

等规聚丙烯 β 晶形态与熔融特征研究

潘鉴元 朱诚身 杨始堃 冯榕荫

(高分子研究所)

摘 要

本文用偏光显微镜和电子显微镜研究了 β -晶型等规聚丙烯(β -IPP)的聚态结构,发现 β -IPP在偏光下有彩色,由层片状晶组成;用DSC和偏光显微镜研究了 β -IPP的熔融过程,发现熔融时发生 $\beta \rightarrow \alpha$ 转变。

关键词 等规聚丙烯, β -晶, 球晶, 等规聚丙烯熔化

等规聚丙烯(IPP)常见有三种晶型^[1~6]— α (单斜晶系)、 β (六方晶系)和 γ (三斜晶系)。其中 α 晶最常见,也最稳定^[5]; γ 晶要在特殊条件下才能得到^[7]。 β 晶已有不少研究^[2~6]。Padden和Keith^[2,6]1959年发现IPP球晶可分五类,其中第三、四类球晶是由 β 晶组成。Turner-Jones等^[3]提出用X-射线法表征 β 晶相对含量的公式。不同作者制备 β 晶的方法不同^[7~9],较常用的是加成核剂法。史观一等研究了 β -IPP的力学性能,其刚性比 α -IPP稍差,而韧性比 α -IPP强,因而具有应用前景。

作者发现了一种成核剂可使IPP生成 β 晶,并研究了它生成的合适条件。本文研究了 β -IPP的形态特征和熔融特征。

一、实 验

1. 样品 IPP为向阳化工厂生产的2401粉料,未加稳定剂,过60目筛, N_2 气下保存;将 β 晶成核剂按IPP重量比称取,用无水乙醇溶解后与IPP粉料混匀,在60℃空气中让乙醇挥发至干,再在真空烘箱中干燥3~4小时。

将上述粉料样品在约230℃熔融压片,随炉自然冷却,两小时后降到约80℃。作为对比,同时做不加成核剂的IPP样片。

2. 结构和形态的观测 用Shimadzu XD-3A型X-射线衍射仪确定晶型和 β 晶含

本文1986年8月收到

量；用偏光显微镜在正交下观察样品的结晶形态；再将样品用铬酸刻蚀后，用日立 S-520型扫描电子显微镜观察。

3. 熔化过程的考察 差示扫描量热谱 (DSC) 用上海天平仪器厂产 CDR-1型 差动热分析仪测定。样品先加热到230℃，再以 5℃/分冷却至室温，然后分别以不同升温速率加热测定 DSC 谱。熔化过程的形态观察用带热台的 XPD-6偏光显微镜进行。

二、结果与讨论

1. 晶型及 β 晶的相对含量

在 $2\theta = 4 \sim 30^\circ$ 的范围作 X-射线衍射的结果如图 1。各衍射峰的位置及相应的晶面间距 (d) 见表 1。按 Turner-Jones⁽³⁾ 提出的公式，根据衍射峰高度，可求得 β 晶相对含量 (R_β)：

$$R_\beta = \frac{H_{\beta 1}}{H_{\beta 1} + (H_{\alpha 1} + H_{\alpha 2} + H_{\alpha 3})}$$

式中 $H_{\beta 1}$ ， $H_{\alpha 1}$ ， $H_{\alpha 2}$ ， $H_{\alpha 3}$ 分别是 β 晶型的特征衍射峰 (300)、α 晶型的特征衍射峰 (110)、(040)、(130) 的峰高。熔融压片条件下制得的含 β 成核剂 0.5% 时 $R_\beta = 81\%$ ，不含成核剂 (纯 IPP) 样品， $R_\beta = 0$ ，即全是 α 晶型。

表 1 IPP 样品的 X 射线衍射峰位置和面间距*

Tab. 1. Positions of X-ray diffraction peaks and distances between crystal faces for IPP samples

2θ (度)	13.944	15.826	16.748	18.426	20.930
(hkl)	(110)	(300)	(040)	(131)	(111)
d (Å)	6.341	5.595	5.289	4.812	4.239

* 含 β 晶样品。

2. 偏光下 β-IPP 形态特征

对含 β 成核剂分别为 0、0.1、0.4、0.5% 的 IPP 熔融压片，作 X 射线衍射和偏光显微镜观察并照相。结果如表 2。可看到 β 成核剂含量为 0 时只有 α 晶，其形态为黑

表 2 不同 β-成核剂含量时的 R_β

Tab. 2. R_β with different contents of the β-nucleating agent (β-N.A.)

β-N.A. %	0	0.1	0.4	0.5
R_β %	7	60	71	81

白色放射状球晶，按 Padden 和 Keith⁽²⁾ 分类属混合型球晶。还可看到许多树枝状与漩涡状，具有漂亮色彩的球晶。含 β 成核剂 0.1% 时为黑白 (晶 α) 和色彩球晶各自成堆的

形态;含0.4%时,彩色球晶间夹杂着一些黑色区域;到0.5%时,几乎全是彩色球晶,而只有极少黑色晶块。结合表2数据, β 成核剂含量增加时 R_{β} 增大,表明彩色球晶是由 β 晶IPP组成,是其形态的一个突出特征,可用来简便区分 α 与 β 晶IPP。

3. β -IPP形态的电镜观察

为进一步了解 β -IPP的精细结构,对样品进行扫描电镜观察(SEM)。结果示于图2。其中a为 α -IPP形态,是典型的放射状球晶;b为 β -IPP的形态,与 α 晶明显不同,它是由层片状晶体组成。对比之下, α 晶的内部排列要紧密些,无定形区集中在球晶之间的边界区,球晶中心存在着严重的应力开裂,球晶之间的联系很少。而较疏松的层状结构的 β 球晶,无定形区则存在于球晶内各层之间,边界有一定联系,不像 α 球晶那样各自分开。

β 球晶有几种图象,一种是绕一个中心螺旋状生长出去,一种则像包心菜的侧视图。

α 和 β 球晶可用图3所示的结构来解释^[10]。前者如图3a是由中心向外呈放射状排列,后者则相当于图3b从一个产生枝化的中心排列出去。SEM观察到的形态都能由此得到说明。

4. β -IPP的熔融特征

含 β 晶IPP样品于不同升温速率时的熔融曲线见图4。当升温速率 $u_{升}=80^{\circ}、40^{\circ}、20^{\circ}、10^{\circ}$ C/分时,只有一个 $<150^{\circ}$ C的吸热峰,为 β 晶的熔融峰 $T_{m\beta}$ 。 $u_{升}=20^{\circ}$ C/分时则在 162° C出现一个小的峰,与 α 晶的熔融峰 $T_{m\alpha}$ 相同; $u_{升}=10^{\circ}$ C/分时,出现 $148^{\circ}、160^{\circ}$ 和 165° C三个熔融峰; $u_{升}$ 更小时会更加复杂。当 $T>T_{m\beta}$ 之后于 $\sim 150^{\circ}$ C出现一个很陡的放热峰,接着出现了 α 晶的熔融峰,且随 $u_{升}$ 降低, $T_{m\alpha}$ 峰值升高,峰高增大。

当 $u_{升}$ 很高时, β 晶为主的样品被熔融后,来不及转化成 α 晶,同时将少量 α 晶的熔融峰掩盖;当 $u_{升}=20^{\circ}$ C/分时,少量 α 晶的熔融峰显示出来,且峰温与纯 α 晶相同。说明不是由 β 晶转化生成的,因为随着 $u_{升}$ 进一步降低,峰温在 $165\sim 168^{\circ}$ C,比纯 α 晶的 α -IPP高 $3\sim 5^{\circ}$ C,这才是由转化得来的 α 晶。当 $u_{升}$ 足够低时, β 晶熔化后的链段在未熔的少量 α 晶(此时起到晶核作用)周围重结晶而转化为 α 晶。所以在 $u_{升}<10^{\circ}$ C/分时 $T_{m\alpha}$ 仍有升高,可能是因 β 晶转化生成的 α 晶排列更紧密所致, $u_{升}$ 越小,转化时间越长,生成的 α 晶越多, $T_{m\alpha}$ 峰越大。至于在 $\sim 150^{\circ}$ C产生的结晶放热峰,可能是由于生成 α 晶的结晶热比该时 β 晶熔融放热要大所致。

偏光显微镜下观察 β -IPP熔融过程,发现当 α 和 β 球晶共存时,于 150° C左右 β 球晶的彩色慢慢褪去,并逐渐转变为黑白球晶,直至 $\sim 159^{\circ}$ C转变完,最后与原来的 α 晶一起熔化。观察时所用升温速度为 1° C/分,可见在这个速度下,偏光显微镜观察的结果与DSC的结果是一致的。

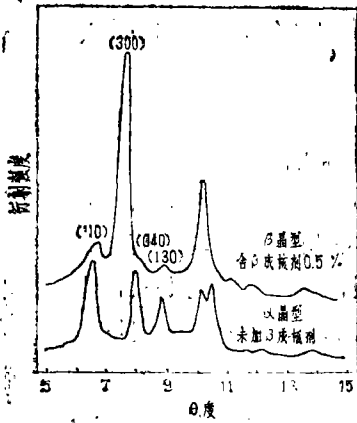
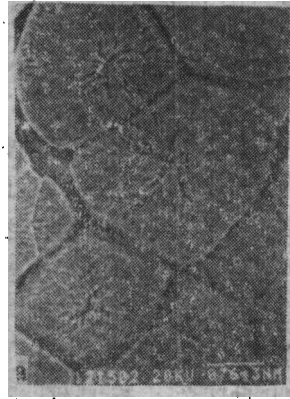


图1 α-和β-晶型IPP的X射线衍射曲线
Fig. 1. X-ray diffraction curves of IPP in α- and β-form



a. α-IPP



b. β-IPP

图2 等规聚丙烯的α-晶和β-晶的SEM照片
Fig. 2. SEM micrographs of IPP in α-and β-form.

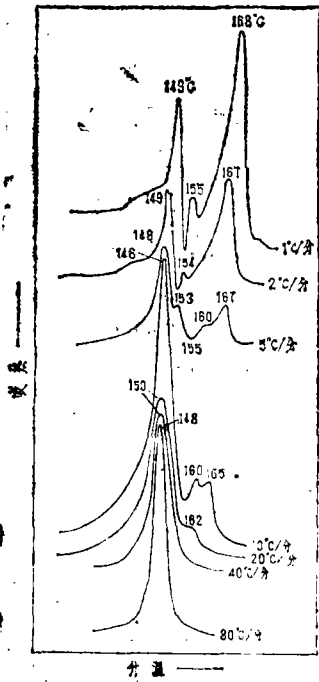


图4 β晶IPP的熔化过程
Fig. 4. Melting transitions of IPP in β-form

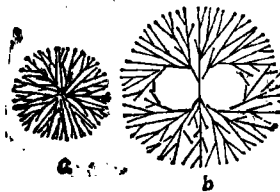


图3 两种基本类型球晶结构示意图
Fig. 3. Two basic schematic patterns of spherulite structure

参 考 文 献

- [1] 向阳等译, 聚丙烯树脂, 科学出版社, 北京, p34.
- [2] Padden, F. J., Keith, H. D., *J. Appl. Phys.*, 30 (1959), 1979.
- [3] Turner-Jones, A., et al., *Makromol. Chem.*, 75 (1964), 1345.
- [4] Addink, E. D., Beintema, J., *Polymer*, 2 (1961), 185.
- [5] Samuels, R. J., Yee, R. Y., *J. Polym. Sci.*, A-2 10 (1972), 385.
- [6] Keith, H. D., Padden, F. J., et al., *J. Appl. Phys.*, 30 (1959), 1485.
- [7] Leugering, H. J., *Makromol. Chem.*, 109 (1967), 204.
- [8] Duswalt, A., *Amer. Chem. Soc. Div. Org. Coat.*, 30 (1970), 93.
- [9] 史观一、张景云, 科学通报, 26(1981), 12, 731.
- [10] Wunderlich, B., *Macromol-Phys.*, Academic Press, New York, 1976, 1, 322.

The Crystal Morphology and Melt Behavior of β -form Isotactic Polypropylene

Pan Jianyuan Zhu Chengshen Yang Shikun Feng Rongqin

Abstract

The results of DSC show that β -form spherulites of isotactic polypropylene (IPP) can be obtained by adding a β -nucleating agent in the IPP sample. The appearance of its morphology is distinguished from the α -form in brilliant coloring spherulites under the crossed polarized microscope and in flower-like spherulites with lamellar petals under SEM. As temperature increases the β -form IPP transforms into α -form at first and then melts together with α -form IPP.

Keywords isotactic polypropylene, β -form crystallization of IPP, spherulites of IPP in β -form, melting of β -form IPP