

原料氧化对聚丙烯结晶形态 及热熔行为的影响

黄少慧 曾 校

(高分子研究所)

摘 要

本文用红外光谱、X-射线衍射、扫描电子显微镜和DSC,研究了等规聚丙烯原料粉在不同情况下氧化后,熔融结晶所得同时含有 α 型和 β 型球晶的试样的结晶形态与热熔行为的变化。发现虽然氧化方法不同,但氧化机理相同;氧化程度对 β 晶相对含量, α 及 β 型球晶形态和结晶度、热熔特性等均有影响。并发现了一种 β 型晶的网状联系晶层新形态。

关键词 聚丙烯,氧化作用,结晶,形态,热熔行为

主含 β 晶的等规聚丙烯(β -iPP)^[1]材料,因拉伸强度及冲击强度较高,具有明显的应力软化等优点,近年来引起人们兴趣。iPP分子链上具有大量叔碳原子,易于在存贮、加工和使用过程受各种因素影响而引起老化。iPP原料发生轻度氧化对制件结构与性能的影响,以往多从分子链氧化降解的化学老化角度进行研究,且未见涉及 β 晶型^[2,3]。本文研究了同时含有 α 和 β 型球晶的试样在不同情况下氧化后的iPP结晶性能和形态,以及氧化后对热熔特性等的影响。

1 实验部分

1.1 制样方法

iPP粉料取自北京向阳化工厂, M_n 为 31×10^4 ;成核剂P为C.P.级试剂^[4]。

① 热氧化:在80℃的空气气氛中分别处理26、38及50h。

② 硫酸铜催化热氧化:在iPP粉中加入1%重量份的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,磨匀,置于80℃空气气氛中8h,然后用乙醇水溶液洗去 CuSO_4 ,真空干燥。

③ KMnO_4 氧化:用稀 KMnO_4 水溶液浸泡iPP粉1h,期间不断搅拌,滤出后用乙醇水溶液洗涤,真空干燥。

④ 自然氧化:存放1年多,已嗅到酸味的iPP粉料。

经上述处理及未处理的iPP粉料,加入0.1%(wt)成核剂P,研磨混匀。在214℃熔融压成薄片,恒温15min,再迅速转移到设定温度的甘油-水混合液中恒温结晶1h,取出放在空气中冷却。

1.2 测试方法

① X-射线衍射:Shimadzu XD-3A型X-射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 辐射,试样厚约

本文1989年8月18日收到

1 mm, 在 $2\theta = 9^\circ \sim 25^\circ$ 扫描。按 Turner-Jones 方程^[6] 计算 β 晶的相对含量 $K\beta$ 。

$$\text{总结晶度 } X_c = \frac{\text{晶区部分的衍射面积}}{\text{总的衍射面积}}$$

$$\beta \text{ 晶的结晶度 } X_\beta = X_c \cdot K\beta$$

$$\alpha \text{ 晶的结晶度 } X_\alpha = X_c(1 - K\beta)$$

② 扫描电子显微镜 (SEM) 观察：用日立 S-520 型扫描电子显微镜。用蚀刻液^[6] 在 80°C 下蚀刻样品 50 min, 水洗凉干后喷金。

③ DSC 测定：用 Perkin-Elmer 的 DSC-2C 差示扫描量热仪。升温速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。样品取自 X-射线衍射法测定试样。

④ 红外光谱测定氧化程度 D ：用 Nicolet 5-MX FTIR 光谱仪。以 1710cm^{-1} 处 -COOH 基团^[7] 的吸收强度来衡量氧化程度，以 1170cm^{-1} 吸收谱带作为比较的标准^[8]：

$$D = \frac{C}{C_M}$$

C 、 C_M 分别为 1710 和 1170cm^{-1} 吸收的光密度。

2 结果与讨论

2.1 氧化对 $K\beta$ 、 X_c 的影响

图 1 是各种氧化方法得到的 D 与 $K\beta$ 的关系。可见氧化后 β 晶含量有所提高， $K\beta$ 增加可超过 10%。当 D 继续增大，则 $K\beta$ 转为减少。

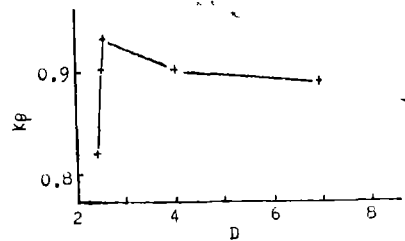


图 1 $K\beta$ 与 D 的关系

Fig.1 The relationship between $K\beta$ and oxidation degree D

iPP 经氧化处理后结晶，其结晶度受氧化程度的影响见表 1。可见，当加入 0.1% 的成核剂 P 后，在生成 β 晶的同时使总结晶度提高。轻度氧化有利于 β 晶的生成，而 X_α 则减少。我们认为，这是因为成核剂是极性化合物，分子链的极性增加，有利于加强其与成核剂的相互作用。

表 1 氧化程度对结晶度的影响

Tab. 1 The influence of oxidation degree on crystallinity

	未处理	未处理	热氧化 26h	KMnO ₄ 氧化
D	0.244	0.244	0.251	0.254
P 量 (%)	0	0.1	0.1	0.1
X_c	0.628	0.761	0.750	0.732
X_β	0	0.623	0.677	0.682
X_α	0.628	0.138	0.073	0.050

2.2 结晶温度对氧化处理前后样品的 $K\beta$ 及熔融特性的影响

原料经氧化处理的 β -iPP 的 $K\beta$ 与结晶温度的关系见图 2。经轻微氧化后， $K\beta$ 均较

相应的原样高。但不同结晶温度,对氧化后的iPP的 $K\beta$ 影响不很大。研究^[9]指出,含 β 晶的iPP热熔谱上可以具有分别对应于 β 晶及 α 晶熔融的各2个热熔峰。但在我们的实验中,经热氧化26h的粉料,不同温度结晶所得试样的DSC曲线(图3),高温结晶试样只呈现一个 β 峰;结晶温度变低, α 峰面积增大,与未经氧化处理试样的情况很相似^[10]。

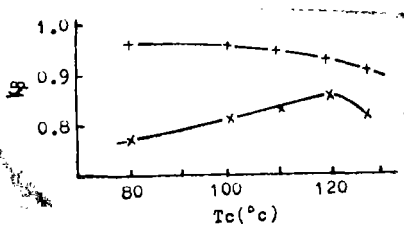


图2 $K\beta$ 与结晶温度 T_c 的关系
+ 热氧化26小时
× 未经氧化处理

Fig.2 The relations between $K\beta$ and crystallization temperature

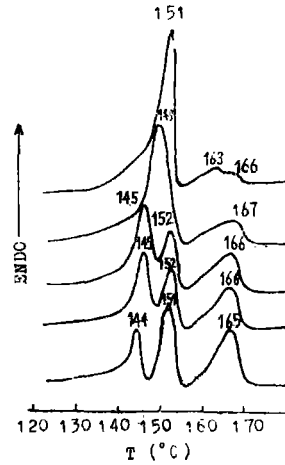


图3 结晶温度对热氧化26h试样DSC曲线形状的影响(曲线从上至下,结晶温度分别为128、120、110、100、80°C)

Fig.3 The influence of crystallization temperature on DSC curves. Samples were thermal-oxidized for 26h

2.3 氧化对iPP结晶形态的影响

图4是iPP料氧化前后制样所得的球晶形态的SEM照片。可见iPP氧化后结晶的样品,氧化程度影响结晶形态,但与氧化方式无关。

未经氧化处理的 β 球晶形态见图4a~c。相对于呈球面对称放射状伸展线纹结构的 α 球晶^[6]来说, β 球晶晶层排列较疏、晶层较厚,部分晶层呈弯曲形状。用铬酸-硫酸液蚀刻时, α 球晶稳定性较好, β 球晶先被蚀刻,见图4b。

氧化后结晶的iPP试样中存在着蚀刻程度不同的 α 球晶(图4d、e),表明氧化程度不同的iPP分子链有一定程度的分类集结。比较图4c与f、g、h, β 球晶情况则有所不同。蚀刻后各球晶形态的差别不及 α 球晶,仍为伸展和弯曲的晶层所构成。图4f、g的氧化程度较低, β 球晶的晶层较未氧化处理的图4c的晶层厚、短、而且数量少;当氧化程度较大时,晶层的分支生长现象较明显,有些晶层稍显破损的形态,见图4h。总的来说,多数 β 球晶主要见到晶层较舒展的部分,晶层弯曲的位置多呈空穴形态。

实验还发现了iPP的一种新的结晶形态(图4i),为大片且较粗的,成网状的联系晶层,它们与 α 球晶有明显的边界,但联结得很好。这些网状晶层的堆砌情况与该样中 β 球晶的晶层较相似。实验证明,在熔融结晶后才进行氧化处理的试样中未见出现。文献中曾指出,在强烈降解的iPP试样中^[11],或在高分子量的iPP熔体缓慢冷却时^[6],有可能生成 γ 形晶,但X-射线衍射证明无 γ 晶。SEM观察还表明,这种网状形态只出现在 α

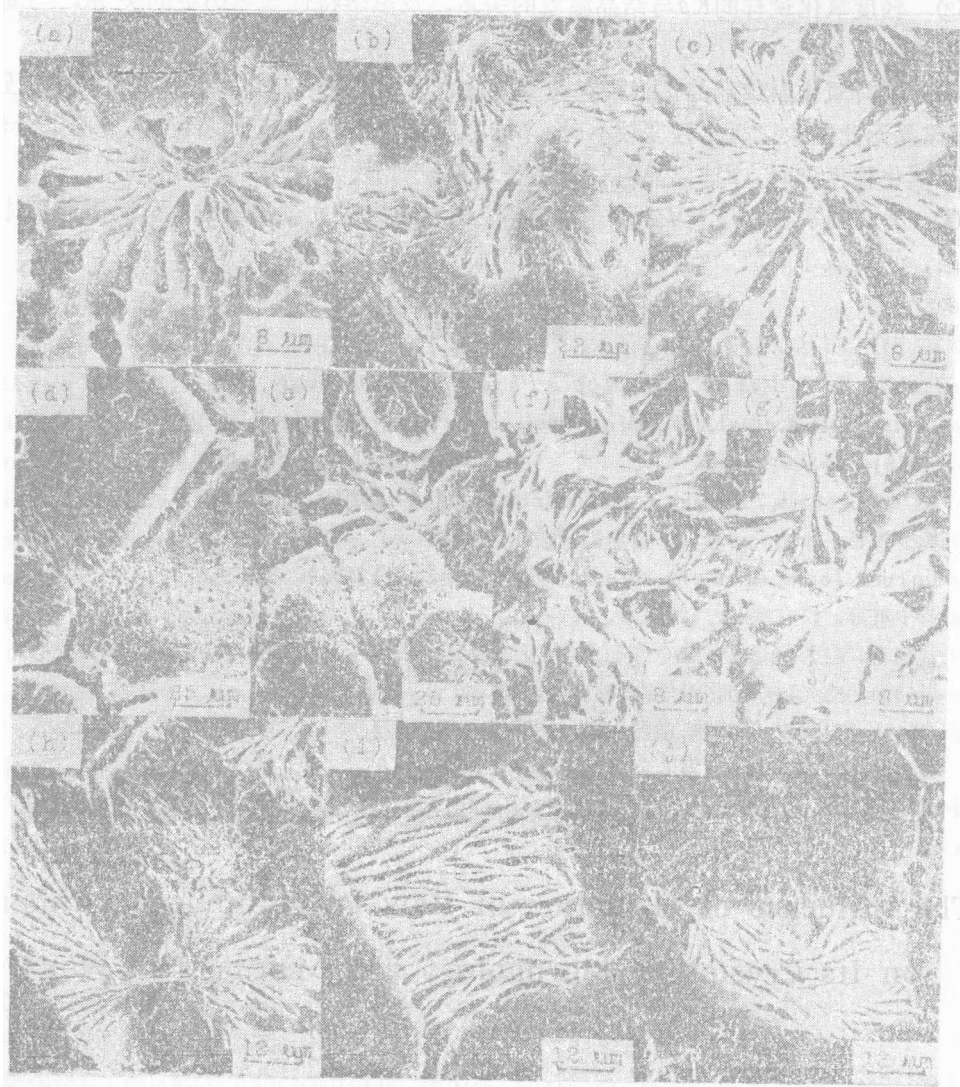


图4 氧化前后iPP球晶形态的SEM照片

Fig. 4 The morphologies of iPP spherulites

a,b,c,无氧化处理; d,e,氧化处理后的 α 球晶; f,热氧化26h; g, KMnO_4 溶液氧化1h;

h,空气中自然氧化; i, CuSO_4 催化热氧化出现的网络状晶层; j,空气中自然氧化出现的网络状晶层

球晶之间,与连通的 α 球晶的氧化程度关系不大,见图4e,i,j。它们可能是由氧化后产生的分子量较小的分子链堆砌而成,当 α 球晶生长时,它们被排斥到球晶之间,在成核剂P的诱导下生成 β 型晶层,而在 β 球晶边缘,它们成为 β 球晶的延伸部分,故分辨不出。

3 结 论

① 氧化程度低的试样,在 X_c 略有减少的情况下, $K\beta$ 值升高,表明分子链的轻微氧化有利于 β 晶的生成;氧化程度增大, $K\beta$ 减少,表明分子链规整性降低,较不利于同螺旋链的排列方式。

② 轻度氧化试样的 $K\beta$ 与结晶温度的关系,及热熔特性与热历史的关系,与原料情况相似。

③ 原料氧化后结晶的试样,存在有氧化程度不同的 α 球晶,其耐蚀刻性明显不同, β 球晶无此现象。氧化程度较小时, β 球晶晶层较厚,短而且数量少,弯曲部分较易脱落;氧化程度大时, β 球晶晶层分支生长现象较明显。

④ 发现当氧化程度较大时,在 α 球晶之间存在未见文献报道的大片且粗的网状联系晶层,可能属于 β 晶。

参 考 文 献

- [1] Padden Jr F J et al., *J. Appl. Phys.*, 30(1959), 1479
 [2] Carlsson D J et al., *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, C14(1) (1976), 65
 [3] Allen S et al., *Polymer Degradation and Stability*, 3(1980-81), 327
 [4] 黄少慧等,中山大学学报(自然科学报)1988, 1, 55
 [5] Turner-Jones A et al., *Macromol. Chem.*, 75(1964), 134
 [6] 黄少慧等,广东塑料,1984, 1, 1
 [7] 沈德音,红外光谱法在高分子研究中的应用,科学出版社,1982, 163
 [8] 张灿等,感光科学与化光学,1984, 2, 63
 [9] 潘鉴元等,高分子材料科学与工程,1989 4, 47
 [10] 黄少慧等,中山大学学报(自然科学报),1989, 1 55
 [11] Awaya H, *J. Polym. Sci., Part B*, 4(1966), 127

The Influence of Oxidation of Raw Polypropylene Powder on Its Crystalline Morphology and Melting Behavior

Huang Shaohui* Zeng Ling

Abstract

The oxidized raw polypropylene powder samples with different oxidation degree, which were obtained by different oxidation conditions, crystallized from melt. Their crystalline morphologies and melting behavior were investigated by means of X-ray diffraction, SEM, and DSC. It was found that the oxidation mechanism of different treating methods is the same, but the $K\beta$, the morphologies of α and β spherulites and the crystallinity are affected by the degree of oxidation. The results from DSC indicated that the melting curves of oxidized samples have changed as well. In addition a new morphology of β -form crystal having network linking structure was found.

Keywords: polypropylene, oxidation, crystal, morphology, melting behavior

*Institute of Polymer Science