

乙丙共聚物及其共混物晶型探讨*

张宏放 莫志深 李三喜 庞德仁 黄葆同

(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

用广角 X-射线衍射 (WAXD) 和偏光显微镜 (PLM) 方法, 研究了具有乙丙长序列乙丙共聚物及其共混物, 发现通过熔融慢冷结晶样品, C_3 含量在 30 mol% 以上, 衍射角 $2\theta = 20^\circ$ 处出现了属于 γ -PP 晶型的 (140), (130) 晶面衍射。含有乙丙长序列链结构的乙丙共聚物及共混物属 $(\alpha + \gamma)$ 混晶结构; 含乙丙长序列的 EPR 以 γ -相为主, 嵌段物和共混物则以 α -PP 为主, 形成 γ -PP 结构的必要条件是含有乙丙长序列链结构样品熔融慢冷结晶。

关键词 乙丙共聚物、 α - γ 相转变、嵌段物和共混物、广角 X-射线衍射

等规立构聚丙烯 (i-PP) 具有 α 、 β 、 γ 三种不同晶型结构。 α -PP 和 γ -PP 均具有左右两种螺旋构象, β -PP 仅有一种螺旋构象^[1-3]。 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。Addink^[4] 和 Turner-Jones^[2] 对低分子量的 i-PP 从熔融态采用缓慢冷却办法获得了 γ -PP 结构; 但由熔融态采用骤冷降温则只能得到 α -PP 结构。Pae^[5] 和 Kardos^[6] 以商用聚丙烯在高压下也获得了 γ -PP。Newman^[7] 认为在合宜的拉伸条件下可使 γ -PP 转变为 α -PP。Gilbert^[8] 曾报道乙丙三嵌段共聚物在 75°C 下拉伸 5 倍时, 可以看到广角 X-射线照相与 Newman 结果是一致的, 但他对此未予讨论。i-PP 在一定条件下的结晶转变, 是个很值得探讨的问题。本文用 WAXD 和 PLM 方法研究乙丙共聚物 (EPR) 及其嵌段物和共混物在不同 C_3 含量下的晶型转变。

实 验 部 分

本文所用乙丙嵌段物采用 δ -TiCl₃-Et₂AlCl 催化体系合成。i-PP 和 EPR 样品也都是采用相同催化体系合成^[9]。

WAXD 实验样品制备见文献[9]。实验是在理学 2028 型 X-射线衍射仪上进行。采用 CuK α 射线, Ni 滤波, 连续记谱扫描。

形态观察采用 OPTON-Universal R POL 偏光显微镜。

结 果 与 讨 论

我们已报道用 WAXD 方法研究丙烯和乙烯丙烯共聚物及其嵌段物、共混物的结构

* 1989年3月7日收到; 国家自然科学基金资助课题。

特性。指出嵌段物基本上保持 α -PP 单斜结构,发现 WAXD 谱图中,在 $2\theta = 20^\circ$ 处出现属于 γ -PP 特征的 $(\bar{1}40)$, (130) 晶面,简称 γ 峰并指出 γ 峰的存在可做为表征用 δ -TiCl₃-EtAlCl 催化体系合成了含乙丙长序列链结构嵌段共聚物的一个判据。表 1 给出了实验所用样品说其所属晶型。

表 1 样品说明及所属晶型

样品	样品说明	C ₃ (mol%)	I _{γ} /(I _{γ} + I _{α})	晶 型	图号
EPR-3	含乙丙长序列的乙丙共聚物	47.3	0.79	$\gamma > \alpha$	2
B-3	PP-EPR 嵌段共聚物	46.5	0.41	$\alpha > \gamma$	
Bd-2	PP/EPR 机械共混物	48.0	0.32	$\alpha > \gamma$	
EPR-1	含长乙烯序列的乙丙共聚物	22.2	—	—	3
EPR-2	含乙丙长序列的乙丙共聚物	39.4	0.46	$\alpha > \gamma$	
EPR-4	含乙丙长序列的乙丙共聚物	58.1	0.84	$\gamma > \alpha$	
EPR-5	含乙丙长序列的乙丙共聚物	63.1	0.70	$\gamma > \alpha$	
i-PP	全同立构聚丙烯	100	0	α	
Bd-4	EPR (无规)/PP 机械共混物	50.0	0	α	4
B-1	PP-EPR-PP 三嵌段共聚物	21.5	—	—	5
B-2	PP-EPR-PP 三嵌段共聚物	45.9	0.40	$\alpha > \gamma$	
B-4	PP-EPR-PP 三嵌段共聚物	57.0	0.38	$\alpha > \gamma$	
B-5	PP-EPR-PP 三嵌段共聚物	62.5	0.32	$\alpha > \gamma$	
Bd-1	PP/EPR 链转移共混物	43.8	0.36	$\alpha > \gamma$	7
Bd-3	PP/EPR 机械共混物	50.0	0.13	$\alpha > \gamma$	

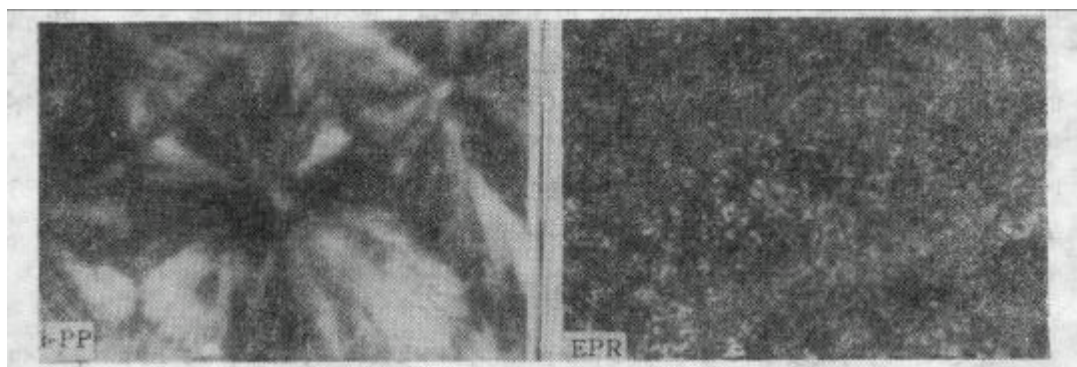


图 1 i-PP 和 EPR 的 PLM 照片 (250×2)

图 1 是 i-PP 和 EPR (C₃ = 68.4 mol%) 的 PLM 照片。可以看出它们的形态有明显的不同。i-PP 样品具有完善的球晶, EPR 样品则观察不到清晰的球晶,这是由于 EPR 中 PP 的球晶中 PP 的球晶生长受到限制。

图 2 是 C₃ 含量相近的情况下 EPR 及其嵌段物和共混物的 WAXD 谱。由图 2 可以看出,在 $2\theta = 20^\circ$ 处有一个中等强度的衍射峰。将图 2 与具有 α 、 β 和 γ -PP 三种晶型的 WAXD 谱图^[2] 比较可见,显然不是 β -PP 结构,也不同于 α -PP 结构。 α -PP 与 γ -PP 两种晶型的主要不同是,三斜结构的 γ -PP 晶型不存在 $2\theta = 18.6^\circ$ 的 (130) 晶面(简称 α 峰),存在表征 γ -PP 结晶特性的 $2\theta = 20^\circ$ 处的 $(\bar{1}40)$, (130) 两个晶面;单斜结

结构的 α -PP 晶型恰与 γ -PP 相特征相反, 它仅存在 α 峰, 没有 γ 峰^[10]。 α -PP 和 γ -PP 的 WAXD 图中其它衍射峰则极其相似。 图 2 表明由熔体慢冷结晶的乙丙共聚物 EPR 及其嵌段物、共混物存在 γ -PP 结构, 同时它们也含有 α -PP 相, 两种晶型同时存在, 是 $(\alpha + \gamma)$ 型混晶结构。 从图 2 中还可得到, 在 C_3 含量相近的情况下, 具有乙丙长序列链结构的 EPR 的 γ 峰强度比 α 峰强度大, 而嵌段物和共混物则是 α 峰强度比 γ 峰强度大, 表明影响 γ 峰的主要因素是含可结晶的乙丙长序列链结构 EPR 中 C_3 的贡献。 在 C_3 含量相同时, EPR-3 样品 $I_\gamma/(I_\gamma + I_\alpha) = 0.79$, 嵌段物是 0.41, 共混物是 0.32 (I_γ, I_α 分别是 γ 峰和 α 峰的峰高)。 嵌段物值高于共混物值可能是由于嵌段物的部分 PP 链节嵌入 EPR 链段中, 使 EPR 链段中 C_3 含量增加, γ 峰加强。 图 3 是不同 C_3 含量下 EPR 和 i-PP 样品的 WAXD 图。 图中 EPR-1 只含有长乙烯序列, 仅观察到表征 PE 结晶

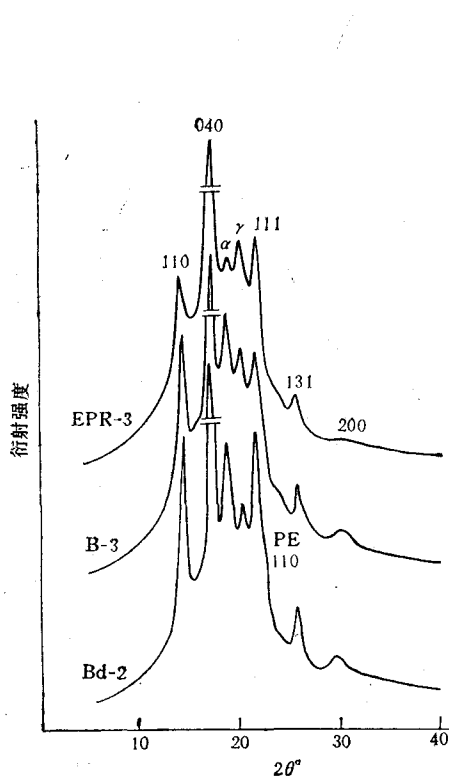
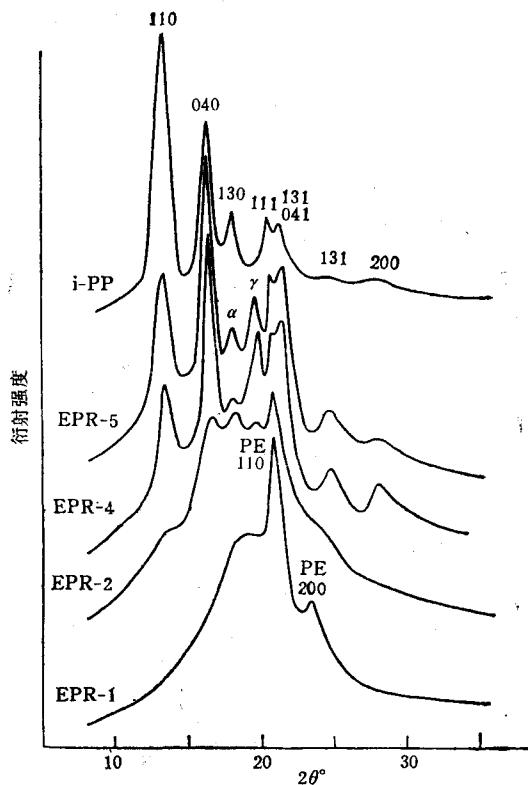


图 2 EPR 及其嵌段共聚物、共混物的 WAXD 图

图 3 C_3 含量对 EPR 样品 WAXD 强度影响

结构的(110)、(200)晶面, 随着 C_3 含量的增加, 上述两个衍射峰逐渐减弱直至消失。 同时由图 3 中还可见到, C_3 含量为 39mol% 的 EPR-2 样品已出现微弱的 γ 峰, 此时 α 峰强度大于 γ 峰强度。 C_3 含量增加时, γ 峰强度增加得更快些, 即 $I_\gamma/(I_\alpha + I_\gamma)$ 值逐渐增大(图中 EPR-4); C_3 含量再增加, $I_\gamma/(I_\alpha + I_\gamma)$ 值则渐渐降低(图中 EPR-5), 最后转化为纯 α -PP 结构。 图 4 是 EPR (非晶)/PP 共混物的 WAXD 谱, 从图中曲线可知, 它属于 i-PP 的 α -晶型。 此 EPR 共聚物中不存在可结晶的乙丙长序列链段(经 X-射线衍射证明, 样品为非晶)。 尽管该样品 C_3 含量高达 50mol%, 仍未观察到代表 γ -PP 特征

的 γ 峰出现,由此可见,对于 EPR 及其嵌段物和共混物,在样品熔融自然冷却结晶条件下, γ -PP 形成的必要条件是含有可结晶的乙丙长序列链结构。

不同 C_3 含量下 PP-EPR-PP 三嵌段乙丙共聚物的 WAXD 图(图 5)表明, C_3 含量增加,最初 γ 峰强逐渐增大,当 C_3 含量达到某值后再增加, γ 峰强逐渐下降。这种变化趋势与 EPR 是一致的。Morrow 在处理 $(\alpha + \gamma)$ 混晶结构时,认为当 $(I_\gamma/I_\alpha) > 2$, 是 γ -PP 为主; $(I_\gamma/I_\alpha) < 2$, 是 α -PP 为主^[10]。本文对上述方法进行了改进,认为在 $(\alpha + \gamma)$ 混晶结构中,当 $I_\gamma/(I_\gamma + I_\alpha) > 2/3$ 时,混晶结构中主要表现为 γ -PP; 当 $I_\gamma/(I_\gamma + I_\alpha) < 2/3$ 时,混晶结构以 α -PP 为主。我们以 C_3 (mol%) 含

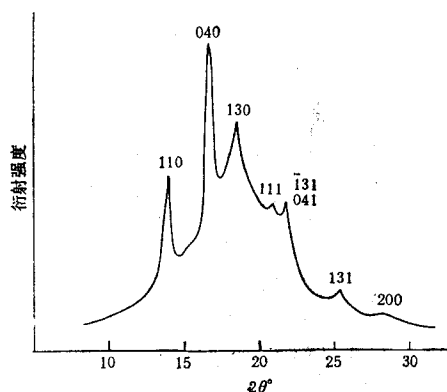


图 4 EPR (非晶)/PP 的 WAXD 图

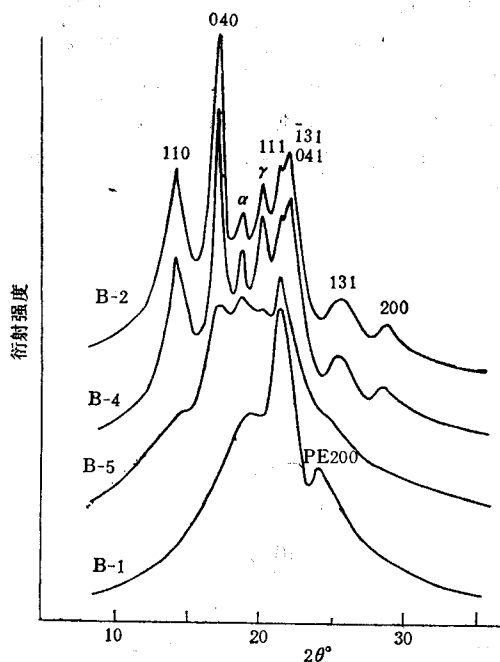


图 5 乙丙嵌段共聚物 WAXD 图

量与 $I_\gamma/(I_\gamma + I_\alpha)$ 比值作图(图 6),发现含乙丙长序列链段 EPR 的 $I_\gamma/(I_\gamma + I_\alpha)$ 值随 C_3 含量有下述关系。当 $C_3 = 43-64\text{mol}\%$ 时, $I_\gamma/(I_\gamma + I_\alpha) > 2/3$, 表明在此 C_3 含量范围内, PP 混晶结构以 γ -PP 为主; C_3 含量在其它范围, $I_\gamma/(I_\gamma + I_\alpha) < 2/3$ 情况下, $(\alpha + \gamma)$ 混晶结构以 α -PP 为主。将曲线外推(图中虚线),可以得到大约在 $C_3 = 30\text{mol}\%$ 以上时, γ 峰应出现;大约在 $C_3 = 78\text{mol}\%$ 以上时, γ 峰应消失,转变为纯 α -PP 结构。图中还有乙丙三嵌段共聚物曲线,发现在整个 C_3 含量范围内, $I_\gamma/(I_\gamma + I_\alpha)$ 值全部小于 $2/3$ 。这说明乙丙三嵌段共聚物的 PP 混晶结构以 α -PP 为主。将图中两条曲线比较可知,在 C_3 含量相同情况下,含乙丙长序列的 EPR 样品比三嵌段共聚物样品的 $I_\gamma/(I_\gamma + I_\alpha)$ 值要大,即 EPR 更容易形成 γ -PP 为主的 $(\alpha + \gamma)$ 混晶结构。这可能是由于在 EPR 中 PE 链节插入到 PP 链段中,使得 PP 链段被中断缩短;在三嵌段乙丙共聚物中,则同 PP 链节嵌入 EPR 链段中,使得本来因 PE 链节进入 EPR 中已缩短的 PP 链段,由于 PP 链节的再进入,使链段长度加大。上述结果表明具有较短的 PP 链段序列中更易形成 γ -PP 结构,这与 Turner-Jone 报道的 γ -PP 的形成是由于 i-PP 分子链序列被其它共聚单体链节插入到 i-PP 链段中,使 PP 链段变短造成 γ -PP 出现的结论是一致的^[11]。图 7 是 PP/EPR 共混物的 WAXD 曲线,图中表明共混物也具有

($\alpha + \gamma$) 混晶结构且以 α -PP 为主。分析图 7 中曲线可知, 机械共混物 Bd-3 基本保持 i-PP 单斜晶系的 α -PP 结构, γ 峰很弱。链转移混合物 Bd-1, 它是按嵌段合成程序制备, 在每次换单体时中断聚合并通入氢气 2 分钟, 造成 PP 链段长度降低, 因此, 尽管 Bd-3 的 C_3 含量比 Bd-1 大, 但 $I_\gamma/(I_\gamma + I_\alpha)$ 值却比 Bd-1 的小。换言之, Bd-1 样

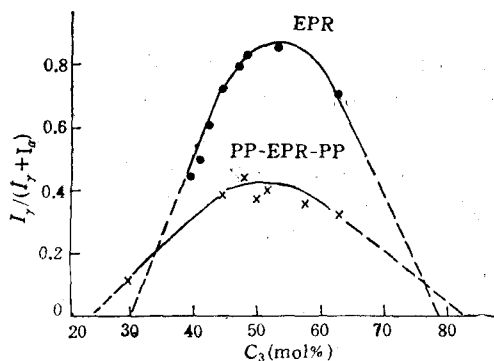


图 6 C_3 含量与 $I_\gamma/(I_\gamma + I_\alpha)$ 曲线

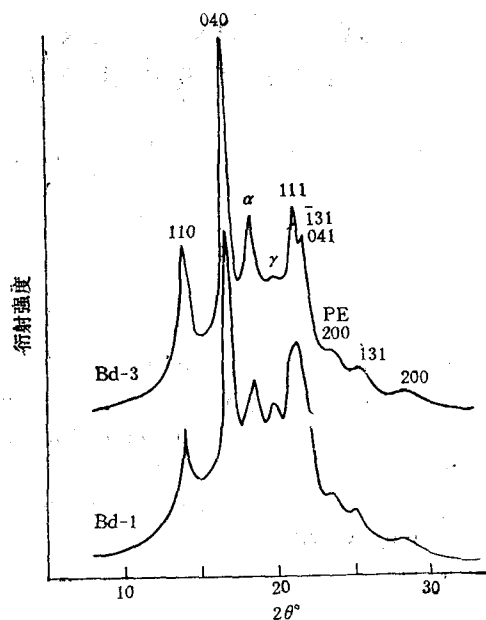


图 7 共混物的 WAXD 图

品的 γ -PP 结构比 Bd-3 样品要多些。这再次证明, 乙丙共聚物或共混物中, 具有较短 PP 链段时更易形成 γ -PP 结构。

i-PP 的 $\alpha \leftrightarrow \gamma$ 晶型转变是与它们具有相同的螺旋构象有关。当样品熔融冷却后, 开始时仍可能残留有少量 α -PP 结晶结构, 在此基础上结晶立即发生, 且随共聚单体的加入, 使 PP 链段长度变短, 这些短的 PP 链段通过折叠链侧面 (ac 平面) 加到折叠链上形成结晶^[11]。这种结晶的生长, 很可能是通过 α -PP 的外延生长形成 γ -PP, 成为 ($\alpha + \gamma$) 混晶结构。

参 考 文 献

- [1] Natta, G., Corradini, P. and Cesari, M., *Rend. Acc. Naz. Lincei*, 1956, 21, 365.
- [2] Turner-Jones, A., Aizlewood, J. M. and Beckett, D. R., *Makromol. Chem.*, 1964, 75, 134.
- [3] Turner-Jones, A. and Cobbold, J. A., *Polymer Letters*, 1968, 6, 539.
- [4] Addink, E. J. and Beintema, J., *Polymer*, 1961, 2, 185.
- [5] Pae, K. D., Morrow, D. R. and Sauer, J. A., *Nature*, 1966, 211, 514.
- [6] Kardos, J., Christiansen, A. W. and Baer, E., *J. Polym. Sci., A-2*, 1966, 4, 777.
- [7] Newman, B. A. and Song, S., *J. Polym. Sci., A-2*, 1971, 9, 181.
- [8] Prabhu, P., Schindler, A., Theil, M. H. and Gilbert, R. D., *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 1981, 19, 523.
- [9] 莫志深、王立筱、张宏放、韩平、黄葆同, *高分子学报*, 1988, 6, 441.
- [10] Morrow, D. R. and Newman, B. A., *J. Appl. Phys.*, 1968, 39, 4944.
- [11] Turner-Jones, A., *Polymer*, 1971, 12, 487.

A STUDY ON α - γ TRANSFORMATION OF ETHYLENE- PROPYLENE COPOLYMERS AND MIXTURES

ZHANG Hongfang, MO Zhishen, LI Sanxi, PANG Deren and HUANG Baotong
(Laboratory of Polymer Physics, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

Ethylene (E)-Propylene (P) copolymers and mixtures with long E-P sequence structures were investigated using WAXD and PLM methods. As the content of C_3 reached more than 30 mol %, the ($\bar{1}40$), (130) crystal planes appear at $2\theta=20$ in X-ray diffraction patterns of melt-crystallized samples. Planes of ($\bar{1}40$), (130) are the characteristics of γ -form, which originate from ($\alpha+\gamma$) form in E-P copolymers. γ -form is mainly observed for long E-P sequence copolymers as slow cooling, but α -form is mainly for blocks and mixtures.

Key words Ethylene-Propylene copolymers, α - γ transformation, block and blend, WAXD