

反应性单体改性 PP/PS 共混物的增容作用^{*}

张 宇, 黄勇平, 周燕坤, 麦堪成

(中山大学化学与化学工程学院//聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要: 制备了聚丙烯/聚苯乙烯(PP/PS)共混物和反应性单体苯乙烯(St)、丙烯酸(AA)及其混合单体改性 PP/PS 共混物, 用扫描电镜(SEM)、偏光显微镜(POM)和动态黏弹谱仪(DMA)研究了反应性单体改性 PP/PS 共混物的相形态与动态力学行为。结果表明反应性单体 St 存在增容作用, 促进 PS 在 PP 中的分散, 使分散相 PS 的粒子尺寸减小。反应性单体 AA 存在明显的异相成核作用, 使 PP 的球晶尺寸降低。St 改性共混物的增容作用比 AA 改性共混物的明显, 而 AA 改性共混物的异相成核作用比 St 改性的大。

关键词: 聚丙烯; 聚苯乙烯; 反应性单体; 增容作用; 异相成核作用

中图分类号: O631.3 文献标识码: A 文章编号: 0529-6579 (2005) 02-0061-04

作为广泛应用的通用树脂, 聚丙烯(PP)与聚苯乙烯(PS)共混已有不少研究, PP/PS 共混物的相形态依赖于共混物的组成、组分的黏度比、界面张力和加工条件等因素。由于 PS 与 PP 不相容, 表面张力大, PP/PS 共混物通常是具有不同形态的多相体系^[1-2], 呈现粗糙的相形态, 界面黏结差, 导致力学性能差。通过加入合适的增容剂如嵌段或接枝共聚物可以改善共混物中组分间的相互作用, 影响共混物的相形态^[3-7]。有效的增容剂分布在组分的界面, 通过降低界面张力来改善界面黏合力和提高分散相的分散性与抗团聚的能力, 促进应力在两相界面的有效传递, 防止在相间缺陷部位的断裂, 并改善共混物的物理与力学性能^[8-13]。虽然嵌段或接枝共聚物增容 PP/PS 共混物有大量的研究, 但反应性单体增容很少报道。本课题组在研究了反应性单体改性 PP/PS 共混物的结晶与熔融行为基础上^[14], 本文用 SEM、POM 和 DMA 等研究了反应性单体改性 PP/PS 共混物中的增容作用。

1 实验部分

1.1 原材料

聚丙烯(PP): CTS 700 粒料, 广州银珠聚丙烯有限公司; 聚苯乙烯(PS): 奇美 PG 33, MFI 7.5 ~ 18.0 g/min; 苯乙烯(St): AR, 广州市新港化工有限公司; 丙烯酸(AA): AR, 天津市化学试剂研究

所; 过氧化二异丙苯(DCP): CP, 中国上海化学试剂采购供应站联营企业中心化工厂。

1.2 样品制备

PP 与 PS 粒料在预混过程中加入反应性单体与引发剂 0.01 phr DCP (相对于 100 份树脂的用量, 下同), 混合物经吉林大学科教仪器厂生产的 HL-200 型混炼机熔融共混 15 min, 混炼温度 185 ~ 195 °C, 螺杆转速 50 r/min。混炼物经破碎得到共混物粒料, 再经熔融模压制成测试样条。

1.3 SEM 观察

样条常温断裂断面经 Pelco SC 7 离子溅射法镀金后用 JSM 6330F (JEOL) 扫描电镜观察断面形貌。

1.4 DMA 表征

仪器为 TA 公司的 DMA2980 动态黏弹谱仪, 采用单悬臂方法先将样品冷却至 -90 °C 停留了 3 min, 然后以 10 Hz、振幅 20 μm, 5 °C/min 的速度升温到 100 °C, 测试样品的动态力学性能。测试样品宽 9.80 mm, 厚 3.65 mm。

1.5 POM 观察

在 220 °C 恒温炉上, 将样品置于载玻片熔融后, 加盖玻片压片成膜, 恒温 10 min 后, 随恒温炉自然冷却, 制备成透明的结晶薄片用偏光显微镜(日本 Olympus BH 2 型偏光显微镜)下观察, 放大 200 倍。

* 收稿日期: 2004-07-25

基金项目: 广东省自然科学基金团队研究资助项目(20002038); 广东省自然科学基金团队重点资助项目(021731); 教育部博士生点基金资助项目; 广东省科技攻关资助项目(2003B10503); 广州市科技攻关资助项目(2002Z3-D2011)

作者简介: 张宇(1980年生), 男, 硕士研究生; 通讯联系人: 麦堪成; E-mail: cesnkc@zsu.edu.cn

2 结果与讨论

2.1 PP/PS 共混物的相形态

PP/PS 共混物通常为不相容共混物。图 1 是 PP/PS 质量分数比为 80/20 共混物样品断口 SEM 形貌。分散相 PS 以 10 μm 以上球状粒子分散在 PP 基体内。PS 粒子从 PP 基体中拔出留下的孔洞或留在 PP 基体断面的 PS 粒子的表面清晰光滑，表明两相界面黏结不良。由于 PP 与 PS 的不相容性，共混物中 PS 的存在对 PP 结晶形态有影响，图 2 是 PP/PS 质量分数比为 80/20 共混物及其改性共混物在偏光与非偏光下的形态。由于 PP 与 PS 不相容，PP 结晶生长时将 PS 排挤成大小不均匀的球状粒子处于 PP 球晶间，且对 PP 的结晶温度与熔点影响不大。

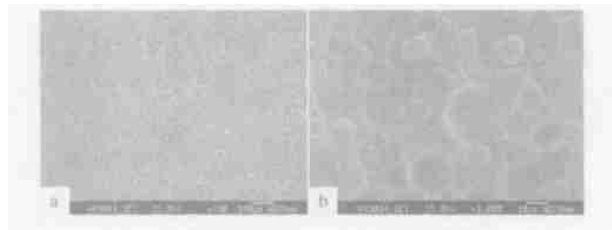


图 1 PP/PS 质量分数比为 80/20 共混物断口 SEM 形貌
Fig 1 Scanning electron micrographs of fractured surfaces of PP/PS 80/20 blend
a: 放大倍数为 100; b: 放大倍数为 1 000

2.2 St 改性 PP/PS 共混物的相形态

单体 St 加入明显地改善分散相 PS 在 PP 基体中的分散性和共混物的相形态。图 3 为 St 改性共混物的断口 SEM 形态。显然，其断口形态与未改性的完全不同，断口表面高低不平，且难于观察到分散相 PS 粒子的存在。分散在 PP 基体中的 PS 平均粒子尺寸约为 1 μm，粒子内部还含有 PP 相，形成相互渗透，彼此包容的复杂的相结构，也观察不到粒子脱黏的现象。以上结果表明 St 能有效增容 PP/PS 共混物，使分散相 PS 分散更均匀，粒子尺寸明显变小，两相界面黏结增强。St 改性共混物的结晶形态见图 2，b。虽然 PP 能形成球晶，但尺寸较未改性的小，也看不到处于 PP 球晶间的 PS 团聚粒子存在。DSC 结果表明，St 改性共混物中 PP 的结晶温度与熔点几乎无变化，表明 St 对共混物中 PP 结晶不存在异相成核作用，PP 球晶尺寸变小及 PS 分散相粒子变小归结于 St 对共混物的增容作用。增容作用使分散相尺寸变小很常见，但增容作用使结晶性聚合物的球晶尺寸变小，很少涉及。对于增容剂不存在异相成核作用的共混体系，结晶组分的球晶尺寸变小也可作为增容的一个判据。

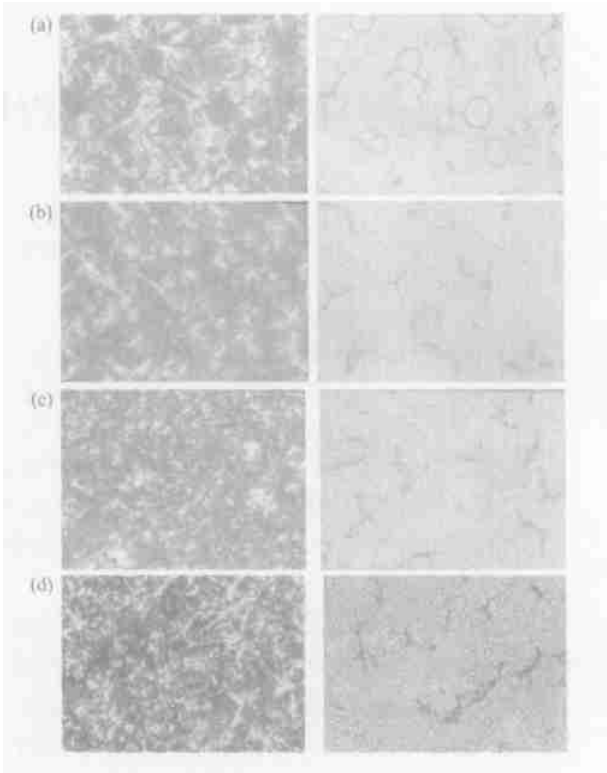


图 2 PP/PS 质量分数比为 80/20 共混物及其改性共混物在偏光（左）与非偏光下（右）的形态
Fig 2 Optical micrographs at crossed (left) and parallel (right) polarizers of blends

- (a) PP/PS 质量分数比为 80/20 共混物，
 $T_c = 110.8\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_m = 157.7\text{ }^{\circ}\text{C}$
(b) 8 phr St 的改性共混物，
 $T_c = 110.2\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_m = 158.6\text{ }^{\circ}\text{C}$
(c) 8 phr AA 的改性共混物，
 $T_c = 117.0\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_m = 161.7\text{ }^{\circ}\text{C}$
(d) 4 phr St/4 phr AA 的改性共混物，
 $T_c = 110.6\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_m = 160.1\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.3 AA 改性 PP/PS 80/20 共混物的相形态

图 4 是 AA 改性共混物断口 SEM 形貌。显然，AA 改性共混物的断口形态与 St 改性的不同，更加接近未改性共混物的断口形态。在相同放大倍数下观察，可明显地观察到球状或椭球状的 PS 粒子，但粒子尺寸比未改性共混物的小。断裂时发生界面脱黏，粒子表面光滑。表明 AA 也可以提高 PP 与 PS 的相容性，但增容能力比 St 弱，对 PP 与 PS 界面黏结改善效果也不太明显。AA 改性共混物的结晶形态见图 2，c，虽然断口形态与未改性共混物的相似，但结晶形态不同于未改性共混物的，也不同于 St 改性共混物的。从图可见，共混物不能形成完整的 PP 球晶，观察到的 PS 粒子非常细小，均匀地分散在 PP 基体中。DSC 结果表明 AA 改性共混物中，PP 的结晶温度和熔点有明显的提高。显

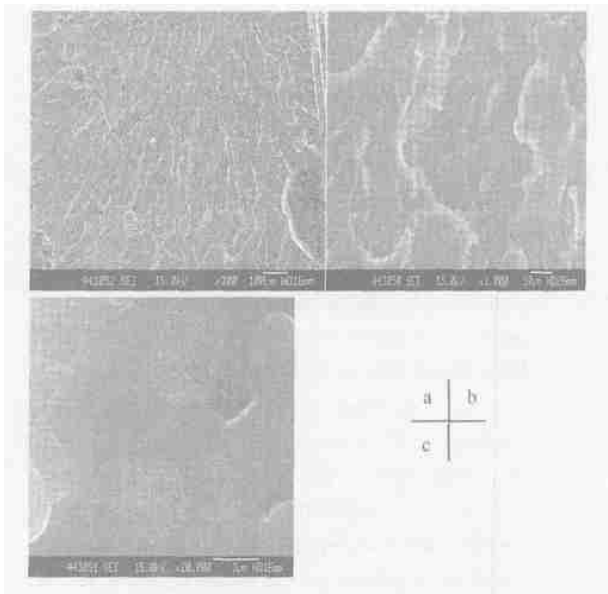


图 3 St 改性共混物的断口 SEM 形态
Fig 3 Scanning electron micrographs of fractured surfaces of PP/PS 80/20 blend modified by 8 phr St
a: 放大倍数为 100; b: 放大倍数为 1 000;
c: 放大倍数为 2 000

示 AA 改性共混物对 PP 结晶存在明显的异相成核作用, 使共混物晶核密度增加, PP 不能形成大球晶, 仅形成小晶粒。对于结晶/非晶聚合物共混体系, 从熔体降温存在相分离聚集和结晶组分发生结晶的先后问题。即先结晶后相分离聚集, 还是先相分离聚集后结晶的问题。对于未改性共混物 PP 晶粒少, 结晶温度低, PP 发生结晶时 PS 已经发生了聚集形成大的 PS 粒子, 由于不存在异相成核作用, PP 形成大球晶, PS 聚集在 PP 大球晶内或球晶间。对于 AA 改性共混物, 由于异相成核作用, PP 大量晶核的形成和结晶速率加快, PS 分散相来不及聚集而被结晶的 PP 固定下来, 形成均匀的细小粒子分散在 PP 基体内。

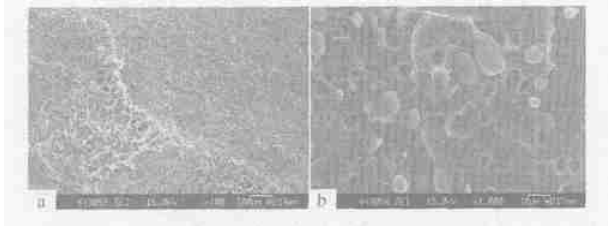


图 4 AA 改性共混物断口 SEM 形态
Fig 4 Scanning electron micrographs of fractured surfaces of PP/PS 80/20 blends modified by 8 phr AA
a: 放大倍数为 100; b: 放大倍数为 1 000

2.4 St 与 AA 混合单体改性 PP/PS 共混物的相形态

图 5 是混合单体改性共混物的断口 SEM 形貌。

显示出的形态与 AA 改性的相似, PS 形成较大的球晶或椭球状粒子。分散相与基体之间界面黏结不强。混合单体改性共混物的结晶形态见图 2, d。其结晶形态既不同于未改性的也不同于 St、AA 改性的。PS 形成的粒子较单一单体改性的都大, 在偏光下球晶结构也有所不同。DSC 结果表明在混合单体改性共混物中, PP 的结晶温度几乎不改变, 表明在混合单体改性共混物中不存在异相成核作用, 因此 PP 应形成较大的球晶, 但球晶要比未改性共混物的小, 归结于 St 增容作用的影响。在 St 改性共混物中证实 St 对 PP/PS 共混物存在明显的增容作用, 相对于未改性共混物的结晶形态, 混合单体改性共混物也存在较大的增容作用, 分散相能形成均匀细小的球状粒子, 但在混合单体中由于 St 用量仅为单一 St 改性的 1/2, 其增容作用较低, 因此形成的 PS 粒径比未改性的小, 而比 St 改性的大。

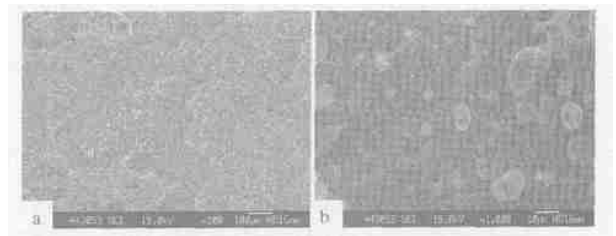


图 5 混合单体改性共混物的断口 SEM 形貌
Fig 5 Scanning electron micrographs of fractured surfaces of PP/PS 80/20 blends modified by 4 phr St/4 phr AA
a: 放大倍数为 100; b: 放大倍数为 1 000

2.5 共混物的玻璃化转变温度

对于聚合物共混物, 通常可用共混物中组分的玻璃化温度 (T_g) 的变化来判断共混物的相容性。而在增容共混物中还存在增容剂与共混物组分间的相容性问题。图 6 是未改性与改性 PP/PS 共混物的 $\tan \delta - T$ 曲线图。图中仅示出 PP 的玻璃化转变峰, 可见单体改性都使共混物中 PP 的 T_g 移向低温区, 虽然 St 改性对共混物中 PP 的 T_g 影响不大, 但 AA 与 St/AA 改性共混物中 PP 的 T_g 分别降低 2.6 与 2.3 $^{\circ}\text{C}$ 。认为这与反应性单体的反应产物与 PP 存在增容作用有关。

参考文献:

[1] 周建龙, 沈宁祥, 王学武, 等. 在 PP/PS 合金的共混过程中分散相粒径的变化[J]. 材料研究学报, 2001, 15 (3): 295—298.
[2] FORTELNY I, MICHALKOVA D, MIKESOVA J. Effect of the mixing conditions on the phase structure of PP/PS blends[J]. J Appl Polym Sci, 1996, 59: 155—164.
[3] DORAZIO L, GUARINO R, MANCARELLA C, et al.

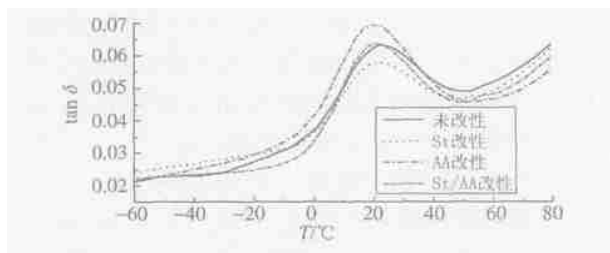


图6 未改性与改性 PP/PS 共混物的 $\tan \delta - T$ 曲线图

Fig 6 Dependence of $\tan \delta$ on the temperature of unmodified and modified PP/PS 80/20 blends by different reactive monomers

Morphology, crystallization and thermal behavior of isotactic polypropylene/polystyrene blends; effects of the addition of a graft copolymer of propylene with styrene[J]. J Appl Polym Sci, 1999, 72: 1429—1442.

- [4] 陈晔, 沈宁祥, 李著萍, 等. 聚丙烯/聚苯乙烯共混合金 I . 相区分布研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18 (5): 84—91.
- [5] 郑裕东, 李吉波, 黄炯亮. 相容剂对 PP/PS 共混合金相容形态和性能的影响[J]. 塑料工业, 1997(4): 82—84.
- [6] HLAVATA D, HORAK Z, HROMADKOVA J et al. Compatibilization of polystyrene/polypropylene blends by styrene-butadiene block copolymers with differing polystyrene block length[J]. J Polym Sci Part B: Polym Phys 1999, 37: 1647—1656.
- [7] 游长江, 席宋, 贾德民, 等. 不饱和聚酯/丙烯酸酯封端聚氨酯/改性水脱土复合材料的制备、结构与性能(英文)[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(5): 42—42.

- [8] SUN Y J, WILLEMSE J G, LIU T M, et al. *In situ* compatibilization of polyolefin and polystyrene using Friedel-Crafts alkylation through reactive extrusion[J]. Polymer, 1998, 39: 2201—2208.
- [9] 魏无际, 刘国智, 潘恩黎, 等. PS/PP 反应性共混研究[J]. 中国塑料, 1995(9): 23—30.
- [10] SYED MUSTAFA S J, NORAZLAN M R, AHMAD FUADM Y, et al. Polypropylene/polystyrene blends preliminary studies for compatibilization by aromatic-grafted polypropylene[J]. J Appl Polym Sci, 2001, 82: 428—434.
- [11] HLAVATA D, HORAK Z, HROMADKOVA J et al. Compatibilization efficiency of styrene-butadiene multiblock copolymers in PS/PP blends[J]. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2001, 39: 931—942.
- [12] ADEWOLE A A, DENICOLA A, GOGOS C G, et al. Compatibilization of polypropylene-polystyrene blends: II. crystallization behavior and mechanical properties[J]. Adv Polym Technol, 2000, 19: 180—193.
- [13] SANTANA R M C, MANRICH S. Studies on morphology and mechanical properties of PP/HIPS blends from postconsumer plastic waste[J]. J Appl Polym Sci, 2003, 87: 747—751.
- [14] 陈晔, 马桂秋, 沈宁祥. 聚丙烯/聚苯乙烯共混合金 II . 结晶和性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18 (6): 178—181.
- [15] 张宇, 黄勇平, 麦堪成. 反应性单体改性 PP/PS 共混物的结晶与熔融行为[J]. 功能高分子学报, 2004, 17(4): 553—556.

Compatibilization of PP/PS Blends Modified by Reactive Monomer

ZHANG Yu, HUANG Yong ping, MAI Kan cheng

(School of Chemistry and Chemical Engineering //Key Laboratory for Polymeric Composites and Functional Materials of the Ministry of Education, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Polypropylene/polystyrene (PP/PS 80/20) blends and PP/PS80/20 modified by reactive monomers, such as acrylic acid (AA), styrene (St), and their co monomer were prepared by extrusion method. The phase morphologies and dynamic mechanical behavior of PP/PS blends and modified blends were investigated by SEM, POM and DMA. The results indicated that the blends modified by St promotes the dispersion of PS and reduces the diameter of PS dispersed particles. It is suggested that there exist a compatibilization in the blends modified by St. It was found that the spherulitic size of PP on PP/PS blends modified by AA significantly decreased and this is attributed to the heterogeneous nucleation in the blends modified by AA. The compatibilization of blends modified by St is more pronounced than that by AA. However, the heterogeneous nucleation of blends modified by AA is more significant than that by St.

Key words: polypropylene; polystyrene; reactive monomer; compatibilization; heterogeneous nucleation