

用密度梯度法测 BOPP 膜生产 过程样密度的研究^{*}

黄少慧 王群昭 邓庆仪

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘 要 采用密度梯度管法测定 PP 薄膜密度, 比较了水-甲醇、水-乙醇、水-异丙醇体系作介质时, 在双轴拉伸聚丙烯薄膜生产过程的不同阶段样品的密度测量结果. 同时以 X 射线衍射法与密度法的结果进行比较.

关键词 双轴拉伸聚丙烯, 薄膜, 密度, WAXD

分类号 O 631

用密度梯度 (DGC) 法测定聚丙烯 (PP) 密度, 一般采用醇-水体系. 当用水-乙醇体系 DGC 管作生产监控, 测定厚 $6\sim 18\mu\text{m}$ 的电容用双轴拉伸 PP 薄膜 (BOPP) 生产过程各阶段试样时, 发现所测结果不稳定, 特别是表面粗化的电容膜, 未能分辨出是试样结构不稳定所导致, 抑或测定方法有问题; 由于这些样品较薄, 且希望通过测定监控生产过程, 要求同时测定的试样多, 速度要快, 其它密度测定方法难以达到目的, 使有必要认真对 DGC 法进行系统的研究. 有人提出用甲醇或异丙醇^[1,2]来代替乙醇进行测定. 本文用这 3 种体系, 对 BOPP 电容膜生产过程不同阶段试样的密度进行了测定比较, 再重点对水-乙醇体系进行了系统的研究, 同时用 Mo 靶和 Cu 靶的广角 X 射线衍射法 (WAXD) 测定不同样品经乙醇浸泡前后结晶密度的变化, 进一步探明介质对测量微薄类 PP 密度的适用性. 结果表明, BOPP 生产过程各阶段试样在醇中浸泡时, 热历史不同的试样, 密度确会发生程度不同的一些变化; 用 DGC 法可监测微薄类 BOPP 电容膜的密度, 但在配管及测定时, 应注意其特殊性, 严格遵守预定条件.

1 试样和实验方法

取单面粗化, 终膜厚度为 $15\mu\text{m}$ 的膜生产过程各阶段的试样做测试样, 包括: 挤出后冷辊骤冷样 C (厚 0.62mm), 纵拉前经热处理样 MP3 (厚 0.63mm), 纵拉前辊样 MP4 (厚 0.62mm), 纵拉后辊样 MP5 (厚 0.10mm), 纵拉后经热处理样 M (厚 0.09mm), 及双轴拉伸和电晕处理后薄膜 E (厚 $15\mu\text{m}$), 加上双面粗化膜 RR12 (厚 $12\mu\text{m}$) 共 7 种试样.

将密度等差变化的醇水混合液, 先重后轻地分层缓慢注入管中, 在 $(30\pm 0.05)^\circ\text{C}$ 的恒

* 广东省自然科学基金资助项目

收稿日期: 1996-08-29 黄少慧, 女, 58 岁, 教授

温槽中静置, 用 9 个已知密度的标准玻璃小球, 标定高度对密度工作曲线. 各试样取 3~5 小块, 用醇摇晃浸润, 然后放到管中, 隔一段时间读取样品在管中的位置, 从同时画出的工作曲线上定出其密度. 样品的结晶密度按

$$X_{cp} = (d - d_a) / (d_c - d_a)$$

计算 (体积百分数), d 为样品密度 (kg/m^3), 以下同), 非晶区密度 $d_a = 853$, 晶区密度 $d_c = 936$ ^[1]. 另用 Shimadzu XD-3A X 射线衍射仪, 分别用 Mo 靶 ($2\theta = 14^\circ \sim 4^\circ$) 和 Cu 靶 ($2\theta = 30^\circ \sim 10^\circ$) 测定结晶度, 其计算采用 Weidinger 等^[3]的方法. 为减少除介质外的影响, 所取样品均一分为二, 用于浸泡乙醇和室温存放, 每次同时测定室温存放的参比样, 以比值研究介质的影响.

2 结果与讨论

2.1 密度梯度管配制及测定条件对结果的影响

图 1 是较薄样 MP5 和极薄样 RR12, 在两种密度范围 ($800 \sim 1000 \text{ kg}/\text{m}^3$, $880 \sim 930 \text{ kg}/\text{m}^3$) 的梯度管中, 密度读数与投样时间的关系. 可见, 对极薄 BOPP 膜而言, 当梯度管灵敏度高, 测量精度高时, 达到稳定平衡所需的时间会相对较长, 以通常试样的测定时间来考虑, 就会认为微薄膜的密度值很不稳定. 采用如上述的分层配液制管法, 若各液混合均匀后立即注入管, 往往发现在液体中会缓慢产生一些很细小的气泡, 黏在薄膜上, 使薄膜缓慢上浮, 使测出的密度值不稳定. 有气泡时不但密度偏低, 且平行样品差别较大, 重现性差. 曾试用密度连续改变的混合液, 连续流入管的方法, 或在管中放入体积各半的两层液体, 经长时间自行扩散而配得的梯度管, 均会出现产生微气泡的现象. 若分层配液时, 各混合液配好后静置一段时间, 待其中微气泡全逸出后才注入管, 微气泡的产生几率将大大减少.

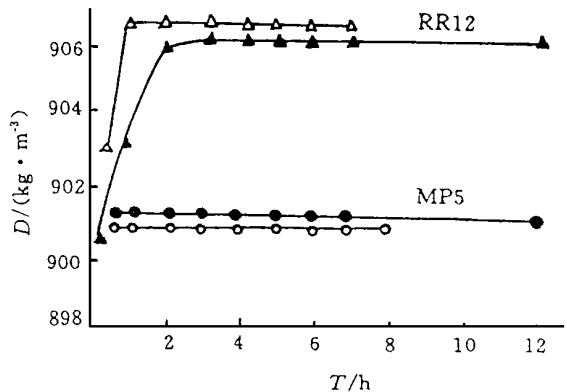


图 1 试样位置与时间的关系 (水-乙醇体系)

○ △: 密度范围 $800 \sim 1000 \text{ kg}/\text{m}^3$

● ▲: 密度范围 $880 \sim 930 \text{ kg}/\text{m}^3$

2.2 水-甲醇, 水-乙醇, 水-异丙醇三种液体体系的比较

图 2 是 C, MP3, MP4, M, RR12 分别在水-甲醇 (a), 水-乙醇 (b), 水-异丙醇 (c) 三体系中, 显示出的密度与在梯度管中停留时间的关系, 可见样品在三体系中的行为均相似. 但水-甲醇体系所测得的密度值稍偏低. 由于甲醇挥发性大, 毒性高, 不利于操作; 而水-异丙醇体系, 由于粘度较大, 有极薄膜在其中达到悬浮平衡所需的时间较长的问题 (RR12 需 2 h), 因此, 综合看来, 还是认为水-乙醇体系为三者最为合适的体系.

2.3 在水-乙醇体系中样品密度随时间的变化

为观察乙醇对样品的作用, 延长悬浮时间, 研究了在测量密度范围为 $880 \sim 930 \text{ kg}/\text{m}^3$

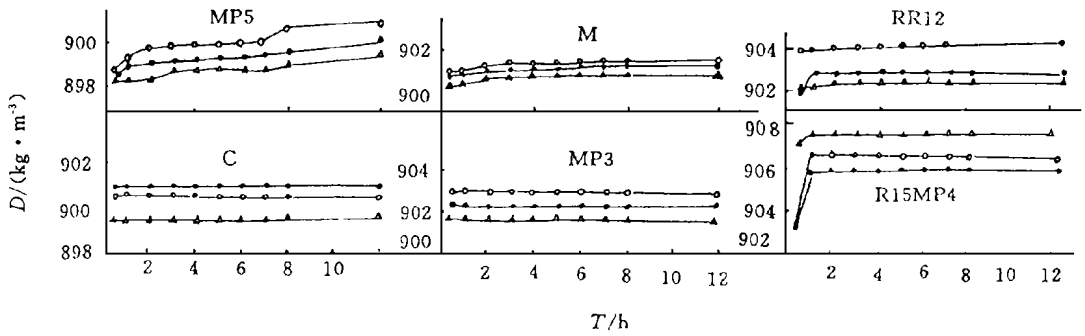


图 2 试样密度与投样时间的关系 (密度范围: 800~ 1 000 kg/m³)

△: 水-甲醇 ○: 水-乙醇 ●: 水-异丙醇

的乙醇体系梯度管中, 样品 w 密度随悬浮时间的变化, 结果如图 3 所示. 纵拉前厚度较大的 C, MP3, MP4, 其密度在投样后随时间增长而有所增大, 且这种增大主要发生在 1~ 5 h 之间, 试样在 1 h 内密度无变化, 故可在此时间内测定原试样的密度. 经纵拉的 MP5, M, 在 12 h 内密度无变化, 表明经纵拉取向后样品的结构较稳定. 经横拉热定型的极薄膜 RR12 在 7 h 内密度未见增大, 但 E 则在 5 h 后即有明显增大. 从上述结果看, 在乙醇长时间浸泡下, 热历史不同的试样, 密度数值确会发生变化, 但若选择合适的测量条件, 所得的结果就能进行比较.

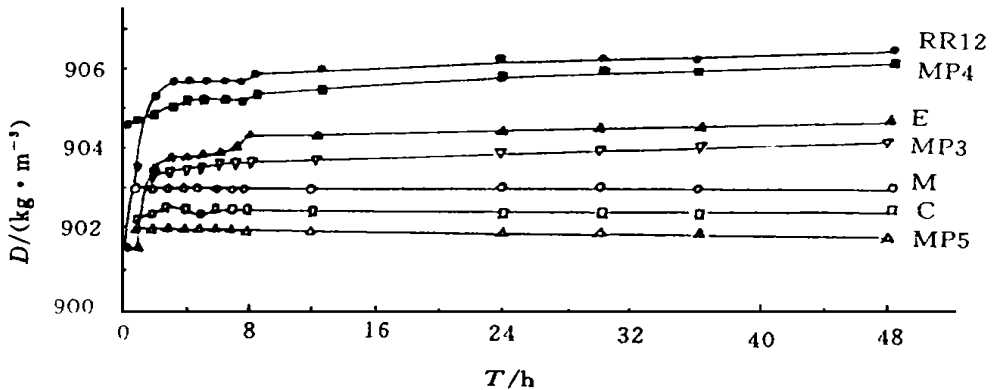


图 3 试样密度与时间的关系 (密度范围: 800~ 1 000 kg/m³ 水-乙醇体系)

2.4 X 射线 (WAXD) 测量结晶度

为进一步了解介质对 PP 的作用, 用 WAXD 进行了验证实验. 试样为生产过程厚、中、薄三个阶段各取一较有代表性的样品, 即 C (三样中结构最不稳定的), MP5 (纵拉后未热定型) 及 RR12 (最薄样). 表 1 列入以 Mo 靶、Cu 靶为 X 射线光源, 所测几种样品用乙醇浸泡前后结晶度的变化. 比较从 Mo 靶和 Cu 靶所得的 WAXD 结晶度可见, Mo 靶的结果明显

偏低. 比较 Cu靶和 Mo靶的 WAXD图谱 (图 4), 可见在 Mo靶图谱中, 衍射峰数少, 不同结晶峰之间相距很近, 按 Weidinger方法确定非晶区峰时, 把结晶峰的部分包含进去了, 从而导致结果偏低. Cu靶的 WAXD结果与密度法的比较, 对样品 C基本一致, 表明两种测定方法均适用于未拉伸 PP. 但拉伸后的样品 MP5和 RR12的 WAXD法结晶度都比密度法的要高较多, 原因是经拉伸后 PP不但晶区有取向, 而且非晶分子链也有取向, WAXD是以测定微区规整程度来计算结晶度的, 使所测结果是结晶与取向的有序性的综合. Vries^[1]比较了密度法与 DSC法测得的结晶度 (重量百分数), 得出两种方法结果符合得很好, 因为这两种方法测定时, 取向的非晶区对结果影响较小. 从另一角度看, 也可从 WAXD测定结果与密度法或 DSC法测定结果进行比较, 可对工艺条件相似的系列试样的取向状态作定性的比较, 作为对加工工艺条件的监测. 从表中对比参比样的变化, 可见乙醇浸泡时结晶度变化情况, 基本与密度法观察到的结果一致. 对于 RR12, 经 8h 浸泡, WAXD测得的结晶度未见升高却有所降低, 30h 后才见密度升高. 但根据前面密度法的结果, 其密度在 8h 内并无降低而是基本不变, 这种差别的原因应来自非晶区中的 PP分子链的醇的影响下, 产生部分解取向, 由于不是体积的变化, 所以对密度影响并不大. 但对 WAXD来说, 有序性有所降低, 峰面积减少, 所算出的结晶度就降低. 其后, 由于醇的润湿作用, 使非晶区的分子链活动能力加强, 且其中刚解取向的非晶区分子活动能力较高, 易于结晶, 从而使结晶度增大^[4]. 类似的变化未在 MP5上观察到, 应是由于 MP5较厚, 表层的变化不足以体现在整个样品的密度上. RR12继续浸泡 22h 后, 结晶度提高导致的晶区衍射峰强度的升高, 超过由于非晶区解取向导致的反映在晶区衍射峰中的减弱, 其 WAXD法结晶度测量值有升高, 这与密度法一致.

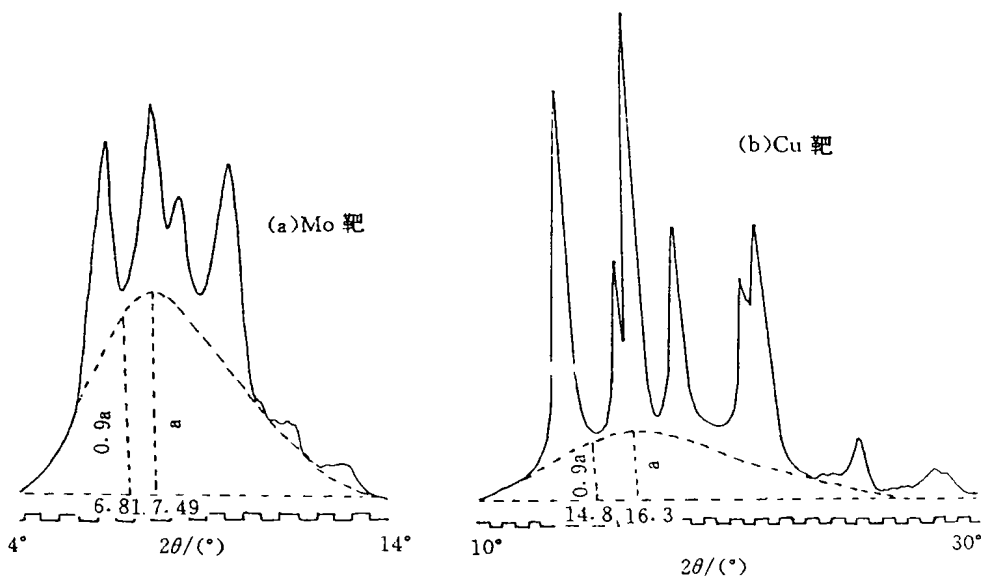


图 4 样品 C 的 WAXD 图谱

表 1 样品在浸泡乙醇前后 WAXD 所测结晶度及其与密度法之比较 /%

项 目		WAXD法			DGC法
C	参比样	56.9	放置 8 h 56.0	放置 30 h 58.1	58.4
	浸样	浸前 56.8	浸 8 h 56.2	浸 (8-22) h 58.2	
	浸样 参比样	0.998	1.004	1.002	
	(Mo靶)	(28.7)	(29.5)	(31.6)	
MP5	参比样	68.3	放置 8 h 68.0	放置 30 h 66.5	58.3
	浸样	浸前 68.8	浸 8 h 68.5	浸 (8-22) h 67.4	
	浸样 参比样	1.007	1.007	1.014	
	(Mo靶)	(42.0)	(42.1)	(39.6)	
RR12	参比样	79.3	放置 8 h 76.6	放置 30 h 74.6	63.9
	浸样	浸前 80.6	浸 8 h 77.0	浸 (8-22) h 76.4	
	浸样 参比样	1.016	1.005	1.024	

参 考 文 献

- 1 Vries A J de. Structure and properties of uni- and biaxially oriented PP films. Pure Appl Chem, 1981, 53: 1011
- 2 Bheda J H, Spriuell J E. The effect of process and polymer variables on the light transmission properties of PP tubular blown films. Polym Eng Sci, 1986, 26 (1): 736
- 3 Weidinger A, Hermans P H. On the determination of the crystalline fraction of isotactic PP from X-ray diffraction. Macromol Chem, 1961, 50: 98
- 4 谢大荣, 吴南屏. 电工用聚丙烯薄膜耐浸渍剂性能的研究. 绝缘材料通讯, 1983, 1: 18

Study on the Density Measurement of Samples from the Processing Courses of BO PP Capacitor Films with Density Gradient Column Method

Huang Shaohui* Wang Qunzhao Deng Qingyi

Abstract The density measurement of samples from the processing course of BO PP capacitor films by the density gradient column (DGC) method has been studied in order to find out the accuracy and the suitable condition for the measurements. Three liquid media water-methanol, water-ethanol and water-isopropanol (density range 800~1000 kg/m³) were compared. The DGCs with density range 880~930 kg/m³ were made by using the optimum medium water-ethanol system, and the density variation of samples in the column was carefully studied. The crystallinity variation of samples soaked in ethanol was measured with WAXD to compare with the result from the density method.

Keywords BO PP film, density, WAXD

* Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275