

聚丙烯密度变化与形态等因素的关系

于 水 陈文琇

(北京师范大学, 北京 100875)

摘要 含不同添加剂(二氧化钛、炭黑、酞菁蓝、还原橙)聚丙烯密度与结晶温度、退火以及辐照有关,密度的变化取决于样品的结晶度和球晶体积。辐照后的聚丙烯在 60℃ 低温下退火,密度的增加与结晶温度和退火时间有关,密度最终趋于一个极限值,主要是由于无定形区小分子形成结晶所致。辐照而未退火只能使样品密度发生轻微的变化。

关键词 聚丙烯, 密度, 退火效应, 等温结晶, 辐照

聚丙烯是半结晶聚合物,它的结晶和形态的变化与其原料处理和制样过程有关。了解影响结晶度和结晶微观结构的各种因素有助于了解聚合物的性能,继而改进其性能。本文研究了含不同添加剂(二氧化钛、炭黑、酞菁蓝、还原橙)的聚丙烯的密度与结晶温度、退火以及辐照等因素的关系。

1 实 验

1.1 原料

粉末状型号为 2401 的聚丙烯(北京石化总公司),等规度约97%,熔融指数 5.2 g/10 min。二氧化钛、炭黑、酞菁蓝和还原橙为市售原料,过 200 目筛。

1.2 仪器

TA 3000 热分析系统,瑞士 Mettler 公司产品。X-650 扫描电镜,日本 HITACHI 公司产品。MPV II 显微镜,东德 Leitz 公司产品。MD-01 密度测定仪,纺织部纺织科学院产品。

1.3 样品制备

1.3.1 淬火样品 粉末状聚丙烯与 0.3% 的添加剂在混合机中充分混合,然后在挤出机中挤出,制成粒料。粒料在压片机中于 195—200℃ 预热 6 min, 100 kg/cm² 下热压 4 min 后,在约 16℃ 水中冷却,制得 1 mm 厚实验样品。

1.3.2 等温结晶样品 约 15 mg 样品于 Mettler DSC 30 坩锅中,200℃ 恒温 5 min,然后以 20 K/min 的速率快速降温到 125—141℃ 范围内某要求温度下等温结晶。

1.3.3 辐照样品 ⁶⁰Co γ 射线照射,剂量率 11 kGy/h,按 $G(\text{Ce}^{3+}) = 2.34$ 计算剂量。

1.4 扫描电镜(SEM)分析

样品于蚀刻液(5 g KMnO₄ 溶于 100 ml 浓硫酸)中 80℃ 浸泡 25 min,然后用 H₂O₂ 水溶液浸泡 2 h,干燥后镀金做扫描电镜分析。

1.5 密度测定

以异丙醇-水配制密度梯度液在 25±0.1℃ 下用标准密度小球标定,求得高度和密度的关系,

收稿日期: 初稿 1992-04-20, 修改稿 1992-10-08

用 $r > 0.999$ 的梯度液来测定样品的密度, 精度 $\pm 0.0005 \text{ g/cm}^3$ 。

1.6 结晶度的测定

用差热扫描方法, 在动态条件下测定单位重量熔融扩散热, 依照 100% 结晶样品扩散热($\Delta H_f = 192.3 \text{ J/g}$)计算求得结晶度。

2 结果与讨论

2.1 密度与结晶温度的关系

聚丙烯由结晶和无定形两相组成, 其中结晶的密度大, 所以样品的结晶度增加, 密度应该呈增加趋势^[1], 但是, 在研究聚丙烯以及含二氧化钛、炭黑、酞菁蓝、还原橙等添加剂聚丙烯样品(分别用 PP、PP-白、PP-黑、PP-蓝、PP-橙表示)结晶度与密度关系时, 如图 1 所示, 发现 PP、PP-白等温结晶样品的密度随结晶温度升高而下降, 即样品结晶度升高, 密度反而下降。例如曲线 1 中, 127℃等温结晶的 PP 样品密度为 0.9115, 137℃等温结晶样品的密度降为 0.9040, 结晶温度上升 10℃, 密度下降值为 0.0075。参照 Jacoby^[2]方法在 95.5℃用甲苯蚀刻 127、135、145℃等温结晶样品, β 晶型含量小于 4.7%, 由此导致密度下降值仅为 0.00035, 说明密度下降并非主要由 α 晶型(密度 0.936 g/cm^3)转化为 β 晶型(密度 0.921 g/cm^3)所致。在偏光显微镜下观察不同温度(125—140℃)等温结晶样品, 随着结晶温度升高, 球晶直径几乎呈线性增加($10 \mu\text{m}$ — $60 \mu\text{m}$), 而且越来越趋于形成完善的球晶, 如图 2 所示, 这类似于 Mucha^[3]的结论。

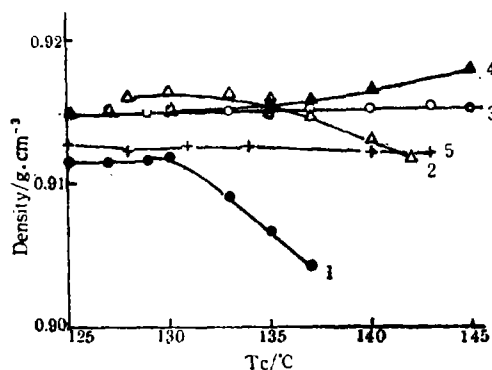


Fig 1. The relation between the density of samples vs. the temperature of isothermal crystallization
(1) PP (2) PP-white (3) PP-blue
(4) PP-orange (5) PP-black

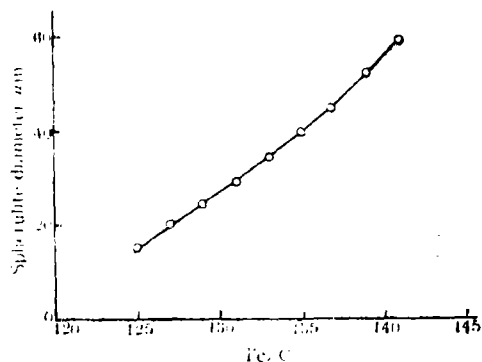


Fig 2. The relation of spherulite diameter vs. the temperature of isothermal crystallization

结晶温度升高, 一方面使得样品结晶度上升, 另一方面使得球晶体积增大。结晶度上升, 样品的密度增加; 球晶体积增大, 根据堆积原理, 又会使密度下降, 这两个因素由正反两方面影响样品的密度。淬火样品, 由于结晶温度低, 过冷温差($\Delta T = T_L - T_c$, 其中 T_L 为样品熔融温度, T_c 为结晶温度)大, 结晶速度快, 样品中球晶体积小, 密度主要取决于结晶度, 所以常常依据样品密度计算结晶度。高温结晶样品, 过冷温差小, 结晶速度慢, 球晶直径增加, 此时密度主要受球晶体积的影响, 所以出现了 PP、PP-白的密度随等温结晶温度升高而下降的现象。根据图 1 中结晶温度与密度的关系曲线可以预见: PP、PP-白样品球晶的体积随结晶温度增加变化较大, PP-蓝、PP-橙、PP-黑样品球晶体积随结晶温度的增加变化较小, 图 3(1)和(2)两组 SEM 照片上下比较, 证实了这点。

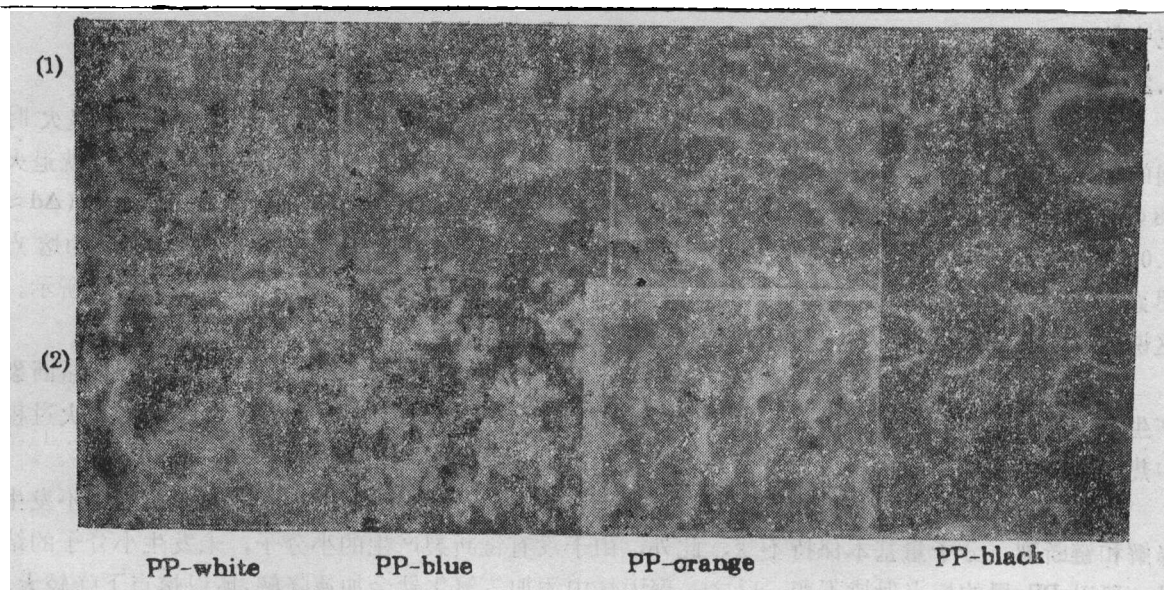


Fig 3. The SEM photograph of the samples in different temperature of isothermal crystallization (1)130°C (2)137°C

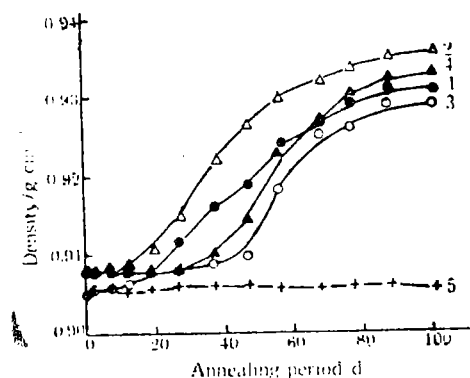


Fig 4. The relation of density vs. annealing period on quenched polypropylene samples with various additives, annealing temperature 60°C

(1) PP (2) PP-white (3) PP-blue
(4) PP-orange (5) PP-black

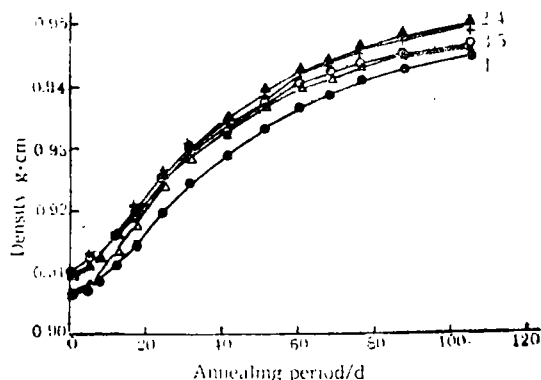


Fig 5. The relation of density vs. annealing period on quenched polypropylene samples with various additives after those samples irradiated with dose of 597 kGy, annealing temperature 60°C

(1) PP (2) PP-white (3) PP-blue
(4) PP-orange (5) PP-black

Tab 1. The change of melting temperature and crystallinity degree of quenched samples before and after annealing

Samples	Items	PP	PP-white	PP-black	PP-blue	PP-orange
Before	m. p./°C	167.5	167.7	167.5	166.8	167.0
annealing	Cryst./%	47.4	47.3	47.0	48.1	48.0
After 88 days	m. p./°C	154.1	153.7	167.8	156.5	156.4
annealing at 60°C	Cryst./%	51.8	53.9	46.9	50.2	52.8

2.2 密度在退火过程中发生变化的影响因素

在 120—150°C 温度范围内对聚丙烯进行退火, 则发生结晶度增大, 密度增加, 片晶增厚等效

应^[4-5],在温度低于80℃的条件下是否发生以上效应未有定论。

2.2.1 退火过程中密度变化与样品的分子量变化有关

在60℃烘箱中加热对含不同添加剂聚丙烯进行了低温退火研究。淬火样品其密度随退火时间的变化,如图4所示,可以看出,几种样品的密度随退火时间延长而不同程度地增大,就退火88 d的样品而言,PP-白密度变化值 Δd 最大($\Delta d = 0.029 \text{ g/cm}^3$),PP-黑 Δd 几乎不变($\Delta d \approx 0.001 \text{ g/cm}^3$),DSC热分析得知,退火后除PP-黑的熔点、结晶度保持不变外、其它样品的熔点明显下降(12.1 ± 1.9)、结晶度明显增大(4.3 ± 1.8),其中PP-白变化最为明显,如表1所示。这说明样品在60℃下退火,其退火效应是明显存在的。

样品在退火过程中受热发生降解,分子链断裂,会导致分子量下降、熔点下降^[6],而链断裂产生的小分子在退火过程中结晶,又会使样品结晶度增加和熔点升高。但是,由于60℃退火过程中热降解的影响为主,所以出现了结晶度升高,熔点下降的现象,如表1所示。

炭黑分布在PP中,对热降解有一定的抑制作用,所以PP-黑在60℃受热退火情况下不发生降解和链断裂,分子量基本保持不变,此外,由于没有链断裂产生的小分子,未发生小分子的结晶,所以PP-黑的熔点保持不变。反之,聚丙烯中添加二氧化钛会加速降解,所以熔点下降较大。比较表1中PP-白、PP-黑样品熔点下降与密度增加的关系,可以进一步认为密度变化和退火造成的分子量下降有关。

2.2.2 辐照后产生的小分子在退火过程中形成晶体使密度增加 淬火样品经597 kGy γ 射线辐照后60℃退火,密度随加热时间的变化如图5所示。图4与图5比较可知,辐照样品密度增长较未辐照样品更加明显,PP-黑样品,未辐照退火,熔点不变,即分子量变化小,密度几乎保持不变($\Delta d \approx 0.001 \text{ g/cm}^3$);辐照后, γ 射线导致其分子链断裂,生成小分子,分子量下降^[7],而退火过程中小分子结晶使样品密度增加显著($\Delta d = 0.041 \text{ g/cm}^3$),这进一步说明了密度增加程度和降解所产生的小分子的存在有关,换言之,分子量小的样品即使在较低温度下(60℃)退火,其效应也十分明显。

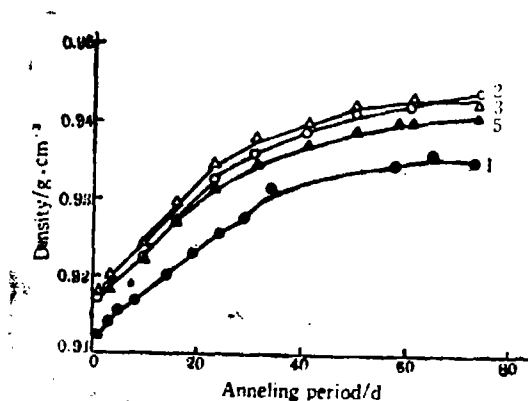


Fig 6. The relation of density vs. annealing period on irradiated PP samples with various additives, dose 1380 kGy, temperature of isothermal crystallization 135℃, annealing temperature 60℃
(1) PP (2) PP-white (3) PP-blue (5) PP-black

将125℃、130℃、135℃和140℃等温结晶的四组样品辐照1380 kGy后,在60℃烘箱中退火,密度都随退火时间的增加而增大,图6列出了135℃等温结晶样品密度的变化规律,可以看出,四种样品的密度随退火时间增加而增大,这说明即使是高温结晶的样品,经 γ 射线辐照后(1380 kGy),产生的小分子物质在较低的温度下,可以在无定形区发生结晶,使样品的密度增加。

2.2.3 等温结晶样品,辐照后退火,其密度增加到最后不变时的极限值随结晶温度不同而异 135℃等温结晶聚丙烯样品辐照1380 kGy后进行SEM分析,比较不同退火时期的照片能够看出,样品退火之后,片晶厚度明显增加,如图7所示。结合前面的讨论,可以肯定,聚合物经热降解或辐射降解后,由于分子链断裂,

分子量下降, 在低温下也可以发生与高温(120—150℃)退火相似的效应, 即结晶度增加, 密度增大, 片晶增厚。

辐照后的样品在低温 60℃ 下可发生退火效应, 密度增大, 但是样品的密度并不是随着退火时间的延长无限的增大。如图 8 所示, 退火 60 d 后, 密度随时间增加的幅度越来越小最后趋于不变。根据 Fischer^[4] 提出的晶层厚度与密度关系的理论, 可以认为样品退火后密度中趋定值是由于晶层厚度达到了极限, 即在退火温度下达到了热力学平衡。可以预见, 如果将退火温度提高, 样品晶层厚度还会增加, 直到建立新的热力学平衡为止。

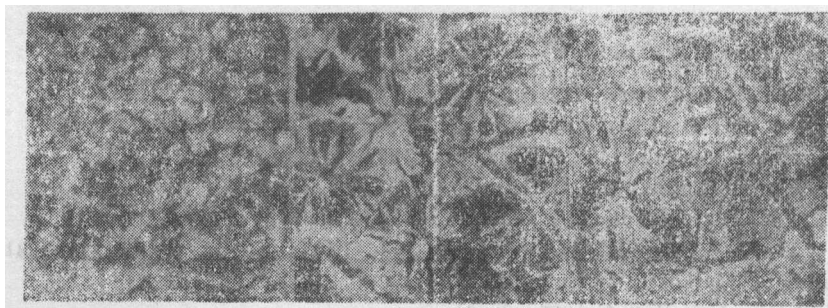


Fig 7. The SEM photograph of irradiated polypropylene samples in various annealing period, dose 1380 kGy, the temperature of isothermal crystallization 135℃, annealing temperature 60℃

(1) 0 d (2) 58 d (3) 110 d

从图 8 还可以看出, 同一样品, 不同温度下等温结构, 辐照后退火, 密度趋于不变的极限值不一样, 在较低温度下等温结晶的样品极限值较高。原因有两方面, 一是小分子在无定形区形成结晶使样品结晶度增加, 由于结晶温度高的样品结晶度高, 无定形成分相对较少, γ 射线大剂量辐照后, 结晶度基本不变, 其降解主要发生在无定形区^[7], 无定形成分少的样品, 形成的小分子所占比例少, 所以重新形成结晶的相对量也少, 故密度增加的极限值小。二是退火使球晶内部的片晶厚度增加, 而球晶体积不发生变化。依据上述密度与结晶温度的关系, 高温结晶样品球晶体积大, 堆积原理导致其密度极限值小。

2.2.4 辐照后所产生的小分子, 若未经退火重新形成结晶, 则密度的变化很小 研究淬火、

等温结晶样品(125、130、135℃)其密度与 γ 射线辐照剂量的关系时, 发现一个共同的特征, 即开始辐照时(<200 kGy 范围内), 样品密度随吸收剂量增加稍有增大($\sim 0.002 \text{ g/cm}^3$), 当剂量继续增加时, 样品密度基本上保持不变。 γ 射线可使聚丙烯晶层间“系分子”^[8]断裂, 系分子断裂后, 晶层排列有变密的趋势, 从而使样品密度有所增加, 但是系分子断裂导致晶层变密的程度有限, 所以样品密度变化很小。

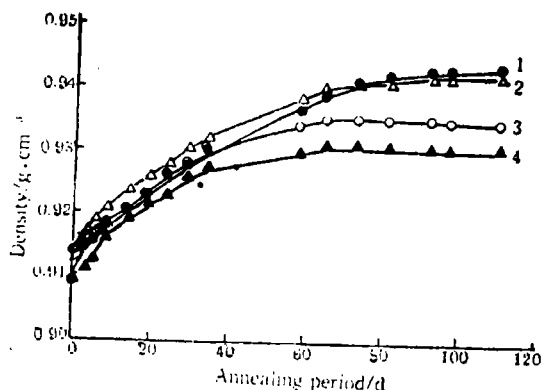


Fig 8. The relation of density vs. annealing period on irradiated polypropylene samples, dose 1380 kGy, in various temperature of isothermal crystallization, annealing temperature 60℃
(1) 125℃ (2) 130℃ (3) 135℃ (4) 140℃

3 结 论

聚丙烯的密度受结晶度和球晶体积正反二方面因素的影响,随着结晶温度增高,后者的影响逐渐变得明显;聚丙烯经热降解或辐射降解后,产生的小分子,使得样品在较低温度下就可以发生退火效应:结晶度增加,密度增大,晶层增厚;等温结晶样品辐照后退火,密度最终趋于极限值,该极限值随结晶温度不同而异,主要由于辐照后退火使样品无定形区断裂形成的小分子结晶所致; γ 辐射使聚丙烯“系分子”断裂,导致样品密度只发生轻微的变化。

参 考 文 献

- 1 Wright D G, Dunk R. *Polymer*, 1988, 29: 793
- 2 Jacoby P, Bersted B H et al. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 1986, 24: 161
- 3 Mucha M, Kryszewski M, *Colloid & Polymer Sci.* 1980, 258: 743
- 4 Fischer E W, Schmidt *Angew. Chem.*, 1962, 74: 551
- 5 Me Cresdt M J, Schultz J M et al. *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 1979, 17: 725
- 6 中国科学技术大学高分子物理教研室编著. 高聚物的结构与性能. 北京: 科学出版社, 1981: 350
- 7 Babic D, Safran J A, Markovic V. *Isotopenpraxis*, 1983, 19(7): 228
- 8 Peterlin A. *J. Polym. Sci. Part C*, 1965, 9: 61

THE DENSITY CHANGE OF POLYPROPYLENE RELEVANCE TO ITS MORPHOLOGY AND OTHER FACTORS

Yu Shui Chen Wenxiu

(Beijing Normal University, Beijing 100875)

ABSTRACT The relation of density of polypropylene without and with various additive(carbon black,titanium dioxide,phthalocyanine blue and helindon orange)versus its isothermal crystallization temperature, annealing period and irradiation was examined in this paper. The change of density was affected by the crystalline degree and the spherulite diameter of polypropylene samples.The increasing value of irradiated polypropylene density depended on its crystallization temperature and annealing period, which increased up to a maximum value for each given crystallization temperature, due to the crystallization of smaller molecules, which were formed by radiation chain scission. The densities were change very less after irradiation without annealing.

KEYWORDS Polypropylene, Density, Annealing, Additives, Morphology, Irradiation