

β 晶相聚丙烯的研究

III. 乙丙嵌段共聚物*

史观一 曹友虹 黄斌 黄赛棠

(中国科学院上海有机化学研究所)

摘 要

乙丙嵌段共聚物中的丙烯链段在β晶型成核剂存在下,可在20—140℃结晶成高纯度的β晶型。研究了结晶温度对试样中β晶型的相对含量及试样熔融行为的影响。发现依赖于结晶温度、形成了二类β晶型。在20—100℃淬火形成的β晶型、熔融后会重结晶成稳定的β晶型,在高于100℃结晶则形成稳定的β晶型。研究了β晶型试样的力学性质,发现其屈服强度低于而抗冲强度高于α晶型试样。

关键词 聚烯烃、嵌段共聚物、结晶、力学性质、差示扫描量热法

前文曾研究了聚丙烯的β相结晶^[1]、β相聚丙烯结构^[2]、熔融行为^[3]与力学性质^[4],发现β相聚丙烯不仅在结构、形态、结晶与熔融行为不同于α相聚丙烯,而且还具有一系列独特的力学性质。本文着重研究乙丙嵌段共聚物的β相结晶、球晶增长速率、熔融行为及主要含β晶相试样的力学与动态力学性质等。

实 验 部 分

试样为北京向阳化工厂生产的乙丙嵌段共聚物1330,熔融指数为1.5g/10min,乙烯含量为22%。β晶型成核剂由有机酸与金属氧化物配制而成^[5]。将0.1wt%的成核剂与共聚物粒子混合后,经螺杆挤出机熔融挤出成条,冷却切粒。粒子经熔融结晶,得到主要含β晶型试样(下称β晶相试样)。未加成核剂的共聚物则为α晶相试样。β晶相试样在200℃压成0.2mm厚薄膜,再将膜夹在二薄铜片之间,在200℃硅油浴中完全熔融,然后迅速移入恒温硅油浴中淬火结晶,结晶完成后在冰水中冷却,进行X射线衍射及DSC测定。β晶型相对含量以K表示,用X射线衍射法测定后,根据下式算出:

$$K = H_{\beta} / (H_{\beta} + H_{\alpha_1} + H_{\alpha_2} + H_{\alpha_3})$$

式中 H_{α_1} 、 H_{α_2} 、 H_{α_3} 与 H_{β} 是三个最强的α晶型衍射峰(110)、(040)、(130)和最强的β晶型衍射峰(300)的高度。试样的熔融曲线用Perkin-Elmer DSC-2型差示扫描量热仪测定;应力-应变曲线在Instron1185型材料试验机上测定;动态模量及损耗用Toyo Baldwin

* 国家自然科学基金资助项目。1987年4月7日收到。

Rheovibron DDV II_c 测得, 频率为 110Hz.

测定球晶增长速率用试样的制备: 将 1g β 晶相试样与 10ml 十氢萘混合, 加热至完全溶解, 然后冷却至共聚物沉淀. 分离出沉淀, 用乙醇洗涤、干燥. 重复操作除去过量的成核剂, 直至结晶生成球晶大到可在偏光显微镜下观察时为止. 用配备 Mettler FP 82 热台偏光显微镜测定球晶增长速率.

结果与讨论

结晶淬火温度 T_c 对试样中 β 晶型相对含量 K 值的影响见表 1. 当 T_c 在 20—120°C 范围内, K 值在 0.88—0.92 之间, 超过 120°C 时, K 值开始下降. 图 1 是 β 晶相 III 型球晶的径向生长速率与温度的关系, 从图 1 可见, α 与 β 球晶的生长速率与温度成直线关系, 在 140°C 以下, β 球晶比 α 球晶生长快; 在 140°C 以上, α 球晶长得快. 至于 148°C 的数据与直线有所偏离, 则是在高温下 β 球晶不易长成, 从而测量误差增大之故.

表 1 结晶温度对乙丙共聚物结构及 β 晶熔点的影响

结晶温度(°C)	23.2	40	60	80	100	120	140
K	0.88	0.90	0.91	0.90	0.91	0.92	0.80
S	0.22	0.21	0.22	0.23	0.20	0.25	0.32
β 峰熔点(°C)	141.9, 150.0	142.2, 150.6	142.8, 151.0	143.5, 151.3	145.3, 152.3	149.5	159.4

* 23—100°C 结晶试样有二个 β 熔融峰, 分别相当于 β , β' 的熔融.

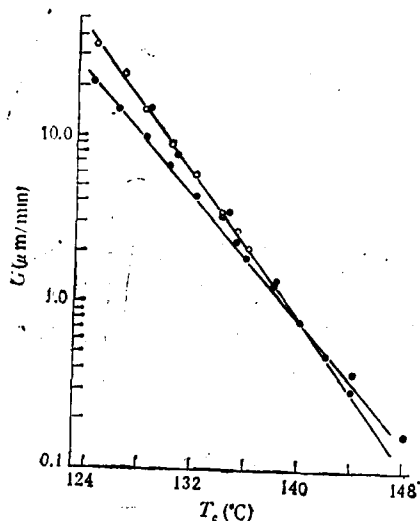


图 1 α 、 β 球晶生长速率与温度的关系

● α 球晶, ○ 聚丙烯中的 β 球晶
● 乙丙嵌段共聚物中的 β 球晶

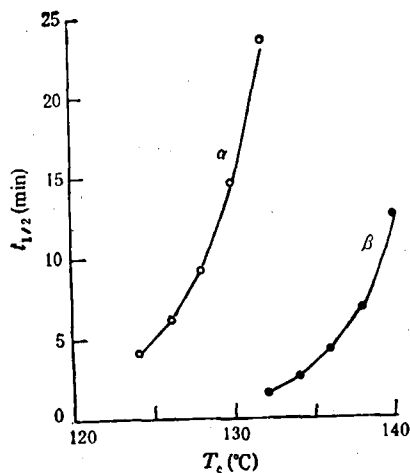


图 2 乙丙嵌段共聚物 α 及 β 相结晶的半结晶时间 $t_{1/2}$ 与结晶温度 T_c 的关系

上述结果可以解释在 120°C 以上, K 值随 T_c 的上升而下降的实验结果. 另外, 从图 1 还可注意到, 聚丙烯(熔融指数 1.7g/10min) 与乙丙共聚物 β 球晶生长速率均落在同一直线上, 说明聚乙烯及乙烯嵌段的存在并不影响 β 球晶的生长.

采用量热法研究乙丙嵌段共聚物的 α 及 β 相结晶过程。用某一温度的结晶释热曲线按下式可以计算时刻 t 的结晶程度

$$X_c = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_\infty} = \int_0^t \frac{dH}{dt} dt / \int_0^\infty \frac{dH}{dt} dt$$

式中， ΔH_t 为从开始结晶至时间 t 时释出的热量， ΔH_∞ 为结晶过程释出的总热量。当 $X_c = 1/2$ 时，t 即为半结晶时间 $t_{1/2}$ 。试样的 α 相及 β 相结晶的 $t_{1/2}$ 对 T_c 曲线见图 2。加入 β 成核剂后，结晶速率增加，如在 130°C 时，α 相结晶的 $t_{1/2\alpha}$ 约为 13.9 分，而 β 相的 $t_{1/2\beta}$ 则为 1.0 分。从结晶速率 $1/t_{1/2}$ 估算 β 晶型相对含量应大于 0.9，与测得的 K 值基本一致。

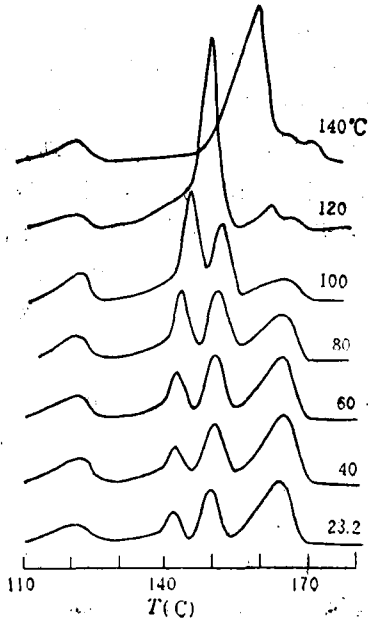


图 3 结晶温度对试样熔融行为的影响
升温速度 20°C/min

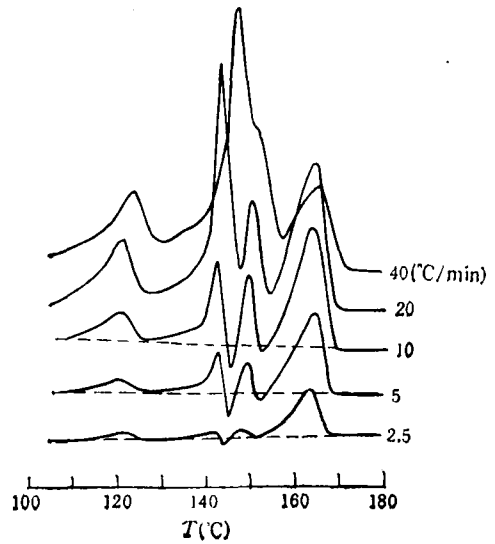


图 4 加热速度对试样熔融行为的影响
加热速度 2.5—10°C/min

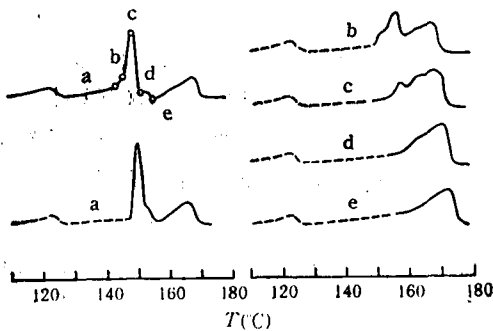


图 5 部分扫描对 β 晶相试样熔融行为的影响

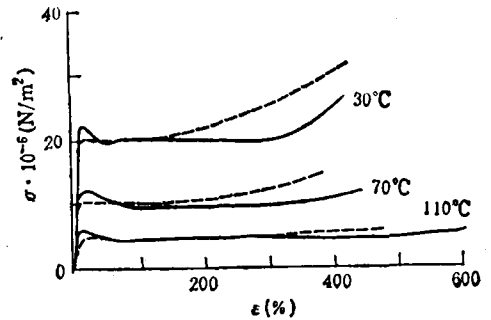


图 6 α 及 β 晶相试样在 30、70、及 110°C 的应力-应变曲线
拉伸速率 50mm/min；——α 晶相；---β 晶相

结晶温度对试样熔融行为的影响，见图 3。对于 23—100°C 结晶的试样，在 DSC 曲线上，除 122°C 聚乙烯熔融峰外，存在三个熔融吸热峰。Fujiwara 研究了在温度梯度场中

结晶的聚丙烯的熔融,发现二个 β 晶型熔融峰.认为起始的 β 晶型熔融后重结晶成稳定的 β 晶型(β'),然后 β' 再在升温过程中熔融,因此可观察到二个 β 熔融峰的存在^[7].

如果 β 熔融后会结晶成 β' ,那么在较慢的升温速度下,在 β 与 β' 熔融峰之间应出现结晶放热峰.为了确定 $\beta \rightarrow \beta'$ 重结晶的存在,研究了加热速度对试样的 DSC 融化曲线的影响,见图 4. 可以发现,在 β 与 β' 熔融峰之间存在结晶释热峰.

为了进一步证实 β 晶型的熔融重结晶现象,研究了部分扫描对试样 DSC 融化曲线的影响,见图 5. 将试样以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速度依次加热到图 5 曲线上的 a、b、c、d、e 各点,然后冷却至室温,再重新加热,得到曲线 a、b、c、d、e. 随扫描温度提高,先是 β 峰,随后是 β' 峰消失,而 α 峰则增加.说明 β 熔融后,既可重结晶成 β' 也可成为 α .根据图 3, $23-60^\circ\text{C}$ 结晶试样的 α 熔融峰的面积也比 β 峰大,虽然 K 值都在 0.9 左右,也说明 β 晶型熔融后,同时重结晶成 β' 与 α 晶型.

图 3 及表 1 表明,随结晶温度的改变,形成二类熔点及重结晶行为不同的 β 晶型.在 $23-100^\circ\text{C}$ 结晶试样, β 晶熔点低于 146°C ,相当于 Fujiwara 的不稳定 β 晶; $120-140^\circ\text{C}$ 结晶试样的熔点高于 149°C ,属稳定的 β 晶(β'). Fujiwara 未发现 β 晶在结构上的差异.本文通过 X 射线衍射对其结构进行研究.

前文曾指出,结晶温度及成核剂浓度均影响 β 晶型(301)衍射峰相对强度,即 S 值

$$S = H(301)/[H(300) + H(301)]$$

式中 $H(300)$ 与 $H(301)$ 依次为(300)与(301)衍射峰的高度^[2].根据表 1, $20-100^\circ\text{C}$ 试样的 S 值约为 0.2; $120-140^\circ\text{C}$ 结晶试样的 S 值大于 0.25. 由于 $\beta(301)$ 峰与聚乙烯(110)衍射峰在 $2\theta = 21-22^\circ$ 处的叠加,使 S 偏高.但表 1 数据仍表明 $120-140^\circ\text{C}$ 结晶试样的 S 值,即(301)峰的相对强度高于 $20-100^\circ\text{C}$ 结晶试样.(301)峰的强度反映分子链在 c 轴方向排列的规整性.表明二类 β 晶不仅在熔点及重结晶行为上,而且在晶胞中分子链排列的规整性上也有区别. Corradini 等指出,由于螺旋的朝向不同,而形成了二类 α 晶型^[6],由此形成二类 β 晶型也是可以理解的.

α 与 β 晶型试样在 $30、70、110^\circ\text{C}$ 的应力-应变曲线见图 6, 图示 β 晶型试样拉伸到屈服后应力不变,嗣后随应变的增加而上升,直致断裂.它的屈服强度低于 α 晶型试样. α 晶型试样达到屈服后,应力有所下降,随后出现应力不变的平台区.

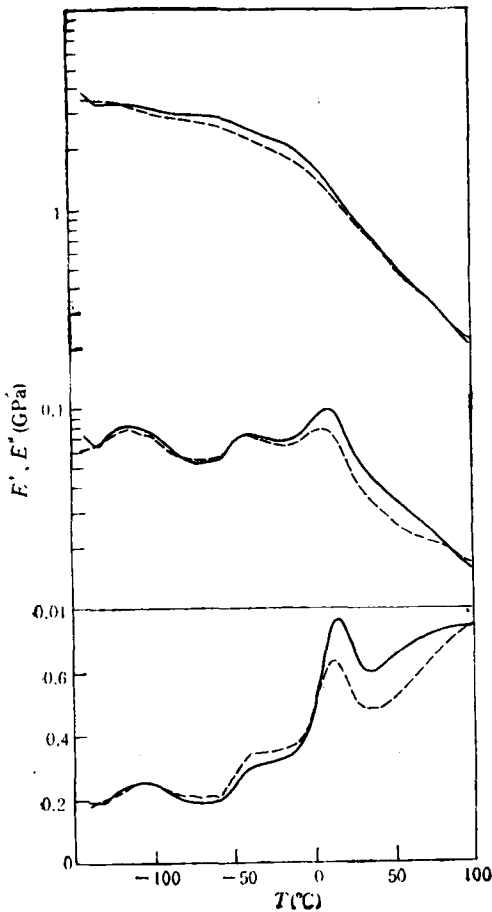


图 7 α 及 β 晶相试样在 110Hz 的 E' 、 E'' 与 $\text{tg } \delta$ 的温度谱
— β 晶相; --- α 晶相

前曾报道, β 晶型聚丙烯的缺口抗冲强度比 α 晶相高 1—2 倍^[4]。乙丙嵌段共聚物的抗冲性质优于聚丙烯, 本文试样的室温缺口抗冲强度为 $9.7\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$, 转变成 β 晶型 ($K = 0.90$) 后提高到 $12.4\text{kg}\cdot\text{cm}/\text{cm}^2$ 。曾有报道 β 晶相聚丙烯拉伸时发生晶型转变, 并产生微孔^[4]。在本文中, β 晶相乙丙共聚物拉伸时也有白化现象, 冲击断口处发白。X 射线衍射证明发生了晶型转变。

α 及 β 晶相试样的动态模量 E' 、 E'' 与 $\text{tg}\delta$ 的温度谱见图 7。在 10°C 附近的 β 峰相当于丙烯链段的玻璃化转变。 β 晶相试样的 β 转变峰高于 α 晶相试样, 这一结果与 Crissman^[6] 及 Jacoby^[9] 对含 β 晶型试样的测试结果一致。Crissman 采用温度梯度场中结晶的取向聚丙烯, Jacoby 等的聚丙烯 K 值最大为 0.71, 并且发现结晶度相差不大, 因此不能用结晶度减小来解释含 β 晶型试样 β 峰的增大。我们认为, 可能与 β 晶试样的密度低于 α 试样有关。文献报道的 β 晶型聚丙烯的密度 ($0.921\text{g}/\text{cm}^3$) 低于 α 型 ($0.936\text{g}/\text{cm}^3$)。本文测试的密度也以 β 相试样为低, 因而增加了分子的活动性, 使 β 峰的强度增加。

参 考 文 献

- [1] Zhou Guien, He Zhiqun, Yu Jianmin, Han Zhewen and Shi Guanyi, *Makromol. Chem.*, **1986**, 187, 633.
- [2] Shi Guanyi, Huang Bin, Cao Youhong, He Zhiqun, Han Zhewen, *Makromol. Chem.*, **1986**, 187, 643.
- [3] 史观一、黄斌、张景云、曹友虹, 中国科学, B, **1986**, 473.
- [4] 张景云、史观一、曹云虹、王弘, 高分子通讯, **1986**, 241.
- [5] 史观一、张景云等, 中国专利, 申请号 85, 100, 465.
- [6] Corradini, P., et al., *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1982**, 3, 753.
- [7] Fujiwara, *Colloid Polym. Sci.*, **1975**, 253, 273.
- [8] Crissman, J. M., *J. Polym. Sci.*, **A2**, **1969**, 7, 389.
- [9] Jacoby, P., Bersted, B. H., Kissel, W. J. and Smith, C. E., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. ed.*, **1986**, 24, 461.

STUDIES ON THE BETA-FORM OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE

III. Ethylene-propylene Block Copolymer

SHI Guanyi, CAO Youhong, HUANG Bin and HUANG Saitang

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

In the presence of beta-nucleating agent propylene blocks in ethylene-propylene block copolymer can crystallize to beta-crystalline form with high purity. Effect of crystallization temperature on the relative content and structure of the beta-form and melting behavior in the sample were investigated. It was found that two kind of beta forms were obtained, depending on the crystallization temperature. The mechanical behavior of beta-phase sample was also studied and compared with that of alpha form.

Key words Polyolefins, Block-copolymer, Mechanical Properties, Differential Scanning calorimetry, Crystallization