

介观相分离对等规聚丙烯/烯烃嵌段共聚物共混体系 相容性的影响*

申 伟 何 鹏 俞 炜** 周持兴

(上海交通大学流变学研究所化学化工学院 上海 200240)

摘 要 研究了 2 种烯烃嵌段共聚物(OBC1 和 OBC2)与等规聚丙烯(*i*PP)的相容性,其中 2 种烯烃嵌段共聚物具有相近的软硬段组成,软硬段中辛烯含量接近,但分子量不同.通过对 OBC 线性黏弹性的研究发现高分子量的 OBC1 会发生较强的介观相分离,而在所研究的温度范围内,低分子量的 OBC2 保持均相.利用了液滴回缩和流变学的方法测量了 2 种 *i*PP/OBC 共混体系的界面张力,同时采用动态力学分析研究了共混物中组分玻璃化转变温度的变化,并通过自浓度模型估算了 2 种 OBC 与 *i*PP 互溶的溶解度.结果发现虽然 OBC1 与 *i*PP 的界面张力较高,但二者之间的相容性却优于 OBC2 与 *i*PP 的相容性,这很可能是 OBC1 分子量大,嵌段共聚物的强介观相分离所导致其与 *i*PP 相容性更好.对 *i*PP/OBC 共混体系结晶行为的研究也证实了相容性差异对共混物中等规聚丙烯结晶行为的影响.

关键词 流变学, 烯烃多嵌段共聚物, 等规聚丙烯, 介观相分离, 相容性

热塑性弹性体由于其优异的性能、高效的加工工艺以及可再回收利用的特性,可以替代除轮胎以外的所有橡胶制品,有着十分广阔的应用前景.其中,含有软段和硬段,且发生微相分离的嵌段共聚物,是应用最为广泛的一类热塑性弹性体.在 2006 年,陶氏化学(Dow)首次在实验室采用链穿梭聚合的方法开发了新型的烯烃嵌段共聚物(olefin block copolymer, OBC)^[1].这种烯烃嵌段共聚物 OBC 是乙烯和辛烯组成的多嵌段共聚物,分为硬段和软段两部分.其中硬段为辛烯含量低的结晶嵌段组成,具有较高的熔融温度和结晶温度;软段为辛烯含量较高的非晶嵌段组成,具有较低的玻璃化转变温度.此外,烯烃嵌段共聚物 OBC 分子链上的嵌段数目、嵌段长度和嵌段组成都具有一定的统计学分布,不同于常规的阴离子聚合的嵌段共聚物和无规共聚物.因此,与乙烯辛烯无规共聚物(EO)弹性体相比,烯烃嵌段共聚物 OBC 具有较低的玻璃化转变温度和较高的熔融温度,这些也使得烯烃嵌段共聚物 OBC 表现出较好的热塑性和耐热性,具有很好的应用前景.

长期以来,共混一直是一种有效的方法提高

聚合物材料的性能.众所周知,聚丙烯的结晶度高,结构规整,因而具有优良的力学性能,但在室温和低温下,由于本身的分子结构规整度高,所以抗冲击强度较差.因此常采用催化剂,以丙烯单体为主体在聚合阶段进行改性.丙烯单体与其它烯烃类单体进行共聚合可以提高聚丙烯的低温韧性,冲击性能,透明性和加工流动性.而聚丙烯与烯烃类弹性体之间的相容性好坏直接影响到共混材料最终的性能.聚合物共混体系相容性又决定着相与相之间的黏弹性以及界面黏附性等情况.而界面张力是决定组分间相容性的重要参数之一.在分子量差别不大的情况下,组分间相容性较好,界面张力值较小;组分间相容性较差,界面张力值较大.因此,测量界面张力的工作十分重要.

已有部分研究考察了 *i*PP/OBC 共混体系^[2-4],主要认为 *i*PP 与 OBC 在熔融时是宏观相分离的.对于分子量相同的不同 OBC 样品,*i*PP/OBC 共混体系相容性的差别主要来源于 OBC 分子中辛烯的含量.随着辛烯含量的增加,将导致 OBC 自身软硬段的介观相分离作用更加显著,正是由于软硬段相互排斥的这种作用,提高了 OBC

* 2013-12-18 收稿,2014-01-14 修稿;国家自然科学基金(基金号 50930002)和国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2011CB606005)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:wyyu@sjtu.edu.cn

doi:10.11777/j.issn1000-3304.2014.13463

与 *i*PP 的相互作用,增加其与 *i*PP 的相容性. 目前文献报道中^[2, 3],主要采用固相形态来表征 *i*PP/OBC 的相容性,然而对于结晶性 *i*PP 与硬段结晶的 OBC 的共混体系而言,固相形态由于受到结晶过程的干扰,并不能反映实际熔体的相容性. 在文献中,采用高温在线研究 *i*PP/OBC 共混体系熔体相容性的报道很少. 本文将主要采用流变和光学显微镜的研究手段,研究具有相同软硬段组成,软硬段中含有相同辛烯含量,但分子量不同的 2 种 OBC 与 *i*PP 的相容性.

Table 1 Characteristic properties of OBCs

Sample Code	Density (g/cm ³)	$M_w \times 10^{-3}$	PDI (M_w/M_n)	f_{hard} (wt%)	Total C ₈ (mol%)	C ₈ in hard (mol%)	C ₈ in soft (mol%)	$X_{\text{c},\Delta H}^a$ (wt%)	η_0^b (190 °C) (Pa·s)
OBC1	0.877	156.6	1.97	24.6	11.7	1.9	17.0	14.0	22132
OBC2	0.877	61.7	1.83	27.0	11.5	1.9	17.2	14.3	470

^aCrystallinity from heat of melting; ^bDetermined by the Cross model

1.2 实验方法

液滴回缩测试: *i*PP 纤维由等规聚丙烯的熔融态拉丝而成,直径为 100 ~ 200 μm,真空干燥 48 h. 将 OBC 片材在 180 °C 模压成厚度为 0.5 mm 的薄片. 将 *i*PP 纤维切成长 0.4 mm 左右的短纤维,放入已干燥好的 2 片 OBC 之间,将这个样品置于 2 个盖玻片之间,在热台上以 30 K/min 的升温速率从 40 °C 升温至 130 °C,恒温 30 min,一方面让 OBC 基体完全熔融并与 *i*PP 短纤维充分接触,另一方面,消除 *i*PP 短纤维在拉丝过程中的残留应力. 之后,将样品迅速升温至 190 °C,在带有数码摄像头的光学显微镜 (DM2500P, Leica Co. Ltd.) 进行观察,通过 CCD 采集 *i*PP 短纤维在该条件下的形态变化图片.

1.2.1 共混

将预先真空干燥的不同质量的 *i*PP 与 OBC1 和 OBC2 分别以 20/80,80/20 的质量比加入到哈克转矩流变仪中,共混温度为 190 °C,转速为 75 r/min,共混 10 min 后停止. 从转矩流变仪中取出来的样品,在 190 °C 的温度和 10 MPa 的压力条件下,在平板硫化机上热压成 1 mm 厚的薄片,然后再经冷压待用.

1.2.2 流变测试

测试仪器是旋转流变仪 (Gemini 200 HR, Bohlin Instruments, UK). 采用平行板夹具,两板夹具间距是 0.98 mm,直径是 25 mm. 首先在 1 Hz

1 实验部分

1.1 原料

等规聚丙烯 (*i*PP), 牌号 Y1600, 重均分子量 M_w 为 190.0×10^3 , 分子量分布 PDI (M_w/M_n) 为 5.1, 零切黏度 η_0 为 1394 Pa·s (190 °C), 由上海金山石化有限公司提供. 2 种烯烃嵌段共聚物 (olefin block copolymer, OBC), 分别命名为 OBC1 和 OBC2, 均由陶氏化学公司提供. 2 种 OBC 的重均分子量 M_w 、分子量分布 M_w/M_n 、辛烯含量、硬段组成等详细参数列于表 1 中.

的频率下,对不同组分的共混进行应变扫描,确定线性黏弹区的范围 (LVE). 在 LVE 范围内,本文以应变 5%,采用动态频率扫描的方法表征 3 种纯样品以及含有 80% 质量分数的 2 种不同 OBC 所在共混体系的线性黏弹性变化,测试温度为 190 °C,扫描频率范围为 0.01 ~ 100 rad/s. 其中 3 种纯样品的零切黏度均由 Cross 模型拟合求得,详见图 1 和表 1.

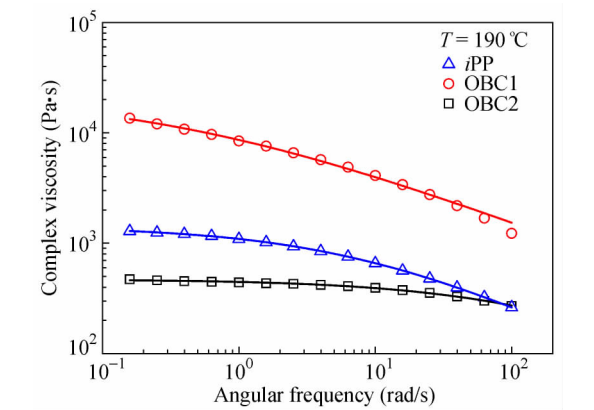


Fig. 1 Complex viscosity of *i*PP, OBC1 and OBC2 at 190 °C. The solid lines are the best fits of the Cross model.

1.2.3 形态观察

共混样品 *i*PP/OBC1 (80/20) 和 *i*PP/OBC2 (80/20) 的形态观察是在扫描电子显微镜 (FESEM, JSM-7401F, JEOL Ltd., Japan) 上进行. 首先,将样品真空干燥 48 h,将一部分样品直接在液氮里脆断,另一部分样品在 230 °C 退火 0.5 h

后在液氮里淬冷,同样在液氮里脆断,将脆断后的样品取出晾干.将断面样品喷铂金后在扫描电子显微镜下观察样品表面形态.扫描电子显微镜测试条件为工作电压为 1 kV,电流为 10 μ A.

1.2.4 动态力学分析(DMA)

使用美国 TA 公司的 DMA 对所有样品进行动态力学分析.测试条件是在氮气保护下,以 10 K/min 的升温速率从 -100 $^{\circ}$ C 升温至 150 $^{\circ}$ C,其中应变为 0.05%,频率为 1 Hz.

1.2.5 示差扫描量热分析(DSC)

使用型号为 Q2000,美国 TA 公司的 DSC 对所有样品进行静态非等温结晶行为研究.将样品迅速升温至 200 $^{\circ}$ C,等温 5 min 消除热历史.然后让样品以 10 K/min 的速率降温至 40 $^{\circ}$ C.为了对比相形态对结晶的影响,iPP/OBC1 (80/20) 和 iPP/OBC2 (80/20) 共混样品从室温迅速升温至 230 $^{\circ}$ C,分别等温退火 0.5 h 和 2 h,然后再以 10 K/min 的速率降温至 40 $^{\circ}$ C.以上所有实验过程均在氮气保护下进行.

2 结果与讨论

2.1 OBC 的相行为

本文所研究的 2 种 OBC 具有相似的辛烯含量和硬段含量,而且辛烯在软段和硬段中的含量都很接近.这说明 2 种 OBC 中软段和硬段的 Flory-Huggins 相互作用参数 χ 接近,考虑到分子量分布也很接近,影响其相行为的因素将主要是分子量的差异.图 2 显示了 2 种 OBC 在不同温度下的 vGP 图,即相位角与复数模量的关系.由于这 2 个变量都与时间无关,vGP 通常可以用来研究聚合物的时温等效性.从图 2 可以看出,OBC1 在所研究的温度范围内,不同温度下的 vGP 图都不重合,表明时温叠加原理对 OBC1 是失效的;而 OBC2 在所研究的温度范围内,不同温度下的 vGP 图都重合,表明时温叠加原理对 OBC2 是有效的.由于动态模量表征了分子在缠结尺度上的动力学行为,时温叠加原理的失效表明 OBC1 具有大于缠结尺度的不均匀性,而 OBC2 在缠结尺度上是均匀的.这种空间均匀性的差异是由 OBC 的相分离行为引起的.嵌段共聚物相行为是由 χN 决定的,其中 N 是聚合物的聚合度.对于本文研究的 2 种 OBC,软段与硬段的 χ 接近,分子量的差异决定了其相行为.OBC1 的分子量较高,使其 χN 高于临界值,从而导致相分离.由于分子量以及分子结

构的多分散性,使得 OBC 相分离的尺寸(100 nm 左右)往往大于两嵌段共聚物的相分离尺寸(20 ~ 50 nm),因而 OBC 的相分离也称之为介观相分离^[5-7].

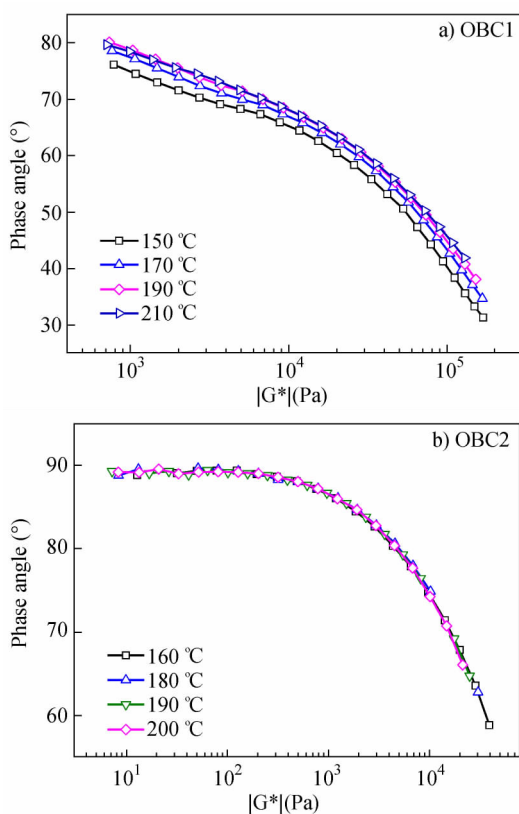


Fig. 2 vGP plot of OBC1 (a) and OBC2 (b) at different temperatures

2.2 iPP/OBC 体系的界面张力

由于聚合物熔体黏度比小分子要大很多,而且在实验过程中建立平衡的时间较长.继续沿用小分子液滴界面张力的表征方法变得十分困难^[8].常用的方法有以下 3 类:热力学方法^[9]、动力学方法(包括断线法、液滴回缩法^[10]和液滴变形法^[11])和流变学方法^[12].首先,我们采用了液滴回缩法来确定界面张力.图 3(a)的插图显示了用相差显微镜观察的 iPP 短纤维在 OBC2 基体中从短纤维回缩至球形的过程.在回缩过程的后期,根据从椭球状到球形的回缩过程,计算求得 iPP/OBC2 体系中的界面张力.依据动力学方法计算界面张力可以采用 Maffettone-Minale (MM) 模型^[13]和 Yu-Bousmina^[14]模型,分别适用于较小的变形^[10]和较大的变形^[15].考虑到 iPP 短纤维的形变不是很大,因此本文采用 MM 模型计算界面张力.MM 模型描述椭球形回缩过程可以表示为^[10]:

$$L^2 - B^2 = (L^2 - B^2)_{t=0} \cdot \exp\left\{-\frac{40(p+1)}{(2p+3)(19p+16)} \frac{\sigma}{\eta_m R_0} t\right\} \quad (1)$$

其中, L 和 B 分别是椭球的长半轴和短半轴, $L^2 - B^2$ 是形状因子, σ 代表界面张力, η_m 代表基体黏度, R_0 代表最后平衡时球形液滴的半径, p 代表液滴与基体的黏度比, t 代表时间. 根据方程(1),

界面张力可以通过 $\ln(L^2 - B^2) - t$ 的斜率求得. 得到 $iPP/OBC2$ 体系的界面张力值为 $\sigma = 0.27 \text{ mN/m}$. 液滴回缩法测定聚合物间界面张力要求聚合物折光指数之间有足够大的差异, 实际上由于 OBC 折光指数的不同, 很难在 $iPP/OBC1$ 体系中观察到液滴的形貌.

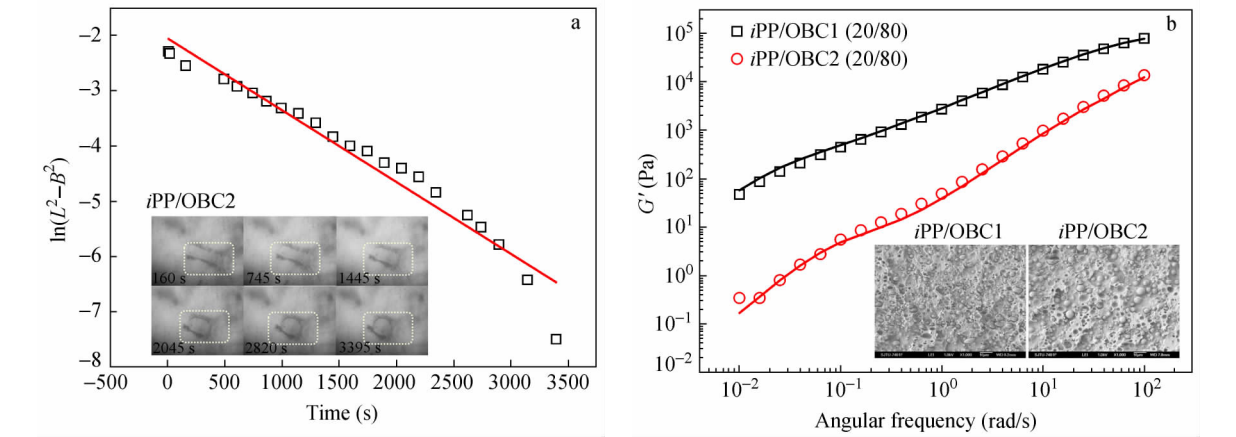


Fig. 3 (a) Time evolution of shape parameter for iPP drop immersed in $OBC2$ matrix at $190\text{ }^{\circ}\text{C}$; (b) Storage modulus of $iPP/OBC1$ (20/80) and $iPP/OBC2$ (20/80) blends and the best fits using Palierne model (solid lines)

The images in the inset of (a) show the retraction process of iPP short fiber immersed in $OBC2$. The images in the inset of (b) exhibit the droplet morphology of $iPP/OBC1$ blend and $iPP/OBC2$ blend.

具有海-岛结构的不相容聚合物共混物体系受到剪切振荡时,在低频区会出现储能模量的增加,这是由于形变液滴界面松弛行为引起的,这是用小振幅动态剪切方法测量张力的基础^[16].有许多流变模型可以用来描述两相海-岛结构的不相容聚合物共混物体系的黏弹性响应与形态结构尺寸之间的关系,如 Palierne 模型^[17]和 Yu-

Bousmina 模型^[18]. 本文采用 Palierne 模型描述等规聚丙烯/烯烃嵌段共聚物体系的黏弹性响应行为. 当共混体系粒径多分散性 (R_v/R_n) 小于 2 时, Palierne 模型可以简化为

$$G_b^*(\omega) = G_m^*(\omega) \frac{1 + 3\phi_d H^*(\omega)}{1 - 2\phi_d H^*(\omega)} \quad (2)$$

式中:

$$H^*(\omega) = \frac{4(\Gamma/R_d)[2G_m^*(\omega) + 5G_d^*(\omega)] + [G_d^*(\omega) - G_m^*(\omega)][16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)]}{40(\Gamma/R_d)[G_m^*(\omega) + G_d^*(\omega)] + [2G_d^*(\omega) + 3G_m^*(\omega)][16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)]} \quad (3)$$

其中 G_b^* 、 G_m^* 和 G_d^* 分别是共混物、基质和分散相的复数模量, ϕ_d 是分散相体积分数, R_d 是分散相的体积平均半径, Γ 是界面张力. 要得到共混体系界面张力,就必须知道分散相粒子的大小. 2 种共混体系的典型 SEM 照片见图 3(b) 的插图,通过统计得到 $iPP/OBC1$ 和 $iPP/OBC2$ 体系的体积平均粒径分别是 $1.2\text{ }\mu\text{m}$ 和 $1.8\text{ }\mu\text{m}$. 图 3(b) 中的实线表示用 Palierne 模型拟合共混体系的储能模量, Palierne 模型可以很好地拟合实验曲线. 因此得到在 $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, $iPP/OBC1$ 和 $iPP/OBC2$ 体系界面张力分别为 1.17 mN/m , 0.33 mN/m . 对于 $iPP/OBC2$ 体系, 用液滴回缩方法和小振幅动态剪切

方法得到的界面张力值很接近. 从数值上看, $iPP/OBC1$ 体系的界面张力大于 $iPP/OBC2$ 体系, 由于 $OBC1$ 的分子量大于 $OBC2$ 的分子量, 且一般情况下界面张力随分子量的增加而增加, 因此我们无法根据界面张力值比较 2 种 OBC 与 iPP 的相容性好坏.

2.3 iPP/OBC 共混物的动态力学行为

为了进一步考察 iPP 与 OBC 的相容性, 我们采用动态力学谱图来研究共混体系的玻璃化转变温度 T_g , 将损耗角正切的峰值定义为 T_g . 图 4 显示了纯聚合物与共混体系损耗角正切与温度的关系. 从图 4(a) 可以看到 $OBC1$ 和 $OBC2$ 的玻璃化

转变温度 $T_{g,OBC}$ 相同 ($-50.9\text{ }^{\circ}\text{C}$),说明 2 种 OBC 分子量的差异不影响其玻璃化转变温度. 在 OBC1 和 OBC2 中各加入 20 wt% 的 *i*PP 后, *i*PP/OBC2 中的 $T_{g,OBC}$ 保持不变,而 *i*PP/OBC1 中 $T_{g,OBC}$ 略微向高温偏移 ($-48.0\text{ }^{\circ}\text{C}$). 图 4 (b) 中, OBC1 和 OBC2 的加入使得 2 个共混体系中等规聚丙烯的玻璃化转变温度 $T_{g,iPP}$ 均向低温偏移,但偏移的程度不一样. *i*PP/OBC1 体系中, $T_{g,iPP}$ ($11.5\text{ }^{\circ}\text{C}$) 低于 *i*PP/OBC2 体系的 $T_{g,iPP}$ ($12.7\text{ }^{\circ}\text{C}$). 各组分 T_g 详见表 2. 通常在部分相容的二元共混体系中会观

察到 2 个玻璃化转变温度,分别对应于共混物中两组份的 T_g ,由于两组份之间的相容性,使得共混物中高 T_g 聚合物 (*i*PP) 的玻璃化转变温度降低,而共混物中低 T_g 聚合物 (OBC) 的玻璃化转变温度升高. 此外,在 *i*PP/OBC (80/20) 体系中,分散相 OBC 的 T_g 均比纯组分 OBC 的 T_g 要低,这很可能是由于在降温过程中,两相组成的体积不同,体积收缩导致内应力的存在使得分散相 OBC 的 T_g 较纯组分偏低. 在其它结晶性聚合物/弹性体共混体系中也观察到类似的现象^[19].

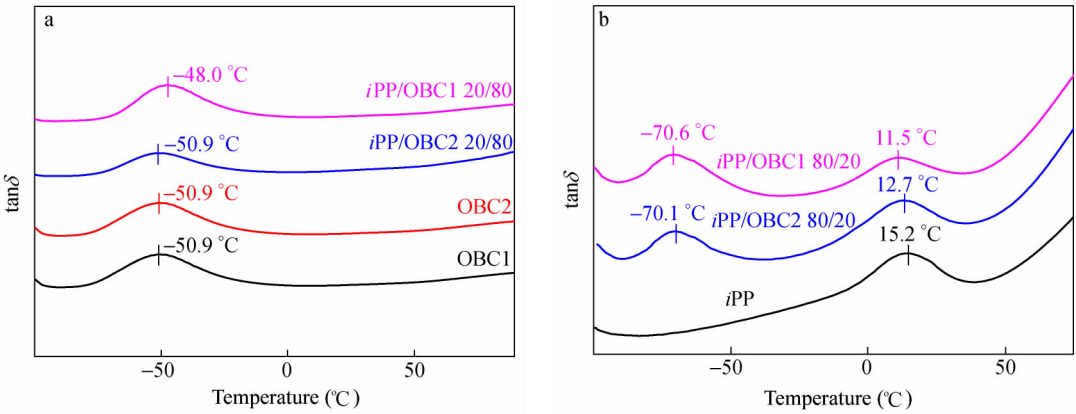


Fig. 4 Dependence of loss tangent on temperature of (a) OBC1 , OBC2 , *i*PP/OBC1 (20/80) and *i*PP/OBC2 (20/80) ; (b) *i*PP , *i*PP/OBC1 (80/20) and *i*PP/OBC2 (80/20)
The curves are shifted vertically to avoid overlap.

Table 2 A summary of the glass transition temperatures of <i>i</i> PP , OBC and <i>i</i> PP/OBC blends						
	<i>i</i> PP	OBC1	OBC2	<i>i</i> PP/OBC1 (20/80)	<i>i</i> PP/OBC2 (20/80)	<i>i</i> PP/OBC1 (80/20)
$T_{g,iPP}$ ($^{\circ}\text{C}$)	15.2	—	—	—	—	11.5
$T_{g,OBC}$ ($^{\circ}\text{C}$)	—	-50.9	-50.9	-48.0	-50.9	-70.6

在 *i*PP/OBC 体系中 *i*PP 和 OBC 玻璃化转变温度的改变可以归结于 *i*PP 与 OBC 的互溶. 玻璃化转变温度在共混物中改变的程度取决于 2 种聚合物的相容性,这说明 *i*PP/OBC1 体系的相容性比 *i*PP/OBC2 体系要好. 在共混体系 *i*PP 富相中, $T_{g,iPP}^{eff}$ 的降低程度取决于其中 OBC 的溶解度. 根据自浓度理论^[20], *i*PP 的有效玻璃化转变温度 $T_{g,iPP}^{eff}$ 依赖于 *i*PP 富相中 *i*PP 的有效浓度 ϕ_{iPP}^{eff}

$$\frac{1}{T_{g,iPP}^{eff}} = \frac{\phi_{iPP}^{eff}}{T_{g,iPP}} + \frac{1 - \phi_{iPP}^{eff}}{T_{g,OBC}} \tag{4}$$

而有效浓度 ϕ_{iPP}^{eff} 与 *i*PP 的自浓度 ϕ_{iPP}^s 和 *i*PP 富相中 *i*PP 的平均浓度 $\bar{\phi}_{iPP}$ 有关

$$\phi_{iPP}^{eff} = \phi_{iPP}^s + (1 - \phi_{iPP}^s) \bar{\phi}_{iPP} \tag{5}$$

自浓度 ϕ_{iPP}^s 可以通过下式估计

$$\phi^s = C_{\infty} M_0 / K \rho N_{AV} V_{ref} \tag{6}$$

其中 C_{∞} 为聚合物特征比, K 是聚合物重复单元中主链化学键数目, ρ 是聚合物密度, N_{AV} 是 Avogadro 常数, V_{ref} 是参考体积 ($\approx l_k^3$), l_k^3 为 Kuhn 长度, M_0 是重复单元的分子量. *i*PP 和 OBC 的分子参数以及自浓度列于表 3 中. 利用方程 (4) ~ (6) 可以计算得到 *i*PP/OBC1 (80/20) 体系的 *i*PP 富相中 OBC1 的含量为 5.4%, 而 *i*PP/OBC2 (80/20) 体系的 *i*PP 富相中 OBC2 的含量为 3.6%. 类似的, 可以计算得到 *i*PP/OBC1 (20/80) 体系的 OBC1 富相中 *i*PP 的含量为 6.6%, 而 *i*PP/OBC2 (20/80) 体系的 OBC2 富相中 *i*PP 的含量接近 0.

考虑到 OBC1 与 OBC2 软硬段辛烯含量都是相同的,唯一的区别就是分子量. 从 vGP 图中发

现,OBC1 在整个温度范围内一直是发生相分离的,而 OBC2 在整个温度范围内一直没有相分离发生的,可以看成均相. 因此可以认为由于 OBC1 自身较强的介观相分离,使其与 *i*PP 的相容性好于未发生介观相分离的 OBC2.

Table 3 Molecular parameters of *i*PP and OBC^[21]

Samples	$M_0 \times 10^{-3}$	l_k (nm)	C_∞	f^*
<i>i</i> PP	42.0	0.114	6.15	0.19
OBC ^a	37.7	0.113	6.06	0.15

^a Determined by reference to ethylene-butene copolymer with similar density and the difference between two OBCs is neglected

2.4 非等温结晶行为

我们进一步研究了共混体系的非等温结晶行为. 图 5 显示了降温速率为 10 K/min 的降温过程中的热流变化. 可以看出,纯组分 *i*PP、OBC1 和 OBC2 的结晶峰 (T_c) 分别出现在 119.3、97.4 和 101.0℃,OBC1 的 T_c 低于 OBC2,这与 OBC1 具有较强的介观相分离行为有关. 共混物都只显示了一个可辨析的结晶峰. 在 *i*PP/OBC (80/20) 共混物中,所观察到的结晶峰为共混物中等规聚丙烯的结晶峰, *i*PP/OBC2 (80/20) 体系的结晶峰 (119.9℃) 与纯 *i*PP 的结晶峰非常接近,说明 OBC2 对 *i*PP 的结晶并无多大影响;而 *i*PP/OBC1 (80/20) 体系的结晶峰 (115.1℃) 明显向低温偏移,这说明 OBC1 的加入降低了 *i*PP 的成核速度. 另一方面,在 *i*PP/OBC (20/80) 共混体系中, *i*PP/OBC2 (20/80) 体系的结晶峰 100.6℃,与纯 OBC2 的结晶峰比较接近,说明 *i*PP 对 OBC2 的结晶并无多大影响;然而, *i*PP/OBC1 (20/80) 体系的

结晶峰 (101.0℃) 与纯 OBC1 的结晶峰相比,明显向高温偏移,这说明在高温先结晶的 *i*PP 的加入,起到了异相成核的作用,加快了 OBC1 的结晶过程,提高了结晶速度.

共混体系结晶行为主要受相界面诱导和结晶动力学的影响. 相界面对结晶过程的影响主要体现在成核过程,如果聚合物在结晶过程中发生穿越界面的扩散过程,会导致聚合物链中界面区的拉伸而诱导成核(“涨落辅助成核”机理^[22]),从而加速结晶过程. 相界面的影响依赖于界面面积的大小以及聚合物的扩散(相容或相分离)动力学. 我们分别统计了 *i*PP/OBC (80/20) 共混体系在 230℃ 退火 0.5 h 后的样品分散相的粒径,与未退火的样品相比,退火样品分散相的粒径都由于粗化变大, *i*PP/OBC1 和 *i*PP/OBC2 退火后粒径分别由 1.6 μm 增大至 2.1 μm,1.2 μm 增大至 1.8 μm(如图 6 所示). 随着粒径变大,单位体积的界面面积减少(2 个体系分别减少 72% 和 125%),如果聚合物的扩散行为未发生改变(或扩散减弱),界面诱导成核的能力将降低,导致结晶速度变慢,非等温结晶温度应向低温移动. 图 5 中所示 *i*PP/OBC (80/20) 2 个共混体系在退火前后结晶峰位置的微弱变化可能与界面面积改变以及扩散行为的改变有关,但这不足以解释两个共混体系中 *i*PP 结晶温度的显著差异. 当退火时间延长到 2 h, *i*PP/OBC1 (80/20) 和 *i*PP/OBC2 (80/20) 体系的结晶温度变为 114.5℃ 和 120.1℃,几乎与退火 0.5 h 相同,进一步说明该体系中界面诱导成核的作用是比较微弱的. 影响共混体系结晶行为的另一个因素是等规聚丙烯结晶动力学的改变. 根据 Lauritzen-Hoffmann (LH) 理论,结晶生长速率与结晶聚合物的整链摩擦系数成反比^[23]. 对于 *i*PP/OBC (80/20) 共混体系, *i*PP 与 OBC 的相容导致富 *i*PP 相中溶解了一定的 OBC,而且 OBC1 在 *i*PP 中的溶解度要大于 OBC2 的溶解度. 低 T_g 组分的加入使 *i*PP 的玻璃化转变温度降低(图 4),但降低幅度有限,而且结晶温度远高于玻璃化转变温度,使得 T_g 降低对富 *i*PP 相中等规聚丙烯分子运动能力的影响很小. 另一方面,由于 OBC1 黏度非常大,OBC1 溶解在富 *i*PP 相中,会增加等规聚丙烯链的摩擦系数,由于等规聚丙烯分子链运动受阻,其结晶速度与纯组分相比明显降低,导致 *i*PP/OBC1 体系中等规聚丙烯的结晶温度显著降低;而 OBC2 的加入,由于本身黏度不大,与 *i*PP

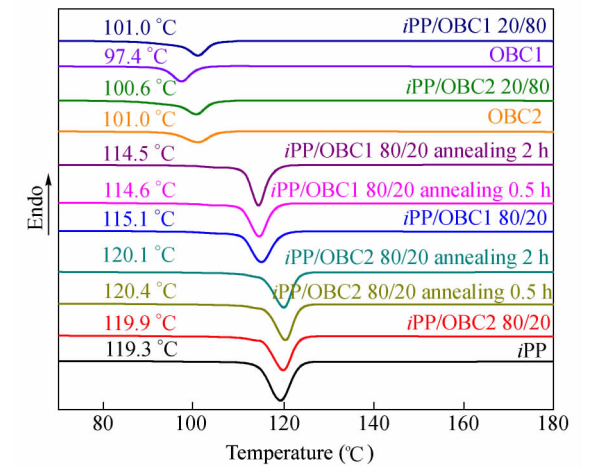


Fig. 5 DSC cooling diagrams of *i*PP, OBC1, OBC2, *i*PP/OBC1 and *i*PP/OBC2 blends

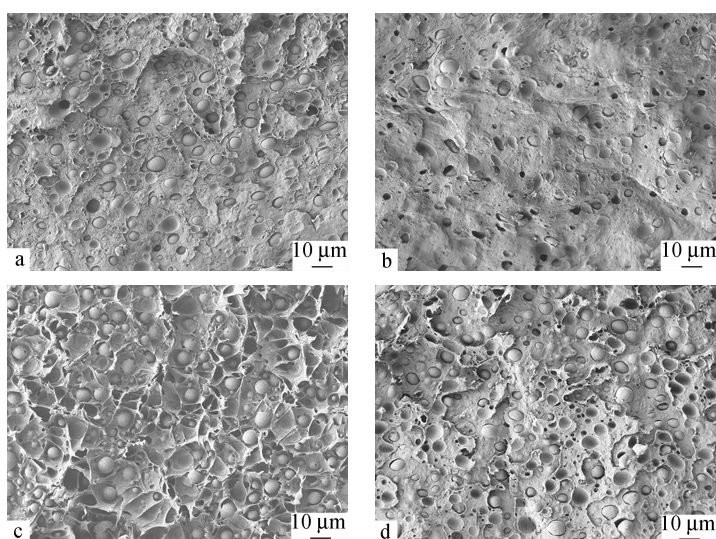


Fig. 6 SEM images of *i*PP/OBC(80/20) blends: (a) *i*PP/OBC1, (b) *i*PP/OBC2, (c) *i*PP/OBC1 annealed at 230 °C for 0.5 h and (d) *i*PP/OBC2 annealed at 230 °C for 0.5 h

的相容性也不及 OBC1, 对等规聚丙烯摩擦系数影响不大, 结晶速度与纯组分无太大差异.

3 结论

本文通过了流变学、光学显微镜和动态力学分析等方法研究了 2 种烯烃嵌段共聚物与等规聚丙烯的相容性以及结晶行为. 首先采用了液滴回缩方法和流变学 2 种方法, 研究了等规聚丙烯/烯烃嵌段共聚物体系在 190 °C 下的界面张力, 发现 *i*PP/OBC1 的界面张力显著高于 *i*PP/OBC2 的. 通过动态力学分析研究了共混物中组分玻璃化转变温度的改变, 发现具有较强介观相分离能力的 OBC1 与 *i*PP 的相容性优于 OBC2 与 *i*PP 的相容

性, 并通过自浓度模型估算了 2 种 OBC 与 *i*PP 互溶的溶解度. 对共混物结晶行为的研究进一步发现相容性的影响, OBC1 对共混体系中 *i*PP 的结晶具有较强的抑制作用, 而 *i*PP 对共混体系中 OBC1 的结晶有较强的促进作用, 原因在于该体系中结晶过程主要受动力学影响, OBC1 在 *i*PP 中的高溶解性和高黏度使 *i*PP 分子链段运动受阻, 导致结晶速度降低. 2 种 OBC 的主要差别是分子量不同, 较高分子量的 OBC1 反而与 *i*PP 具有更好的相容性, 这很可能是由于两种 OBC 相分离程度的差异. 较强的介观相分离会使 OBC 与 *i*PP 的相容性更好.

REFERENCES

- Arriola D J, Carnahan E M, Hustad P D, Kuhlman R L, Wenzel T T. *Science*, 2006, 312: 714 ~ 719
- Liu G M, Zhang X Q, Li X H, Chen H Y, Walton K, Wang D J. *J Appl Polym Sci*, 2012, 125: 666 ~ 675
- Jin J, Zhao C Z, Du J, Han C C. *Macromolecules*, 2011, 44: 4326 ~ 4334
- Jin J, Du J, Chen H Y, Han C C. *Polymer*, 2011, 52: 6161 ~ 6172
- Liu Guoming(刘国明), Zhang Xiuqin(张秀芹), Guan Yu(关瑜), Wen Tao(文韬), Wang Dujin(王笃金). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (5): 1434 ~ 1440
- Hustad P D, Marchand G R, Garcia-Meitin E I, Roberts P L, Weinhold J D. *Macromolecules*, 2009, 42: 3788 ~ 3794
- He P, Shen W, Yu W, Zhou C X. *Macromolecules*, 2014, DOI: 10. 1021/ma402330a
- Zhang Zhongyue(张中岳), Qiao Jinliang(乔金樑). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1993, (5): 343 ~ 343
- Chan C C V, Elliott J A W, Williams M C. *J Colloid Interface Sci*, 2003, 260: 211 ~ 218
- Mo H Y, Zhou C X, Yu W. *J Non-Newtonian Fluid Mech*, 2000, 91: 221 ~ 232
- Luciani A, Champagne M F, Utracki L A. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 1997, 35: 1393 ~ 1403
- Bousmina M. *Rheol Acta*, 1999, 38: 73 ~ 83
- Maffettone P L, Minale M. *J Non-Newtonian Fluid Mech*, 1998, 78: 227 ~ 241

14 Yu W, Bousmina M. J Rheol, 2003, 47: 1011 ~ 1039

15 Yu W, Bousmina M, Zhou C X. Rheol Acta, 2004, 43: 342 ~ 349

16 Li Runming (李润明), Yu Wei (俞伟), Zhou Chixing (周持兴). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2008, (5): 481 ~ 486

17 Palierne J F. Rheol Acta, 1990, 29: 204 ~ 214

18 Yu W, Bousmina M, Grmela M, Palierne J F, Zhou C X. J Rheol, 2002, 46: 1381 ~ 1399

19 Mäder D, Bruch M, Maier R-D, Stricker F, Mülhaupt R. Macromolecules, 1999, 32: 1252 ~ 1259

20 Lodge T P, McLeish T C B. Macromolecules, 2000, 33: 5278 ~ 5284

21 Mark J E. Physical Properties of Polymers Handbook. New York: Springer, 2007. 447 ~ 454

22 Zhang X, Wang Z, Dong X, Wang D, Han C C. J Chem Phys, 2006, 125: 024907

23 Hoffman J D, Miller R L. Polymer, 1997, 38: 3151 ~ 3212

Effect of Mesophase Separation on the Compatibility of *i*PP/Olefin

Block Copolymer Blends

Wei Shen, Peng He, Wei Yu*, Chi-xing Zhou

(Advanced Rheology Institute, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240)

Abstract The compatibility between olefin block copolymers (OBC1 and OBC2) and isotactic polypropylene (*i*PP) was studied in this work. The two OBCs have similar hard block content and octene content, but are different in molecular weight. The linear viscoelasticity of OBCs were systematically studied. It was found from linear viscoelasticity that OBC1 with high molecular weight tends to exhibit strong mesophase separation, while OBC2 with low molecular weight is homogeneous in the studied temperature range. The interfacial tensions between OBCs and *i*PP were measured by drop retraction and dynamic rheological method. Both methods have achieved consistent results for the interfacial tension of the blends. The interfacial tension between *i*PP/OBC1 is around 1.17 mN/m, which is larger than that between *i*PP/OBC2 (about 0.3 mN/m). The variation of glass transition temperature in *i*PP/OBC blends were also studied by dynamic mechanical analysis, and depressions in the glass transition temperature of *i*PP were observed in both blends, from which the solubility of OBCs in *i*PP was estimated by self-concentration model. It was found that although the interfacial tension between OBC1 and *i*PP is larger, their miscibility is better. This is ascribed to the strong mesophase separation of OBC1. Further study on the crystallization of *i*PP in blends also justified the miscibility difference between *i*PP and the two OBCs.

Keywords Rheology, Olefin block copolymer, *i*PP, Mesophase separation, Compatibility

* Corresponding author: Wei Yu, E-mail: wyu@sjtu.edu.cn