

文章编号:1673-9981(2010)04-0641-05

相容剂对 β -PP 的 β -成核作用的影响*

章自寿, 潘永兴, 王春广, 张均萍, 麦堪成

(中山大学化学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, 广东 广州 510275)

摘要:为研究增容 β -PP 共混物中相容剂对 β -成核作用的影响, 制备了不同相容剂/ β -PP 共混物, 用 DSC 和 WXR D 研究了相容剂/ β -PP 共混物的结晶行为和结晶形态, 加入 PP-g-MA 和 PP-g-GMA 对 β -成核作用和 β -晶含量影响不大, POE-g-MA 和 EVA-g-MA 加入及其用量增加, PP 结晶温度降低, β -成核作用加强, β -晶含量提高。

关键词: β -PP; β -成核作用; 相容剂

中图分类号: O631.3

文献标识码: A

以塑代钢是低碳的重要途径, 但需开发新的高分子材料或传统的高分子材料实现高性能化、高功能化、高稳定化等。作为新塑料品种 β -PP 由于具有高的冲击强度和热变形温度, 近几年发展很快, 在工业管道、蓄电池外壳、薄膜、气体交换用多微孔膜和微孔纤维等方面将替代其他材料, 具有广阔的应用前景。但 β -PP 也存在屈服强度和模量较低, 易受外部条件影响转变成 α -PP 等缺点。共混改性是提高 β -PP 屈服强度和模量的重要途径, 但 β -成核作用易受第二组分的影响^[1-3]。采用工程塑料 PET 与 PP 制备合金已有大量研究, 但该共混物属于不相容体系, 需加相容剂增容。本实验室试图采用低碳路线, 用废弃 PET 强化 β -PP 性能, 制备高性能的 β -PP 合金材料。由于体系要增容, 相容剂对 PP 中 β -成核作用是否有影响, 有多大影响, 目前还缺少研究。本文重点研究了在废弃 PET/ β -PP 共混物中四种相容剂对负载 β -成核剂(β -CC)的 β -成核作用的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯(PP): 茂名石化产品, 牌号为 NT30S; 负

载 β -成核剂(β -CC)^[4-6], 相容剂有 PP-g-MA, PP-g-GMA, EVA-g-MA 和 POE-g-MA。

1.2 材料制备

PP 和 β -CC 混合均匀后, 用南京科亚科技发展有限公司生产的 SJSH-Z-35 型双螺杆挤出机(挤出温度 190 $^{\circ}$ C, 主机转速 400 rpm)制得 β -PP; 为研究不同制备方法对 β -成核影响, 也用吉林大学科教仪器厂生产的 HL-200 型混炼机制备 β -PP。 β -PP 和相容剂混合均匀后, 用密炼机(混炼温度 190 $^{\circ}$ C, 螺杆转速 50 rpm, 密炼时间 5 min)制得相容剂/ β -PP 共混物。

1.3 DSC 表征

采用美国 TA 公司的 TA-Q10 型差示扫描量热仪(DSC)测量样品的结晶与熔融行为, 取 5 mg 左右样品, 在氮气保护下, 快速升温到 220 $^{\circ}$ C, 恒温 5 min, 以 10 $^{\circ}$ C/min 降温至 100 $^{\circ}$ C 后再次升温至 200 $^{\circ}$ C。

1.4 WXR D 表征

采用 RINT220 型理学 X 光衍射仪对样品进行 WXR D 表征, 采用 Cu 的 K_{α} 射线, 波长 1.542 $\times 10^{-7}$ mm, 扫描范围 5 $^{\circ}$ ~35 $^{\circ}$, 步长 4 $^{\circ}$ /min。样品在

收稿日期: 2010-10-11

* 基金项目: 国家自然科学基金(50873115); 广东省科技计划重点项目(2008A010500003); 广东省重大科技专项项目(2010A080804021)

作者简介: 章自寿(1982—)男, 广东人, 讲师, 博士。

220 °C 熔融 5 min, 以 10 °C/min 降温至室温。

1.5 POM 表征

采用 Orthoplan Pol 型偏光显微镜进行 POM 表征, 样品置于两玻璃片间, 在 220 °C 下熔融 5 min, 以 10 °C/min 降温至结晶。

2 结果与讨论

2.1 β -PP 的结晶性能

图 1 是分别采用挤出和密炼制备的 100 份(质量)PP 含有 5 份 β -CC 样品的结晶与熔融 DSC 曲线。由图 1 可见, 两种方法都可制得 β -PP。低温熔融峰为 PP 的 β -晶熔融峰, 高温峰为 PP 的 α -晶熔融峰, 结晶峰温无影响, DSC 和 XRD 方法测定 β -晶含量约为 70%。

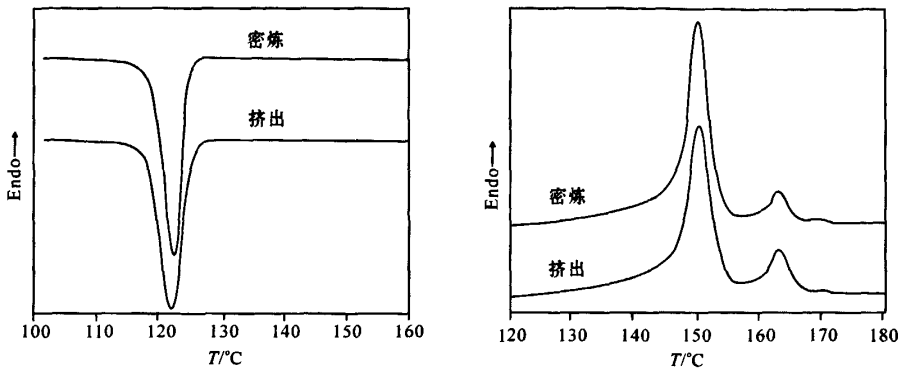


图 1 挤出和密炼制备 β -PP 的结晶与熔融 DSC 曲线 (β -CC 用量 5 phr)

图 2 是不同用量 β -CC 制备 β -PP 的 DSC 曲线。由图 2 可见, 随 β -CC 用量的增加, β -PP 的结晶温度逐渐提高。当 β -CC 用量达到 10 phr 时, β -PP 的 β -晶

熔融峰强度稍高于 5 phr 的, 表明 β -CC 含量增加, 有利于形成 β -晶。但 β -CC 用量达到 15 phr 时, 影响不大, 因此, β -CC 存在饱和用量。

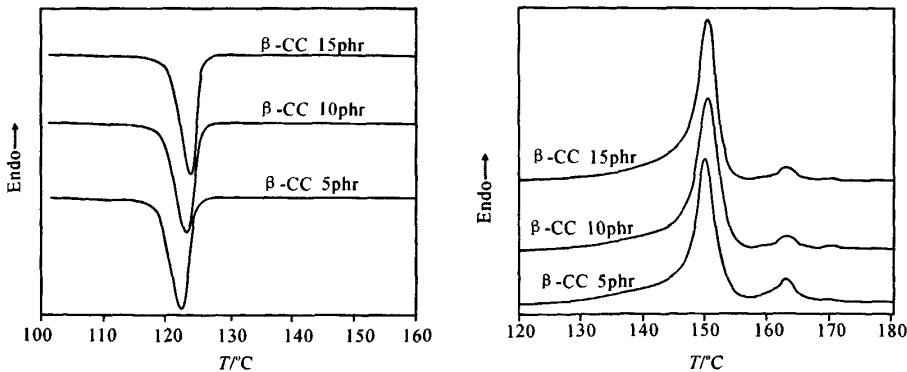


图 2 不同 β -CC 用量制备的 β -PP 的结晶与熔融 DSC 曲线

图 3 是 β -PP 在不同升温速率下的 DSC 曲线。由图 3 可见, 随升温速率的加快, β -PP 从三个熔融峰转变为两个熔融峰, 从低温到高温依次为 β_1 -晶、 β_2 -晶和 α_1 -晶熔融峰。通常认为 β_1 -晶为降温过程形成的 β -晶熔融峰, β_2 -晶为 β_1 -晶熔融重结晶熔融峰,

α_1 -晶为降温过程形成 α -晶的熔融峰或 β -晶转化为 α -晶的熔融峰。随着升温速率的提高, β_1 熔融峰移向高温、强度提高, 但 β_2 -晶熔融峰强度降低; 当升温速率为 10 °C/min 时, β_2 -晶熔融峰消失, 表明 β_2 -晶来自于 β_1 -晶的重结晶^[7]。由图 4 可见, PP 形成典型的

α -晶,球晶很大; β -PP的球晶较小.

2.2 相容剂对 β -PP的结晶性能的影响

2.2.1 PP-g-MA的影响

图5是PP-g-MA/ β -PP共混物的DSC和WXR曲线.由图5可见加入PP-g-MA可提高 β -PP的结晶温度,但PP-g-MA用量过多,产生团聚,反而会降低PP结晶温度.不同用量PP-g-MA/ β -PP共混物主要形成 β -PP. β -晶熔融峰强度高于 α -晶熔融峰强度, β -晶衍射峰明显.DSC和WXR分析结果表明,PP-g-MA的加入量为2phr时,导致 β -晶含量降低;但随PP-g-MA含量的增加, β -晶含量逐渐增加.

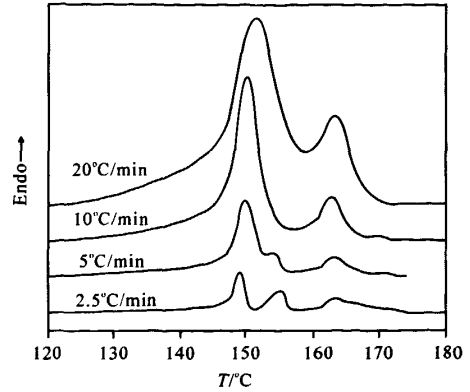


图3 在不同升温速率下 β -PP的熔融DSC曲线(β -CC用量5phr)

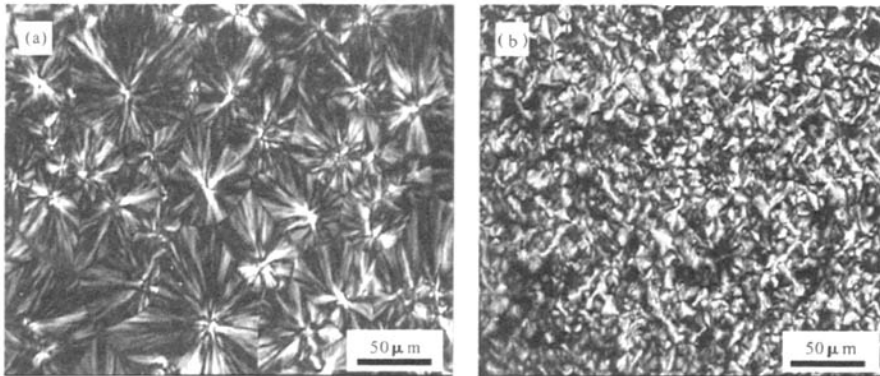


图4 PP和 β -PP的球晶形态
(a) PP; (b) β -PP

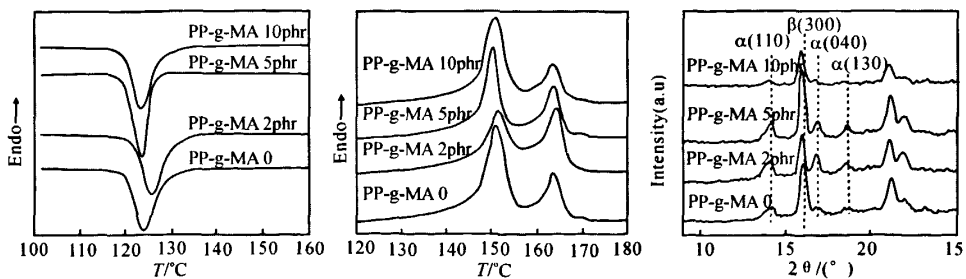


图5 PP-g-MA/ β -PP共混物的DSC和WXR曲线

2.2.2 PP-g-GMA的影响

图6是PP-g-GMA/ β -PP共混物的DSC和WXR曲线.由图6可见PP-g-GMA用量对PP的结晶温度、 β -晶熔融温度、 α -晶熔融温

度和 β -晶含量影响不大.共混物主要形成 β -PP, β -晶熔融峰强度高于 α -晶熔融峰强度.

2.2.3 EVA-g-MA的影响

图7是EVA-g-MA/ β -PP共混物的DSC

和 WXR D 曲线. 由图 7 可见, 随 EVA-g-MA 用量的增加, PP 的结晶温度逐渐降低; β -晶熔融峰强度高于 α -晶熔融峰强度, 且 EVA-g-

MA 用量增加, β -晶熔融峰强度提高而 α -晶熔融峰强降低, 表明 β -晶含量随 EVA-g-MA 用量的增加而逐渐增加.

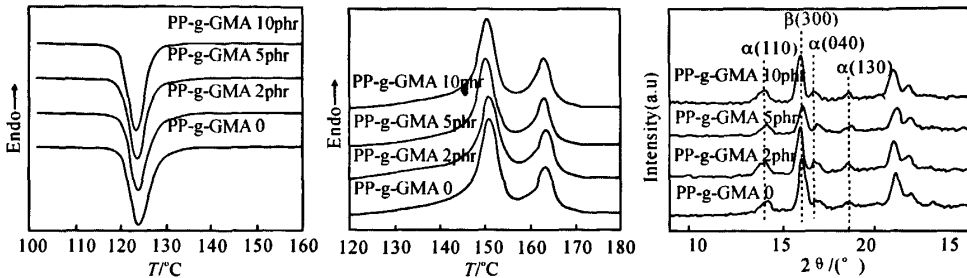


图 6 PP-g-GMA/ β -PP 共混物的 DSC 和 WXR D 曲线

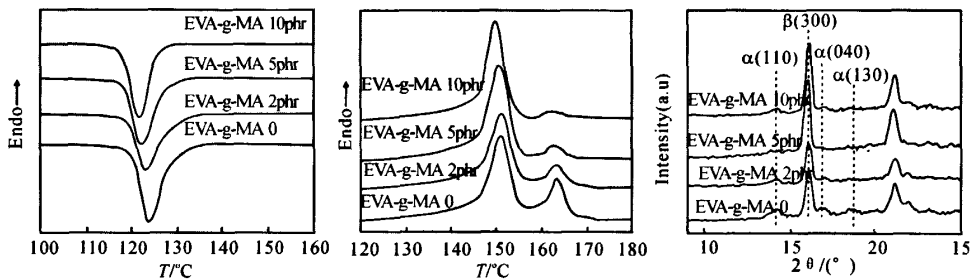


图 7 EVA-g-MA/ β -PP 共混物的 DSC 和 WXR D 曲线

2.2.4 POE-g-MA 的影响

图 8 是 POE-g-MA/ β -PP 共混物的 DSC 和 WXR D 曲线. 由图 8 可见, 随 POE-g-MA 用量的增

加, 结晶温度逐渐降低, β -晶熔融峰强度提高, 表明 β -晶的含量随 POE-g-MA 用量的增加逐渐增加; 当 POE-g-MA 用量为 10 phr 时, 几乎无 α -晶熔融峰.

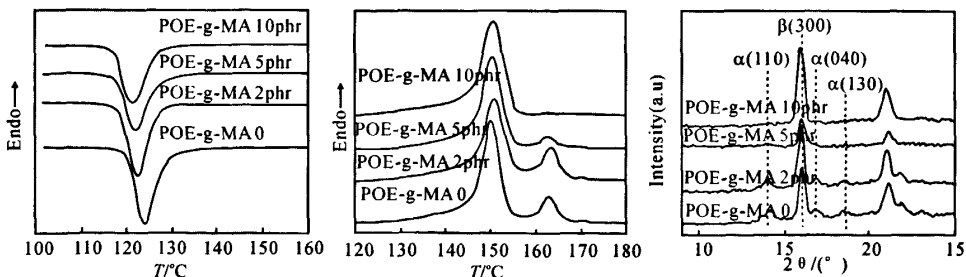


图 8 POE-g-MA/ β -PP 共混物的 DSC 和 WXR D 曲线

3 结论

(1) 采用负载 β -成核剂 (β -CC) 可制备高 β -晶含

量的 PP, β -CC 用量对 β -成核作用影响不大.

(2) 不同相容剂对 PP 中 β -成核作用影响不同, PP-g-MA 和 PP-g-GMA 的影响不大, 随 POE-g-MA 和 EVA-g-MA 用量的增加, PP 的结晶温度降

低, β -晶含量提高,尤其是 POE-g-MA 的影响较大。

参考文献:

- [1] VARGA J. β -modification of isotactic polypropylene: preparation, structure, processing, properties, and application[J]. *J Macromol Sci Part B: Phys*, 2002, 41: 1121-1171.
- [2] Menyhárd A, Varga J, Liber A, Belina G. Polymer blends based on the β -modification of polypropylene[J]. *Eur Polym J*, 2005, 41:669-677.
- [3] YANG Z G, ZHANG Z S, TAO Y J, et al. Preparation, crystallization behavior and melting characteristic of β -nucleated isotactic polypropylene blends with polyamide 6[J]. *J Appl Polym Sci*, 2009, 112: 1-8.
- [4] 麦堪成,章自寿,郑军军.一种负载型 β -晶成核剂的制备方法:中国,ZL200710030648.3[P]. 2010-09-08.
- [5] 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;
- [6] ZHANG Z S, TAO Y J, YANG Z G, et al. Preparation and Characteristics of nano-CaCO₃ supported β -nucleating agent of polypropylene[J]. *Eur Polymer J*, 2008, 44:1995-1961.
- [7] YAMAMOTO Y, INOUE Y, ONAI T, et al. Deconvolution analyses of differential scanning calorimetry profiles of β -crystallized polypropylenes with synchronized X-ray measurements[J]. *Macromolecules*, 2007, 40: 2745-2750.

Effect of compatibilizers on β -nucleation of β -PP

ZHANG Zi-shou, PAN Yong-xing, WANG Chun-guang, ZHANG Jun-ping, MAI Kan-cheng

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

Abstract: In order to investigate the effect of compatibilizers on β -nucleation in compatibilized β -PP blend, different compatibilizers/ β -nucleated PP blends were prepared. The crystallization behavior and crystal form of compatibilizers/ β -nucleated PP blends were investigated by DSC and WXR. Addition of PP-g-MA and PP-g-GMA had no influence on the β -nucleation and the content of β -PP. The increased POE-g-MA and EVA-g-MA decreased the crystallization temperatures and increased the content of β -PP.

Key words: β -PP; β -nucleation; compatibilizer