

·研究简报·

聚丙烯催化合金的相结构研究*

张玉清

范志强

封麟先

(洛阳工学院化工系 洛阳 471039)

(浙江大学高分子系 杭州 310027)

关键词 聚丙烯, 聚丙烯合金, 相态结构, 晶体结构

聚丙烯(PP)由于其价格低廉、性能较好、应用范围广而得到了极为迅速的发展.然而,它的一些缺点也极大地限制了它在一些特殊领域中的应用.人们为了进一步扩大其应用范围,对PP进行了各种各样的改性.其中以提高PP抗冲强度为目的的改性研究进行得最多^[1-4].这种改性的方法是将PP和一种以上的其它聚合物以机械共混的方法进行混合,使其得到一种宏观上均匀的聚合物共混物.但是,这种混合往往达不到真正均匀的状态,因而共混物的抗冲强度提高不显著.

聚合物的性能取决于其内部结构——相态结构和分子结构,而相态结构对材料的性能有着直接的影响.同样的组成,因混合方法和条件的不同,聚合物的相态结构可以有很大的差别,从而性能也会显著不同.本文所用的聚丙烯催化合金(Polypropylene catalloy)是作者在反应釜中直接合成的^[5],其分子结构表征说明这种聚丙烯合金具有长乙丙序列结构^[6].由于合成方法不同,聚丙烯合金的相态结构不同于一般的机械共混物,在相近的乙烯含量下,其抗冲强度比机械共混物要高得多.当乙烯含量仅为3.1%时,其抗冲强度就达到了427 J/m(PEP30),乙烯含量为17.8%时,在-30℃其抗冲强度仍高达450 J/m(PEP50)^[7].然而,文献中对这类聚丙烯合金的相态结构却报道甚少.本文采用光学显微镜和X-衍射(WAXD)方法研究了聚丙烯催化合金的相态结构.并讨论了这些结果对性能的影响.

1 实验方法

聚丙烯催化合金由作者采用球形负载型Z-N催化剂直接在反应器合成.反应分两段:第一段进

行丙烯本体均聚,第二段进行乙烯、丙烯气相共聚^[6].所得产物为粒径较大、形态较好的球形粒子.

聚丙烯催化合金粒子在200℃熔融压膜后,迅速投入130℃的恒温浴中,等温结晶3 h.

光学显微照片在XJZ-6正置式光学显微镜下用透射光拍摄,X-射线衍射分析在Dmax-rA型X-射线衍射仪上进行.

2 结果

2.1 聚丙烯催化合金的结晶性 对于PP/EP(EP表示不同丙烯/乙烯摩尔比下聚合得到的乙丙共聚物,下同)催化合金体系来说,两者的相容性不算很好.因此,EP相在PP连续相中的结晶及分散情况,对材料的力学性能影响很大.图1是不同气相乙烯含量下所合成的聚丙烯合金在180℃压膜后经130℃等温结晶3 h,在光学显微镜下拍的照片.由照片可知,当合金中的EP含量在20%左右时(编号PEP20)时,聚丙烯还有一定的结晶度,但球晶中已嵌入了一些EP非晶相,球晶不完整. EP再增高时球晶完全消失,只有一些细小的晶片,PP和EP似乎形成了连续的两相体系.

上述用于拍光学显微照片的样品,都是在结晶温度下经过等温处理的,结晶比较充分.这与注塑样品是不一样的.两者的结晶情况、EP分散情况都有很大的差异,因而不能完全说明注塑成形的合金中也有这样的情况,但两者有一定的相似性.

2.2 聚丙烯催化合金的WAXD分析 等规立构聚丙烯具有 α 、 β 、 γ 3种不同的晶型结构. α -PP和 γ -PP均具有左右两种螺旋构象, β -PP仅有

* 2000-12-25 收稿,2001-04-13 修稿;国家重点基础研究专项经费资助(G 1999064803)

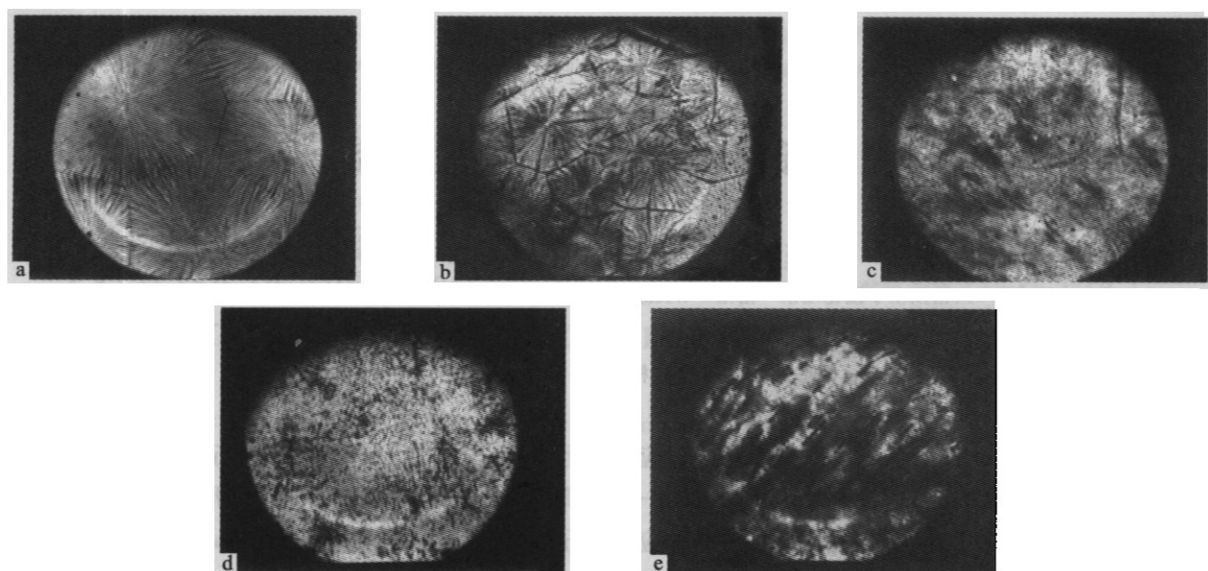


Fig. 1 The optical micrographs of crystal structure of *i*-PP and its alloy

a) *i*-PP; b) PEP20; c) PEP30; d) PEP50; e) PEP60 ($\times 22$)

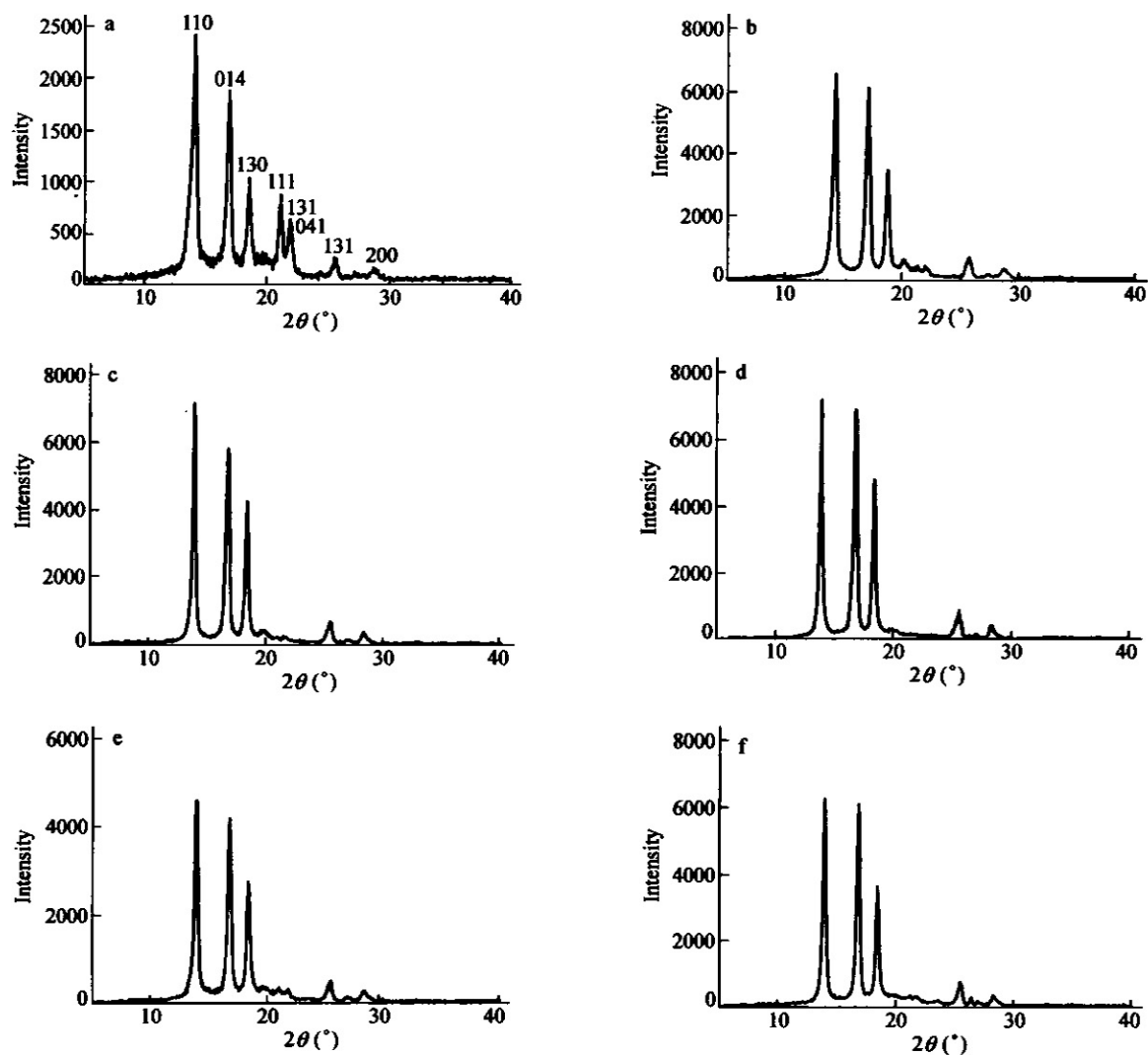


Fig. 2 The WAXD graphs of PP alloy

a) *i*-PP; b) PEP20; c) PEP30; d) PEP40; e) PEP6050; f) PEP60

一种^[8-10]。 β 、 γ 两种晶型是不稳定的,在一定条件下可转变为 α -PP结构,但其它成份的加入会明显地影响PP的结晶能力、晶体结构和结晶行为,Addink^[11]和Turner-Jones^[12]对低分子量的*i*-PP以熔融态采用缓慢冷却的办法获得了 γ -PP结构,但采用骤冷方法只能得到 α -PP结构。Karge-Koesis等^[13]用不同试验方法研究了橡胶组分对PP晶体结构的影响,他们发现随着橡胶组分的增加, β 晶型明显减少,而有利于 α 晶型的形成,同时球晶尺寸亦随橡胶含量的增加而减小。汪道明等^[14]则认为随着PP中EPDM含量的增加, β 晶体含量也随之增加,当EPDM含量为10%时为最大,而后再随之减少。Ha等^[15]证实,将EPDM加入到PP/HDPE中会导致PP结构从 α 晶型到 β 晶型的本质变化。张宏放等^[16]研究了PP和EPR的共混体系,发现除了保持有 α 晶型结构外,还存在有 γ -PP晶体结构,他们认为这是由EPR中的PP链段形成的,只有含有长乙烯序列乙丙共聚物与PP的共混物才会有此晶型,这与Guidetti等^[18]的结论相似。

由上述结果可知,影响聚丙烯晶体结构的因素是比较多的,不同的组成,不同的结晶条件都会对结晶产生重要的影响,不同的晶体结构会直接影响到材料的使用性能,因而研究PP共混物的结晶规律,晶体结构对控制材料的使用性能有着重要的意义。

图2为均聚丙烯和不同气相组成下所合成的聚丙烯催化合金的广角X射线衍射图(WAXD)。图2(a)为聚丙烯均聚物WAXD和 α 晶型的聚丙烯标准图完全一样,图2(b)、(c)、(d)、(e)、(f)为不同EP含量的聚丙烯催化合金的WAXD衍射谱图,由于含有EP,与均聚物相比发生了很大的变化,其中(111)和(041)晶面的峰都极其微弱,而(130)、(131)、(200)晶面上的衍射峰则和均聚丙烯相同,这与大多数PP/EPR共混物的WAXD谱图有所不同,当合金中EP含量为17.81%(PEP20)时,所得合金在 $2\theta = 20^\circ$ 处出现一个较弱的峰,与标准图谱对照后,证实它是 γ -PP晶型的一个特征峰,这说明EP相的引入使共混物形成了($\alpha + \gamma$)混晶结构,随着气相中乙烯含量的增加,此处的衍射峰逐渐变弱并消失,这说明气相中乙烯含量的增加导致共聚物中乙烯链段变长,从而影响了 γ 结晶的形成。

由于在聚丙烯链中引入少量的PE链段,使PP的序列长度变短了,Turner-Jones^[12]认为这种序列长度较短的聚丙烯容易出现 γ -PP晶体,张宏放等^[17]也证实了这一点,并认为可结晶的乙丙长序列链结构是形成 γ -PP的必要条件,Guidetti^[17]等用含有少量乙烯或乙烯/丁烯的聚丙烯制备出了 γ -PP含量高达40%的谱图的变化规律与上述文献中的结论是较为一致的。

REFERENCES

- Daanesi S, Porter R S. *Polymer*, 1978, 19(4): 448 ~ 457
- Mantia F P, Valenza A, Aclerno D. *Polym Eng Sci*, 1988, 28: 90 ~ 95
- Zhou Z Y(周正亚), Chen X D(陈显东), Yang X H(杨小华), Zeng B Z(曾宝忠), Wei J D(韦加蒂). *Modern Plastics Processing and Applications* (现代塑料加工应用), 1998, (4): 1 ~ 3
- Ou Y C(欧玉春), Cai W Z(蔡维真). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1991, 3: 301 ~ 308
- Zhang Y Q(张玉清), Fan Z Q(范志强), Feng L X(封麟先). *Plastic Industry*(塑料工业), 2001, (1): 5 ~ 7
- Zhang Y Q(张玉清), Fan Z Q(范志强), Feng L X(封麟先). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2000(6): 692 ~ 695
- Zhang Y Q(张玉清), Fan Z Q(范志强), Feng L X(封麟先). *China Synthetic and Plastics*(合成树脂及塑料), 2001, (2): 13 ~ 16
- Natta G, Corradini P, Cesari M. *Rend Acc Naz Lin Cei*, 1956, 21: 365 ~ 369
- Turner-Jones A, Aizlewood J M, Becketl D R. *Macromol Chem*, 1964, 75: 134 ~ 158
- Turner-Jones A, Cobbold J A. *Polymer Letters*, 1968, 6: 539 ~ 545
- Addink E J, Beintema J. *Polymer*, 1961, 2: 185 ~ 191
- Turner-Jones A. *Polymer*, 1971, 12: 487 ~ 508
- Karge-Koesis J, Kallo A. *Polymer*, 1979, 20: 37 ~ 43
- Wang D M(汪道明), Zhang Z J(张志军). *Polymeric Material Science and Engineering*(高分子材料科学与工程), 1993, (1): 97 ~ 100
- Ha C S, Kim S C. *J Appl Polym Sci*, 1988, 35: 2211 ~ 2221
- Zhang H F(张宏放), Mo Z C(莫志深), Li S X(李三喜), Pang D R(庞德仁), Huang B T(黄葆同). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1990, (4): 453 ~ 458

17 Guidetti G P, Busi D, Giulianolli I. Eur Polym J, 1983, 9: 757 ~ 759

STUDY ON THE SOLID PHASE STRUCTURE OF POLYPROPYLENE REACTOR BLENDS

ZHANG Yuqing

(*Chemical Engineering Department, Luoyang Institute of Technology, Luyang 471039*)

FAN Zhiqiang, FENG Linxian

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

Abstract Polypropylene catalloy was synthesized directly in reactor, which with special chain structure and supper impact strength. For the special synthetic method, its solid phase structure may be different from others. So the solid phase structure of polypropylene catalloy was studied by optical microscope and WAXD. The results indicated that the crystallinity, crystal type of polypropylene are partly changed because of the coexistence of EPR, EP copolymers and PP. There appears a γ -PP crystal when the EP copolymer amount in PP alloy is 17.18%.

Key words Polypropylene, Polypropylene alloy, Solid phase structure, Crystal structure