

·研究简报·

制备方法对 *i*PP/EPR 合金晶相结构的影响*

上官勇刚 陶礼阳 赵 丽 郑 强**

(浙江大学高分子科学与工程学系 高分子合成与功能构造教育部重点实验室 杭州 310027)

摘 要 用示差扫描量热仪(DSC)和广角 X 射线衍射仪(WAXD)研究了溶液共混法和熔融共混法制备的等规聚丙烯/二元乙丙橡胶(*i*PP/EPR) (85:15, W/W)合金的晶相结构.发现溶液共混法制得的 *i*PP/EPR 合金晶相中仅存在 α -*i*PP,而熔融共混样品中则同时生成了 α -*i*PP 和 β -*i*PP.这一结果表明,EPR 并不是 *i*PP/EPR 合金中 β -*i*PP 生成的关键因素.考察了结晶温度和熔体热处理对 *i*PP/EPR 合金晶相结构的影响,发现通常的热处理并不能消除合金中 β -*i*PP 的生成.

关键词 等规聚丙烯/乙丙橡胶合金,晶相结构,制备方法

等规聚丙烯(*i*PP)呈现单斜(α)、六方(β)、三斜(γ)以及近晶结构(δ)等多种晶型^[1,2].在热力学上 α 晶比 β 晶更稳定,但含 β 晶的 *i*PP 的断裂伸长率和冲击强度更高^[1,2]. β 晶的生成条件、影响因素以及 α 与 β 晶的相互转变行为一直吸引着研究者的极大兴趣^[1~18].通常,熔融结晶条件下 *i*PP 主要生成 α 晶.然而,通过控制结晶温度^[3~5]、添加 β 晶成核剂^[6~8]、剪切诱导结晶^[9,10]以及施加振荡场^[11~13],均可获得有较高 β 晶含量的 *i*PP.此外,Karger-Koesis 等^[14]在研究乙丙橡胶(EPR)增韧 *i*PP 体系(*i*PP/EPR)时发现,结晶相中存在少量 β -*i*PP. Ha 等^[15]提出三元乙丙橡胶(EPDM)的加入会导致 *i*PP/高密度聚乙烯(HDPE)共混体系中 *i*PP 结构从 α 晶向 β 晶的转变.汪道明等^[16]报道,在 *i*PP/EPDM 中 *i*PP 的 β 晶含量随 EPDM 含量增加而增加,并存在一个最大值. Varga 等^[17,18]在研究 *i*PP/EPR 体系结晶行为时发现,EPR 的加入会使产生 *i*PP 的 β 晶的结晶温度范围变窄.由于他们使用的 *i*PP 本身就可产生高含量的 β 晶,很难判断 EPR 对体系中 *i*PP β 晶生成的影响.

近来,我们^[19,20]在研究由均聚 *i*PP、乙丙无规共聚物、乙丙嵌段共聚物组成的反应合金——聚丙烯催化合金(PP-cats)时发现其晶相中也有 β -*i*PP 生成.此外,在研究模压对 *i*PP 结晶行为的影响时发现,模压可导致生成 β -*i*PP,但这种影响可通过热处理消除^[21].由于此前有关在 PP/EPR、PP/

EPDM 中生成 β -*i*PP 的报道中^[14~18]均采用熔融共混-模压制样.我们认为,制样方式对 β -*i*PP 的生成可能产生的重要影响,是不能忽视的.本文分别用熔融共混和溶液共混方法制备了相同组成的 *i*PP/EPR 共混物,通过示差扫描量热仪(DSC)和广角 X 射线衍射(WAXD)研究制备方法及相关因素对 *i*PP/EPR 中生成 *i*PP β 晶的影响.

1 原料

等规聚丙烯(牌号 T300, $M_n = 1.14 \times 10^5$, $M_w/M_n = 3.34$,上海石油化工厂产品);乙丙橡胶(牌号 J0030, $M_n = 6.14 \times 10^4$, $M_w/M_n = 2.37$,其中乙烯含量为 45%,吉林化学工业集团产品).

2 试样制备

*i*PP/EPR (85:15 W/W)合金分别通过熔融共混法(PP85m)和溶液共混法(PP85s)制备.

熔融共混是将按比例称量的 *i*PP 和 EPR 原料共 50 g 加入 Haake Rheoflaxer Polylab 转矩流变仪,在 175℃,转速 60 r/min 下混合 20 min 直至扭矩平衡.

溶液共混是先将计量 *i*PP 溶解在 130℃的二甲苯溶液中,降温至 100℃,加入计量 EPR,搅拌 30 min 充分混合,最后倒入甲醇中沉淀、过滤,沉淀物在室温下放置 48 h 后转入真空烘箱,在 50℃继续烘干 48 h.

*i*PP、熔融共混和溶液共混的合金样品分别在 5 MPa 的压力下在压机上制得薄膜样品,模压温

* 2006-12-18 收稿,2007-02-08 修稿;国家基础研究专项经费(基金号 2005CB623800)和高等学校博士学科点专项科研基金(基金号 20040335077)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zhengqiang@zju.edu.cn

度均为 175℃.模压后,压机温度升至 200℃,撤去压力,恒温 10 min 消去机械热历史^[21],自然冷却至室温,取出样品.得到厚度约为 60 μm 的样品.

3 分析测试

在调制式示差扫描量热仪(MDSC,Q100,美国 TA 公司产品)上对样品进行等温结晶及熔融扫描.升温熔融扫描均以 10 K/min 的速率进行.等温结晶实验中,样品首先被加热到 200℃,恒温 5 min 以消除热历史,随后快速降至设定温度(110, 115,120,125,130℃)进行等温结晶.之后为避免 iPP 的 β 晶向 α 晶转变^[17],以 10 K/min 的升温速率直接从结晶温度进行升温扫描.整个实验在 N₂ 气氛中进行,以 In 和 Zn 为标准样进行温度校正.

广角 X 射线衍射表征在 Rigaku D/max 型衍射仪(日本理学公司产品)上进行,采用 CuKα 射线,管压 40 kV,管流 80 mA,在 5~40°之间扫描.所用样品为 iPP 和 iPP/EPR 合金薄膜以及按 DSC 等温结晶条件在偏光显微热台上制得的合金薄膜.

4 不同方法制备的合金样品晶相结构

图 1 给出了 iPP 及用不同方法制得的 iPP/EPR 合金的熔融曲线.可见,iPP 及溶液法制得的合金 PP_s 均呈现单熔融峰,其熔融峰温约为 165℃.表明 iPP 与 PP85s 中结晶相均为 iPP α 晶.然而,熔融法制得的合金 PP85m 呈现出多重熔融峰,除 165℃处呈现最强的熔融峰外,在 145℃和 150℃附近出现了两个较小的吸热峰.根据此前的研究结果^[21],这可能是 iPP β 晶的熔融峰.为了确证 3 种样品的结晶结构,图 2 给出了 iPP、PP85m 和 PP85s 的 WAXD 图.可以看出,iPP 和 PP85s 的衍射图中仅存在 iPP α 晶的特征衍射峰,其 2θ = 14.0°,16.8°,18.6°,21.2°,21.9°处的衍射峰分别对应 iPP α 晶的(110)、(040)、(130)、(111)和 (131 与 041)晶面.这证明 iPP 和 PP_s 合金晶相中仅存在 iPP α 晶.PP85m 样品的衍射图中除可观察到上述 iPP α 晶的衍射峰外,在 2θ = 16.0°处存在一个明显的衍射峰.由于这是 iPP β 晶的特征衍射峰,表明 PP85m 中确有 iPP β 晶生成,其 DSC 熔融曲线中 145~150℃附近的两个吸热峰为不同结晶完整性的 iPP β 晶的熔融峰.

需要指出的是,溶液共混的 iPP/EPR 体系被淬冷在甲醇溶液中,快速降温使 iPP 从溶液中结晶.而熔融共混样品在混合均匀后经历了自然冷却.这种降温过程有利于 iPP β 晶的生成^[21].为研究两种制备方法所得合金样品晶相结构的区别

是否应归结于这两种不同的结晶过程,有必要考察合金在熔融后等温结晶下的晶相结构.

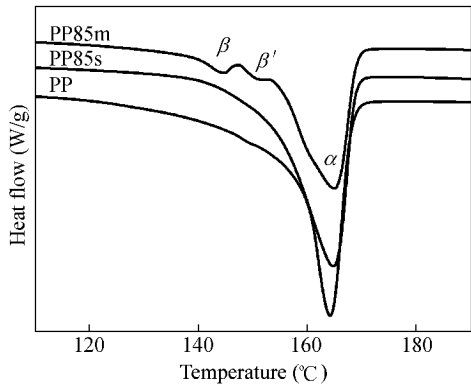


Fig. 1 The melting traces of iPP and iPP/EPR samples prepared by different methods

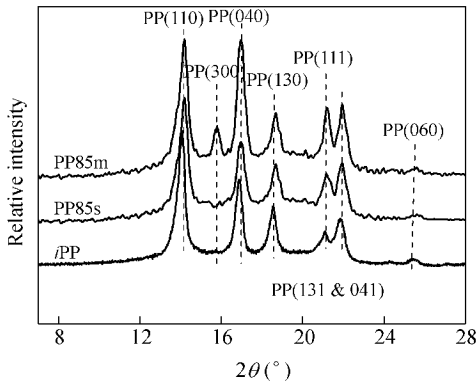


Fig. 2 WAXD patterns of iPP and iPP/EPR samples prepared by different methods

5 结晶温度对合金晶相结构的影响

研究表明,存在一个有利于 iPP 的 β 晶生成的结晶温度范围 (105~140℃)^[22].在此温度范围内结晶,即使不添加 iPP 的 β 晶成核剂,也会生成少量的 β-iPP.Varga 等^[17]对纯 iPP β 晶的研究发现,如 iPP 等温结晶结束后直接将样品温度降至低临界温度 (100~105℃) 以下,会导致 β 晶向 α 晶的转变.图 3 给出了 iPP、PP85m 和 PP85s 在 110~130℃等温结晶结束后直接从结晶温度升温的熔融曲线.可见,纯 iPP 在 115℃、120℃、125℃等温结晶的样品在 150℃附近有一个微小的熔融峰,而 110、130℃的熔融曲线则几乎观察不到.WAXD 表征结果证实这个吸热峰是 β-iPP 的熔融峰.这表明本文所用的 iPP 可在特定的结晶条件下生成极少量 iPP β 晶.

两种不同方法制备的 iPP/EPR 合金等温结晶样品的熔融曲线区别较大.PP85m 等温结晶样品

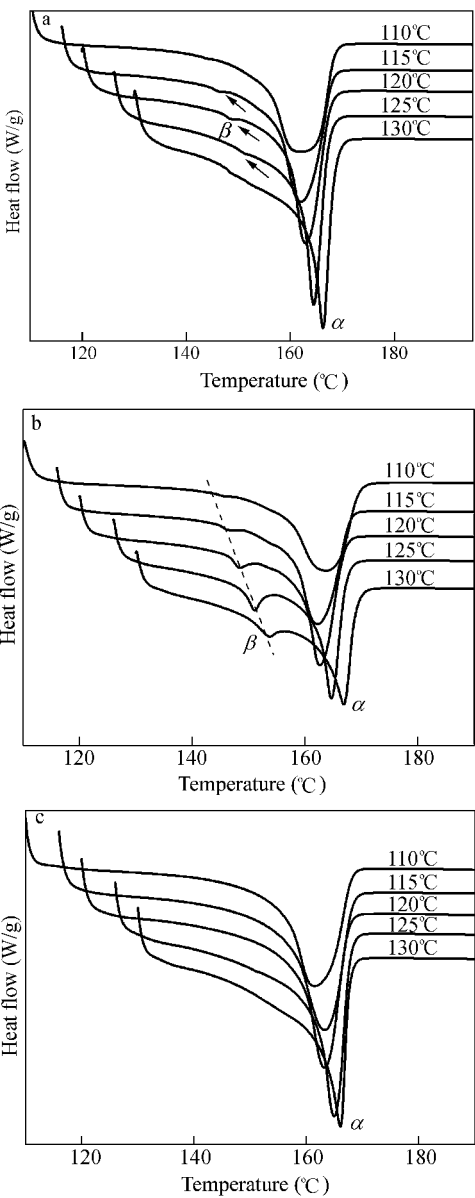


Fig. 3 The melting traces of *i*PP (a), PP85m (b) and PP85s (c) crystallized isothermally at different temperatures

除在 165℃ 处有一强的 *i*PP α 晶熔融峰外,在 150℃ 附近出现一个明显的小吸热峰,且吸热峰温度随结晶温度的升高而增大. WAXD 实验证明这些样品中同时含 *i*PP α 晶和 β 晶,表明 150℃ 处的吸热峰应是 β -*i*PP 的熔融峰. 此外可以看到,在考察的温度范围内,125℃ 等温结晶样品的吸热峰最强(峰面积最大),提高或降低结晶温度,该熔融峰均变小. 相反地,等温结晶的 PP85s 样品则均呈现 *i*PP α 晶的单熔融峰,未见 *i*PP β 晶的熔融峰,表明结晶温度对溶液共混样品的晶相结构没有影响,PP85s 结晶只生成 *i*PP α 晶. 为了定量考察结晶温度对 *i*PP 和 PP85m 中生成 β -*i*PP 的影响,表 1

给出了单位质量样品的 β 晶熔融热焓,用于比较样品中 *i*PP β 晶的含量^[21]. 可以看出,在所考察的温度中,*i*PP 在 120℃ 结晶生成的 *i*PP β 晶含量最高,而对于 PP85m,其在 125℃ 等温结晶样品的 β 晶含量最高. 此外,与纯 *i*PP 相比,各结晶温度下 *i*PP/EPR 合金中生成的 β 晶含量显著提高,特别是 130℃ 的结晶样品,*i*PP 没有 β 晶产生;而 PP85m 中有少量的 β 晶. 这些结果表明,结晶温度对 *i*PP 和 *i*PP/EPR 合金中产生 *i*PP β 晶的影响有所不同. 需要说明的是,从表 1 可以看出,*i*PP 和 PP85m 在相同温度结晶的样品 *i*PP β 晶熔融峰温度基本相同,随结晶温度的升高而增加. 由于熔融峰温度通常只与结晶完善性有关,表明 EPR 的存在并不影响 β 晶结晶的完善程度.

Table 1 The fusion heat per mass and melting peak temperature of β -*i*PP in *i*PP and *i*PP/EPR samples

Temperature (°C)	ΔH_{β} (J/g)		$T_{p,\beta}$	
	<i>i</i> PP	PP85m	<i>i</i> PP	PP85m
110	—	—	—	—
115	0.19	0.25	146.2	146.2
120	0.29	1.36	148.5	148.3
125	0.17	3.98	151.2	151.1
130	—	2.40	—	153.6

6 热处理对合金晶相结构的影响

图 4 给出了 PP85m 200℃ 热处理不同时间后于 125℃ 等温结晶样品的 DSC 熔融曲线,可以看出,经不同热处理时间的等温结晶样品均呈现双熔融峰现象,表明晶相中同时存在 *i*PP α 晶和 β 晶两种结构. 其 β 晶的熔融峰面积(单位质量样品)基本相同(约为 3.9 J/g). 这表明对熔融共混 *i*PP/EPR 合金(85:15, W/W),短时热处理几乎不

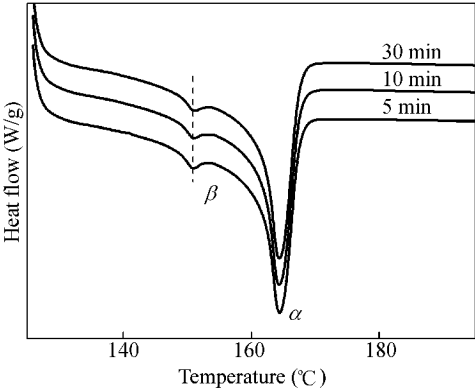


Fig. 4 The melting traces of PP85m crystallized isothermally at 125℃ after annealing at 200℃ for different time

影响其熔体结构和结晶行为,在适当的结晶温度下总会生成 *i*PP β 晶.

两种不同方法制备的 *i*PP/EPR 合金晶相结构的对比表明,对于 *i*PP/EPR 合金,其制备方法直接影响合金的微结构,从而导致其晶相结构的不同.熔融共混法制得的样品在合适的结晶条件下会

产生 β -*i*PP,而溶液法制得的样品等温结晶只有 α -*i*PP 生成.此外,虽然 *i*PP/EPR 合金属于热力学不相容体系^[23,24],但对组成为 85:15 (*W/W*) 的样品,其微结构具有一定的稳定性.相关的影响因素如合金组成、合金的微结构差异等,有待进一步的研究.

REFERENCES

1 Varga J. Crystallization, melting and supermolecular structure of isotactic polypropylene. In :Karger-Kocsis J, ed. Polypropylene Structure, Blends and Composites, Vol. 1. London :Chapman and Hall,1995.56 ~ 115

2 Varga J. J Macromol Sci Part B :Phys,2002,41 :1121 ~ 1171

3 Turner-Jones A, Aizlewood J M, Beckett D R. Makromol Chem,1964,75 :134 ~ 154

4 Fujiwara Y. Colloid Polym Sci,1975,253 :273 ~ 282

5 Lovinger A J. J Polym Sci Polym Phys,1983,21 :97 ~ 110

6 Li J X, Cheung W L. J Vinyl Additive Technol,1997,3 :151 ~ 156

7 Varga J, Mudra I, Ehrenstein G W. J Appl Polym Sci,1999,74 :2357 ~ 2368

8 Ma Chuanguo(马传国), Rong Minzhi(容敏智), Zhang Mingqiu(章明秋). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),2003,(3) :381 ~ 386

9 Dragaun H, Hubeny H, Muschik H. J Polym Sci Polym Phys,1977,15 :1779 ~ 1789

10 Varga J, Karger-Kocsis J. J Polym Sci Polym Phys,1996,34 :657 ~ 670

11 Zhang J, Shen K Z, Na S, Fu Q. J Polym Sci Polym Phys,2004,42 :2385 ~ 2390

12 Ma C G, Chen L, Xiong X M, Zhang J X, Rong M Z, Zhang M Q. Macromolecules,2004,37 :8829 ~ 8831

13 Zheng Q, Shanguan Y G, Tong L F, Peng M. J Appl Polym Sci,2004,94 :2187 ~ 2195

14 Karger-Kocsis J, Kalló A, Szafner A, Bodor G, Senyei Zs. Polymer,1979,20 :37 ~ 43

15 Ha C S, Kim S C. J Appl Polym Sci,1988,35 :2211 ~ 2221

16 Wang DaoMing(汪道明), Zhang ZhiPing(张志平). Polym Mater Sci Eng(高分子材料科学与工程),1993,(1) :97 ~ 100

17 Varga J. Thermal Anal,1989,35 :1891 ~ 1912

18 Varga J, Garzo' G. Angew Makromol Chem,1990,180 :15 ~ 33

19 Shanguan Yonggang(上官勇刚), Zheng Qiang(郑强), Peng Mao(彭懋). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(3) :389 ~ 392

20 Zheng Q, Shanguan Y G, Yan S K, Song Y H, Peng M, Zhang Q B. Polymer,2005,46 :3163 ~ 3174

21 Shanguan Y G, Song Y H, Peng M, Li B P, Zheng Q. Euro Polym J,2005,41 :1766 ~ 71

22 Lotz B. Polymer,1998,39 :4561 ~ 4567

23 Inaba N, Sato K, Suzuki S, Hashimoto T. Macromolecules,1986,19 :1690 ~ 1695

24 Lim S W, Lee K H, Lee C H. Polymer,1999,40 :2837 ~ 2844

EFFECT OF PREPARATION METHODS ON CRYSTALLINE STRUCTURE OF *i*PP/EPR BLENDS

SHANGGUAN Yonggang, TAO Liyang, ZHAO Li, ZHENG Qiang

(Department of Polymer Science and Engineering, Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization,
Ministry of Education, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The crystalline structure of isotactic polypropylene/ ethylene-propylene rubber (*i*PP/EPR, 85:15, W/W) blends prepared by melt-blending and solution-blending methods, respectively was studied by using modulated differential scanning calorimetry (MDSC) and wide angle X-ray diffraction (WAXD). The experimental results reveal that α -*i*PP and β -*i*PP coexist in the PP85m sample prepared by melt-blending method, but only α -*i*PP appeared in the PP85s sample prepared by solution-blending method, and its crystalline structure is independent on isothermal crystallization temperature. The β -*i*PP content in PP85m is dependent on the crystallization temperature and approaches to a maximum at about 125°C. In addition, it is found that the *i*PP/EPR samples experienced annealing at 200°C for different times (5 ~ 30 min) demonstrate the same melting behavior, indicating that the annealing treatment for different times at 200°C has little effect on the formation of β -*i*PP in PP85m samples. It is suggested that the formation of β -*i*PP in PP/EPR blends is dependent on its thermomechanical history.

Key words *i*PP/EPR, Crystalline structure, Preparation method