

PP/苯乙烯系聚合物共混物中的 β -成核剂作用的研究*

王春广, 章自寿, 杜一飞, 武理俊, 麦堪成

(中山大学化学与化学工程学院材料科学研究所//

教育部聚合物基复合材料及功能材料重点实验室//

新型聚合物材料设计合成与应用广东省高校重点实验室, 广东 广州 510275)

摘要: 该文采用负载型 β -成核剂成核PP分别与PS、AS、ABS共混制备了 β -PP共混物。用DSC和WAXD研究了苯乙烯系聚合物对 β -成核PP中的 β -成核作用的影响和 β -PP共混物的结晶行为、结晶形态、熔融特性和 β -晶含量。观察到随着苯乙烯系聚合物用量增加, β -成核PP的结晶温度稍有降低,尤其ABS。苯乙烯系聚合物加入不影响 β -成核PP的熔融特性,呈现三个熔融峰。 β -成核PP共混物的 β -晶含量随着苯乙烯系聚合物用量增加而降低,但可得到 β -晶含量高于80%以上 β -PP共混物。

关键词: β -聚丙烯; 苯乙烯系聚合物; 结晶与熔融; 结晶形态

中图分类号: O631.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 0529-6579(2012)02-0054-05

Investigation on β -nucleation in Polypropylene Blends with Styrenic Polymers

WANG Chunguang, ZHANG Zishou, DU Yifei, WU Lijun, MAI Kancheng

(Key Laboratory of Polymeric Composites and Functional Materials, the Ministry of Education//

Key Laboratory of Designed Synthesis and Application of Polymer Material of Guangdong Province//

Materials Science Institute, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University,

Guangzhou 510275, China)

Abstract: β -Polypropylene (PP) blends were prepared with supported β -nucleator nucleated PP and PS, AS, ABS, respectively. The β -nucleation, crystallization behavior, melting characteristic and β -crystal content were investigated by DSC and WAXD. It was observed that the crystallization temperatures of β -nucleated PP slightly decreased with increasing styrenic polymers content, especially ABS. Addition of styrenic polymers had no influence on melting characteristic of β -nucleated PP, and three melting peaks were observed. Although the content of β -crystal in β -nucleated PP blends slightly decreased with increasing styrenic polymers content, β -PP blends were obtained with β -crystal content above 80%.

Key words: β -polypropylene; styrenic polymers; crystallization and melting; crystalline morphology

近几年, β -PP有许多研究^[1-5]。虽然 β -PP具有高的冲击强度和热变形温度等,但模量和屈服强度低。聚合物合金化是改善高分子材料物理与力学性能,实现高性能化的重要方法。为改善 β -PP模量和屈服强度, β -PP共混物开始研究,如 β -PP与LDPE、PVDF、PA6、PET共混物等^[6-11]。然而,研究发现第二组分加入影响 β -成核PP的 β -成核作

用。结晶温度比PP低的聚烯烃,如LDPE和HDPE,对PP的 β -成核作用影响不大。但结晶温度高于PP的第二组分,如PVDF、PA6和PET明显降低PP的 β -成核作用,甚至无 β -晶形成,归结于其 α -成核能力较强。虽然PP与聚苯乙烯类聚合物共混物已有大量研究^[12-14],但其与 β -PP共混物未见报道。如果采用高韧性的 β -PP与聚苯乙烯类

* 收稿日期: 2011-10-21

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51173208, 50873115); 高等学校博士生学科专项科研基金资助项目

作者简介: 王春广(1986年生),男,博士研究生; 通讯作者: 麦堪成; E-mail: cesmck@mail.sysu.edu.cn

聚合物制备共混物，可望获得高冲击强度的 PP 共混物。本文采用负载型 β -成核剂成核 PP 与 PS、AS、ABS 共混制备了一系列 β -PP 共混物^[1-2]，研究了不同聚苯乙烯类聚合物对 β -成核 PP 中的 β -成核作用、结晶温度、熔融特性和 β -晶含量的影响，为制备高韧性 β -PP/聚苯乙烯类聚合物共混物提供科学依据和技术支撑。

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯 (PP): 茂名石化, T30S; aPS: 奇美 PG-33, MFI 7.5 ~ 18.0 g/min; AS: 奇美 PA-747, MFI 12 g/min; ABS: 奇美 PA-747, MFI 12 g/min; β -成核剂 (β -NA): 纳米 CaCO_3 负载庚二酸钙 (钙酸质量比为 100:1), 实验室自制。

1.2 β -成核 PP 共混物制备

PP、 β -NA 和苯乙烯系聚合物于 80 °C 真空干燥 12 h, 按表 1 质量比混匀, 用密炼机 (吉林大学仪器厂) 于温度 240 °C, 螺杆转速 50 r/min, 熔融共混 5 min, 制备 β -PP 共混物。

表 1 β -成核 PP/苯乙烯系聚合物共混物的组成比

Table1 Composition of β -nucleated PP blends with styrenic polymers

样品	w/%				
	PP	β -NA	aPS	ABS	ABS
PP	100	0	-	-	-
β -PP	95	5	-	-	-
β -PS-5	90.25	4.75	5	-	-
β -PS-10	85.5	4.5	10	-	-
β -PS-20	76	4	20	-	-
β -PS-30	66.5	3.5	30	-	-
β -PS-40	57	3	40	-	-
β -AS-5	90.25	4.75	-	5	-
β -AS-10	85.5	4.5	-	10	-
β -AS-20	76	4	-	20	-
β -AS-30	66.5	3.5	-	30	-
β -AS-40	57	3	-	40	-
β -ABS-5	90.25	4.75	-	-	5
β -ABS-10	85.5	4.5	-	-	10
β -ABS-20	76	4	-	-	20
β -ABS-30	66.5	3.5	-	-	30
β -ABS-40	57	3	-	-	40

1.3 表征

1) DSC: Perkin-Elmer DSC-7 型差示扫描量热仪, 样品约 5 mg, N_2 保护, 于 240 °C 熔融 5 min 后, 以 10 °C/min 降温至 50 °C, 再升温至 200 °C。

2) WAXD: 日本 Rigaku 公司的 D/max

2200vpc 型粉末 X 射线衍射仪, 管压 40 kV, 管流 30 mA, $\text{CuK}\alpha$ 射线, 扫描速率 4°/min, 扫描角度范围 5° ~ 30°。 β -晶相对含量按式(1)计算^[15]

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

2 结果与讨论

2.1 聚苯乙烯类聚合物对 β -成核 PP 结晶行为的影响

图 1 是 β -成核 PP 共混物的结晶曲线, 相应的数据见表 2。可见, β -成核 PP 的结晶峰温 (T_c^{β}) 高于纯 PP, 归结于 β -成核剂的异相成核作用。少量 PS 和 AS 加入对 PP 结晶峰温影响不大, 但随着 PS 和 AS 用量增加有降低的趋势, 而随着 ABS 用量增加 PP 结晶峰温降低较为明显, 表明 ABS 存在对 PP 结晶起到阻碍作用更大。

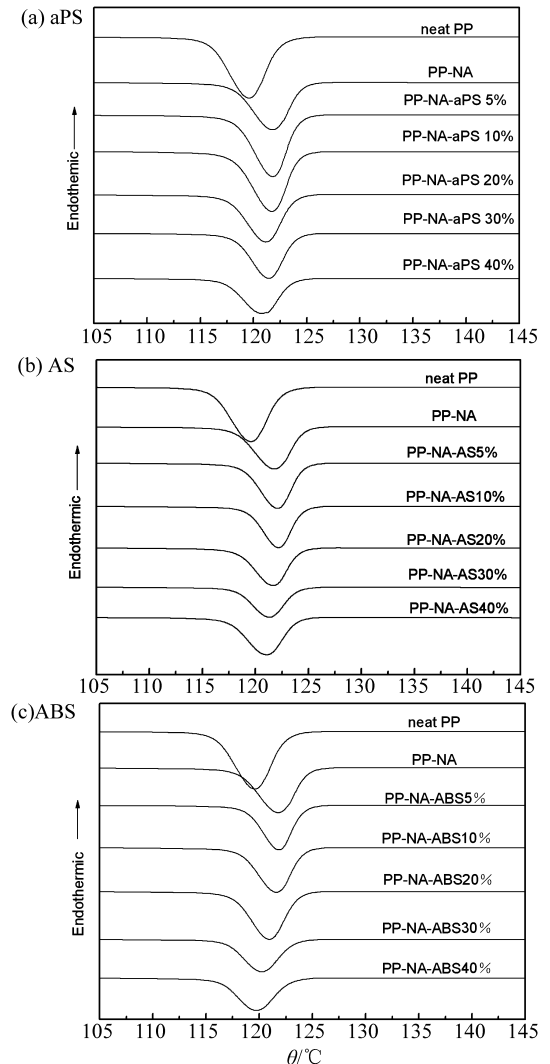


图 1 β -成核 PP/苯乙烯系聚合物共混物的结晶曲线

Fig.1 DSC cooling curves of β -PP blends with styrenic polymers

2.2 聚苯乙烯类聚合物对 β -成核 PP 共混物熔融特性的影响

图 2 是 β -成核 PP 共混物的熔融曲线, 相应的数据见表 2。可见, 纯 PP 熔融过程仅出现一个熔融峰, 峰温 162.8 $^{\circ}\text{C}$, 归结于 α -晶的熔融。 β -成核 PP 呈现 3 个熔融峰, 150 $^{\circ}\text{C}$ 熔融峰为 β -晶熔融峰, 162 $^{\circ}\text{C}$ 和 168 $^{\circ}\text{C}$ 熔融峰分别为 α_1 -和 α_2 -晶熔融峰^[1]。 β -晶熔融峰强度明显高于 α -晶熔融峰, 表明 β -成核 PP 具有很强的 β -成核作用, PP 主要形成 β -晶。PS、AS 和 ABS 加入对 β -PP 的熔融特性无影响, β -成核 PP 共混物都呈现三个熔融峰, 与 β -成核 PP 相同, 分别为 β -晶、 α_1 -和 α_2 -晶的熔融。因此, 认为采用本文方法很容易制备 β -PP/PS, β -PP/AS 和 β -PP/ABS 共混物。

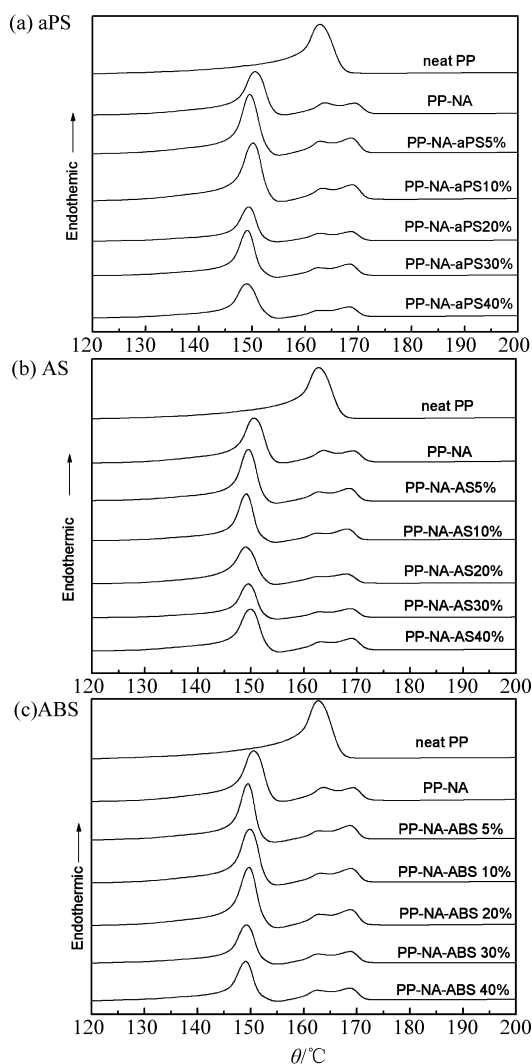


图 2 β -成核 PP/苯乙烯系聚合物共混物的熔融曲线
Fig. 2 DSC heating curves of β -PP blends with styrenic polymers

2.3 β -成核 PP/聚苯乙烯类聚合物共混物的 β -晶含量

图 3 是 β -成核 PP 共混物的 WADX 曲线。从图可见 PP 主要形成 α -晶, β -成核 PP 形成 β -晶, 聚苯乙烯类聚合物加入对 β -成核 PP 形成晶型影响不大, 主要形成 β -晶。根据方程 (1) 计算的 β -晶含量 (K_{β}) 也列于表 2。可见, 随着聚苯乙烯类聚合物用量增加, β -晶相对含量 K_{β} 稍有降低, 但不明显。在聚苯乙烯类聚合物用量高达 40%, 都可得到 β -晶质量分数高于 80% 的 β -PP 共混物。 β -PP 共混物中 β -晶含量和 PP 结晶峰温都随着聚苯乙烯类聚合物用量增加而降低, 表明聚苯乙烯类聚合物存在起到压制 PP 的 β -成核作用, 从而导致共混物中 β -晶含量和结晶温度降低。

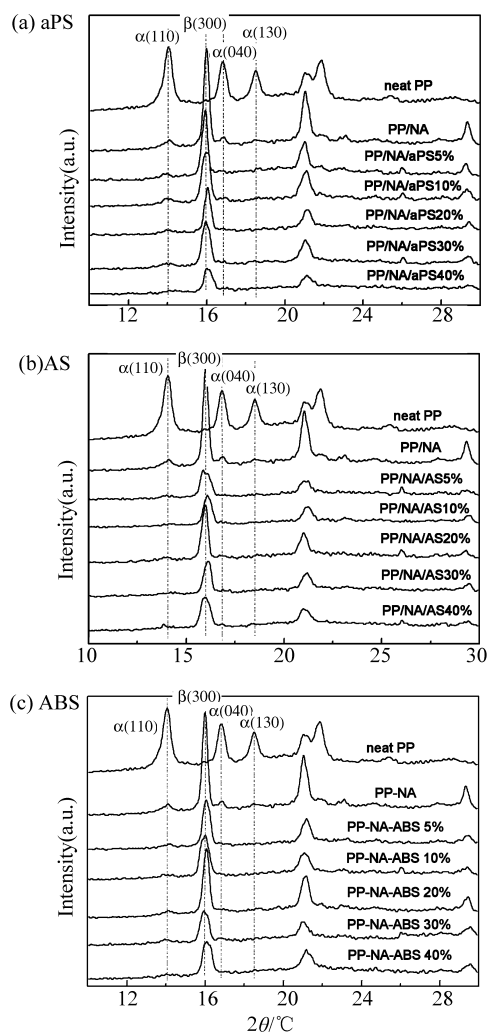


图 3 β -成核 PP/苯乙烯系聚合物共混物的 XRD 曲线
Fig. 3 WAXD spectra of β -PP blends with styrenic polymers

表 2 β -成核 PP/苯乙烯系聚合物共混物的 DSC 数据
Table 2 DSC data of crystallization and melting of β -PP blends with styrenic polymers

样品	结晶			熔融					K_{β}
	$T_c^{on}/$	$T_c^p/$	$\Delta H_c/$	$T_m^p/^\circ\text{C}$			$\Delta H_{m(\beta)}/(J \cdot g^{-1})$		
	$^\circ\text{C}$	$^\circ\text{C}$	$(J \cdot g^{-1})$	β	α_1	α_1	β	α	
PP	122.4	119.6	107.5	—	162.8	—	—	102.7	0
β -PP	124.5	121.8	87.9	150.6	163.8	169.6	74.6	24.6	0.85
β -PS-5	124.2	121.8	88.4	149.6	162.5	168.6	84.8	26.8	0.90
β -PS-10	124.2	121.7	84.4	150.2	162.8	168.7	82.5	24.5	0.90
β -PS-20	123.8	121.2	73.3	149.4	162.4	168.6	64.6	24.8	0.83
β -PS-30	124.0	121.4	65.4	149.1	162.0	168.2	65.3	19.1	0.84
β -PS-40	123.6	120.8	54.6	149.0	162.1	168.1	54.1	17.9	0.78
β -AS-5	124.5	122.1	77.9	149.5	162.4	168.5	75.5	23.3	0.83
β -AS-10	124.4	122.2	91.4	149.1	161.9	168.1	86.8	26.5	0.89
β -AS-20	124.1	121.8	78.3	149.0	162.1	167.9	68.5	21.1	0.87
β -AS-30	123.9	121.3	64.3	149.5	162.5	168.8	61.9	19.4	0.86
β -AS-40	123.9	121.0	55.1	149.8	162.7	169.0	54.7	17.3	0.83
β -ABS-5	124.1	121.9	85.8	149.5	162.5	168.7	93.2	27.7	0.90
β -ABS-10	124.1	121.6	83.4	149.9	162.8	168.8	83.6	24.6	0.87
β -ABS-20	123.6	121.0	76.0	149.7	162.6	168.7	68.9	23.3	0.90
β -ABS-30	123.3	120.3	66.9	149.2	162.3	168.7	58.8	22.0	0.81
β -ABS-40	122.9	119.7	56.7	149.1	162.1	168.7	46.5	18.9	0.85

2.4 β -成核 PP/聚苯乙烯类聚合物共混物的结晶形态

图 4 是苯乙烯系聚合物含量 (w) 分别为 10% 和 30% 的成核 PP 共混物的偏光显微镜下的结晶形态。可以看出当 PS 和 AS 含量低时, 共混物中的 PP 可以形成较为完善的 β -球晶, 而含量较高时 β -球晶生长受分散相的影响, 苯乙烯系聚合物进入 β -球晶内部而形成较不完整的 β -球晶; ABS 作为分散相时, 分散相颗粒较小, 因此形成的 β -球晶更细小和不规则。也反映 ABS 存在对 β -成核 PP 的结晶影响较大。

3 结 论

1) β -成核 PP 的结晶温度随着苯乙烯系聚合物用量增加而稍有降低, 尤其 ABS。

2) 加入苯乙烯系聚合物并不影响 β -成核 PP 的熔融特性, 熔融过程呈现三个熔融峰。

3) β -成核 PP 共混物的 β -晶含量随着苯乙烯系聚合物用量增加而稍有降低, 但 β -晶的质量分数高于 80% 以上 β -PP 共混物很容易得到。

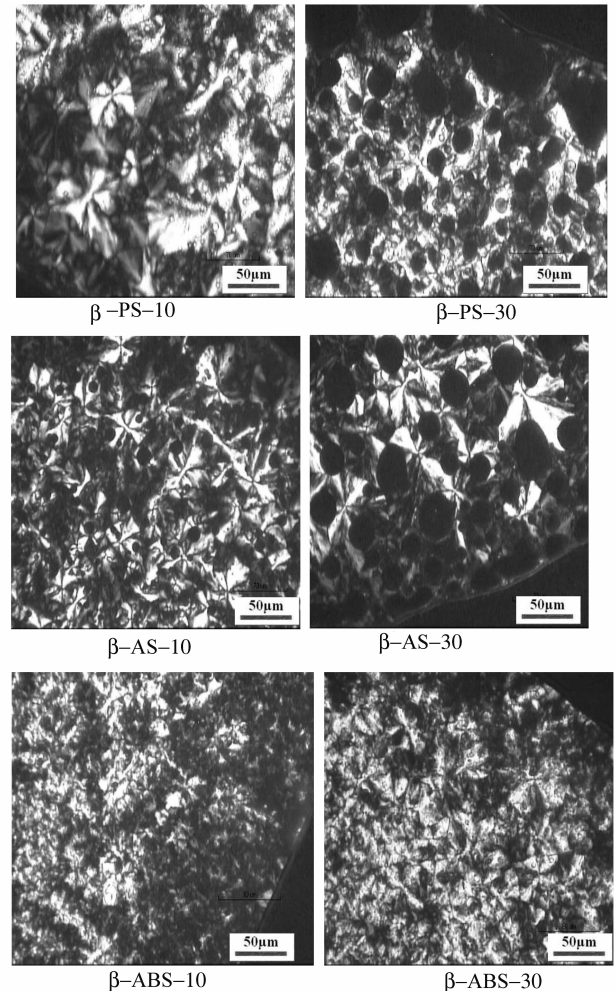


图 4 β -成核 PP/聚苯乙烯类聚合物共混物的结晶形态
Fig. 4 Crystalline morphologies of β -PP blends with styrenic polymers

参考文献:

- [1] ZHANG Z S, WANG C G, YANG Z G, et al. Crystallization behaviors and melting characteristics of PP nucleated by a novel supported β -nucleating agent [J]. *Polymer*, 2008, 49: 5137 – 5145.
- [2] 章自寿, 王春广, 杨竹根, 等. 负载型 β -成核剂对 PP 结晶与熔融行为的影响 [J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2009, 48(3): 51 – 55.
- [3] CHEN Y H, ZHONG G, WANG Y, et al. Unusual tuning of mechanical properties of isotactic polypropylene using counteraction of shear flow and β -nucleating agent on β -form nucleation [J]. *Macromolecules*, 2009, 42: 4343 – 4348.
- [4] ZHAO S, XIN Z. Nucleation characteristics of the α/β compounded nucleating agents and their influences on crystallization behavior and mechanical properties of isotactic polypropylene [J]. *J Polym Sci(Part B): Polym Phys*, 2010, 48: 653 – 665.
- [5] WANG S, YANG W, BAO R, et al. The enhanced nucleating ability of carbon nanotube-supported β -nucleating agent in isotactic polypropylene [J]. *Coll Polym Sci*, 2010, 288: 681 – 688.
- [6] VARGA J, GARZÓ G. The properties of polymer blends of β -modification of polypropylene and an elastomer [J]. *Angew Makromol Chem*, 1990, 180: 15 – 33.
- [7] MENYHÁRD A, VARGA J, LIBER Á, et al. Polymer blends based on the β -modification of polypropylene [J]. *Eur Polym J*, 2005, 41: 669 – 677.
- [8] MENYHÁRD A, VARGA J. The effect of compatibilizers on the crystallization, melting and polymorphic composition of β -nucleated isotactic polypropylene and polyamide 6 blends [J]. *Eur Polym J*, 2006, 42: 3257 – 3268.
- [9] YANG Z G, ZHANG Z S, TAO Y J, et al. Effects of polyamide 6 on the crystallization and melting behavior of β -nucleated polypropylene [J]. *Eur Polym J*, 2008, 44: 3754 – 3763.
- [10] 杨竹根, 章自寿, 麦堪成. β -成核聚丙烯/尼龙 6 合金的非等温结晶与熔融行为 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2009, 25(9): 39 – 42.
- [11] TAO Y J, PAN Y X, ZHANG Z G, et al. Non-isothermal crystallization, melting behavior and polymorphism of polypropylene in β -nucleated polypropylene/recycled poly(ethylene terephthalate) blends [J]. *Eur Polym J*, 2008, 44: 1165 – 1174.
- [12] 张宇, 黄勇平, 周燕坤, 等. 反应性单体改性 PP/PS 共混物的增容作用 [J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2005, 44(2): 61 – 64.
- [13] OMONOV T S, HARRATS C, GROENINCKX G, et al. Anisotropy and instability of the co-continuous phase morphology in uncompatibilized and reactively compatibilized polypropylene/ polystyrene blends [J]. *Polymer*, 2007, 48: 5289 – 5302.
- [14] HOM S, BHATTACHARYYA A R, KHARA R A, et al. PP/ABS blends with carbon black: Morphology and electrical properties [J]. *J Appl Polym Sci*, 2009, 112: 998 – 1004.
- [15] TURNER-JONES A, AIZLEWOOD J, BECKETT D. Crystalline forms of isotactic polypropylene [J]. *Makromol Chem*, 1964, 75: 134 – 158.