

乙丙嵌段共聚物的 X-射线衍射研究*

莫志深 王立筱 张宏放 韩平 黄葆同

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

用大角 X-射线衍射 (WAXD) 方法对按嵌段聚合程序合成的聚丙烯 (PP) 和乙丙共聚物 (EPR) 的嵌段共聚物 PP-EPR 和 PP-EPR-PP, 以及相应的混合物进行对比研究。乙丙共聚物及其共混物均发现在 $2\theta = 20^\circ$ 处存在由 EPR 中 PP 链段引起的 γ -晶型衍射峰。通过诠释 X-射线衍射图, 计算结晶度, 微晶尺寸和晶格参数等表明, 用 δ -TiCl₃-Et₂AlCl 催化剂获得了嵌段共聚物结构。

关键词 大角 X-射线衍射、嵌段共聚物、机械共混物、链转移混合物

用 Ziegler-Natta 催化剂合成乙烯丙烯嵌段共聚物, 已有不少报道^[1-3]。最近, Busico 报道了使用 TiCl₃(AA)/Et₂AlCl 催化体系在气相下, 采用分段聚合法合成了三嵌段乙丙共聚物^[4]。对用钒催化体系合成的间同 PP 嵌段也有报道^[5,6]。对这类聚合物即使含有少量的嵌段结构也可极大地影响聚烯烃类共混物的互溶性及其它性质。我们已经报道了用 δ -TiCl₃-Et₂AlCl 合成 E-P 嵌段物的可能性^[7]。本工作则通过 WAXD 方法, 对用 δ -TiCl₃-Et₂AlCl 催化体系合成的二嵌段共聚物 PP-EPR 和三嵌段共聚物 PP-EPR-PP 与 PP + EPR 机械共混物或相应的链转移混合物的 X-射线衍射强度进行对比并对按二, 三嵌段合成程序制备的拟议中的 PP-EPR 和 PP-EPR-PP 进行了结构表征。

实 验 部 分

1. 嵌段共聚物的合成

乙丙嵌段共聚物的合成, 采用 δ -TiCl₃-Et₂AlCl 催化体系, 分段加单体的方法^[7]。本文所用的全同立构聚丙烯 (i-PP) 和聚乙烯 (PE) 以及乙丙共聚物 (EPR) 都采用同样催化剂合成。

2. 链转移混合物

链转移混合物指按嵌段共聚物的合成程序, 每次换单体时先通入氢气 2 分钟, 通过链转移生成不同嵌段的混合物。

3. 机械共混物

把 i-PP, EPR 以相应于嵌段共聚物组分的比例混合, 模压成片, 剪小再压片, 如此反复操作五次以上。

* 1986年8月20日收到。

4. WAXD 法试样的制备

把聚合物在两片铝箔间加热予压成片,剪小后放入 $20 \times 15 \times 1.5$ 毫米的样品槽中,在 200°C 和 100 公斤/厘米² 压力下加压 15 分钟,然后在 150°C 和 100 公斤/厘米² 压力下自然冷却至室温。

5. X-射线衍射实验条件

日本理学电机公司 2028 型 X-射线衍射仪, Cu 靶辐射源, Ni 滤波片, 管压 35 千伏, 管流 15 毫安, 入射狭缝 1° , 接收狭缝 0.3 毫米, 散射狭缝 1° 。经零点及标准硅粉校正衍射仪的测角计划标与记录器角度 (2θ) 的读数, 误差在 $\pm 0.01^\circ$ 以内。

6. 微晶尺寸及结晶度计算

微晶大小的计算用 Scherrer 方程^[8], 结晶度计算按文献 [9], [10] 进行。

嵌段聚合物中丙烯含量用红外光谱法测定^[7]。

结果与讨论

1. 衍射谱的诠释

表 1 为实验所用嵌段共聚物与混合物样品的说明。

钛催化体系下聚合的 EPR 中单体分布不均匀, 可产生长序列乙烯链段和丙烯链段, 其 WAXD 谱图是较复杂的。丙烯含量为 25 (克分子)% 的 EPR (表 1, EPR-1) 显示出 PE 结晶, 即含有可形成 PE 结晶的长乙烯序列, 未观察到 i-PP 的结晶。丙烯含量为 42 (克分子)% 的 EPR (表 1 中 EPR-2) 则既有全同立构 i-PP 的尖锐衍射峰, 也有可观察到的 PE 的主要晶面 (110), (200) 衍射峰 (图 1), 亦即同时具有丙烯及乙烯的长序列。

嵌段共聚物衍射谱 (图 2) 和机械共混物、链转移混合物的衍射谱 (图 3) 的共同特征

表 1 所使用聚合物样品说明

样品号 ¹⁾	样品类型	聚合时间 ²⁾ (分)		C ₃ (克分子)%	图号
		EPR 段	总时间		
i-PP	单斜晶系全同立构聚丙烯	0	60	100	1
PE	斜方晶系线形聚乙烯	0	60	—	1
EPR-1	具有乙烯长序列的乙丙共聚物	60	60	25	1
EPR-2	具有乙烯丙烯长序列的乙丙共聚物	60	60	42	1
B-46-2	PP-EPR 二嵌段共聚物	40	50	46	2
B-46-3	PP-EPR-PP 三嵌段共聚物	40	60	50	2
B-12a	PP-EPR-PP 三嵌段共聚物中庚烷不溶部分	40	60	49	2
Bd-1 ³⁾	PP/EPR 机械共混物	—	—	50	3
Bd-4	PP/EPR (无规)机械共混物	—	—	50	3
M-42-2	PP/EPR 二段链转移混合物	40	50	44	3
M-42-3	PP/EPR/PP 三段链转移混合物	40	60	48	3

1) B, 嵌段共聚物; Bd, 机械共混物; M, 链转移混合物。后两者统称为混合物。

2) 嵌段共聚物和链转移混合物的 PP 段聚合时间均为 10 分钟。EPR 段原料气中 C₃ 为 66 ± 2 (克分子)%。

3) 图 3 各样品的 EPR, 除 Bd-4 的 EPR 为钒催化体系所得无规共聚物 (经 WAXD 法证明为非晶态) 外, 其它均含有乙烯和/或丙烯长序列。

之一, 是基本上保持了聚丙烯单斜晶系, α -晶型 (α -i-PP) 结晶结构, 并观察到凡含有 EPR 的共聚物, 在 $2\theta = 20^\circ$ 处均有一个属于三斜晶系的 γ -PP 衍射峰^[11,12], 此峰是由 EPR 中 PP 链段形成的, 不是由于 i-PP 嵌段或共混的结果, 这一点也可由无规 EPR 与 i-PP 共混在 $2\theta = 20^\circ$ 处没有出现衍射峰得以证明 (图 3, Bd-4)。

乙丙共聚物中 γ -PP 晶型的形成, 在我们的工作之前未见报道^[13]。最近 Guidetti 等^[14]报道了丙烯与乙烯或丙烯与乙烯及丁烯共聚物中有规立构短链可形成 γ -PP 晶型。共同特征之二, 是与 i-PP 相比, 无论是含有长丙烯序列的乙丙无规共聚物, 嵌段共聚物还是混合物, 040 峰都显著地增加, 而 110 峰都显著地减弱 (图 1—3)。Gupta^[15]最近也报道了这一现象的出现。

根据 WAXD 强度理论^[16], 衍射强度取决于晶体三个方向上的微晶尺寸和微晶数目。由 X-射线衍射图可知, 无论是嵌段共聚物或混合物, 它们的 040 方向衍射强度比 110 方向衍射强度大, 亦即说明有利于 040 方向微晶的生成, 抑制 110 方向微晶的生成。仔细对比各样品的相对衍射强度 I_{040}/I_{110} (表 2), i-PP 的 α -晶型属单斜晶系 (图 4), L_{040} 微晶大小方向, 亦即 (040) 晶面法线方向与 b 轴一致; L_{110} 微晶大小方向, 即 (110) 晶面法线方向。嵌段共聚物及混合物在结晶时, 每段结晶能力都会因受到相邻 (或邻近) 的不同作用力的影响, 显然沿着 b 方向受力最小, 因而对于嵌段共聚物和混合物都是 I_{040} 增强, I_{110} 减弱。在混合物中不存在不同嵌段间的共价键, 当链段运动时作用力则大大减小, 因而与嵌段间在 I_{040}/I_{110} 值上存在着差异。

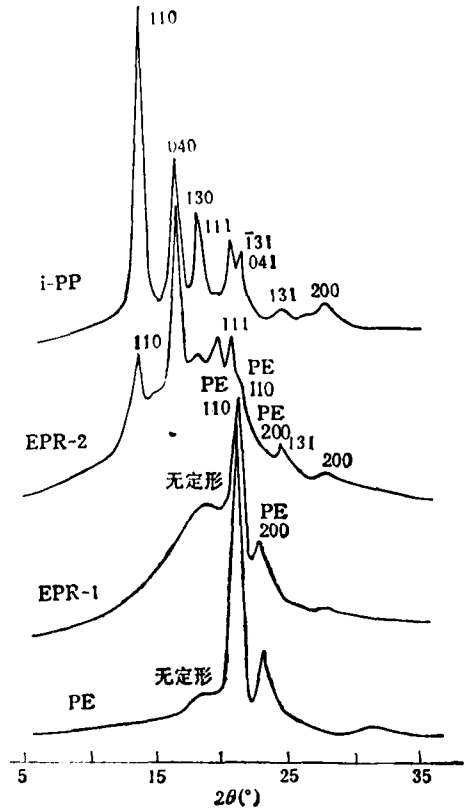


图 1 i-PP, PE 和 EPR 的 WAXD 谱

表 2 不同样品的 I_{040}/I_{110} 值

样 品	I_{040}/I_{110}
i-pp	0.3—0.4
机械共混物链转移混合物	0.8—2.3
嵌段共聚物	2.0—3.4

样品 B-12a 系用庚烷萃取除去 18% 非晶态部分后的庚烷不溶物, 040 峰显得特别尖锐 (图 2)。

2. 结晶度和微晶尺寸

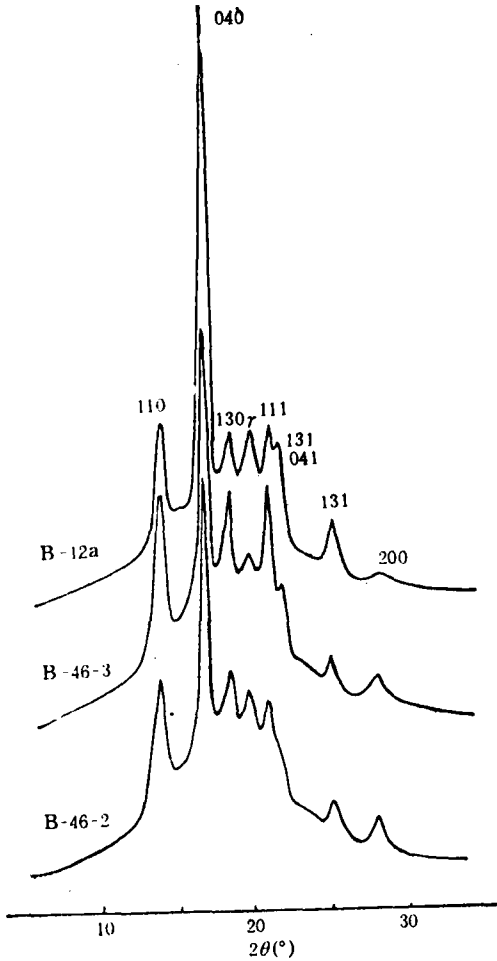


图 2 嵌段共聚物的 WAXD 图

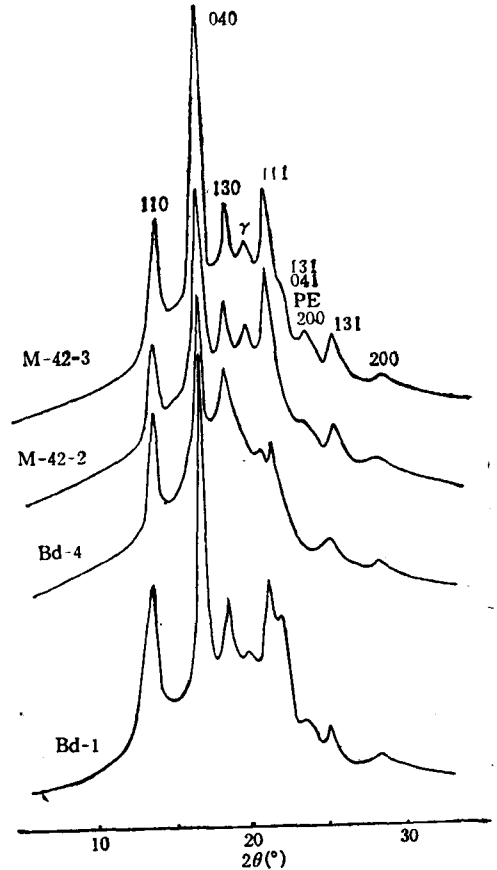


图 3 共混物的 WAXD 图

表 3 的结果进一步支持上面的论述。在可结晶嵌段共聚物中，由于各段结晶速率及构成微晶途径等差别形成的作用，使先结晶链段影响尚未来得及结晶链段的结晶过程。反之，未结晶部分又抑制着先结晶部分的结晶形成。这样就会导致样品结晶度下降，微晶尺寸减小。由表 3 可知，在可比丙烯总含量下，拟议中的嵌段物较相应混合物的结晶度低，EPR 段中 PE 组分结晶度下降更为明显。嵌段物的 L_{410} 微晶尺寸较均聚物及混合物都明显地变小。但无论均聚物，嵌段共聚物或混合物的 L_{040} 微晶尺寸都大体相同，这可能是由于在嵌段共聚物及混合物中，040 方向受的力大体上和均聚物相同。

3. 晶格参数

在无规乙丙共聚物中，随着丙烯含量的增加，PE 晶格膨胀，已有报道^[17]。但对结晶性乙丙共聚物中 PP 晶格参数的变化尚未见报道。在本文研究的乙丙嵌段共聚物中，丙烯存在于 PP 段和 EPR 段中，组份分析难以区分。把聚合反应过程中的 EPR 段聚合时间与全部聚合反应时间之比，即 $t_{EPR}/(t_{PP} + t_{EPR})$ 对 PP 晶格参数的变化作图，显示乙烯对 PP 结晶的影响。对所有嵌段共聚物中的 PP 晶格参数都按单斜公式计算。可以看到(图

表 3 嵌段共聚物与混合物的结晶度和 PP 微晶尺寸

样品号	样品类型	C ₃ (克分子) %	结晶度(%)		微晶尺寸(Å)	
			PP	PE	L ₀₄₀	L ₁₁₀
i-PP	全同立构聚丙烯	100	71.9	—	192	128
PE	线形聚乙烯	—	—	67.9	—	—
B-19	PP-EPR 二嵌段共聚物	44	25.3	4.2	200	54
B-46-2		47	28.2	4.4	190	67
Bd-1	PP/EPR 机械共混物	50	41.4	13.9	190	84
M-42-2	PP/EPR 二段链转移混合物	44	33.9	15.0	190	71
B-12a	PP-EPR-PP 三嵌段共聚物	49	34.9	4.0	195	69
B-40		50	35.7	5.0	195	72
M-41	PP/EPR/PP 三段链转移混合物	47	39.8	11.6	190	72
M-42-3		48	37.2	13.3	181	79

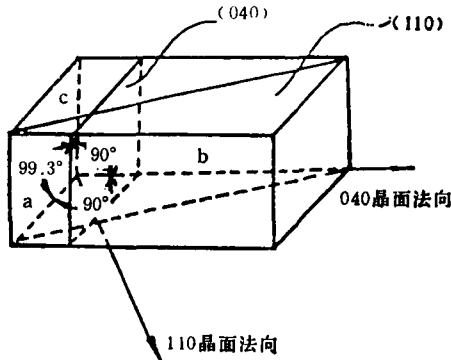
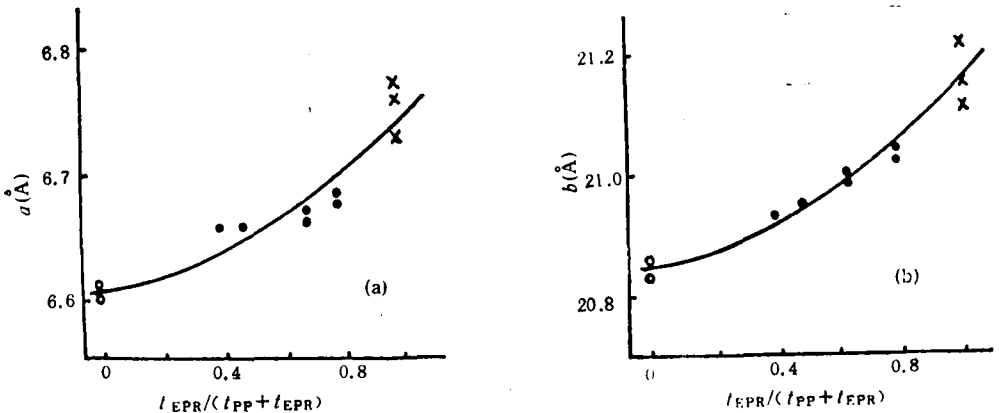
图 4 *i*-PP 单斜晶胞

图 5 乙丙嵌段共聚物中 PP 晶格参数变化

(a): x EPR-2 ● PP-EPR 或 PP-EPR-PP ○ PP
 (b): x EPR-2 ● PP-EPR 或 PP-EPR-PP ○ PP

5), 随着 EPR 聚合时间增加, 嵌段共聚物中的 PP 晶格参数 a 、 b 比纯 i-PP 晶格参数逐渐增大, EPR 具有最大的 PP 晶格参数。因此嵌段共聚物 PP 晶格的膨胀可能是 PE 链节嵌入聚丙烯晶格中所造成的。

参 考 文 献

- [1] Allport, D. C. and Janes, W. H., Ed., "Block Copolymers", *Appl. Sci. Publ. Ltd.*, London, 1973, Chapter 4.
- [2] Noshay, A. and McGrath, J. E., "Block Copolymers, Overview and Critical Survey", Academic Press, New York, 1977, Chapter 5C.
- [3] Boor, J., Jr., "Ziegler-Natta Catalysts and Polymerizations", Academic Press, New York, 1979, Chapter 21.
- [4] Busico, V., Corradini, P., Fontana, P., Savino, V., *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 1984, 5, 737.
- [5] Evens, G. G., Pijpers, E. M. J., Proc. MMI Int. Symp. on Transition Metal Catalyzed Polymerization: Unsolved Problems, Midland 1981, Part A, p. 245.
- [6] Doi, Y., Ueki, S., Keii, T., *Macromol. Chem., Rapid Commun.*, 1982, 3, 225.
- [7] 王立筱、胡宝元、黄葆同, 高分子通讯, 1984(4), 305.
- [8] Warren, B. E., *Phys. Rev.*, 1941, 59, 693.
- [9] 张宏放、莫志深、甘维建, 高分子通讯, 1986(3), 193.
- [10] You-Lo Hsieh and Zhishen Mo, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1987, 33, 1479.
- [11] Turner-Jones, A., Aizelwood, J. M., and Beckett, D. R., *Makromol. Chem.*, 1964, 75, 134.
- [12] Turner-Jones, A., *Polymer*, 1971, 12, 487.
- [13] 王立筱, 中国科学院长春应用化学研究所理学硕士论文, 1981.
- [14] Guidetti, G. P., Busi, P., and Giulianelli, I., *Eur. Polym. J.*, 1983, 9, 757.
- [15] Gupta, A. K., and Purwar, S. N., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, 29, 1595.
- [16] Kakudo, M. and Kasai, N., "X-Ray Diffraction by Polymers", Kodansha, Tokyo, 1972, p. 46.
- [17] Eichhorn, R. M., *J. Polym. Sci.*, 1958, 31, 197; Baker, C. H., and Mandelkern, L., *Polymer*, 1966, 7, 71; Swan, P. R., *J. Polym. Sci.*, 1962, 56, 409.

AN X-RAY INVESTIGATION OF BLOCK COPOLYMERS OF ETHYLENE AND PROPYLENE

MO Zhishen, WANG Lixiao, ZHANG Hongfang, HAN Ping and HUANG Baotong
(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

WAXD patterns of suggested block copolymers of polypropylene and ethylene-propylene copolymer, PP-EPR and PP-EPR-PP, synthesized by sequential polymerization with δ -TiCl₄-Et₃AlCl were examined and compared with WAXD of mechanical blends and chain-transfer mixtures of PP and EPR of comparable compositions. The peak at $2\theta=20^\circ$ for both the copolymers and the mixtures was attributed to γ -modification of PP in EPR. Strong variation in the ratio of diffraction intensities I_{040}/I_{110} of PP in block copolymers and mixtures was explained in terms of crystallite growth in different directions. Analysis of the spectra and calculation of crystallinity, crystallites size and lattice parameters led to the conclusion that block structure existed in the prepared copolymers.

Key words WAXD, Block copolymers, Mechanical blends, Chaintransfer mixtures