

全同立构聚丙烯的晶片形态*

陈寿羲 金永泽

(中国科学院化学研究所, 北京, 邮政编码: 100080)

摘 要

本文应用光学显微镜, 扫描和透射电子显微镜从三种不同层次的结构水平上研究了 α 和 β 两种晶型的全同立构聚丙烯的球晶和晶片形态结构, 特别是应用四氧化钨染色技术直接观察到两种不同晶型聚丙烯球晶中单独分离的晶片形态。结果表明, 不同晶型聚丙烯球晶的形态是不同的, 其所呈现的性质与其内部晶片结构的排列特征相对应。同时研究了两种晶型聚丙烯在熔体拉伸结晶条件下生成的晶片形态, 倾向于相同的取向晶片结构。电子衍射数据证明了, β 型聚丙烯在拉伸取向结晶时将转变为 α 晶型。

关键词 聚丙烯、晶片形态、四氧化钨染色、电子显微术

全同立构聚丙烯是一种具有复杂的多晶型结构的聚合物, 在不同结晶条件下可生成四种不同形态的球晶结构^[1,2]。这四种球晶归属于二种晶体结构, 即具有单斜晶体的 α 型^[3]和具有六方晶体结构的 β 型^[4,5]。在不同的晶型结构中其分子链的构象基本上都是成三重螺旋结构, 但不同晶型聚丙烯的球晶形态及其晶片之间的相互排列则有很大差异^[2]。多年来, 聚丙烯由于缺乏有效的直接观察其晶片结构的电子染色技术, 致使对其组成不同晶型聚丙烯球晶的晶片形态结构本质了解得很少。近年来, 由于电子染色技术的发展, 开发了四氧化钨染色技术^[6], 并成功地应用于全同立构聚丙烯材料的形态研究^[7,8], 为直接观察聚丙烯的晶片形态结构提供了有效的途径。本工作应用光学显微镜, 扫描和透射电子显微镜技术, 特别是应用四氧化钨染色法, 从三种不同层次的结构水平上研究 α 和 β 二种晶型聚丙烯的球晶形态及其内部晶片之间相互排列结构, 并探讨两者球晶的性质与其相应晶片形态之间的有机关系。

实 验 部 分

1. 材料和试样的制备

本工作所用的 α 晶型聚丙烯材料为北京向阳化工厂生产的全同立构聚丙烯, 其分子量为23万; β 晶型聚丙烯是由中国科学院上海有机化学研究所史观一同志提供^[9]。

取少量聚合物在200℃下熔化压成薄膜后迅速地转移到已控制温度为130℃的加热炉中进行等温结晶一小时, 然后将试样淬火后进行偏光显微镜观察其球晶形态。将结晶

* 1991年1月23日收到

试样进行表面氩离子蚀刻后,喷涂一金属层进行扫描电镜观察。

透射电镜观察的试样系是将聚合物溶解于二甲苯溶剂中成 1% 浓度的溶液,然后将溶液滴在 150℃ 的玻片上使溶剂蒸发形成很薄的膜,然后将薄膜在 200℃ 下重新熔化后迅速转移到 130℃ 恒温炉中结晶 1 小时,最后将结晶薄膜放在四氧化钨蒸汽中进行染色。

熔体拉伸试样系应用 Petermann^[9] 发展的方法,制取高取向结晶的适合于 TEM 观察的薄膜试样,最后进行 RuO₄ 蒸汽染色和 TEM 观察。

2. 仪器设备

本工作所用的显微镜为 Olympus BH-2 型的偏光显微镜;日立 S-530 型的扫描电子显微镜和 H-800 型的透射电子显微镜。

结果和讨论

全同立构聚丙烯通常表现为 α 型的单斜晶体结构,而只有当在某一温度范围处理或加入特殊 β -成核剂^[9] 的聚丙烯才可得到具有 β 型的六方晶体结构。两种晶型的聚丙烯不仅其晶体结构不同,同时表现出不同的亚微观和微观结晶形态。图 1 为 α 晶型聚丙烯熔体结晶生成的球晶形态的偏光显微照片,可以看出, α 晶型聚丙烯的球晶形态具有典型的从中心核沿径向方向同时生长的辐射状结构(图 1a),球晶没有明显的黑十字交叉消光图样,只有许多辐射状的黑色消光线。有时还可以发现, α 聚丙烯能形成零双折射的球晶如图 1b 所示,球晶的不同双折射性质是与组成球晶的晶片结构的排列状况有直接关系。而

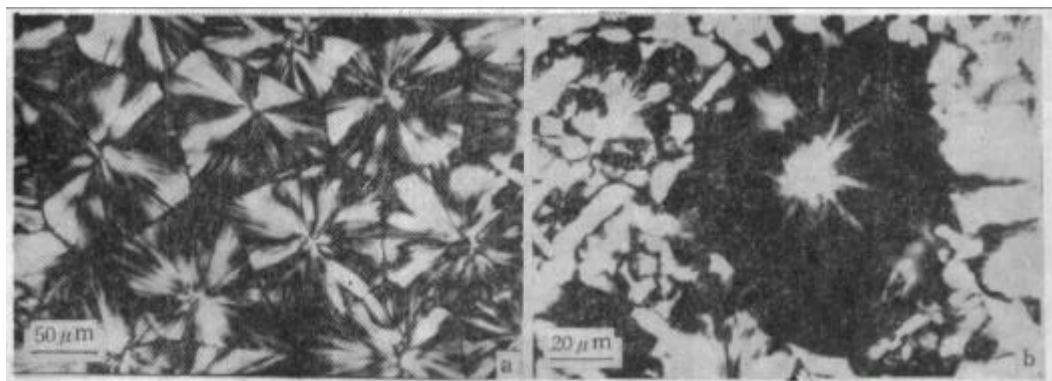


图 1 α -型聚丙烯球晶形态的偏光显微照相

β 晶型聚丙烯熔体结晶生成的球晶形态与 α 型球晶的形态不同,为单晶成核并沿径向方向成发散式生长的束状结构(图 2a),束状结构两端继续生长,晶片不断弯曲,最后两端晶片互相接触渗透而形成完整的球形的结晶。由于这种球晶生长过程的特殊性,而使生成的球晶中形成二个对称的孔洞结构如图 2b 中所示。从图 2a 中可看到, β 晶型聚丙烯球晶都具有清晰的黑十字消光图象,用一级红玻片检测为负双折射球晶,其双折射性不如 α 晶型聚丙烯球晶有多变性。

图 3 为 α 晶型聚丙烯球晶试样表面经氩离子刻蚀后球晶细微结构的扫描电镜照相,可以清楚看到,经刻蚀后的球晶呈现出内部亚微观结构单元的排列形态。结果表明, α 晶型聚丙烯球晶是由许多束状结构沿径向和切向两个方向相互交叉排列所构成,两种束状



图 2 β -型聚丙烯球晶形态的偏光显微照相

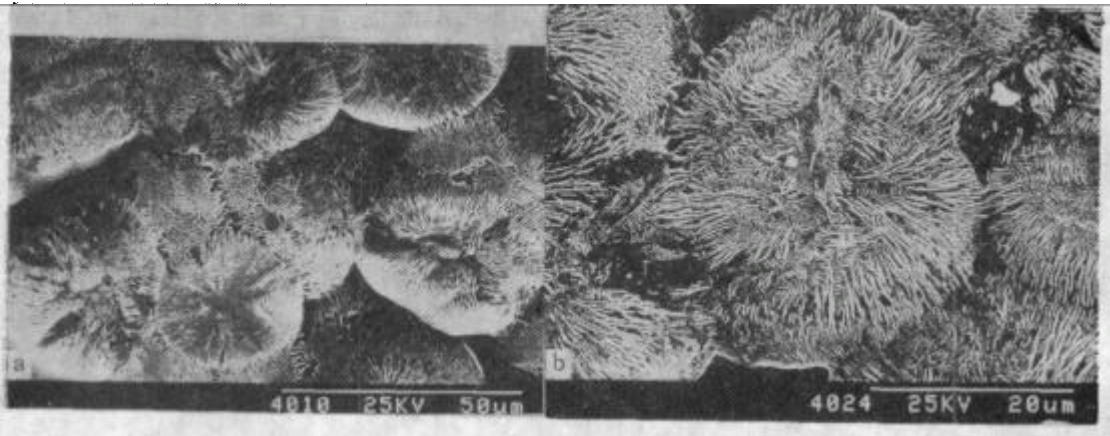


图 3 α -型聚丙烯球晶经氦离子蚀刻表面的扫描电镜照相
R- 径向; T- 切向

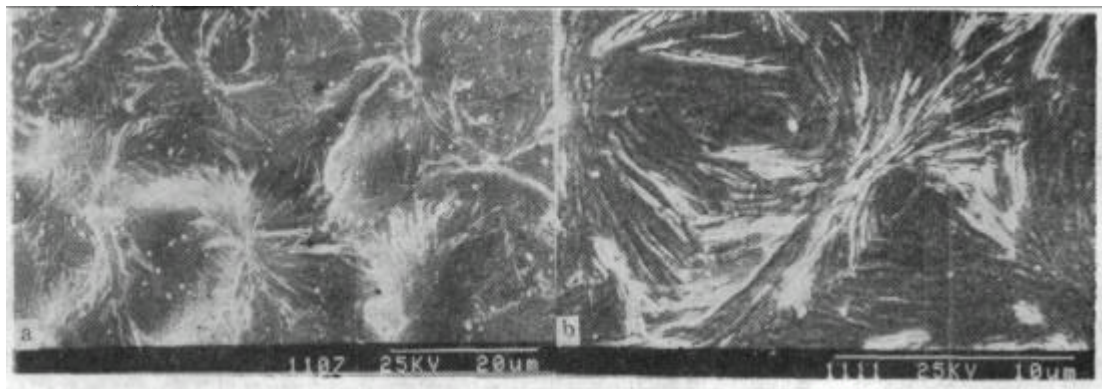


图 4 β -型聚丙烯球晶经氦离子刻蚀形态的扫描电镜照相
(b) 是(a)的局部放大

结构相互贯穿成经纬交织的类似于蜘蛛网状的形态如图 3b 中所示。 径向生长的束状结构(R)的宽度为 1000 nm 左右, 而切向生长的束状结构(T)的宽度为 800nm 左右。 图 4 为 β 晶型聚丙烯球晶试样表面经氦离子刻蚀后的扫描电镜照相, 从照相中可看到, β 晶型

聚丙烯球晶只呈现沿径向发散生长的平滑无分支的束状结构, 类似于多数结晶高聚物的球晶形态。束状结构的尺寸为 1000 nm 左右。

很显然, 从以上扫描电镜观察到的两种晶型聚丙烯球晶的束状结构, 并不是组成球晶的基本结构单元-晶片形态, 而是由许多晶片聚集一起而形成的一种晶片聚集体。为了揭示出真正单个分离的晶片结构, 我们采用了四氧化钌染色技术^[8], 得到了令人满意的结果。图 5 为 α 晶型聚丙烯球晶试样经 RuO_4 蒸汽染色显示晶片形态的透射电镜照相, 从照相中可以清晰地分辨出单个分离的晶片结构。有趣的是, α 晶型聚丙烯球晶中的晶片形态为双向交错生长的网状结构, 这与图 3 的扫描电镜所观察的形态结构相一致, 所不同的是呈现结构单元的水平不同而已。图 5 中球晶径向晶片成辐射状生长, 晶片的宽度为 10nm 左右。而切向晶片是附着于径向晶片上的附生结晶, 其晶片宽度为 8nm 左右。两种晶片近乎交成 90° 的角度, 而 Khoury^[10] 提出两者的交角应为 $80^\circ 40'$ 如图 6 中所示。图 7 为 β 晶型聚丙烯球晶试样经 RuO_4 蒸汽染色而显示晶片形态结构的透射电镜照相, 很显然, β 晶型聚丙烯球晶中的晶片形态与 α 晶型聚丙烯球晶的晶片形态完全不同, 前者只有径向生长的平滑无分支的晶片结构, 其宽度为 10nm 左右。这种晶片形态是绝大多数结晶高聚物球晶组成晶片的共同形态结构。

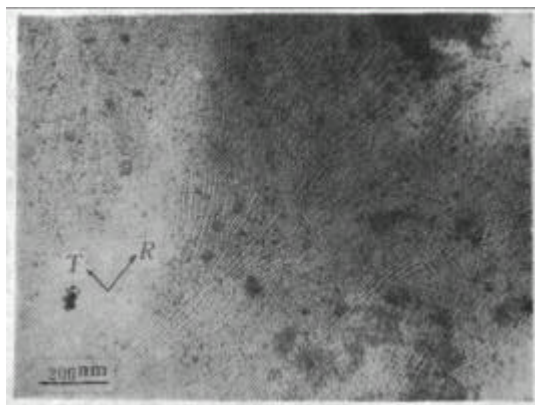


图 5 α -型聚丙烯晶片形态的透射电镜照相
(RuO_4 染色) R- 径向; T- 切向

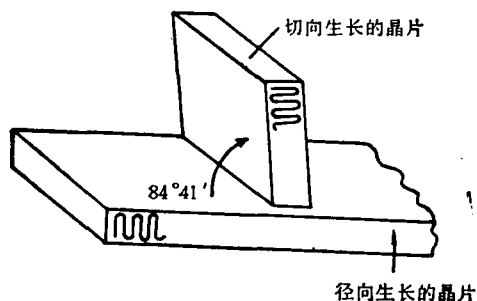


图 6 α -型聚丙烯晶片形态的图解示意

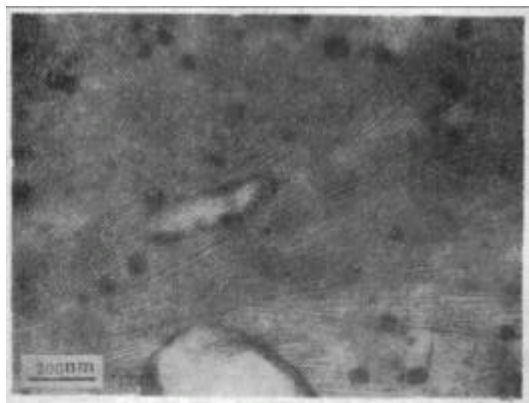


图 7 β -型聚丙烯晶片形态的透射电镜照相
(RuO_4 染色)

从以上电镜观察的结果, 就不难理解全同立构聚丙烯球晶呈现不同光学性质的原因。球晶是由许多晶片按一定的结晶规律相互堆砌排列所组成的, 在晶片分子链总是垂直于晶片面成折迭取向排列。因而, 球晶的光学性质主要取决于球晶内部晶片的生长排列方向。晶片沿球晶径向方向取向排列则呈现为负光性球晶, 反之沿球晶切面方向

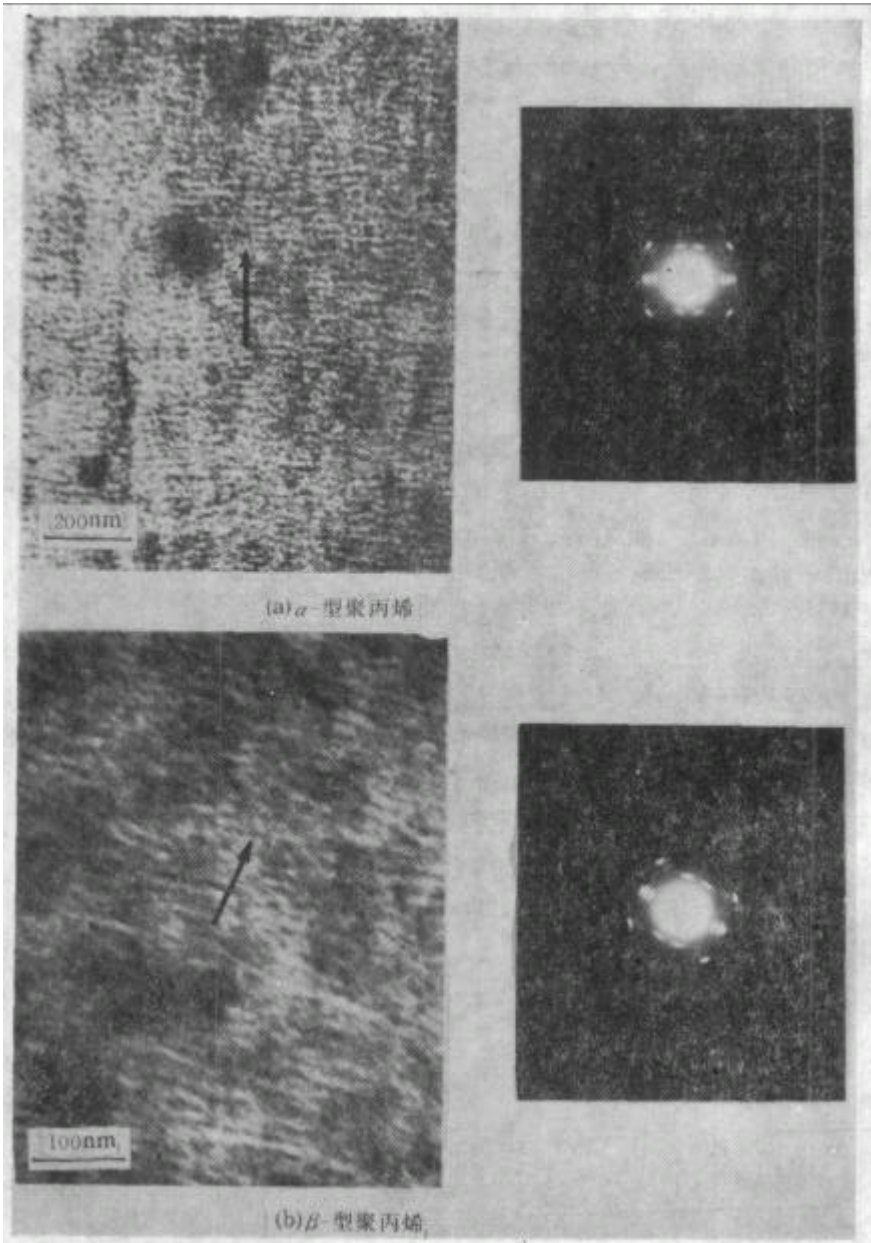


图 8 α -和 β -聚丙烯熔体拉伸结晶试样的透射电子显微照相和电子衍射图

取向排列则呈现为正光性球晶。在 α 晶型聚丙烯球晶中同时具有二个方向取向排列的晶片结构,其球晶的光学性质可以是正的,也可以是负的,主要取决于球晶内径向晶片与切向晶片两者组成比例的变化。当径向晶片组成比大于切向晶片时,则呈现为负光性球晶,反之则呈现为正光性球晶;而当二种晶片的组成比相当时,则呈现为零双折射的球晶如图 1b 中所示的球晶形态,在正交偏振片下呈现全消光的图象。 β 晶型聚丙烯则只有径向生长的晶片形态,因而,其球晶总是呈现为负光性球晶。所以,研究高聚物球晶内部晶片的形态结构是揭示其球晶光学性质的一种较为直观的实验证据。

在静态结晶条件下, α 晶型和 β 晶型聚丙烯倾向生成两种各自特征的球晶形态及其相应的晶片形态结构。但在有外力场作用下结晶时, 两种聚丙烯所生成的结晶形态有什么差别也是一个值得探讨的问题。图 8 是两种晶型聚丙烯在相同的熔体拉伸结晶试样的晶片形态结构及其相对应的电子衍射图, 比较两者的晶片结构和电子衍射花样可以看出, 两者在熔体拉伸结晶时, 倾向于生长成平行取向排列并垂直于拉伸方向的晶片结构, 这主要是高聚物在拉伸取向结晶时取向分子的“行核”效应起主导作用的结果。因此, 从形态看两者没有明显的差别, 同时从两者试样的电子衍射图样分析发现, 两者均呈现出典型的 α 型晶体结构的衍射花样。这个结果表明, β 晶型聚丙烯在熔体拉伸结晶时容易转变为 α 型的晶体结构, 这与 β 晶型聚丙烯拉伸时转变为 α 晶型的结果一致^[11]。

参 考 文 献

- [1] Padden, F. J., Keith, H. D., *J. Appl. Phys.*, 1959, 30, 1479
- [2] Norton, D. R., Keller, A., *Polymer*, 1985, 26, 704
- [3] Turner-Jones, A., Aizlewood, J. M., Beckett, D. R. *Makromol. Chem.*, 1984, 75, 134
- [4] Shi, G., Huang, B., Zhang, J., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1984, 5, 573
- [5] Samuels, R. J., Yee, R. Y., *J. Polym. Sci. A-2*, 1972, 10, 385
- [6] Trent, J. S., Schembeim, J. I., Couchman, P. R., *Macromolecules*, 1983, 16, 589
- [7] Morel, D. E., Grubb, D. T., *Polym. Commun.*, 1984, 25, 68
- [8] Cao, T., Chen, S., Jin, Y., *Polym. Commun.*, 1988, 29, 66
- [9] Petermann, J., Gohil, R. M., *J. Mater. Sci.*, 1979, 14, 2260
- [10] Khoury, E. J., *Reo. Natl. Bur. Stand.*, 1966, A70, 29
- [11] Shi, G., Chu, F., Zhou, G., Han, Z., *Makromol. Chem.*, 1989, 190, 907

A STUDY ON THE LAMELLAR MORPHOLOGY OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE

CHEN Shouxi, JIN Yongze

(Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, Post code, 100080)

ABSTRACT

A study is presented concerning the three different structural levels of isotactic polypropylene (iPP). Involved within, is the coordinated application of optical and electron microscopy on both α -form and β -form iPP, crystallized from melt. For TEM in particular, the RuO_4 staining technique has been used to reveal the lamellar morphology in both spherulites of iPP. The investigation itself has centred on the different spherulite types, as identified optically, which were correlated with the details of their particular lamellar morphology. The lamellar morphology of both iPP crystallized from melt drawing has also been studied.

Key words Lamellar morphology, Spherulite, RuO_4 Staining technique, Isotactic polypropylene