

小角 X 光散射法研究聚丙烯/乙丙橡胶合金的相结构^{*}

马桂秋 原续波 盛 京^{**}

(天津大学材料科学与工程研究所 天津 300072)

摘 要 用 X 光小角散射和扫描电子显微镜研究了聚丙烯/乙丙橡胶合金薄膜. 根据 Debye-Buech 光散射统计理论计算了结构参数, 即相关函数 α_c 、平均弦长 $\bar{l}$ 和旋转半径 $\bar{R}_g$. 同时计算了 Porod 指数 α , 并用 α 讨论了分散相的形状. 用扫描电子显微镜观察了共混物的形态和结构.

关键词 X 光小角散射, 聚丙烯合金, 乙丙橡胶合金

小角 X 射线散射(SAXS)是指靠近原光束附近很小角度内($< 2^\circ$)电子对 X 光的漫散射现象. 这种散射依赖于小粒子存在及具有不同电子密度的结晶与非晶区的交错结构以及聚合物固体中存在的分散的微孔等不均匀结构. 适于研究纳米级结构. 它与微米散射理论的区别仅仅在于 X 光散射是基于电子密度的波动. 早在 20 世纪 30 年代初就发现了光散射现象. 此后 Kratky, Guinier, Hosemann, Debye 和 Porod^[1] 等相继建立和发展 SAXS 理论, 至今他们的理论仍然是 SAXS 方法研究高分子结构的基础. Stein 等^[2] 用 SAXS 方法研究了 PCL/PVC 共混物的相结构. 盛京等^[3,4] 用光散射结构参数表征了 PS/EPDM、PP/PcBR 和 PP/EPR 合金的相结构.

本文应用 SAXS 理论及方法讨论了等规聚丙烯/乙丙橡胶(IPP/EPR)合金的相结构和相尺寸, 以及合金中分散相的形状. 用扫描电子显微镜(SEM)观测了合金的相结构和形态.

1 实 验

1.1 原料

聚丙烯(IPP), 1300, 高等规度, $MI = 8$, 北京燕山石化公司产品. 二元乙丙橡胶(EPR), 门尼粘度 45, 兰州石化公司产品.

1.2 合金制备

按一定比例称取一定量的 IPP 和 EPR, 在密炼机(XSS-30, 扭矩流变仪, 上海轻机模具厂)进行熔融混炼, 混炼温度为 210°C , 转速 32 r/min, 混炼时间 5 min. IPP/EPR 合金组成见表 1.

Table 1 The compositions and Porod's index of α IPP/EPR blends

Item	Compositions (wt/wt)						
IPP/EPR	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60
Porod's index α		2.993	1.937	2.759	2.282	2.550	2.072

1.3 样品制备

将共混物(合金)在油压机上用模具在 230°C , 24.5 MPa 下压制成厚 1 mm 的片. 预热 3 min, 热压 3 min, 尔后迅速移至冷压机上保压 (24.5 MPa), 冷压至室温.

1.4 X 光小角散射(SAXS)

应用 Rigaku, D/max-rA, X 光衍射仪进行 X 光小角散射测量. 测试条件 40 kV, 100 mA, $\lambda = 0.1542 \text{ nm}$. SAXS 采用无限高四狭缝准直系统. 样品为 $1 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm}$ 片.

1.5 扫描电子显微镜(SEM)

应用日本 HITACHIX-650 扫描式电子显微系统对样品进行观测. 样品采用 1 mm 厚的条状, 于液氮中冷冻 30 min, 取出后迅速打断, 断口用环己烷刻蚀.

2 结果与讨论

2.1 SAXS 分析

2.1.1 相结构与相尺寸分析 根据 Debye^[5,2] 非均匀固体散射理论, 散射体系具有球对称时, 散射强度有以下关系:

$$I_s = 4\pi K' V_s \overline{\eta^2} \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin(\hbar r)}{\hbar r} r^2 dr \quad (1)$$

式中 V_s 为散射单元的体积, $\overline{\eta^2}$ 为体系的密度均

* 2001-03-30 收稿, 2001-05-12 修稿; 国家重点自然科学基金资助项目(基金号 59733070); ** 通讯联系人

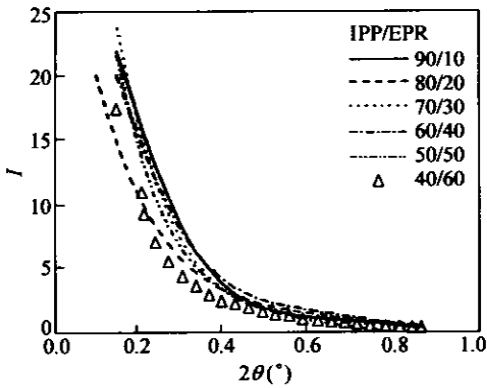


Fig. 1 The variation in relative corrected SAXS intensity with 2θ for IPP/EPR blends having compositions

方起伏, $\gamma(r)$ 为相关函数, 与散射单元的结构有关, $h = 4\pi\sin\theta/\lambda$, 为散射角 2θ 的一半. 图 1 是 IPP/EPR 合金的 X 光散射强度的角分布图. 对于多数高聚物, 相关函数具有以下形式:

$$\gamma(r) = e^{-r/a_c} \quad (2)$$

式中 a_c 为相关距离, a_c 是 η^2 周期变化的平均值. 同时 Stein 等^[2]指出, 对于稀释体系中的球形分散粒子, $a_c = 4/3R$ (R 为粒子半径). 对于浓的非均相体系, a_c 代表其中各组份平均尺度, 它不仅与粒子大小有关, 而且依赖于粒子间距等结构因素.

将(2)式代入(1)式积分得:

$$I_s(h) = K' \frac{a_c^3}{(1 + h^2 a_c^2)^2} \quad (3)$$

即

$$\frac{1}{[I_s(h)]^{1/2}} = \frac{1}{(K'a_c^3)^{1/2}} (1 + h^2 a_c^2) \quad (4)$$

以 $[I_s(h)]^{-1/2}$ 对 h^2 作图, 应得一直线, 其斜率与截距之比为 a_c^2 (见图 2). 由该数据计算了合金体系的 a_c 值. a_c 与合金组成的关系由图 3 给出. 随组成 EPR 含量的增加, a_c 值增大, 在组成为 50/50 处, a_c 值最大. 这符合合金中分散相尺寸与组成

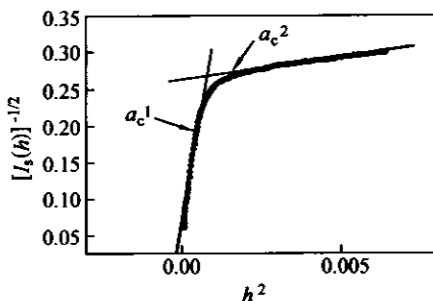


Fig. 2 Plot of $[I_s(h)]^{-1/2}$ against h^2

的关系的规律.

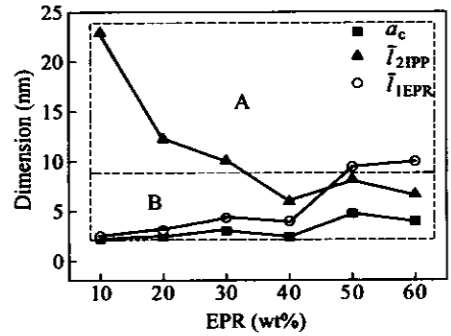


Fig. 3 Variation of the correlation distance a_c and average chord length $\bar{l}_{1EPR}$ and $\bar{l}_{2IPP}$ with compositions for IPP/EPR blends

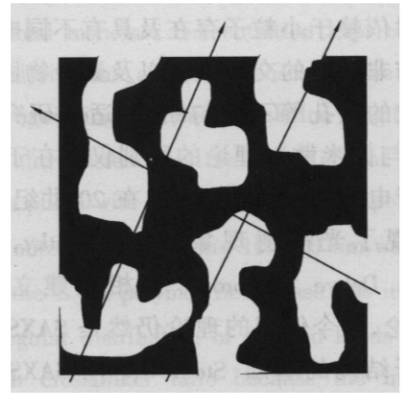


Fig. 4 Chord lengths of a random two phases system (after Kratky^[1])

The average chord lengths are the average lengths of randomly drawn vectors passing through the two phases.

对于无规分散的两相体系, Porod^[6] 给出了两相平均弦长($\bar{l}$)的概念(见图 4), 以表征两相的平均尺寸. 合金中:

第一相的平均弦长:

$$\bar{l}_1 = \frac{a_c}{\phi_2} \quad (5)$$

第二相的平均弦长:

$$\bar{l}_2 = \frac{a_c}{\phi_1} \quad (6)$$

ϕ_1 、 ϕ_2 分别为两相的体积分数. $\bar{l}_1$ 和 $\bar{l}_2$ 可以由相关距离 a_c 计算. $\bar{l}_{1EPR}$ 和 $\bar{l}_{2IPP}$ 的计算结果于图 3 中显示. $\bar{l}_{1EPR}$ (EPR 相) 随 EPR 含量的增加而增大, $\bar{l}_{2IPP}$ (IPP 相) 随着 EPR 含量的增加而减小, 即 IPP 由连续相向分散相过渡. 而 EPR 相由分散相向连续相过渡. 在 EPR 含量为 10% 时, $\bar{l}_{1EPR}$ 约等于

2.5 nm.这相当于单个 EPR 分子线团的尺度.因此,当 EPR 在合金中含量比较低时,处于单分子分散.由图 3 可看到,在 A 区 IPP 和 EPR 相均为连续相.B 区 IPP 和 EPR 相是分散相. α_c 值的变化规律与分散相近似.可以认为合金中 EPR 相在很大的组成范围处于分散相状态,相反 IPP 相大范围内是连续相.

如果把高分子合金视为固态溶液,分散相可以认为是溶液中的颗粒.因此,可以用均方旋转半径 $\overline{R}_g$ 来表征分散相的尺度^[6].将(1)式中 $\sin(kr)$ 对 kr 展开

$$\begin{aligned} I_s(\theta) &= c \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin(kr)}{kr} r^2 dr \\ &= c \left[\int_0^\infty \gamma(r) r^2 dr - \frac{k^2}{3!} \int_0^\infty \gamma(r) r^4 dr + \dots \right] \\ &= I_s(0) \left[1 - \frac{k^2}{3!} \frac{\int_0^\infty \gamma(r) r^4 dr}{\int_0^\infty \gamma(r) r^2 dr} + \dots \right] \end{aligned} \tag{7}$$

因为,

$$\frac{\int_0^\infty \gamma(r) r^4 dr}{\int_0^\infty \gamma(r) r^2 dr} = 2R_d^{2[8]} \tag{8}$$

因此,

$$P(\theta) = \frac{I_s(\theta)}{I_s(0)} \cong 1 + \frac{\overline{R}_g^2}{3} k^2 + \dots \tag{9}$$

或者在很小时有 Guinier 近似^[8]:

$$P(\theta) \cong e^{-\frac{\overline{R}_g^2}{3} k^2} \tag{10}$$

以 $\ln P(\theta)$ 对 k^2 作图,在 k 很小时可得一直线,斜率即为 $\overline{R}_g^2$,图 5 给出了 $\overline{R}_g^2$ 与组成的关系. $\overline{R}_g^2$ 随 EPR 含量的增加而增大,同样在 EPR 为 50% 时有最大值.因此, $\overline{R}_g^2$ 的变化规律与 α_c 相似,与分散相一致.

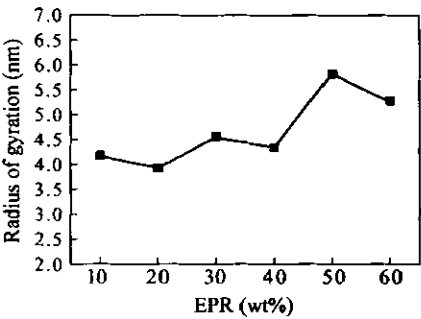


Fig. 5 The relation of $\overline{R}_g$ with component of EPR in IPP/EPR blends

2.1.2 分散相的形状和分形特征 用 SAXS 理论可以分析合金中分散相的形状, Porod 指数 $\alpha^{[9]}$ 的数值可以表征部分散射单元粒子的形状. 散射强度有 $I_s(h) \propto h^\alpha$ 的关系, α 即 Porod 指数. 当 α 等于 1 时, 散射粒子呈细棒状; α 等于 2 时, 粒子呈片状; α 等于 4 时, 粒子呈球状. $\ln I_s(h)$ 对 $\ln h$ 的作图见图 6, 由图计算的 α 值见表 1, α 的数值在 2~3 之间变化, 说明散射粒子即不是片状, 也远未达到球状. 实际是由片状到球中间的过渡状态.

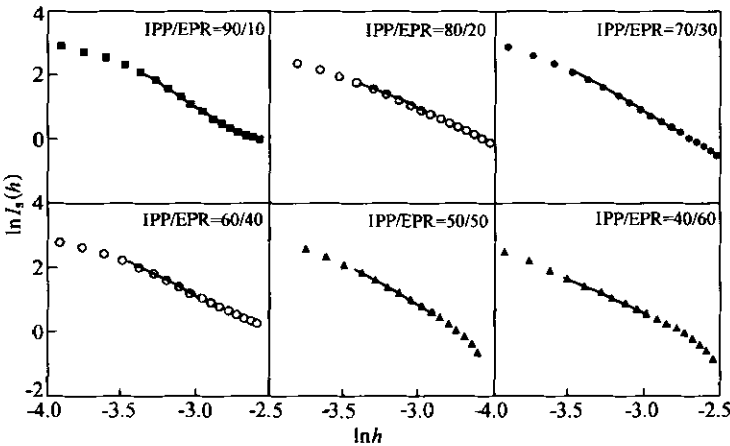


Fig. 6 A plot of $\ln I_s(h)$ versus $\ln h$

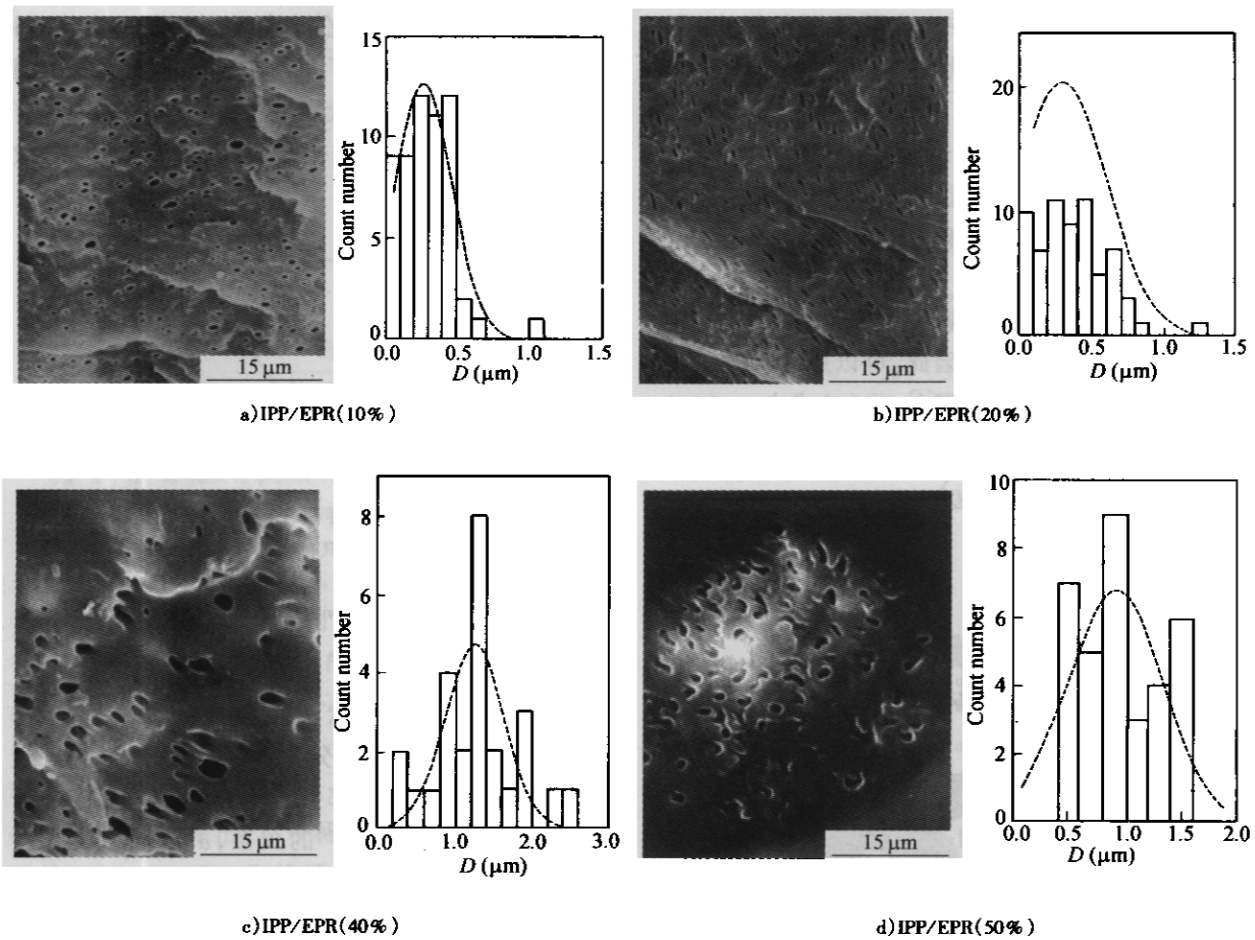


Fig. 7 The image of SEM and distribution of dispersed phase in IPP/EPR blends

另外,人们惊奇地发现 Porod 指数 α 与分形维数 D_f 有直接关系^[10]: (1) 对于高聚类一维主链结构材料: $\alpha = D_f$ 且 $1 \leq D_f \leq 2$, D_f 值随支化和折叠程度不同而异; (2) 对于片状结构的材料: $\alpha = D_f$ 且 $2 \leq D_f \leq 3$; (3) 对于三维材料: $\alpha = 6 - D_f$, D_f 是表面分维, 且 $2 \leq D_f \leq 3$; (4) 对于多孔材料: $\alpha = 7 - \gamma D_f$, γ 是参数. 本文中 $\alpha = D_f$. 因此, 分散相的形状具有自相似性, 即具有分形特征.

2.2 SEM 观测

图 7 给出了 IPP/EPR 合金的 SEM 图象, 由于样品断面用环乙烷刻蚀, 因而橡胶相被刻蚀形成椭圆形不规则孔洞, 即在 EPR 含量在 50% 以前, IPP 是连续相, 这一点也可以说明 $\bar{l}_{2IPP}$ 的数值较大的原因, 即 IPP 在很大的含量范围内是连续相. 而分散相 EPR 有较好的分散, 尺寸较小, 这和分散相的平均弦长($\bar{l}$)的结果相一致. 用图象处理技术计算的分散相平均直径 $\bar{D}$ 与组成的关系由图 8 给出. 它的变化规律和 a_c 、 $\bar{R}_g^2$ 和分散相的平均弦长($\bar{l}$)是一致的, 而分散相的形状大部分呈椭圆形, 并具有一定的体积, 这和 Porod 指数给出的形状判断结果近似. 虽然 SEM 观测到的分散相尺寸是微米级, 与 X 光小角散射计算结果纳米级有一定差距. 但 SEM 观测到的 IPP/EPR 合金相结构和形态特征与 SAXS 的结果是完全一致的.

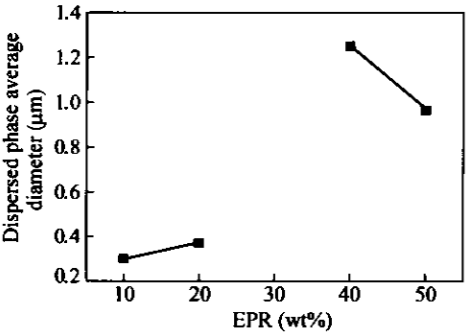


Fig. 8 The average size ($\bar{D}$) of the dispersed phase in the blends

REFERENCES

- 1 Glatter O, Kratky O. *Small Angle X-ray Scattering*. London: Academic Press Inc, 1983
- 2 Khambatta F B, Warner F, Russell T, Stein R S. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1976, 14: 1391 ~ 1424
- 3 Sheng Jing, Qi Lanying, Yuan Xubo, Shen Ningxiang, Bian Dongcai. *J Appl Polym Sci*, 1997, 64: 2265 ~ 2272
- 4 Sheng Jing, Hu Jin, Yuan Xubo, Han Yunping, Li Fenkui, Bian Dongcai. *J Appl Polym Sci*, 1998, 70: 805 ~ 810
- 5 Glatter O, Kratky O. *Small Angle X-ray Scattering*. London: Academic Press Inc, 1983. 22
- 6 Glatter O, Kratky O. *Small Angle X-ray Scattering*. London: Academic Press Inc, 1983. 43 ~ 47
- 7 Guinier Andre, Fournet Gerard. *Small-Angle Scattering of X-Ray*. Translation by Christopher B Walker. New York: John Wiley and Sons, Inc. 1955. 18
- 8 Guinier Andre, Fournet Gerard. *Small-Angle Scattering of X-Ray*. Translation by Christopher B Walker. New York: John Wiley and Sons, Inc. 1955. 21
- 9 Wu Dacheng(吴大诚), Hsu S L. *Scaling and Reptation Theories of Polymers(高分子的标度和蛇行理论)*. Chengdu: Sichuan Education Publishing House(四川教育出版社), 1989. 116

PHASE STRUCTURE IN BLENDS OF POLYPROPYLENE WITH ETHYLENE-PROPYLENE RUBBER: A STUDY BY SMALL ANGLE X-RAY SCATTERING

MA Guiqiu, YUAN Xubo, SHENG Jing

(Institute of Material Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract Pressed films of blends of polypropylene (PP) with ethylene-propylene rubber(EPR) were examined by small-angle X-ray scattering(SAXS), and scanning electron microscope(SEM). The correlation distance a_c , average chord length l and radius of gyration $\bar{R}_g$ were calculated using Debye-Buech statistical theory, both a_c and $\bar{R}_g$ had a maximum values at 50/50 (PP-EPR) in blends, $\bar{l}_{1\text{ EPR}}$ (EPR phase) increased with EPR content, whereas $\bar{l}_{2\text{ IPP}}$ (IPP phase) decreased. Using X-ray scattering, Porod's index α was further calculated, and the fractal behavior and shapes of scattering units were analyzed, the results showed that the shapes of the scattering particles were intermediate between sheets and spheres and were self-similar. The structure and morphology of blends were also studied by SEM, the average diameter $\bar{D}$ of dispersed phase was also calculated, and the change of $\bar{D}$ with EPR content was in accord with that of a_c , $\bar{R}_g$ and l .

Key words Small angle X-ray scattering, Polypropylene alloy, Ethylene-propylene rubber alloy