。

共混物(LLDPE 含量 $\leq 40\%$)高取向薄膜中,LLDPE 与 IPP 成约 $\pm 45^\circ$ 交角这种特殊的取向关系主要来自于前者在后者上的附生生长^[3,4]。二者的取向关系见示意图 2a—c,附生结晶的接触面应是 IPP 的(010)和 LLDPE 的(100)^[3]。这一结果与 Petermann 等^[3,4]及 Lotz 和 Wittmann^[2]报道的 HDPE/IPP 复合膜在 PE 熔点以上热处理所得结果是类似的。同时,也与冷拉后在 HDPE 熔点以上热处理的 HDPE/IPP 共混物中的结晶取向关系相一致^[6]。不同的是,这里并没有经过 LLDPE 熔融重结晶的热处理过程,而是在熔体拉伸过程中直接引起了 LLDPE 在 IPP 上的附生生长,关键是结晶条

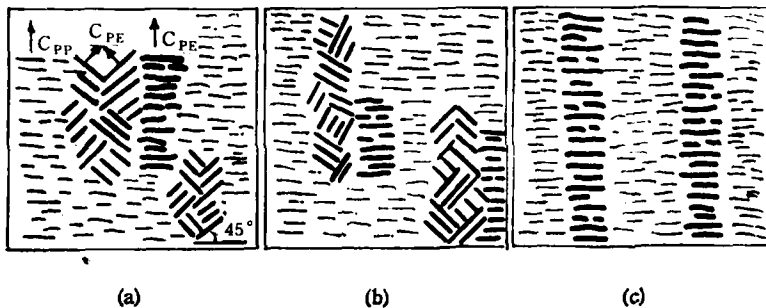


图 2 共混物高取向薄膜中 LLDPE 与 IPP 的结构关系示意图

(a) LLDPE/IPP 20/80, (b) LLDPE/IPP 30/70, (c) LLDPE/IPP 50/50

件和共混物组成的影响。共混物 LLDPE 含量较低时($\leq 40\%$)产生附生结晶这一结果是不难理解的,其原因是,125—132℃ 的制膜温度高于 LLDPE 的熔点。因此,在取向膜形成的熔体流动区域内,作为主要成分的 IPP 首先结晶,其后在温度下降的瞬间,处于分散相的 LLDPE 开始结晶,同时在已形成的高取向 IPP 片晶上附生生长。但当共混物 LLDPE 含量较高($\geq 50\%$)时,情况则不同。在成膜过程中,随着 LLDPE 组分的增加,制膜温度降低,此时 LLDPE 与 IPP 结晶速率相等或大于 IPP,导致 LLDPE 与 IPP

同时结晶或前者先于后者结晶。同时由于共混物中 LLDPE 组分增加, LLDPE 在成膜过程中分相, 形成一个独立的连续相而与 IPP 不发生作用, 致使 IPP 片晶不能进入 LLDPE 片晶区域, 故两者不能发生附生结晶。结果如图 1e, 两种片晶的生长方向均垂直于拉伸方向。应指出, 即使共混物薄膜中 LLDPE 含量 $\leq 40\%$ 时, 仍有部分 LLDPE 片晶生长方向垂直于拉伸方向(图 1b 黑箭头所示)。这部分片晶与 IPP 片晶间不存在附生结晶关系, 对此可能的解释是, 此时 LLDPE 与 IPP 同时结晶或者 LLDPE 无附生结晶基质, 所以不能附生结晶。

通过晶体的电子衍射可得到晶体取向和内部结构的信息。为确定共混物中 LLDPE 与 IPP 的相互取向关系, 我们采用了电子衍射技术。图 3 为纯组份 LLDPE 和 IPP 以及共混物高取向薄膜电子衍射图。从图 3a 可见, LLDPE (hko) 衍射出现在赤道线上, (002) 衍射出现在子午线上, 即拉伸方向。这表明 LLDPE 为典型的纤维结构, 即 c 轴取向结构。LLDPE 以正交晶体结构的片晶形式存在。IPP 电子衍射花样(图 3b) 表明 IPP 也具有 c 轴取向的纤维结构。IPP 片晶属于单斜 α 变体。当 LLDPE (含量 $\leq 40\%$) 与 IPP 共混后, IPP 结晶学 c 轴取向保持不变。而 LLDPE 结晶的 c 轴取向相对 IPP 结晶 c 轴发生位移(见图 3c)。图 3c 中 LLDPE 的(002)反射, 不在是仅位于子午线上, 而在约与赤道方向(或者与 IPP 结晶 c 轴方向)成 $\pm 45^\circ$ 角的位置(图 3c 白箭头指示)。电子衍射这一结果证实了共混物高取向膜中 LLDPE 与 IPP 两者相互作用的结构关系。从明场显微图(图 1b—d) 测得 LLDPE 与 IPP 片晶成 $\pm 45^\circ$ 交角与从电子衍射(图 3c) 量得 LLDPE(002) 衍射点相对赤道线的倾斜角为 $\pm 45^\circ$ 是等同的。除此之外, 图 3c 中子午线上仍有(002)衍射出现, 这与前面明场像(图 1b—d) 中部分 LLDPE 片晶与 IPP 片晶为同向的结果是相对应的。当共混物中 LLDPE 含量 $\geq 50\%$ 时, 上述取向关系不复

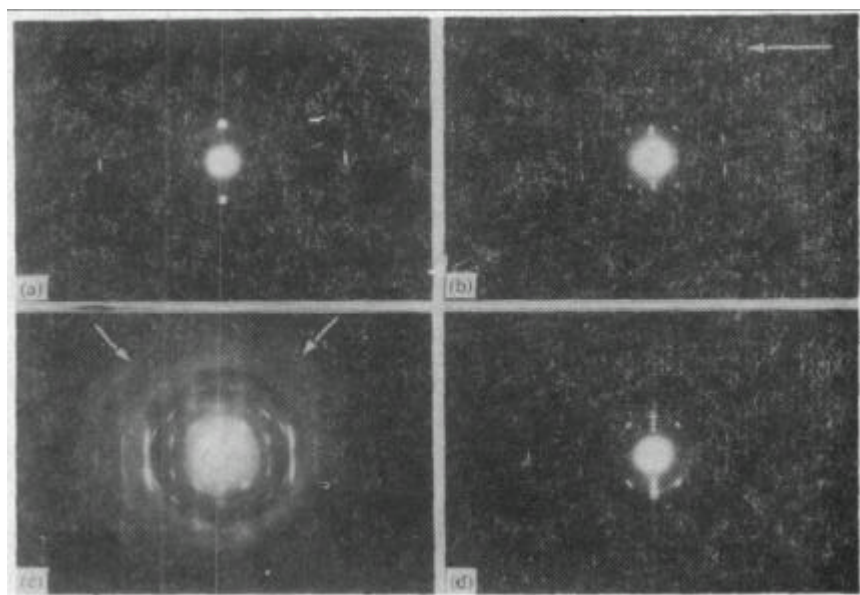


图 3 高取向薄膜电子衍射图

(a) LLDPE, (b) IPP, (c) LLDPE/IPP 20/80, (d) LLDPE/IPP 50/50

存在。电子衍射(图 3d) 结果证实了这一点。图 3d 中 LLDPE(002) 反射只出现在子午线上,表明 LLDPE 与 IPP 的 c 轴均垂直于拉伸方向,这与明场(图 1e)结果是一致的。

图 4 为经 135°C 热处理 15min, 然后自然冷却至室温的 LLDPE/IPP 共混物薄膜的明场欠焦电子显微图。由图 4a—c 可知,虽经熔融重结晶使共混物中 LLDPE 结晶更趋完善。但未能改变 LLDPE 在 IPP 上附生生长的结构关系。原因是,在 135°C 对 LLDPE/IPP 共混物进行热处理时,IPP 晶体不受影响,而 LLDPE 则处于熔融状态。在其后的冷却过程就相当于 LLDPE 在 IPP 的晶体基质上完成其结晶过程。导致 LLDPE 在取向 IPP 晶体基质上附生长。热处理试样的电子衍射花样(图 5a) 证实了 LLDPE 片晶生长方向(c 轴方向)不再垂直于拉伸方向,LLDPE 与 IPP 片晶仍成 $\pm 45^{\circ}$ 交角关系。二者的结构关系与热处理前的情形相同。这进一步证明了 LLDPE 与 IPP 确实存在着某种内在的相互作用或者说 IPP 晶体对 LLDPE 有成核作用。当共混物中 LLDPE 含量 $\geq 60\%$ 时,LLDPE 分相成为一个独立的相区,IPP 的片晶不能进入 LLDPE 相区,二者的取向关系不复存在。电子衍射(图 5b) 和明场(图 4d) 结果均证实此时两者片晶生长方向相同,均垂直于拉伸方向。

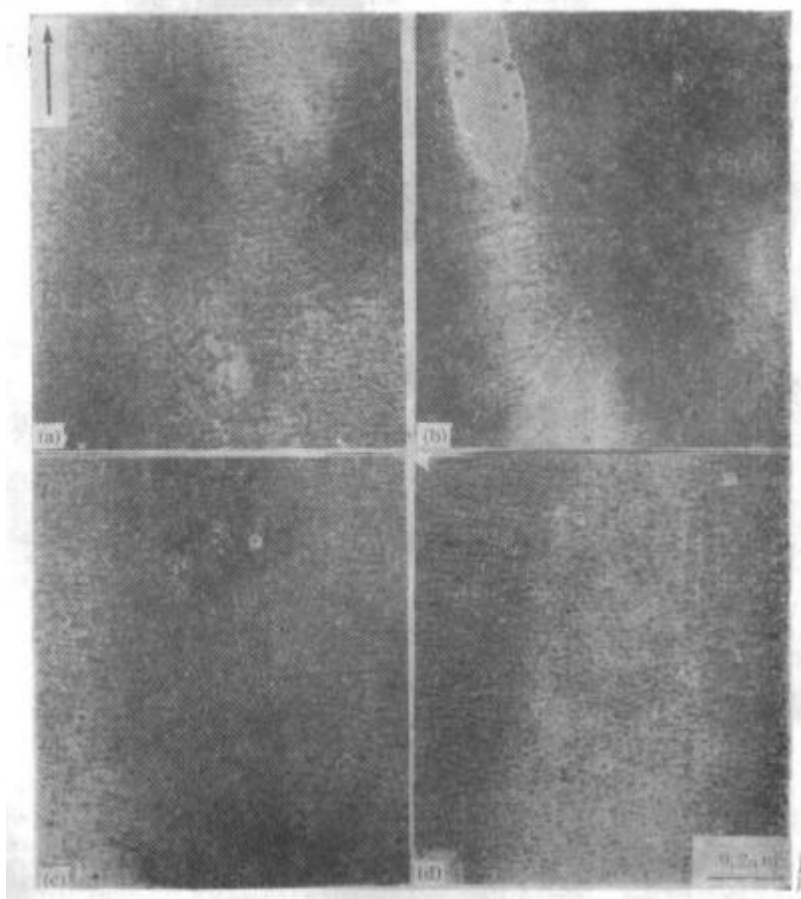


图 4 LLDPE/IPP 共混物薄膜明场欠焦像(135°C 热处理 15min 自然冷却至室温)

(a) 20/80, (b) 30/70, (c) 50/50, (d) 70/30

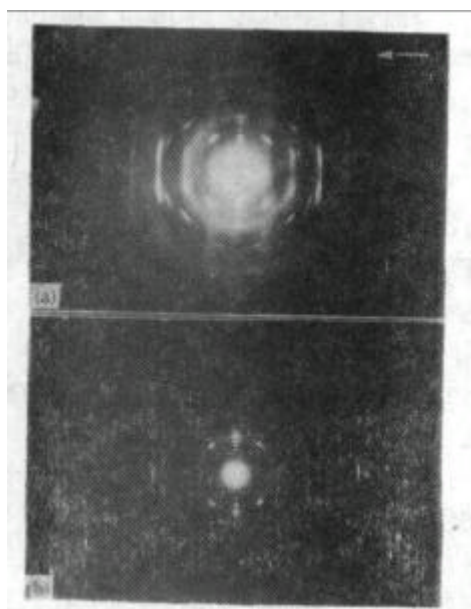


图 5 高取向薄膜电子衍射图(135℃ 热处理 15min 自然冷却至室温)
(a) LLDPE/IPP 50/50, (b) LLDPE/IPP 70/30

参 考 文 献

- [1] Lotz, B., Wittmann, J. C., *Makromol. Chem.*, **1984**, 185, 2043.
- [2] Lotz, B., Wittman, J. C., *J. Polym. Sci., Part B., Polym. Phys.*, **1986**, 24, 1559.
- [3] Gross, B., Petermann, J., *J. Mater. Sci.*, **1984**, 19, 105.
- [4] Broza, G., Petermann, J., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1985**, 23, 2623.
- [5] Gail, R. M., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1985**, 23, 1713.
- [6] Kojima, M., Satake, H., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1984**, 22, 285.
- [7] Petermann, J., Gohil, R. M., *J. Mass. Sci., Lett.*, **1979**, 14, 2260.
- [8] Yang, D. C., Thomas, E. L., *J. Mass. Sci.*, **1984**, 19, 2098.

EPITAXIAL CRYSTALLIZATION IN HIGHLY ORIENTED LLDPE/IPP BLEND

ZHANG Weiguang, YANG Decai

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

ABSTRACT

Epitaxial crystallization of highly oriented films of LLDPE/IPP blends has been studied in this work by means of transmission electron microscopy. The melt-drawn films of pure LLDPE or IPP consist of highly oriented lamellar structure. The growth direction of LLDPE and IPP lamellae is perpendicular to the drawing direction. When the content of LLDPE in the LLDPE/IPP blends is below 40%, epitaxial growth of LLDPE lamellae on highly oriented IPP lamellae has been observed. The intercrossing angle of the two kinds of epitaxial lamellae is about $\pm 45^\circ\text{C}$, while the contact planes should be (010) of IPP and (100) of LLDPE. There is no above relationship of epitaxial crystallization in the films when the content of LLDPE in the blends is over 50% because of the formation of independent domain of LLDPE. When the films of LLDPE/IPP blends was heat-treated at 135°C (above the melting point of LLDPE) for 15 min, and subsequently cooled to room temperature, the epitaxial relationship between LLDPE and IPP is maintained.

Key words LLDPE, IPP, Oriented blend, Epitaxial Morphology