

蚀刻法在等规聚丙烯与低密度聚乙烯共混物形态研究中的应用*

潘鉴元 林少琨 黄少慧
(高分子研究所)

等规聚丙烯与低密度聚乙烯共混物(IPP/LDPE)的性能与形态结构有密切的关系。为了更细致地了解共混物中IPP与LDPE之间的相互作用,在偏光显微镜研究的基础上⁽¹⁾,我们探索采用铬酸—硫酸混合液为蚀刻剂进行共混物的蚀刻,用扫描电子显微镜(SEM)研究其形态。

对纯IPP及LDPE的蚀刻,文献中均有报道⁽²⁻⁷⁾。由于两者结构及化学性质均很相似,因而在用蚀刻法研究两者共混物的形态时,在电子显微镜中较难区别它们。我们通过一系列试验,确定了适用于该共混物的蚀刻条件,从而可以观察到共混物中的相分布及相间相互作用状态,取得了较满意的结果。

本文着重讨论蚀刻方法,IPP及LDPE的特征蚀刻花样以及如何在共混物中区别它们。

实 验 方 法

1、原料: 等规聚丙烯 J-600(MI:7.037)、J-300 (MI:0.97)、S-702 (MI:9.02),均为粒料(北京向阳化工厂);低密度聚乙烯(MI:3.17)、粒料(北京前进化工厂);IPP (J-300)/LDPE共混物:分别采用组份比为70/30和30/70两个样品,共混条件见文献⁽¹⁾。

2、样品制备: J-300、J-600和S-702等聚丙烯样品及LDPE采用粒料熔融结晶,共混物样品则从力学性能测试样条取样熔融结晶。为了作比较,J-300样品还从力学性能测试样条取样熔融结晶和直接切片。

3、蚀刻: 以98%硫酸、蒸馏水、三氧化铬按20ml:80ml:50g配成混合液,蚀刻前样品用10%的双戊烯—水乳浊液在80℃下溶胀3—5分钟,然后在相同温度下蚀刻5~20分钟(不断搅拌),蚀刻后的样品经洗涤、干燥后,镀上一层厚约100 Å的金膜。

所有样品均用本校的Hu—12A电子显微镜扫描附件观察及照像,并由电镜室的同志协助完成。

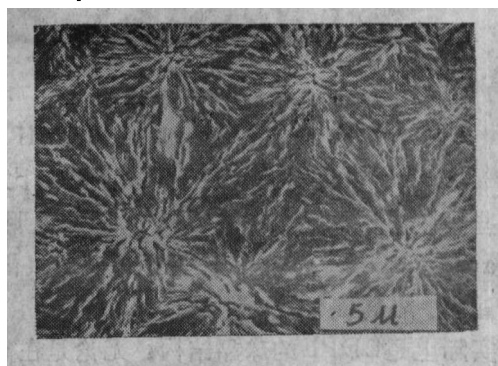
• 收稿日期,1981年5月26日

结果与讨论

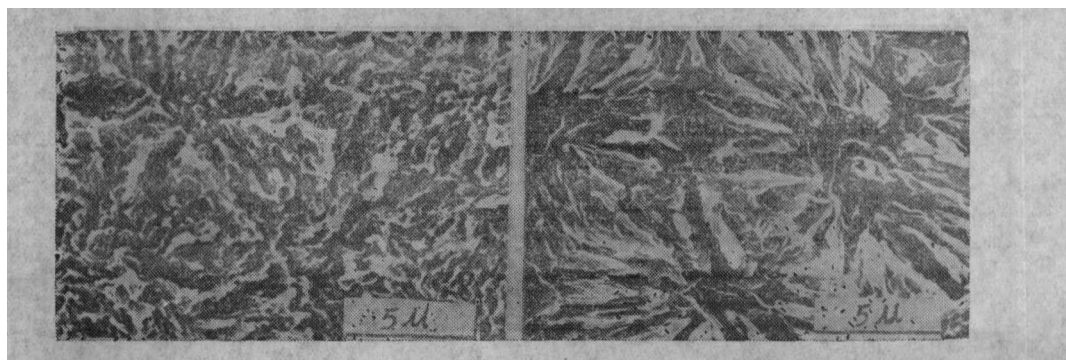
由于IPP及LDPE均为饱和碳氢聚合物，都能形成球晶，本蚀刻剂对它们的作用均为氧化降解过程，因此，必须探索适宜的蚀刻条件及根据各自的蚀刻花样在共混物中辨别它们。

一、纯聚合物蚀刻表面的特征

对各种纯IPP样品，在80℃下蚀刻10分钟所得蚀刻表面如图1。(a)为J-600的蚀刻表面，可以看到球晶彼此相挤，每个球晶均具有明显的中心，沿径向生长的晶带伸展到与相邻球晶相接触，形成清晰的球晶界面。球晶的大小不同显然与结晶过程中成核先后有关，但彼此之间形成几乎呈直线状的边界这一事实，说明一经形成晶核之后，球晶的生长速率是相同的。(b)和(c)为分子量不同的IPP蚀刻表面。可以看到，由于树脂的熔融指数不同，其所形成的球晶的尺寸，晶带的堆积状态及球晶界面状态均有所差异，这种差异反映样品的分子量对其结晶形态的影响。但球晶具有放射状花样这一基本特征不变。



(a) J-600



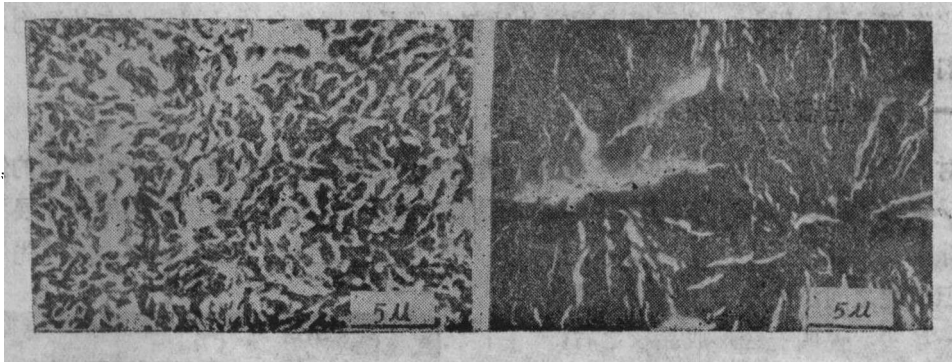
(b) J-300

(c) S-702

图1 纯IPP的蚀刻表面

图1各样品均由未经加工的粒料熔融制样。但是，实际使用的材料最少都经过一次注射加工。为此，我们模拟共混材料的共混条件，对经过一次加工的纯IPP样品进行对比试验，结果如图2。可以看到经过一次注射加工以后重新熔融的样品〔图2(a)〕与从粒料直接熔融的样品〔图1(b)〕，其结晶形态并没有多大差异。但直接从样条切片的蚀刻表面〔图2(b)〕则明显不同。在图2(b)中，仅能看到一些纽带状蚀刻条纹，这些条纹具有一定的中心，又明显带有方向性。我们认为，这与注样过程中由于物料流动而在样条内部所产生的取向有关，因而切片样品的蚀刻表面球晶结构显得不够完整。这符合从

偏光显微镜对直接切片样品的观察结果⁽¹⁾。另外,从图2(b)还可以看到,直接切片样品表面的蚀刻深度比重新熔融样品的蚀刻深度小得多,说明前者的抗腐蚀能力更强。这与Blais等⁽³⁾从薄膜样品的蚀刻所得到的结论相符合。

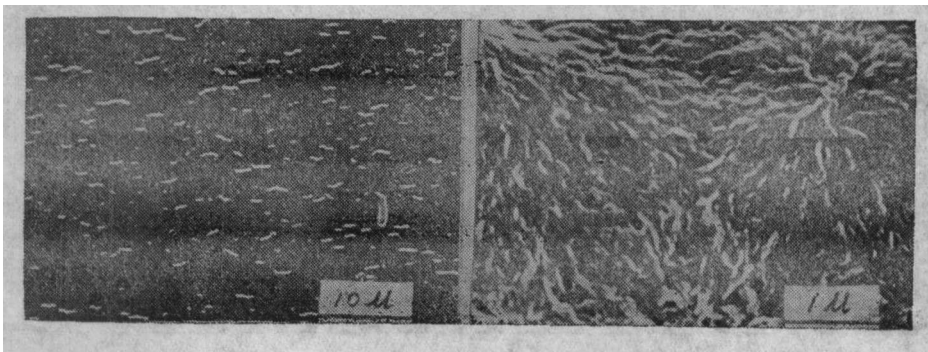


(a) 从样条取样重新熔融

(b) 从样条直接切片

图2 热-机械史不同的IPP (I-300) 样品的蚀刻表面

对LDPE,我们采用同一蚀刻剂作对比试验,结果如图3。在低放大倍数下,只能看到一些极微弱的不规则条纹〔图3(a)〕,这说明蚀刻剂对LDPE的腐蚀程度比对IPP小得多。Blais⁽³⁾和Olley⁽⁴⁾的工作已经证明用氧化剂作蚀刻剂时,IPP比LDPE具有更大的蚀刻速率。在较高的放大倍数($\times 12000$)下,则可以观察到很精细的蚀刻花样〔图3(b)〕。这实际上是LDPE的球晶结构。无论是在高、低放大倍数下,LDPE的蚀刻花样都与上述IPP明显不同。



(a)

(b)

图3 不同放大倍数下LDPE的蚀刻表面

因此,只要控制适当的蚀刻条件,就完全有可能应用本方法研究IPP/LDPE共混物的结构形态。

二、IPP/LDPE共混物的形态特征

为了深入了解蚀刻前预处理剂对共混物样品中各组份的作用,我们还用扫描电镜观察了经双戊烯-水乳油液浸泡过的样品表面所发生的变化,结果如图4。在图4(a)中可见到,经浸泡之后,原来分散于IPP基体中的LDPE粒子钻出表面,整个基体还呈现出许多隆起部分。这一现象很重要。它表明在蚀刻前的预处理过程中,双戊烯使LDPE相发

生了较明显的溶胀，因而原先处于表层的粒子便从IPP基体中突出来。而在其后的蚀刻过程中LDPE受腐蚀的程度比IPP又小得多，因此，两种作用的共同结果更有利于把两者从其共混物的SEM像中区分开来，图4(b)为突破表层的LDPE粒子的局部放大像。可以看到粒子之间以及粒子与底层之间联结着许多微丝和一些显然是由于这些微丝被拉断之后粘附于粒子表面的痕迹。

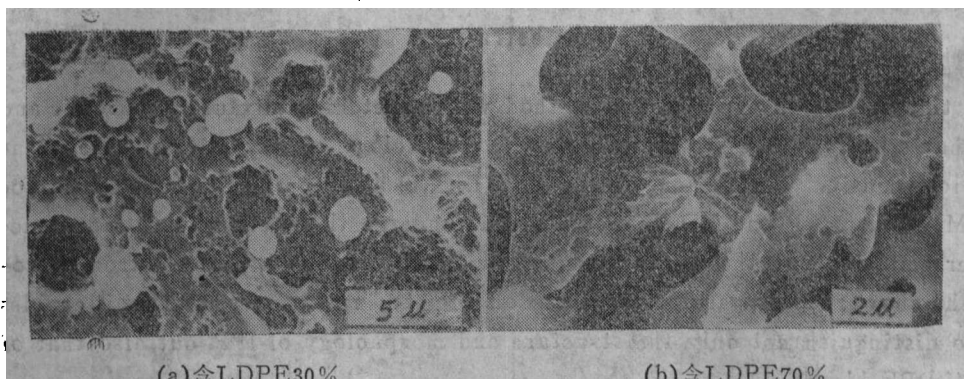


(a) 一般形态

(b) 突破表层的LDPE粒子

图4 IPP/LDPE共混物的溶胀表面

把经过上述溶胀试验的IPP/LDPE样品进行蚀刻试验，结果如图5。此时可清楚地看到，由于表层的IPP被蚀刻而露出表面的LDPE相。当共混物中LDPE含量较低时，它呈现为分散粒子，随着蚀刻深度增大，原来分布于表层的一部分粒子，会脱离IPP基体而形成凹坑〔图5(a)〕。但当LDPE含量较高时，PE组份转变为连续相〔图5(b)〕。此时可以看到PE相形成一种交织网络和一些经过蚀刻仍然残留下来的晶相IPP。Aref-Azar等⁽⁹⁾在PS/PE共混物体系中，也观察到随着组份比的变化，PE由分散相转变为连续相的现象。



(a) 含LDPE30%

(b) 含LDPE70%

图5 溶胀后再蚀刻的IPP/LDPE共混物表面

从图5中还可以看到，图4(b)中联结于PE粒子之间的丝状物和PE粒子表面的粘附物此时都不存在了。无论是分散的PE粒子还是交织状的PE网络，其轮廓线均相当平滑，图5(a)中许多PE粒子周围都形成了一层空隙。我们认为，图4(b)中的丝状物及PE粒子表

面的粘附物应该是无定形相的聚丙烯, 由于它首先被蚀刻, 因而在PE粒子周围形成了一层空隙。又由于共混物的蚀刻表面PE相具有相当平滑的轮廓线, 可以认为PP相与PE相之间的相互作用比较弱, 因而存在比较清晰的相界面, 这与偏光显微镜观察的结果相符合⁽¹⁾。

参 考 文 献

- [1] 潘鉴元等, 中山大学学报(自然科学版), 3, 69, (1980).
- [2] D. R. Fitchmun, et al., J. Polym. Sci., A-2, 8 (9), 1545, (1970).
- [3] P. Blais, et al., J. Colloid and Interface Sci., 47 (3), 636, (1974).
- [4] H. G. Oif and A. Peterlin, *ibid*, 47 (3), 628, (1974).
- [5] G. W. Bailay, J. Polym. Sci., 62 (173), 241, (1962).
- [6] J. S. Mackie and A. Rudin, *ibid*, 49 (152), 407, (1961).
- [7] F. P. Reding and E. R. Walter, *ibid*, 38 (133), 141, (1959).
- [8] R. H. Olley, et al., J. Polym. Sci., phys. Ed., 17(4), 627, (1979),
- [9] A. Aref-Azar, et al., *ibid*, 18 (3), 637, (1980).

Application of the Etching Method to the Study of Morphology of Isotactic Polypropylene and Low Density Polyethylene Blends

Pan Jianyuan Lin Shaokun Huang Shaohui

Abstract

In this article an experimental method with an etching mixture of chromic and sulphuric acids is used to investigate the morphology of isotactic polypropylene and low density polyethylene blends (IPP/LDPE) by scanning electron microscope (SEM). Since IPP and LDPE in the blends undergo the swelling with dipentene-water emulsion and the etching reaction with different rates, the electron micrographs show phase-separated structure on the etching surfaces, so that it enables us to distinguish not only the structure and morphology of IPP, but also that of IPP/LDPE blends.

The structure and morphology on the micrographs depend upon the etching condition employed, characteristic properties (e. g. MI) of polymers and the thermomechanical history, all of which can be demonstrated with different etching surface-structures. Between IPP and LDPE phases, there is an amorphous PP layer, which had been first etched out.