

聚丙烯合金 PP-c 的晶相结构及形态*

上官勇刚 郑强** 彭懋

(浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘要 用偏光显微镜和广角 X 射线衍射研究了聚丙烯合金 PP-c 的结晶形态. 发现 PP-c 的晶相结构中不仅存在 α -晶型聚丙烯 (α -PP), 也存在着 β -晶型聚丙烯 (β -PP). 计算了不同乙烯含量 PP-c 的结晶度和 β -PP 含量. 表明随着乙烯含量的增加, β -PP 的含量增加, 而 PP-c 的结晶度下降. 通过与同等熔融结晶条件下等规聚丙烯 (*i*PP) 的结晶形态相比较, 发现乙烯组分含量的增加, 改变了球晶的生长状况, 降低了 PP-c 晶相的晶体完整性.

关键词 聚丙烯合金 PP-c, 结晶形态, 球晶

聚合物结晶普遍存在多晶现象, 使得结晶性高分子的结晶程度和结晶完整性更加强烈地依赖于结晶条件^[1,2]. 有关均聚结晶性高分子的结晶行为及其影响因素的研究已有报道^[3]. 近年来, 随着对传统通用高分子材料改性技术的发展, 多组分高分子如乙丙嵌段共聚物和乙丙共混物的结晶行为及形态研究引起广泛关注^[4-7]. Montell 公司开发的聚丙烯催化合金商品 (Polypropylene catalloys, PP-c), 由丙烯均聚物、乙丙无规共聚物和乙丙嵌段共聚物组成. 在获得与工程塑料相媲美的强度的同时, 仍能保持聚乙烯材料所具有的柔性^[8], 开辟了聚烯烃材料新的研究和实用领域. 与均聚结晶性高分子体系相比较, 多组分体系中的结晶形态、结构与性能关系要复杂得多. 为扩拓 PP-c 材料的应用, 尚需对其结构、尤其是结晶形态进行深入研究.

在作者前文^[9-11]报道非等温条件下 PP-c 的结晶行为的基础上, 本文利用 X 射线衍射仪, 并结合偏光显微镜对 PP-c 非等温结晶的晶相结构和形态进行研究.

1 实验部分

1.1 原料

等规聚丙烯 (Isotactic polypropylene, *i*PP) (牌号 T300, 上海石油化工厂产品); 聚丙烯合金 PP-c (代号分别为 PEP20, PEP30, PEP40, PEP50 和 PEP60, 代号中的数字表示乙烯的百分含量, 由浙江大学范志强教授提供). 各样品的熔融指数

(*MI*) 及乙烯含量列于表 1.

Table 1 *i*PP and PP-c samples and their characteristics

Sample	Content of ethylene (mol%)	<i>MI</i> (g/10 min)
<i>i</i> PP	-	3.00
PEP20	2.87	1.54
PEP30	3.10	1.38
PEP40	11.80	1.27
PEP50	17.80	-
PEP60	27.10	0.56

1.2 偏光显微镜观察

在 XP-201 型偏光显微镜 (南京江南光学仪器厂) 上配以自制热台 (控温精度 $\pm 1^\circ\text{C}$) 用于观察 PP-c 薄膜的结晶形态. 首先将样品压成约 60 μm 厚的薄膜, 夹在两块载玻片中, 于 200 $^\circ\text{C}$ 恒温 10 min 以消除热历史, 然后以 5 K/min 的降温速率使样品冷却结晶.

1.3 广角 X 射线衍射表征

在 Rigaku D/max 型 X 射线衍射仪进行, 采用 $\text{CuK}\alpha$ 射线, 管压 40 kV, 管流 80 mA, 在 0 ~ 40 $^\circ$ 之间扫描. 所用样品为偏光显微观察后的结晶样品.

2 结果与讨论

2.1 广角 X 射线衍射分析

图 1 为 *i*PP 和不同乙烯含量 PP-c 的 X 射线衍射谱. 可以看出, *i*PP 的最强衍射峰位于 $2\theta = 14.0^\circ$. 而对于 PP-c, 其晶相结构主体上仍是 α -PP——单斜晶系结构, 但是 α 晶的最强衍射峰已

* 2004-02-24 收稿, 2004-05-14 修稿; 国家杰出青年科学基金 (基金号 50125312) 及国家重点基础规划项目 (项目号 G1999064803) 资助课题; ** 通讯联系人

不是(110)晶面对应的衍射峰,而是(040)晶面的衍射峰.同时 PP-c 在 $2\theta = 16.0^\circ$ 处存在一个衍射峰,这表明有 β -PP 存在.此外,随着乙烯含量的增加, $2\theta = 23.5^\circ$ 附近有衍射峰出现.这些均表明,PP-c 的结晶形态比较复杂.

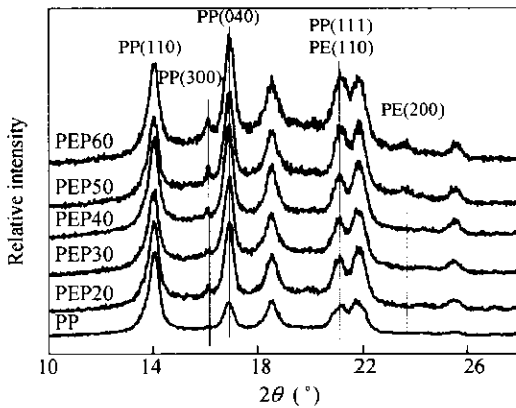


Fig. 1 WAXD patterns of *i*PP and PP-c crystallized at cooling rate of 5 K/min

根据 WAXD 强度理论,衍射强度取决于晶体三个轴向方向上的微晶尺寸和微晶数目.在 *i*PP 的衍射图中, α -PP 属于单斜晶系,(040)晶面的法线方向与 b 轴一致^[12].通常熔融结晶条件下得到的 *i*PP 衍射图均为 (110) 晶面 (对应 $2\theta = 14.0^\circ$) 的衍射峰最强.而 PP-c 的衍射图却不相同,(040)晶面的衍射强度均大于(110)晶面的衍射强度,说明其结晶在(040)晶面方向优先生长,而(110)晶面的生长受到抑制.这与文献报道的乙丙共混物和乙丙共聚物的结晶情况相吻合^[12].由于 PP-c 由丙烯均聚物、乙丙无规共聚物和乙丙嵌段共聚物组成^[13],结晶时结晶链段受到相邻(或临近)的不同作用力的影响,其 b 轴方向受力最小,因而 I_{040} 增强,而 I_{110} 减弱.对比表 2 给出的各样品的相对衍射强度 I_{040}/I_{110} ,可以看出其值与乙烯含量有关,PP-c 中乙烯含量的增加有利于微晶沿(040)晶面方向生长.这表明乙烯含量的增加导致了 PP 微晶生长情况的改变,使其在(110)和(040)两个晶面方向的微晶尺寸出现了与通常 PP 结晶情况相反的现象.

Table 2 Crystallinity data and the value of I_{040}/I_{110} of various samples

Sample	I_{040}/I_{110}	K_β	Crystallinity (%)
<i>i</i> PP	0.33	0	54.6
PEP20	1.05	0.021	42.9
PEP30	1.07	0.028	40.2
PEP40	1.17	0.041	36.1
PEP50	1.19	0.063	29.7
PEP60	1.22	0.075	26.2

众所周知, β -PP 属于六方晶系,与 α -PP 一样,通常熔融结晶条件下以球晶形式存在.其形成条件主要有添加 β 晶成核剂、剪切诱导及控制结晶温度等^[14-17].在本实验结晶条件下,可以看到 *i*PP 衍射图中在 $2\theta = 16.0^\circ$ 并没有出现明显的 β -PP 的特征衍射峰,而在 PP-c 中则有代表 β -PP 的强度不等的衍射峰.因此我们认为,其中 β -PP 微晶的形成,并不是因为热力学因素的影响,而可能是乙烯链段在丙烯均聚物或嵌段共聚物熔体的结晶过程中充当了 β 晶成核剂.对此现象的成因还需要进行进一步的研究.从几个主要晶面的衍射峰强度,根据下式^[14]可估算 PP 晶相中 β 晶的含量.从表 2 所列结果可以看出, β 晶的含量与 PP-c 中乙烯含量有关.

$$K_\beta = \frac{I_{300}}{I_{300} + (I_{110} + I_{040} + I_{130})} \quad (1)$$

$2\theta = 21.20^\circ$ 处 *i*PP 的衍射峰分别对应 α 晶的(111)晶面,聚乙烯在 $2\theta = 21.35^\circ$ 处则存在对应(110)晶面的衍射峰.在以往的有关乙丙共聚物及乙丙共混物的 X 射线衍射谱图中,这两个衍射峰发生了重叠,而另一个表征聚乙烯结晶的衍射峰出现在 $2\theta = 23.6^\circ$ (对应(200)晶面)^[18, 19].从图 1 中可以看到,PP 和乙烯含量较低的 PP-c 在 $2\theta = 23.6^\circ$ 处没有衍射峰,而乙烯含量较高的 PEP50 和 PEP60 在此处存在一个很弱的峰,表明该衍射峰的确对应 PE(200)晶面的衍射峰.此外与 PP 相比较,PEP50 和 PEP60 样品在 $2\theta = 21.20^\circ$ 处的衍射峰强度明显增强.这证实了其是 PP(111)和 PE(200)晶面的重叠峰,是 PE 衍射峰的出现造成了衍射峰强度的增加.同时也说明,在 PP-c 中只有当乙烯组分的含量增加到一定程度,才能够形成规整的乙烯长序列,使得乙烯链段可以自行结晶.

根据多组分聚合物结晶度的计算公式,可用计算机分峰法求得各种乙烯含量的合金的结晶度.本实验中用下式计算结晶度^[20]:

$$W_{c,s} = \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{\Delta_1 + \Delta_2 + \Delta_3} \times 100\% \quad (2)$$

式中, $\Delta_1 = (C_1 I_{110} + C_2 I_{040} + C_3 I_{130} + C_4 I_{041} + C_5 I_{111} + C_6 I_{060} + C_7 I_{300})$ PP

$$\Delta_2 = (C_8 I_{110} + C_9 I_{200})$$
 PE

$$\Delta_3 = k_1 C_{10} I_{aPP} + k_2 C_{11} I_{aPE}$$

当 PE 峰出现时, $2\theta = 21.20^\circ$ 处可视为 PE(110)晶面近似处理;无 PE 峰出现时,可将其作为 PP(111)晶面衍射峰处理.此处, C_i 为各衍射峰

的校正因子, k_i 为各组分非晶峰校正系数, PE 的 $k_i = 0.89$, PP 的 $k_i = 0.85$. C_i 由下式求得:

$$C^{-1}(\theta) = \sum_i N_i f_i^2 \times \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cdot \cos \theta} \times \exp\left[-2B\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right] \quad (3)$$

式中, N_i , f_i 分别是每个重复单元中含有的第 i 种原子数目和原子散射因子; θ 为衍射角; $(1 + \cos^2 \theta)/(\sin^2 \theta \cdot \cos \theta)$ 是角因子 (LP); $\exp[-2B(\sin \theta/\lambda)^2]$ 是温度因子 (T). 以上各参数的计算值均列于表 3.

Table 3 Calculated parameters and of crystallinity equation for multi-component polymer

Plane	$2\theta(^{\circ})$	T	LP	$\sum N_i f_i^2$	$C_i(\theta)$
PP	110	0.939	130.37	92.28	1*
	300	0.921	99.67	89.35	1.38
	040	0.913	89.36	83.91	1.65
	130	0.896	73.90	79.84	2.14
	111	0.866	56.14	72.71	3.20
	041	0.859	52.68	70.82	3.52
	060	0.813	37.88	59.62	6.15
Amor	16.30	0.919	96.57	86.20	1.48
PE	110	0.866	55.87	47.19	4.95
	200	0.838	44.78	44.04	6.84
	Amor	19.50	0.886	66.82	51.54

* Normalization of all $C_i(\theta)$ via 110 plane of polypropylene

由表 2 可以看出,随着乙烯含量的增加,PP-c 的结晶度逐渐下降. 表明在其晶相中主要由丙烯链段结晶构成,而乙烯含量的增加大幅度地破坏了丙烯链段的结构规整性. 尽管随着乙烯含量的增加也出现了乙烯链段的结晶,但 PP-c 总结晶程度还是出现了大幅度的下降.

2 偏光显微镜观察

图 2 为 PP 和 PP-c 经过非等温结晶后的偏光照片. 可以看出,相同结晶条件下 PP 的结晶状况最好,生成的球晶尺寸较大也较完整,能够看到明显的马耳他十字. 相比之下,PP-c 的结晶形态则明显不同. 同等视畴下,球晶的数量明显增加,而球晶尺寸则相应变小,较难观察到完整的球晶. 这表明乙烯的加入,使得样品的成核密度有所提高. 在 PEP60 中,已无可以分辨的球晶形态,仅存在大量均匀分布的晶粒. 在更高的放大倍数下可以观察到这些晶粒实际上也具有球晶结构(如图 3 所示),但生长很不完善. 从某种意义上讲,这些晶粒已具备球晶的雏形. 这些现象说明随着 PP-c 中乙烯含量的增加,虽然球晶的成核密度有所增加,但是球晶的生长在很大程度上受到了抑制,使

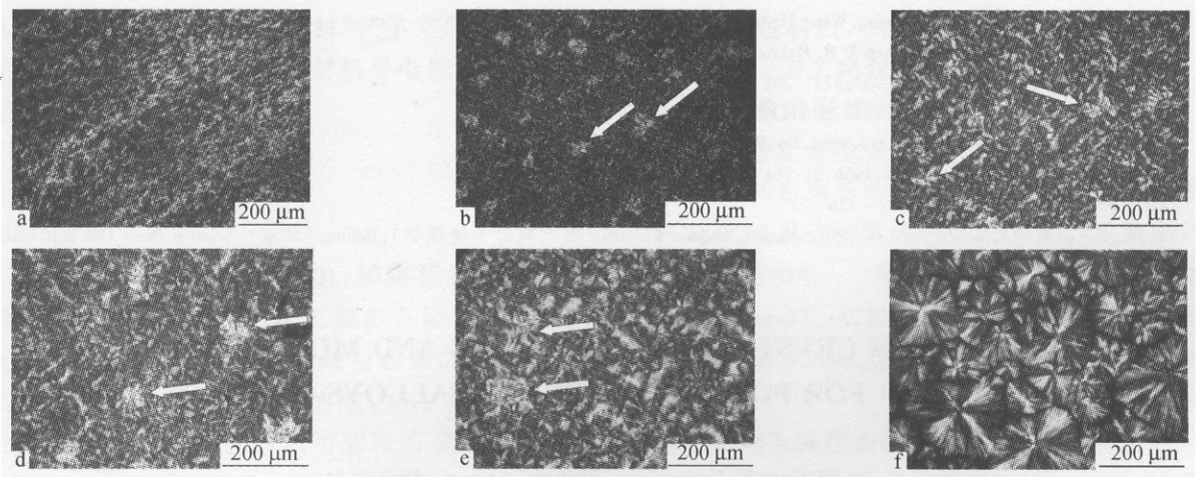


Fig. 2 Micrographs of *i*PP and PP-c crystallized at the cooling rate of 5 K/min

a) PEP60; b) PEP50; c) PEP40; d) PEP30; e) PEP20; f) *i*PP

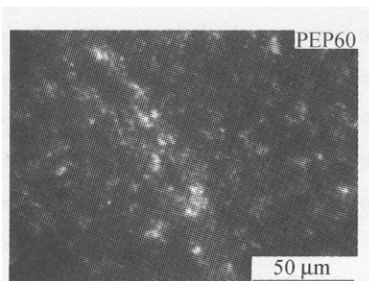


Fig. 3 Micrograph of PEP60 crystallized at the cooling rate of 5 K/min

得结晶的完善程度大幅度下降,从而造成了结晶度随乙烯含量的增加而显著下降.

此外,从图 2 中还可看到,在 PEP20, PEP30, PEP40 和 PEP50 的晶相局部存在少量球晶,不同于其它 α 球晶的折射图案,呈现绚丽的彩色(箭头所指). 对其进行加热再熔融,这些球晶在 148 ~ 150 $^{\circ}$ C 熔融,而其余的球晶则依然存在. 其独特

的双折射现象和热力学特征证明这是 β 球晶, 同 X 射线衍射表征的结果相符. 同时, 可以观察到在 PP-c 中, 当乙烯含量较低时, β 球晶的数量较少, 可以生成较大尺寸的球晶; 当乙烯含量增加时, β 球晶的数量有所增加, 但球晶尺寸则明显减小. 这里同样需要说明的是, 在 PEP60 偏光照片中, 我们已经看不到明显的球晶形态, 同时也未能找到 β -PP. 然而根据 X 射线衍射的表征, 其 β 晶含量在实验所用的各种 PP-c 中是最高的, 表明在其晶相结构中 β -PP 确实是存在的, 只是由于晶粒细化, 已经不能观察到明显的双折射现象. 这些

结果表明在 PP-c 中, PP 结晶的晶型发生了变化, β 晶的含量随着乙烯组分含量的增加而增加, 且这种依赖性不受样品结晶完整性下降的影响.

同时需要说明的是, 在各种聚丙烯合金试样 (PEP60 除外) 的个别部位, 存在一些结晶形态比较完整的球晶. 由于在均聚 PP 的结晶形态中也可能存在球晶密度的涨落, 从而出现与晶相主要形态相异的局部较大球晶. 因此目前还不能确定其是否是由 PP-c 中的均聚 PP 所生成, 这将需要进一步的研究和探讨.

REFERENCES

- 1 Padden F J, Keith H D. *J Appl Phys*, 1959, 30:1479 ~ 1485
- 2 Norton D R, Keller A. *Polymer*, 1985, 26:704 ~ 716
- 3 Lorenzo M L Di, Silvestre C. *Prog Polym Sci*, 1999, 24:917 ~ 950
- 4 Montes P, Rafiq Y A, Hill M J. *Polymer*, 1998, 39:6669 ~ 6672
- 5 Liang J Z, Tang C Y, Man H C. *Mater Proc Tech*, 1997, 66:158 ~ 164
- 6 Schmidt P, Baldrian J, Scudla J, Dybal J, Raab M, Eichhorn K J. *Polymer*, 2001, 42:5321 ~ 5326
- 7 Ueda M, Sakurai K, Okamoto S, Lohse D J, MacKnight W J, Shinkai S, Sakurai S, Nomura S. *Polymer*, 2003, 44:6995 ~ 7005
- 8 Silverstro L. *Polym Eng Sci*, 1982, 22:536 ~ 541
- 9 Lin Zhonghua (林忠华), Peng Mao (彭懋), Zheng Qiang (郑强). *Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报)*, 2003, 24(10):1923 ~ 1925
- 10 Lin Zhonghua, Peng Mao, Zheng Qiang. *J Appl Polym Sci*, 2004, 93:877 ~ 882
- 11 Zheng Qiang, Lin Zhonghua, Peng Mao. *Polym Inter*, 2004, 53:1087 ~ 1092
- 12 Mo Zhishen (莫志深), Wang Lixiao (王立筱), Zhang Hongfang (张宏放), Han Ping (韩平), Huang Baotong (黄葆同). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1988, (6):441 ~ 446
- 13 Fan Zhiqiang, Zhang Yuqing, Xu Junting, Wang Haitao, Feng Linxian. *Polymer*, 2001, 42:5559 ~ 5566
- 14 Turner-Jones A, Aizlewood J M, Beckett D R. *Makromol Chem*, 1964, 75:134 ~ 158
- 15 Fujiwara Y. *Colloid Polym Sci*, 1975, 253:273 ~ 281
- 16 Dragaun H, Muschik H. *J Polym Sci*, 1977, B15:1779 ~ 1789
- 17 Turner-Jones A, Cobbold A. *J Polym Sci*, 1968, B6:539 ~ 546
- 18 Walter E R, Reding F P. *J Polym Sci*, 1956, 21:561 ~ 562
- 19 Swan P R. *J Polym Sci*, 1962, 56:409 ~ 416
- 20 Yin Jinghua (殷敬华), Mo Zhishen (莫志深). *Modern Polymer Physics (现代高分子物理学)*. Beijing (北京): Science Press (科学出版社), 2001. 476 ~ 482

A STUDY ON CRYSTALLINE STRUCTURE AND MORPHOLOGY FOR POLYPROPYLENE CATALLOYS

SHANGGUAN Yonggang, ZHENG Qiang, PENG Mao

(Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Crystalline morphology of polypropylene catalloys (PP-c) was studied by using polarized optical microscopy (POM) and wide-angle X-ray diffraction (WAXD). It was found that β -PP existed, in addition to α -PP, in the crystalline phase of PP-c. Crystallinity and the β -PP content for various PP-c were calculated. The results revealed that the content of β -PP increased with the increase of the ethylene content in PP-c, whereas the crystallinity of PP-c gradually decreased. Compared with the isotactic polypropylene (*i*PP) crystallized at the same condition, the increase of ethylene content resulted in the variation of spherulite growth and the decrease of crystalline perfection in PP-c.

Key words Polypropylene catalloys (PP-c), Crystalline structure and morphology, Spherulite