

## 聚丙烯/氯化聚乙烯共混物的形态结构\*

杨德才 申宇 张伟广 冯之榴

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室 长春 130022)

**摘要** 用透射电子显微镜方法研究了聚丙烯(iPP)和氯化聚乙烯(CPE)共混物溶液浇铸膜的形态结构。共混物中 CPE 含量 $\leq 70\%$ 时不妨碍 iPP 球晶两种结构(交叉结构和条状结构)区域的生成。在 CPE 含量 $\geq 80\%$ 时,分散相 iPP 形成近乎直角( $80^\circ$ )交叉的稀疏的片晶网络。在共混物的全组成范围内,CPE 结晶在 iPP 片晶上附生生,二者结晶 c 轴的交角为 $50^\circ$ 。

**关键词** 聚丙烯,氯化聚乙烯,共混物,形态结构,附生结晶

氯化聚乙烯(CPE)的结构和性能主要取决于氯化程度和氯化方法。随着氯化程度的增高,CPE 可从结晶的韧性塑料逐渐变成弹性体乃至硬质塑料。高密度聚乙烯(HDPE)粉末固相氯化过程在氯含量低于 $50\%$ 时是受阻型取代机理,所得 CPE 的分子链主要以 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CHCl}-$ 基团组成<sup>[1]</sup>。在氯含量较低情况下,CPE 仍为半结晶聚合物。应当指出,固相氯化法为非均相法,氯原子在分子链上的分布是不均匀的。特别是低温氯化时,反应主要集中在非晶区,晶区内氯化程度相对较低。无疑,分子中将保留聚乙烯的部分链结构<sup>[2,3]</sup>。CPE 是一种性能优良的塑料增韧改性剂,与聚丙烯(iPP)、聚氯乙烯共混,可明显改善后者的力学性能<sup>[4,5]</sup>。但有关 iPP/CPE 双组份结晶共混体系的形态结构报道较少。本文用透射电子显微镜研究了 iPP/CPE 全组成范围共混物溶液浇铸膜的微结构。

## 1 实验部分

### 1.1 样品来源

等规立构聚丙烯(iPP)2401,燕山石化总公司向阳化工厂产品, $M_I = 2.50\text{g}/10\text{min}$ 。粉末固相氯化聚乙烯(CPE)由 HDPE( $MW = 1.3 \times 10^5$ )经粉末固相一步法氯化制得。湖北化学所提供,氯含量为 $11.3\%$ ,其溶液浇铸膜的熔点为 $120^\circ\text{C}$ 。

### 1.2 薄膜制备

iPP/CPE 共混物薄膜用溶液浇铸法制备,溶剂为二甲苯,溶液浓度为 $0.1-0.4\%$ ,在 $100^\circ\text{C}$ 的甘油表面上浇铸成膜。薄膜的退火( $110^\circ\text{C}$ ,12h)和热处理( $140^\circ\text{C}$ ,10min)在电热恒温箱内进行。在薄膜表面真空喷涂一层很薄的碳膜以增加其在电子束下的尺寸稳定性。

### 1.3 结构表征

H-600 型透射电子显微镜用于观察共混物薄膜的形态结构,工作电压为 $100\text{kV}$ 。明场像的拍摄采用欠焦相差成像技术<sup>[6]</sup>。

\* 1992-06-19 收稿;中国科学院重大课题和国家自然科学基金资助项目

## 2 结果与讨论

图 1a、b 分别为纯 iPP 和纯 CPE 溶液浇铸膜的明场电子显微图。iPP 溶液浇铸膜含有两种不同的结构区域,即交叉结构(图 1a 的左半部)和条状结构(图 1a 的右半部),两种结构共存在同一球晶内<sup>[7]</sup>。交叉结构中,母子片晶呈广角变化,二者的结晶 c 轴在膜平面内,交角为  $\pm 80^\circ$ , b 轴垂直于膜平面;而条状结构中,片晶彼此平行排列,结晶 c 轴与膜平面垂直,故有时称条状结构为单晶状结构。至于纯 CPE 溶液浇铸膜则由尺寸较小的不完整的球晶构成(图 1b)。

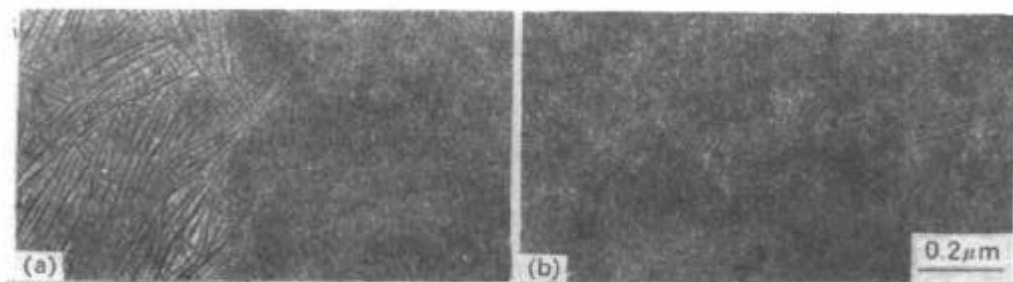


Fig. 1 Bright-field images of solution-cast films of iPP(a) and CPE(b)

图 2a 为 iPP/CPE - 80/20 共混物溶液浇铸膜(经  $110^\circ\text{C}$  退火 12 小时)的明场电子显微图,图中所选取的部位为 iPP 球晶的交叉区。由图可见,除了相互交叉的 iPP 母子片晶外,还出现了一些分散的厚度略大于 iPP 片晶的短片晶,它们无疑是 CPE 片晶,仔细观察发现,这些片晶与 iPP 片晶之间形成约  $50^\circ$  的固定交角。图 2b 是与图 2a 同一部位部位的明场像,所不同的是在图像记录之前样品的结晶(包括 iPP 和 CPE)遭到电子束的辐照破坏。辐照破坏后, iPP 片晶基本消失,而 CPE 的结晶“残骸”反差相对增强。从图 2b 可以清楚地看到,共混物中 CPE 做为分散相存在,每个相区由数目不等的,彼此近乎平行的片晶组成。图 2c 是 iPP/CPE - 50/50 共混物薄膜的明场像, CPE 与 iPP 片晶成固定交角的结构关系非常类似于 iPP/HDPE 共混物中 HDPE 在 iPP 上附生结晶所造成的奇特结晶形态<sup>[8,9]</sup>。

应当指出的是, iPP/CPE 共混物中 CPE 的存在,不妨碍 iPP 球晶中两种结构(交叉结构和条状结构)的形成,而且在 CPE 含量高达 70% 时, iPP 仍生成交叉结构和条状结构共存的连续相。CPE 仍为分散相,同时在交叉区, CPE 与 iPP 片晶保持前述的特殊结构关系,这一点不同于 iPP/HDPE 共混物<sup>[9]</sup>。在 iPP/HDPE 共混物中,当 HDPE 含量  $\geq 50\%$  时, HDPE 本身形成连续相或大的独立相区,二者的附生关系不复存在。造成这一差别的原因,可能是 CPE 结晶速率慢,且结晶性差所致。

更有趣的是 iPP/CPE 共混物中,当 iPP 含量  $\leq 20\%$  时,分散相 iPP 并不以独立的小相区形式存在,而是形成分散的长直片晶,由于母、子片晶近乎直角( $80^\circ$ )的交叉而成稀疏的片晶网络(图 2d、e)。同时由图 2d、e 观察到连续相 CPE 不是以球晶形式存在,而是以分散的短片晶分布于 iPP 的片晶网络之中,并与 iPP 片晶约成  $50^\circ$  交角。iPP/CPE 共混物的这种形态特征说明在成膜过程中,在溶剂挥发的同时 iPP 便开始结晶,由于溶

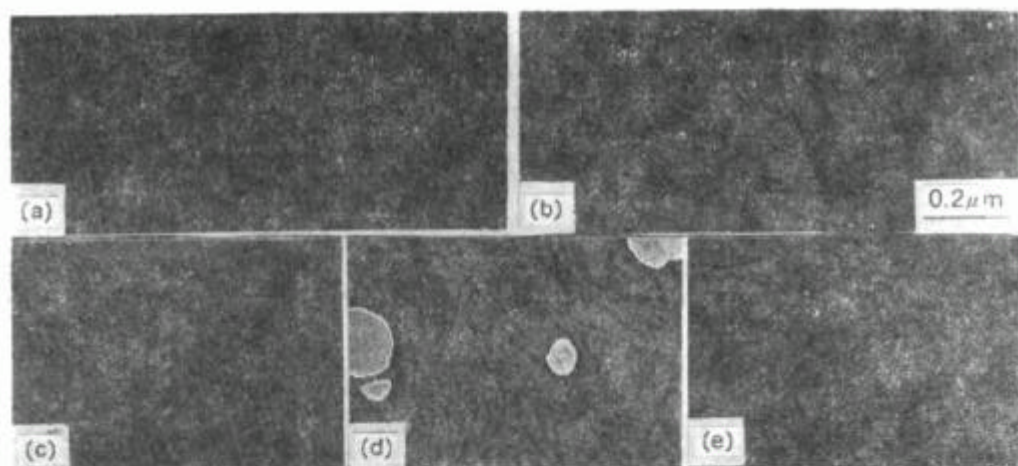


Fig. 2 Bright-field images of solution-cast films (annealed at 115°C for 12hr) of iPP/CPE blends with various compositions: (a) 80/20; (b) 80/20 (radiation damaged); (c) 50/50; (d) 20/80; (e) 10/90

剂仍存在,故迅速生长的 iPP 片晶(包括母、子片晶)可穿过尚未结晶的 CPE 基体相,生成稀疏的片晶网络。此时,未结晶的 CPE 连同未挥发的溶剂一起可看做 iPP 的“溶剂”或“稀释剂”。而最终 CPE 的结晶必定发生在 iPP 结晶完成之后。

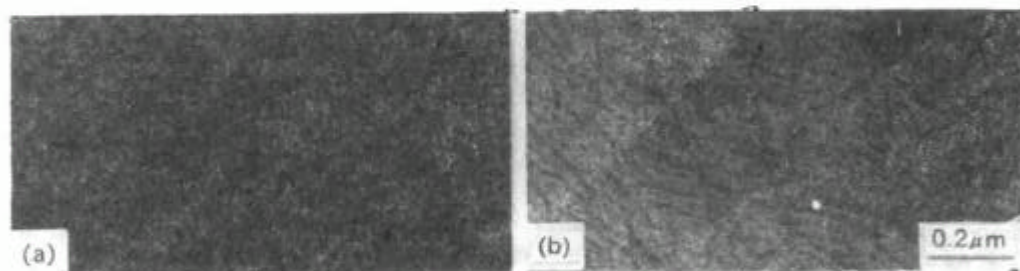


Fig. 3 Bright-field images of heat-treated (140°C, 25min) films of iPP/CPE blends: (a) 80/20; (b) 10/90

上述结构关系可以用附生结晶来解释。iPP/CPE 共混物溶液成膜过程中,由于 iPP 结晶温度高且结晶速率快,故先结晶,而结晶温度低且结晶速率慢的 CPE 则在已形成的 iPP 片晶上附生长。二者的结晶  $\alpha$  轴成固定的 50° 交角。这一结果类似于 HDPE 与 iPP 的附生结晶关系<sup>[8,9]</sup>。

为了证明 CPE 与 iPP 的附生关系,将共混物膜进行热处理。图 3a、b 分别为 iPP/CPE = 80/20 和 10/90 共混物溶液浇铸膜经热处理后(140°C、25 分钟)的明场电子显微图。CPE 在 140°C 熔融重结晶后片晶尺寸有所增加,几乎所有的 CPE 片晶沿着与 iPP 片晶成 50° 角的方向生长。这证明 CPE 的确在 iPP 片



Fig. 4 Bright-field image of lathlike area of iPP of the film of iPP/CPE = 80/20 blend

晶上异相附生生长。

最后,我们观察了 iPP/CPE 共混物膜中, CPE 在 iPP 球晶的另一种结构区域(条状区)的存在形式。图 4 为 iPP/CPE = 80/20 共混物膜在(110°C退火 12 小时) iPP 条状区的明场像。平行排列的 iPP 条状片晶上分散着一些尺寸较大的晶片, 它们是 CPE 片晶, 其存在形式完全类似于 iPP/HDPE 共混物膜中 HDPE 在 iPP 条状区的存在形式<sup>[8,9]</sup>。尽管由于 CPE 结晶弱的电子衍射而无法获得它们与 iPP 结构关系的直接证据, 但根据 CPE 分子与 HDPE 分子的类似性(所不同的只是 HDPE 的部分氢原子被氯原子所取代), 可以推断, 该区域中 CPE 片晶应当在 iPP 条状晶上附生生长, 其结晶 c 轴方向与 iPP 结晶的 c 轴方向(膜平面的法线方向)成 50° 交角。

### 参 考 文 献

- [1] 李文光, 冯之榴. 应用化学, 1986, 3(6): 20
- [2] 郑 晶, 赵 斌. 高分子材料, 1989, 1: 1
- [3] 刘良炎. 高分子材料, 1990, 2: 5
- [4] 汪 洋, 阮金望. 塑料科技, 1991, 5: 1
- [5] 杨 建, 谭敏韶, 姜述春. 中国塑料, 1990, 4(3): 23
- [6] 申 宇, 杨德才, 冯之榴. 电子显微学报, 1990, 9(3): 233
- [7] 申 宇, 杨德才, 冯之榴. 应用化学, 1990, 7(2): 49
- [8] 申 宇, 杨德才, 冯之榴. 中国科学 B, 1990, 10: 1022
- [9] Shen, Y., Yang, D., Feng, Z. *J Mater Sci*, 1991, 26: 1941

## ON THE MORPHOLOGY OF POLYPROPYLENE/CHLORINATED POLYETHYLENE BLENDS

YANG Decai, SHEN Yu, ZHANG Weiguang, FENG Zhiliu  
(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry,  
Academia Sinica, Changchun 130022)

**Abstract** The morphology of solution-cast films of the blends of isotactic polypropylene (iPP) with chlorinated polyethylene (CPE) has been investigated in this work by transmission electron microscopy. When the content of CPE in the blends is below 70% the presence of CPE does not prevent the iPP from the formation of two kinds of textures, i.e. cross-hatched structure and lathlike structure. While the content of CPE is over 80% the discrete iPP phase forms loose lamellar network with the intercrossing angle of 80°. In the whole range of composition of the blends the CPE crystals grow epitaxially on iPP lamellae with their c axes about 50° apart.

**Key words** Polypropylene, Chlorinated polyethylene, Blend, Morphology, Epitaxy