

聚丙烯-聚乙烯嵌段共聚物和相应共混物的热分析*

王立筱** 綦玉臣 陈东霖 黄葆同

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

用 DSC 研究了预期为聚丙烯-聚乙烯两嵌段共聚物 (PP-PE) 和相应共混物 (PP + PE) 在热学性能上的差异。经用不同分子量的 PP 和 PE 及其共混物进行试验后发现, 由于 PP 和 PE 在结晶时出现过冷的难易不同。在共混物降温热分析曲线上, 当降温速率较快时仅出现一个放热峰, 而降温速率较慢时出现 PP 和 PE 各自的结晶放热峰, 从而解释了文献中的不同结果。并发现共混物的 PP 和 PE 熔融、结晶温度均较组分相同的嵌段共聚物的相应温度为高; 嵌段共聚物中 PP 和 PE 的 ΔH_f 值均低于均聚物的 ΔH_f 值, 而 PE 的值降低尤甚。我们认为这与嵌段间的共价键限制嵌段活动和结晶过程有关, 从而确认 DSC 热分析可以作为识别是否为嵌段共聚物的一种方法。本工作的结果表明, 所研究的 PP-PE 试样具有嵌段结构。

关键词 聚丙烯-聚乙烯嵌段共聚物, 共混物, 示差扫描量热计 (DSC) 热分析, 结晶, 熔融, 结构

在判断用 Ziegler-Natta 催化剂按嵌段聚合方式合成的预期为嵌段的共聚物 (如聚丙烯-聚乙烯, PP-PE; 聚丙烯-乙丙共聚物-聚丙烯, PP-EPR-PP)^[1] 是否获得嵌段结构时, 需要探索一种能够区别嵌段共聚物和相应共混物的物理方法。

据称热分析可用于区别 PP 和 PE 的嵌段共聚物 (PP-PE) 和共混物 (PP + PE), 因 PP-PE 的 DSC 曲线有两个结晶放热峰, 而 PP + PE 则仅有一个峰^[2-4]。但最近 Gilbert 等对这两者均得到两个放热峰^[5]。

本文研究不同来源的 PP-PE 和 PP + PE 在不同实验条件下的热行为, 试图弄清前人工作中产生上述差异的原因, 并明确用 DSC 是否可以作为区别嵌段物和共混物的一种方法。

必须指出, 由于在 Ziegler-Natta 催化剂作用下可能存在的链转移反应, 文献所称和本工作自制以至商品的“嵌段” PP-PE 试样实际上是含有各自均聚物的不纯嵌段共聚物, 而后者是否存在正是需要与已知相应共混物对比, 从性能上的差别加以明确的。

* 1983年6月11日收到; ** 现在南京大学化学系高分子教研室工作。

实 验 部 分

1. 试样的来源和制法

试样除注明为工业品外,均为本实验室自制^[1]。催化剂为 $\text{TiCl}_3\text{-Et}_2\text{AlCl}$, 溶剂为庚烷, 温度 60°C , $[\text{Ti}] = 10 \text{ mmol}$, $[\text{Al}]/[\text{Ti}] = 4$ (克分子比), 聚合时间 60 min 。除图 2 和表 4 所用样品见图 2 外, 其它试样的组成与特性粘度见表 1。

表 1 试样的组成与特性粘度

样品号	类 型	C_3 (重量%)	$[\eta]$ (dl/g)
P-1*	聚丙烯	100	5.08
P-2		100	3.28
E-1**	聚乙烯	—	1.82
E-2		—	—
B-1*	PP-PE 嵌段共聚物	69	4.60
B-2*		72	3.00
B-4		62	3.30
B-5		57	3.20
B-7		37	1.80

* 北京向阳化工厂产品; ** 北京前进化工厂产品。

共聚物中丙烯含量系根据特征吸收峰光密度之比 $A_{1379} \text{ cm}^{-1}/A_{1459} \text{ cm}^{-1}$ (用 Perkin-Elmer 577 型红外分光光度计在 180°C 时测定), 从已建立的工作曲线^[6]确定。共聚物的特性粘数系在 135°C 用四氢萘作溶剂测得。

研磨共混试样 在研钵中将给定比例的粉状 PP 和 PE 研磨大约半小时。

热压共混试样 将粉状 PP 和 PE 按一定比例混匀, 在 200°C 模压成片, 剪细重压五次以上。

溶液共沉淀试样 将一定配比的 PP 和 PE 溶于 $120\text{--}130^\circ\text{C}$ 的二甲苯中, 溶后五分钟, 倾入大量乙醇中。滤出析出的聚合物, 用乙醇洗涤两次, 真空干燥至恒重。

2. 热性能的测定

热分析系先后在本实验室自制的 DSC^[3] 及 Perkin-Elmer DSC-2C 型示差扫描量热计上进行。在自制的 DSC 上, 试样量约 20 mg 。试验时在空气下以 $6.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温熔融后, 继续升至 190°C , 随即按试验要求分别以 6.5 、 1.7 、 $0.4^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温结晶。在 DSC-2C 上, 试样量约 4 mg , 在氮气下以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温熔融。为了与 Gilbert^[7] 的数据相比较, 熔融后升温至 180°C , 恒温 1 小时, 然后按要求分别以 40 、 20 、 10 、 5 、 2.5 、 1.25 和 $0.625^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温结晶。熔融热的测量也是在 DSC-2C 上用纯钢作为标准物在氮气下进行的。

结 果 与 讨 论

Kc^[2] 和 Barrall^[3] 研究了乙丙嵌段共聚物 (PP-PE) 和相应共混物 (PP + PE) 的热行为, 指出升温时它们均在约 130 和 165°C 分别出现 PE 和 PP 的结晶熔融吸热峰; 但当降温时, 无论任何比例的共混物均仅在 110°C 左右出现一个结晶放热峰, 而两嵌段共聚物

却在 140 和 110℃ 分别出现两个峰, 认为嵌段共聚物和共混物的这种差异是由于共混物中 PP 有很大的过冷。后来 Gilbert 等^[2]报道, PP + PE 共混物的热谱图上也可展现两个结晶峰, 从而否定了前人提出的以 DSC 热分析作为区别 PP-PE 和 PP + PE 的方法。

鉴于前人工作中所用的共混方式和实验条件未必相同。本工作首先澄清是否不同共混方式会导致结果的差异。发现当升、降温速率相同时 (6.5℃/min), 研磨法、热压法或共沉淀法共混物的热分析数据没有差别(表 2)。升温 DSC 曲线分别在 137±2 和 166±2℃ 出现 PE 和 PP 的熔融吸热峰, 降温时均在 113—116℃ 出现一个放热峰和 Kc, Barrall 和 Inoue 的实验结果相符。

然而进一步注意到, 降温速率对共混物的 DSC 曲线有很大影响(表 3), 当降温速率低至 1.7℃/min。除 PE 放热峰外, 出现了来自 PP 的肩(图 1), 降温速率更低时 (0.4℃/min), 分别在 130℃ 和 123℃ 附近呈现 PP 和 PE 的放热峰; 从而重现了 Gilbert 等的结果。

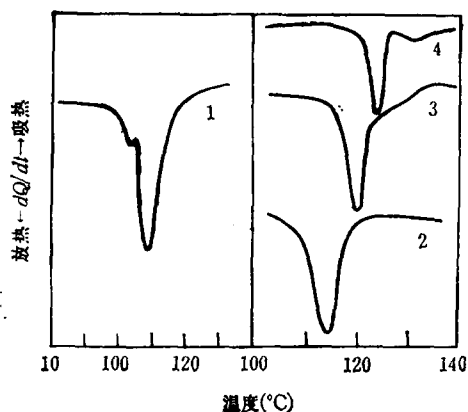


图 1 PP-PE 嵌段共聚物和 PP+PE 共混物的结晶放热峰

(1) PP-PE, 降温速率 6.5℃/min; (2、3、4) 降温速率分别为 6.5、1.7 和 0.4℃/min

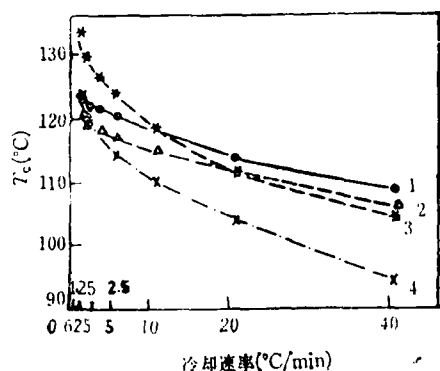


图 2 在不同降温速率下高、低分子量 PE 和 PP 的 T_c

(1) PE_H(J-1, MI=0.2-0.4); (2) PE_L(GC₇₂₆₀, MI=20-26); (3) PP_L(2600, MI=11); (4) PP_H(1300, MI=1.0)

表 2 不同共混方式共混物的热性能*

C ₃ (重量%)	共混方式	吸热峰(°C)		放热峰(°C)	
		PE	PP	PP	PE
27	研磨法	135	167	—	
	热压法	137	164	115	
50	研磨法	135	167	116	
	热压法	139	166	114	
	共沉淀法	135	165	113	
74	研磨法	135	168	—	
	热压法	137	168	114	

* 升温和降温速率均为 6.5℃/min。

表 3 降温速率对 PP + PE 共混物热性能的影响

C_2 (重量%)	共混方式	吸热峰(°C)*		降温速率 (°C/min)	放热峰(°C)	
		PE	PP		PP	PE
PE		133		6.5 0.4	109 117	
PP		169		6.5 0.4	112 127	
27	研磨法	135	167	6.5 1.7 0.4	116 肩 119 131 123	
51	研磨法	135	167	6.5 1.7 0.4	116 肩 119 131 123.3	
50	热压法	139	166	6.5 0.4	114 130 123.3	
	共沉淀法	135	168	6.5 0.4	113 126 121	
74	研磨法	135	168	6.5 0.4	113 132 124	

* 升温速率均为 6.5°C/min.

为了究明 PP + PE 共混物出现双峰或单峰的规律,我们对分子量(以熔融指数表示)高低不同的两种 PE 和两种 PP 及其四种 1:1 的共混物观察了在 DSC-2C 上不同降温速率对结晶行为的影响,结果见表 4 及图 2.

由图 2 可知,对纯 PE 和 PP 的等速降温结晶,过冷均随降温速率的增加而增大.但对 PP 的影响比对 PE 大得多. 降温速率由 0.625°C/min 增至 40°C/min,结晶温度(T_c)的降低,PE 约为 14—15°C,而 PP 达 29—30°C. 分子量对 T_c 也有影响,PE 的 T_c 随分子量的增加而略有提高,而 PP 的 T_c 则随分子量的增加而降低,其幅度也远大于 PE.

表 4 不同分子量的 PP + PE (1:1) 共混物的 T_c 与降温速率的关系

组成*	不同降温速率(°C/min)下的 T_c (°C)						
	0.625	1.25	2.5	5	10	20	40
PE _L + PP _L	128	125	122 (肩)	117	116	—	106
	121	120	119				
PE _L + PP _H	129	123	120 (小肩)	118	115	—	104
	121	119	118				
PE _H + PP _L	126	123	122	120	117	—	107
	123	122					
PE _H + PP _H	126	123	121	118	116	111	102
	123						

* 样品的 MI 见图 2, H 表示高分子量, L 表示低分子量.

表 4 的结果再次显示了降温速率对出现双峰与否的重要作用,亦即在快速时均为单峰,慢速时则为双峰,但出现双峰的具体速率,如下述,似与共混物的组成,各组分在共混前本身的 T_c 以及降温前熔体在 180°C 的退火时间有关。

看来,PP 的过冷是这一共混体系出现单峰的主要原因,它与降温速率有关。降温速率转快时,由于 PP 过冷较大,它的 T_c 一般在 PE 的 T_c 以下(图 2),当过冷到接近 PE 的 T_c 时,PE 的结晶成为 PP 的成核剂,促使 PP 和 PE 同时结晶,只呈现一个峰。这从呈单峰共混物的结晶温度大致与纯 PE 在相应降温速率下的 T_c (图 2) 相等得到证明。

降温速率较慢时,由于 PP 过冷较小,纯 PP 的 T_c 较 PE 为高,PP 又有足够时间进行结晶,DSC 曲线一般可呈现两个峰,但能否出现双峰还取决于共混前 PP 和 PE 单独结晶时 T_c 之差, ΔT_c 大致 ΔT_c 大者易于出现双峰,而且均是 PP 先于 PE 而结晶。

此外,为了消除残余晶核而使试样在高温下退火的经历的时间的长短(本试验采用 180°C , 1 小时)对双峰的出现与否也有重要影响,如果延长退火时达 2 小时,一般也可使本来在高降温速率下只出现单峰的试样出现双峰,这可能是熔体在高温下保持较长时间有利于 PP 和 PE 的分凝或分相,减少了组成间的相互干扰,使二者可分别结晶。关于分凝现象的存在可根据两个方面的事实加以推断:一是分子量较低的组分因其熔体粘度低,易于实现分凝。故与 MI 高达 20—26 的 PE_L 共混的试样均在 $2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 时即可观察到能分开的结晶过程;但 PP 分子量低者 (PP_L) 略呈肩形,而 PP 分子量高者 (PP_H) 则仅呈一小肩,与 MI 为 0.1—0.4 的 $\text{PE}(\text{PE}_H)$ 共混的,PP 的 MI 较高时 (PP_L) 要在 $1.25^\circ\text{C}/\text{min}$ 下出现双峰,若 MI 较低 (PP_H),降温慢至 $0.625^\circ\text{C}/\text{min}$ 下才出现双峰。另一是,一旦出现过双峰的试样,如再次降温结晶,则不论降温速率多快,均会出现双峰,这是因为已经分凝的试样,不易再回复到原有的均匀混合状态,只能分别结晶之故。

根据上述的共混物随试样情况和试验条件的不同,既能出现双峰也能出现单峰的事实,前人的单纯以出现峰的数目来确定试样是嵌段共聚物或共混物的提法是不适当的。

但是对于 PP-PE 嵌段共聚物,不论是自制还是工业产品,是快速还是慢速降温,DSC 图谱均呈现两个放热峰,这和所有前人的结果均相符(见表 5)。

表 5 PP-PE 嵌段共聚物的热分析

样品号	C_3 (重量%)	吸热峰($^\circ\text{C}$)*		降温速率 ($^\circ\text{C}/\text{min}$)	放热峰($^\circ\text{C}$)	
		PE	PP		PP	PE
B-7	37	128	166	6.5	117	111
				0.4	127	114
B-5	57	130	165	6.5	111	109
				0.4	126	115
B-4	62	128	164	6.5	109	106
				0.4	126	115
B-2	72	122	165	6.5	110	106
				0.4	125	—

* 升温速率为 $6.5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

表 6 热分析数据总结

降温速率 (°C/min)	样品类型	吸热峰(°C)		放热峰(°C)	
		PE	PP	PP	PE
6.5	共混嵌段	133—139	166—168	—	109—116
		128—130	161—165	109—117	106—111
		$\Delta 5-9^{\circ}\text{C}$	$\Delta 3-5^{\circ}\text{C}$		$\Delta 3-5^{\circ}\text{C}$
0.4	共混嵌段	未测定		131—136	121—124
				125—127	114—115
				$\Delta 6-9^{\circ}\text{C}$	$\Delta 7-9^{\circ}\text{C}$

表 7 PP-PE 嵌段共聚物的熔融热

试样号	试样类型	C ₃ (重量%)	吸热峰(°C)		$\Delta H_f(\text{cal/g})^*$	
			PP	PE	PP	PE
P-2	PP	100	165		21.6	
E-2	PE	0		137		53.6
B-5	PP-PE	57	160.0	126.2	18.1	16.6
B-4	PP-PE	62	160.5	125.3	19.5	15.4
B-1	PP-PE	69	162.5	124.0	19.7	12.9
B-2	PP-PE	72	163.2	120.3	19.5	13.8

* 升温速率 5°C/min, 嵌段共聚物中热量的计算以各自段的含量为基准。

归纳表 3 和 5 的数据, 还可发现嵌段共聚物的 PP 和 PE 段的熔融和结晶温度均分别比 PP + PE 共混物的相应温度低若干度(表 6)。把 Gilbert^[2] 的数据绘制成图(略), 也清楚地表明共混物的熔融和结晶温度都比嵌段共聚物高。这表明嵌段共聚物和共混物的热行为是不同的。

我们从量热的角度对 PP-PE 嵌段共聚物的熔融热进行了测定(表 7)。数据表明, 嵌段共聚物中 PP 或 PE 段的 ΔH_f 均低于各自均聚物的 ΔH_f , PE 段的 ΔH_f 下降更多。根据这一现象, 上述的嵌段共聚物熔融和结晶温度均低于相应共混物就可得到解释。因为嵌段共聚物中 PP 和 PE 段以共价键相联结, 各段的分子运动受到牵制, 影响各段的结晶生成及完善程度。结晶生成的困难造成较大的过冷, 因而结晶温度降低; 结晶完善程度低导致熔融温度下降, 熔融热也降低。X-线衍射研究也表明, PP-PE 嵌段共聚物中的 PP 和 PE 结晶度均比相似组成共混物中的 PP 和 PE 为低, 尤其是 PE 段结晶度下降更多^[1]。原因是, 试样降温时, 一般 PP 段先结晶, 熔融的 PE 段显然对 PP 段的结晶影响较小, 故 PP 段的 ΔH_f 下降较少; 而已结晶的 PP 段对 PE 段结晶过程中键的运动影响很大, 所以 PE 段的结晶度和熔融热下降也较多。形态研究也表明, 共混物较嵌段共聚物具有较高的结晶程度^[1]。

综上所述, 利用热分析法根据熔融温度和结晶温度的降低以及熔融热的减少可以作为区别嵌段共聚物和共混物的一种方法。由上述试验结果可知, 本实验室合成和工厂提供的 PP-PE 嵌段共聚物确实含有嵌段结构。本工作的结果也表明, DSC 热分析法对识别其它具有结晶或玻璃态链段的嵌段共聚物可能也有一定的普遍意义。

参 考 文 献

- [1] 王立筱, 中国科学院长春应用化学研究所硕士论文, 1981.
- [2] Ke, B., *J. Polym. Sci.*, 1960, 42, 15; 1962, 61, 47.
- [3] Barrall, E. M., Roger, H., Porter, S. and Johnson, J. F., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1965, 9, 3061.
- [4] Inoue, M., *J. Polym. Sci.*, 1963, A1, 3427.
- [5] Prabhu, P., Schindler, A. and Gilbert, R. D., *Polym. Prepr.*, 1978, 19, 642.
- [6] Corish, P.J. and Tunnicliffe, M. E., *J. Polym. Sci.*, 1965, C7, 187.
- [7] 唐锦魁、沈全敖、方爱美、黄 伟、许茂桦、萧玉臣、宋永贤、陈东霖, 高分子通讯, 1980, (5), 301.

THERMAL ANALYSIS OF POLYPROPYLENE-*b*- POLYETHYLENE DIBLOCK COPOLYMERS AND CORRESPONDING BLENDS

WANG Lixiao, QI Yuchen, CHEN Donglin
and HUANG Baotong (Pao-tong Huang)

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

Difference in thermal behaviour of presumed polypropylene-*b*-polyethylene block copolymers (PP-PE) and corresponding PP+PE blends was studied. Different views in the literature were unified in our observation that faster cooling rate yielded only one exothermal peak for the blends, while slower cooling rates revealed both PP and PE exothermal peaks. Further details on when a single or double exothermal peaks would appear are discussed. Melting and crystallization temperatures for both PP and PE in blends were found to be a few degrees higher than for PP and PE in block copolymers. Thus, thermal analysis can be used to identify PP-PE block copolymers. These phenomenon and the lower ΔH_f -values of PP and PE in block copolymers than the ΔH_f -values of pure homo-PP and -PE (for PE even more so) are explained in terms of restricted block movement due to covalent bond between blocks and of crystallization processes in block copolymers. The presence of block structure in the PP-PE samples studied is inferred.

Key words Polypropylene-*b*-polyethylene block copolymers, Blends, DSC thermal analysis, Crystallization, melting, Structure.