

抗冲共聚聚丙烯的结晶与相形态*

谭洪生^{1,2} 谢侃² 刘文华² 侯斌² 上官勇刚¹ 郑强^{1**}

(¹ 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

(² 中国石化股份有限公司齐鲁分公司研究院 淄博 255400)

摘要 用 POM、DSC、WAXD、DMA、AFM 对两种乙烯含量、相对分子量及其分布、橡胶相含量几乎完全相同的、韧性差异很大的抗冲共聚聚丙烯(IPC)的结晶、相形态进行了研究.实验结果表明,两者的结晶形态、结晶行为相似.相比 IPC-B,IPC-A 中分散相和基体的相容性较好. IPC 基体、分散相的组成分析发现,分散相的外层为软的乙丙无规共聚物(EPR),内部为硬的聚乙烯(PE)晶区,构成一种复杂的包藏结构. IPC 的增韧效果主要来自于相形态和分散状况的贡献.提出了 IPC 的相结构模型,以描述 IPC 多相体系的相结构及两种 IPC 中 E-b-P 的作用与差异.

关键词 抗冲共聚聚丙烯, 结晶, 相形态, 原子力显微镜

反应器合金抗冲共聚聚丙烯 (impact polypropylene copolymer, IPC) 具有复杂的组成、链结构及相形态,引起了国内外许多研究者的关注^[1-5].采用温度梯度萃取分级(TGEF)、核磁共振(NMR)、示差扫描量热(DSC)、扫描电子显微镜(SEM),我们已对用不同催化剂体系在同一装置生产的两种乙烯含量、相对分子量及其分布、橡胶相含量几乎完全相同但韧性相差甚远的 IPC 的组成、链结构、相形态与冲击韧性进行了研究^[6],发现在韧性差的 PIC-B 中明显缺乏作为相容剂的长序列的乙丙嵌段共聚物(E-b-P).是造成 IPC-B 分散相与基体之间相容性差、分散相尺寸大、分布不均的根本原因.本文用偏光显微镜(POM)、示差扫描量热仪(DSC)、广角 X 光衍射(WAXD)、动态力学分析(DMA)、原子力显微镜(AFM)等手段对上述 IPC 的结晶形态、结晶行为、分散相的内部形态、相的组成归属进行研究,以期获得 IPC 的相结构模型.

1 实验部分

1.1 原料

商业化的 IPC-A 是采用 Basell 公司的“Spheripol”工艺生产的,另一种 IPC-B 为相同装置生产的试验料.两种原料的聚合过程采用两种不同的 Ziegler-Natta 球形催化剂^[6].其组成、分子量及冲击性能如表 1 所示.

Table 1 Ethylene content, molecular weight and impact toughness of both IPC^[6]

	IPC-A	IPC-B
Ethylene content(%)	13.57	13.05
$M_n \times 10^{-4}$	5.57	5.59
$M_w \times 10^{-4}$	29.9	29.9
Distribution of relative molecular weight	5.37	5.34
Izod impact strength (23°C)(kJ/m ²)	48.20	11.60
with notched (-20°C)	10.48	6.57

1.2 POM 观察

用日本 Olympus 公司产的 AX 70 型光学显微镜(带偏光附件)以及英国 Linkam 科学仪器公司产 THMS600 型显微镜测定.将 IPC 粒料热压成膜,然后置于两载玻片之间放入热台中,N₂ 保护,以 30 K/min 的速度升到 200°C,恒温 5 min,然后以 50 K/min 的速率迅速降至 135°C,进行等温结晶,并开始自动定时拍照.

1.3 WAXD 表征

用日本理学公司产 D/Max 1200 型衍射仪进行测定(Cu 靶,石墨单色器,管压 40 kV,管流 30 mA).根据 Scherrer 方程^[7]计算两种 IPC 垂直于(110)、(040)和(130)晶面的表观晶粒尺寸:

$$D_{(hkl)} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)} \quad (1)$$

式中, $D_{(hkl)}$ 为所规定晶面法线方向的晶粒尺寸; λ 为 X 射线的波长(0.15406 nm); β 为各衍射峰的

* 2005-09-27 收稿,2006-02-10 修稿;国家基础研究专项经费(基金号 2005CB623800)及国家自然科学基金(基金号 50373037)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: zhengqiang@zju.edu.cn

半峰宽, K 取 0.9; θ 为衍射角.

根据公式计算结晶度^[8]:

$$X_c = \frac{A_c}{A_c + A_a} \quad (2)$$

式中, A_c 、 A_a 分别为结晶峰和非结晶峰的面积.

1.4 DSC 测试

用美国 TA 仪器公司生产的 MDSC 2910 型示差扫描量热仪. 样品用量约为 5 mg, 升、降温速度均为 10 K/min. 先将样品在高纯氮气保护下升至 200℃, 停留 5 min, 降温得到结晶曲线, 再升温至 190℃ 得熔融曲线.

1.5 DMA 测试

用美国 TA 仪器公司生产的 DMA 983 型动态力学分析仪进行表征(弯曲模式, -150℃ ~ 120℃, 频率为 3.5 Hz). 模压制成的试样厚度为 1.7 mm.

1.6 AFM 观察

用美国 Digital 仪器有限公司产 Nanoscope III a

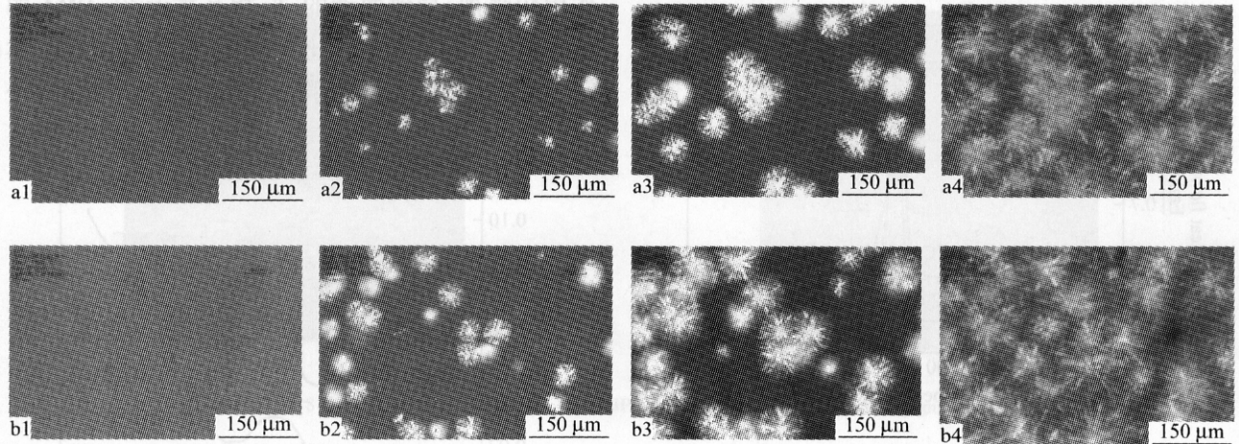


Fig. 1 POM micrographs of (a) IPC-A and (b) IPC-B samples at different isothermal crystallization time

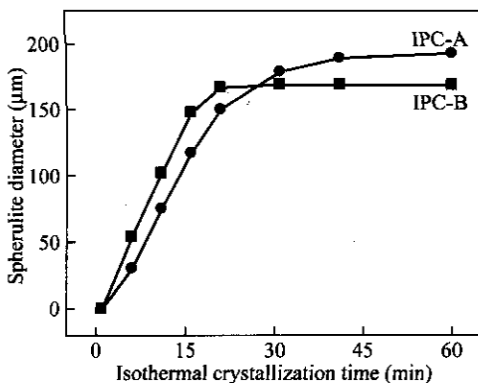


Fig. 2 Variation in spherulite diameter with isothermal crystallization time of IPC-A and IPC-B

型原子力显微镜进行测定, 在 Tapping 模式下观察冲击强度测试所用样条的横切面.

2 结果与讨论

2.1 晶态结构

2.1.1 结晶形态与结晶行为 图 1 给出了两种 IPC 在 135℃ 下等温结晶的偏光显微照片. 从结晶 1 min 时的照片可以看出, 两种样品中均未见晶相生成, 表明结晶还未开始. 5 min 时, 可以看到两种样品中均已有微晶生成, 且 IPC-A 中微晶尺寸略小于 IPC-B. 10 min 时, 球晶的尺寸明显增大, 其中 IPC-B 的增长速度略快. 30 min 时, 可看到视场中球晶已长满, IPC-A 的球晶尺寸与 IPC-B 相近. 图 2 给出了等温结晶下球晶直径(5 个球晶直径的平均值)随结晶时间变化的曲线. 可以看出, 两者的球晶生长速率与最终的球晶尺寸相差不大.

图 3 为两种 IPC 的 DSC 熔融曲线. 由图可知, 两者的曲线形状相似, IPC-A 和 IPC-B 分别拥有一个位于 161℃ 左右的聚丙烯熔融峰和一个位于 116℃ 左右的较小的聚乙烯熔融峰^[6], 峰的大小、位置相近.

图 4 给出了两种 IPC 的 DSC 结晶曲线. 两者的曲线形状相似, 各有一个位于 112℃ 左右的较大的聚丙烯结晶峰, 而 IPC-A 和 IPC-B 小的聚乙烯结晶峰分别位于 94.53℃ 和 97.82℃, 略有差异. 体现 IPC-A 和 IPC-B PP 结晶能力的过冷度^[9] $\Delta T(T_m - T_c)$ 分别为 49.00℃ 和 48.61℃, 非常相近.

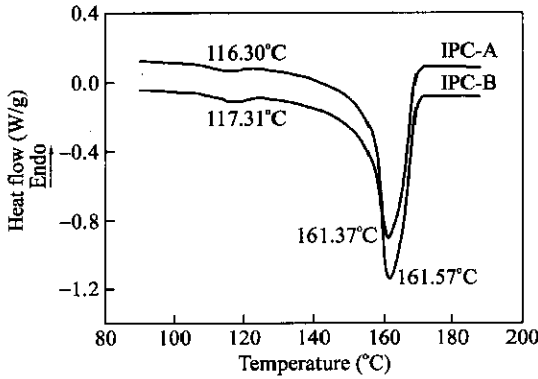


Fig. 3 Melting thermograms of IPC-A and IPC-B for determination of T_m

Table 2 Crystallite size and crystallinity for the IPC-A and IPC-B samples

	D_{110} (nm)	D_{130} (nm)	D_{040} (nm)	Crystallinity (%)
IPC-A	16.4	18.8	12.0	74.4
IPC-B	16.1	18.8	12.0	72.6

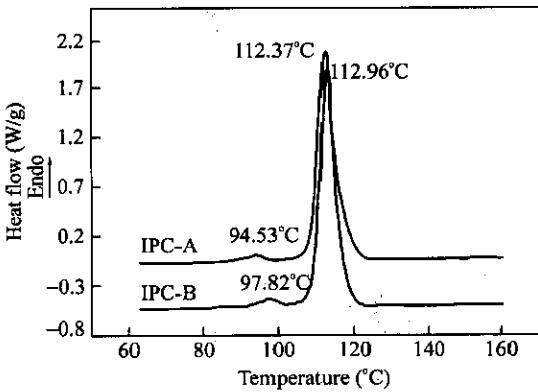


Fig. 4 Cooling DSC thermograms of IPC-A and IPC-B for determination of T_g

2.1.2 晶粒尺寸 表 2 给出了两种 IPC 的表观晶粒尺寸.可见,IPC-A 在 110 晶面垂直方向的尺寸与 IPC-B 非常相近,而两种 IPC 在 040 和 130 晶面垂直方向的尺寸完全相等,结晶度也比较接近.从图 5 给出的两种 IPC 的 WAXD 谱图结果可以看出,两种 IPC 的曲线非常接近,均属 PP α 晶型^[8,10]

由以上分析可知,两者的结晶完整性和结晶能力相近.

2.2 相形态

2.2.1 DMA 从图 6 给出的两种 IPC 的 DMA 结果可以看出,IPC-A 的 PP 松弛峰 (β_1) 峰温稍

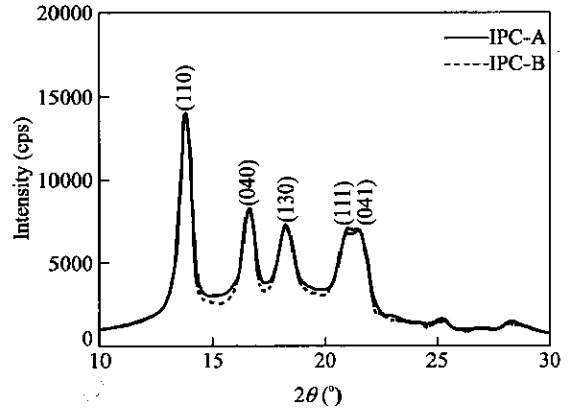


Fig. 5 WAXD patterns for the IPC-A and IPC-B samples

高.表明 IPC-A 的 PP 松弛转变峰移向高温.此外,IPC-A 中乙丙无规共聚物 (EPR) 的松弛峰 (β_2) 峰温也高于 IPC-B 对应的峰温,但是其 β_1 与 β_2 的温差 (66.07°C) 小于 IPC-B 对应的温差 (70.27°C).就两相体系而言,当相-相间相容性较好时,分散相将以较小的尺寸存在,且其分子链运动的相互作用较强烈,导致两者的 T_g 相互靠近^[11].DMA 的结果表明,与 IPC-B 相比较,IPC-A 分散相与基体间的相容性较好,这与我们前期的研究结果^[6]一致.

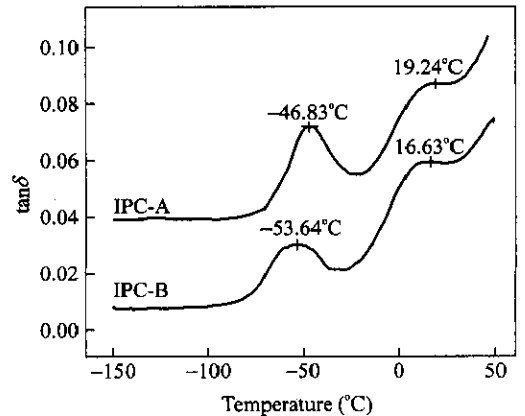


Fig. 6 DMA curves from IPC-A and IPC-B samples

2.2.2 AFM 图 7 为两种 IPC 的 AFM 图像.深色部分为软相,浅色部分为硬相,颗粒状的深色部分是分散相,即通常所说的橡胶相.两种 IPC 深色部分的分散相中均包含浅色部分.与 IPC-B 相比较,由图 7 中 IPC-A 的切面形态可观察到,分散相颗粒聚集程度相对较低、尺寸也较小,IPC-B 存在多处多个大颗粒聚集在一起的现象.这与我们此前用 SEM 观察的结果^[6]是一致的.

为深入探讨 IPC 的分散相形态,在不同的放

大倍率下观察 IPC 的多相结构.图 8 给出了不同倍率下的 AFM 显微图像.可以看出,分散相的外形轮廓大都近似圆形.需要指出,尽管 AFM 图像反映的样品截面的形态,分散相颗粒并非都在同一平面上,即图像中显示的大多数分散相并非是在其最大截面处,但从所有的分散相图像看出,其外层几乎均为深色的软相即 EPR 构成,内部含有

大小和形状不同、数量与分布不一的浅色区域.因此有理由推论,分散相是一种包藏结构.这意味着分散相不是纯的橡胶相,而是一种大多数浅色部分被包覆在深色区域中的复杂的多相结构.分散相中软相包覆硬相,两相并存,这与 Zacur 等^[12]采用 TEM 观察到的结果相近.因此我们认为,通常将分散相称为“橡胶相”的说法是不确切的.

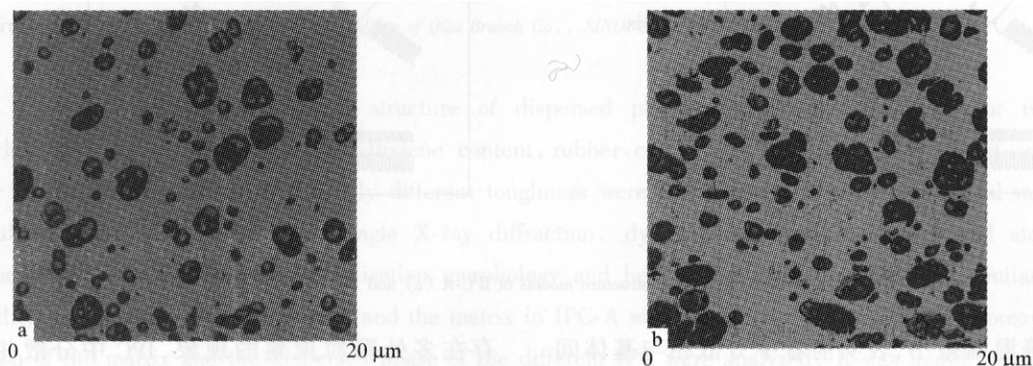


Fig. 7 AFM images of cut surface of IPC-A and IPC-B samples

a) IPC-A; b) IPC-B

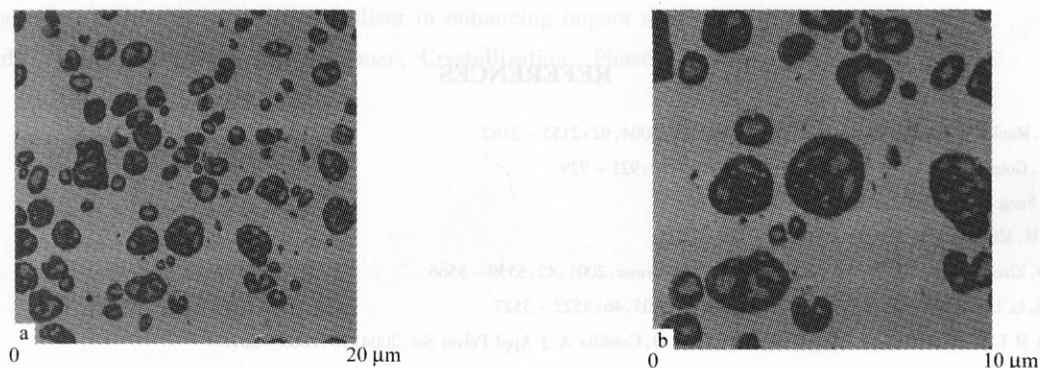


Fig. 8 AFM images of cut surface of the IPC A impact specimen in different magnification

2.3 相组成分析及结构模型

此前的研究发现,两种 IPC 主要由丙烯均聚物(*i*PP)、无规共聚聚丙烯(PPR)、不同嵌段长度的乙丙嵌段共聚物(E-*b*-P)^[6]、含少量丙烯的线型聚乙烯(LPE)^[13]、EPR 组成.其中,*i*PP、PPR 是 IPC 基体的主要组成部分,LPE、EPR 是分散相的主体,E-*b*-P 的 PE 链段部分也应处于分散相中,可结晶的 PP 长链段则分布于 PP 基体中.与 IPC-A 比较,韧性差的 IPC-B 中作为相容剂的长序列的 E-*b*-P 明显偏少^[6].由 AFM 图像(图 7)看出,两种 IPC 均呈现出多相结构.图中浅色的基体由 *i*PP、PPR 以及 E-*b*-P 中的可结晶的 PP 链段部分组成的,球状颗粒中的 EPR 构成了深色的软相,而 LPE 及 E-*b*-P 中的可结晶的 PE 链段部分则是分散相中浅色的硬相.

根据以上分析以及 IPC 中 *i*PP、E-*b*-P 和 EPR 3种主要组分的作用,提出了如图 9 所示的 IPC 的相结构模型,用以描述 IPC 多相体系的相形态并直观地表达两种 IPC 中 E-*b*-P 的作用及其差异.

需要指出的是,根据已有的结晶聚合物共混体系的增韧理论,结晶完整性的下降有利于增韧.本文所研究的两种 IPC 结晶完整性以及结晶度均相近,但冲击性能却存在较大差异.根据本文的研究结果,我们认为 IPC 的增韧效果显然依赖于其相结构、界面和分散状态.

综上所述,POM、DSC、WAXD 的结果分析表明,IPC-A 和 IPC-B 的结晶形态、结晶行为、晶粒尺寸相似,表明其结晶完整性和结晶能力相近.DMA 分析结果表明,IPC-A 与 IPC-B 相比较,前者的 β_1

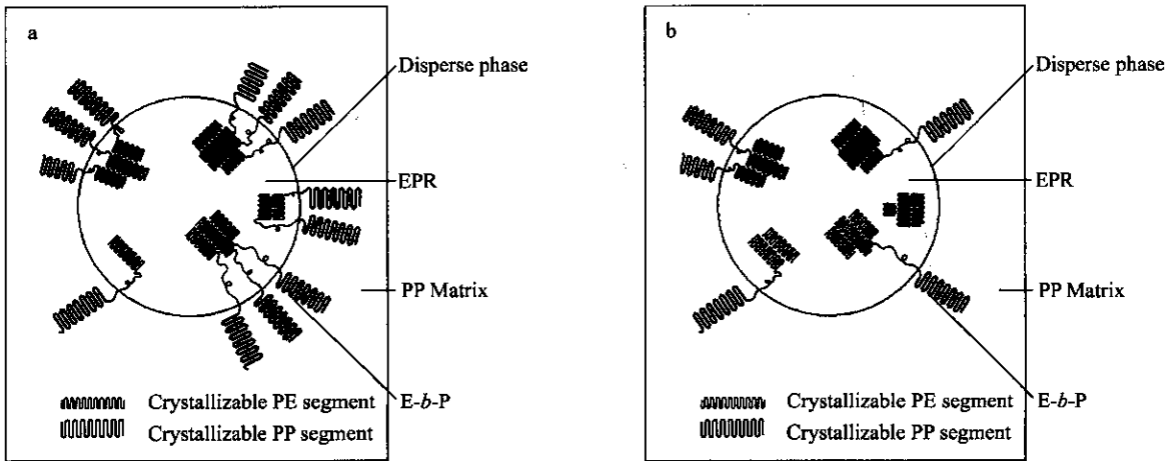


Fig. 9 Phase structure models of IPC-A (a) and IPC-B (b)

与 β_2 的峰温温差小,表明前者中分散相与基体间的相容性较好. AFM 观察发现,与 IPC-B 相比,IPC-A 中的分散相分散较好、尺寸小,而 IPC-B 中

存在多处颗粒聚集的现象. IPC 中分散相为复杂的包藏结构,外层为软的 EPR,内部含有大小和形状不同、数量与分布不一的硬的 PE 晶区.

REFERENCES

- Pires M, Mauler R S, Liberman S A. *J Appl Polym Sci*, 2004, 92: 2155 ~ 2162
- Zacur R, Goizueta G, Capiati N. *Polym Eng Sci*, 1999, 39: 921 ~ 929
- Xu J T, Feng L X. *Polym Inter*, 1998, 47: 433 ~ 438
- Francis M, Mirabellar J. *Polymer*, 1993, 34: 1729 ~ 1735
- Fan Z Q, Zhang Y Q, Xu J T, Wang H T, Feng L X. *Polymer*, 2001, 42: 5559 ~ 5566
- Tan H S, Li L, Chen Z N, Song Y, Zheng Q. *Polymer*, 2005, 46: 3522 ~ 3527
- Maspoch M L, Gameze-Perez J, Gimenez E, Santana O O, Gordillo A. *J Appl Polym Sci*, 2004, 93: 2866 ~ 2878
- Chen H B, Karger-Kocsis J, Wu J S, Varga J. *Polymer*, 2002, 43: 6505 ~ 6514
- Wang Kecheng (王克凤), Mai Kancheng (麦堪成), Zeng Hanmin (曾汉民). *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2001, 17(2): 125 ~ 128
- Wang Pinghua (王平华), Xu Guoyong (徐国永). *Polymer Materials Science & Engineering (高分子材料科学与工程)*, 2005, 21(2): 213 ~ 216
- Cai H J, Luo X L, Ma D Z, Wang J M, Tan H S. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71: 103 ~ 113
- Zacur R, Goizueta G, Capiati N. *Polym Eng Sci*, 2000, 40: 1921 ~ 1930
- Francis M, Mirabellar J. *Polymer*, 1993, 34: 1729 ~ 1735

CRYSTALLIZATION AND PHASE MORPHOLOGY OF IMPACT POLYPROPYLENE COPOLYMERS

TAN Hongsheng^{1,2}, XIE Kan², LIU Wenhua²,
HOU Bin², SHANGGUAN Yonggang¹, ZHENG Qiang¹

(¹ Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² Research Institute of Qilu Branch Co., SINOPEC, Zibo 255400)

Abstract Crystal morphology, internal structure of dispersed phase and phase morphology for two impact polypropylene copolymers with the same ethylene content, rubber content, relative molecular weight and relative molecular weight distribution, but obviously different toughness were investigated by polarized optical microscope, differential scanning calorimetry, wide angle X-ray diffraction, dynamic mechanical analysis and atomic force microscope. It was found that the crystallization morphology and behavior of both samples were similar, but the compatibility between the dispersed phase and the matrix in IPC-A was better than that in IPC-B. Moreover, phase composition of the matrix and the dispersed phase of the different IPC were analyzed. It was found that the dispersed phase displayed a complex concealment structure. Models of phase structure were proposed to describe the phase structure of both IPC heterophase systems and the action of E-*b*-P in the IPC. It is suggested that phase morphology plays a more important role as a compatibilizer in enhancing impact strength of IPC.

Key words Impact polypropylene copolymer, Crystallization, Phase morphology, AFM