

文章编号:1673-9981(2010)04-0679-06

PP-g-MA 增容 rPET/ β -PP 共混物中的 β -成核作用*

章自寿, 张均萍, 潘永兴, 王春广, 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:为降低 rPET 对 PP 的 β -成核作用影响和提高共混物的 β -PP 含量, 采用不同方法制备了 PP-g-MA 增容 rPET/ β -PP 共混物, 用 DSC 研究了不同制备方法、PP-g-MA 与 rPET 用量、熔融温度及时间, 升降温速率等对增容共混物中 PP 的 β -成核作用影响。结果表明, 在 rPET 已结晶的 PP 熔体中加入相容剂和 β -CC, 可制备高含量 β -晶的 PP/rPET 共混物。虽然加入 rPET 降低了 β -PP 的 β -成核作用, 但加入 PP-g-MA 可明显提高共混物中 PP 的 β -成核作用和 β -晶含量。熔融温度高、熔融时间长和降温速率快, 有利于形成 β -晶。

关键词: β -PP; β -成核作用; rPET; 增容共混物

中图分类号: O63

文献标识码: A

相容剂和 rPET 对 β -PP 的 β -成核作用影响研究表明, PP-g-MA 对 β -成核作用影响不大, rPET 用量增加降低 β -成核作用。任何降低 PP 中的 β -成核作用, 都会导致共混物中 PP 的 β -晶含量降低, 得不到具有高冲击强度和耐热变形温度 β -PP 的共混物。为此, 至今采用性能比 PP 高的工程塑料来提高 β -PP 屈服强度和模量, 而又保持合金中 PP 形成高含量 β -PP, 还是一个需要解决的研究课题。其关键技术在于加入第三者与 rPET 发生相互作用, 降低 rPET 对 PP 的 β -成核作用^[1-2]。PP-g-MA 为常用的相容剂, 本文采用 PP-g-MA 试图改善 PP 与 rPET 的相容性, 更重要可能引入 PP-g-MA 与 rPET 相互作用, 降低 rPET 对 β -成核作用的影响。本文重点研究了不同制备方法、PP-g-MA 和 rPET 用量、熔融温度及其时间等对共混物中 β -成核作用的影响, 为优化获得高 β -PP 含量的 rPET/ β -PP 共混物提供技术基础。

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)^[3-5], rPET 为市面回收产品。PP-g-MA 为广州鹿山化工材料有限公司产品, 接枝率为 1.0%。

1.2 共混物制备

方法 A: PP, β -CC, PP-g-MA 和 rPET 混合均匀, 熔融密炼共混(密炼温度 240 °C, 螺杆转速 50 r/min, 密炼时间 5 min)。

方法 C: PP、相容剂和 rPET 熔融密炼共混(密炼条件同 A)后, 温度降至 180 °C 加入 β -CC 密炼 3 min。

1.3 DSC 表征

美国 TA 公司的 TA-Q10 型差示扫描量热仪(DSC), 样品 5 mg 左右, 在氮气保护下, 快速升温到熔融温度 T_{melt} , 恒温一定时间 t_{melt} , 以 10 °C/min 降温至 100 °C 和再次升温至 260 °C。

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); 高等学校博士学科点专项科研基金项目

作者简介: 章自寿(1981—), 男, 讲师, 博士。

2 结果与讨论

2.1 制备方法的影响

图1是采用两种方法制备的共混物(rPET/PP 20/80, β -CC 4phr, PP-g-MA 5phr)的DSC曲线,相应的数据列于表1.由图1可知,当将样品升温到280℃降温结晶,方法C制备共混物的结晶温度和 β 晶熔融峰强明显高于方法A;当熔融温度降低,PP

具有更高的结晶温度,归结于熔融温度降低,rPET对PP结晶的 α -成核诱导作加强.与未增容共混体系比较,PP-g-MA可明显提高 β -CC的 β -成核作用,导致 β 晶熔融峰强明显高于未增容共混体系.因为加入的PP-g-MA,首先与rPET发生作用,降低了rPET对 β -CC的 β -成核作用的影响.因此,PP-g-MA增容有利于 β -CC的 β -成核作用和共混体系形成 β -PP.

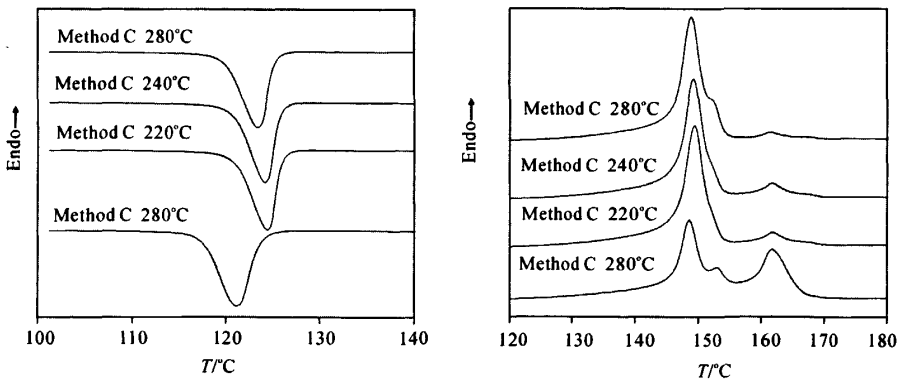


图1 两种方法制备共混物的DSC曲线

表1 两种方法制备共混物的DSC数据

方法	$T_x/^\circ\text{C}$	$T_c^{\text{on}}/^\circ\text{C}$	$T_c^{\text{p}}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$	$T_m^{\text{p}}/^\circ\text{C}$			$\Delta H_m/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
					β_1	β_2	α	
A	280	127.5	121.1	84.3	148.5	153.4	161.8	87.9
C	220	128.3	124.4	74.9	149.4	—	161.8	79.3
C	240	128.4	124.2	75.2	149.3	—	161.7	80.0
C	280	128.1	123.4	74.8	148.9	153.0	161.4	79.0

2.2 PP-g-MA 用量的影响

图2是采用方法A制备不同用量PP-g-MA增容共混物(rPET/PP 20/80, β -CC 4.5phr)的DSC曲线.由图2可看出,随PP-g-MA含量增加,结晶峰移向高温,归结于PP-g-MA对PP结晶存在 α -成核诱导作用.相对于未增容体系,PP-g-MA增容共混物 β 晶熔融峰强明显增强,如PP-g-MA用量为5%, β 晶熔融峰强明显高于 α 晶的,表明PP-g-MA增容有利于 β -CC的 β -成核作用和共混物形成 β -PP.但PP-g-MA用量过多, β 晶熔融峰强低于 α 晶;也许与团

聚有关,具体原因有待于研究.

2.3 r-PET 用量的影响

图3是采用方法A制备PP-g-MA增容rPET/PP共混物(β -CC 4.5phr, PP-g-MA 5phr)的降温结晶和熔融DSC曲线.由图3可看出,rPET含量对PP结晶温度影响不大,但 β 晶熔融峰强及其峰温降低,在 β 晶熔融峰高温区出现的小熔融峰越来越明显.如同未增容体系,r-PET含量增加, β -CC的 β -成核作用降低,不利于共混物中PP形成 β 晶.

2.4 熔融温度的影响

图4是采用方法A制备经不同温度熔融共混物(rPET/PP20/80, β -CC 4phr, PP-g-MA 5phr)的降温结晶和熔融DSC曲线,相应的数据见表2.由图

4可看出,随着熔融温度的升高,PP结晶温度降低, β -晶熔融峰强度增加.也许熔融温度高,PP-g-MA与r-PET作用越强,降低了r-PET对PP的 α -成核诱导作用,有利于PP形成 β -晶.

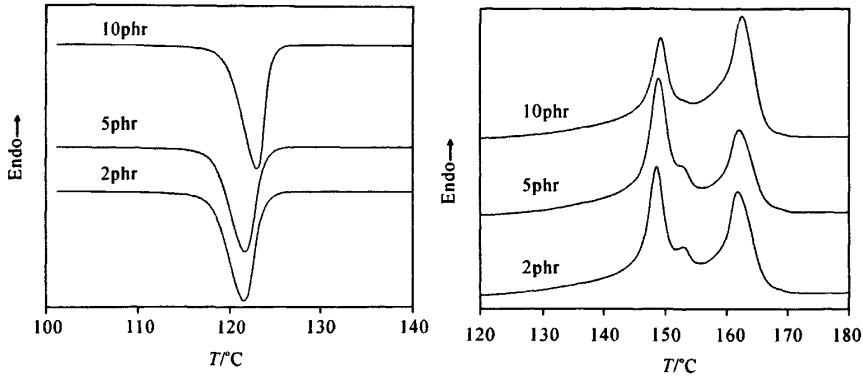


图2 不同用量 PP-g-MA 增容共混物的 DSC 曲线

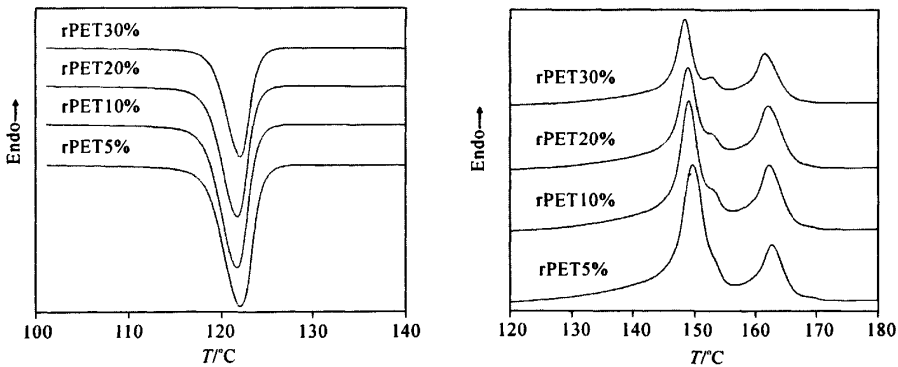


图3 增容 rPET/PP 共混物的 DSC 曲线

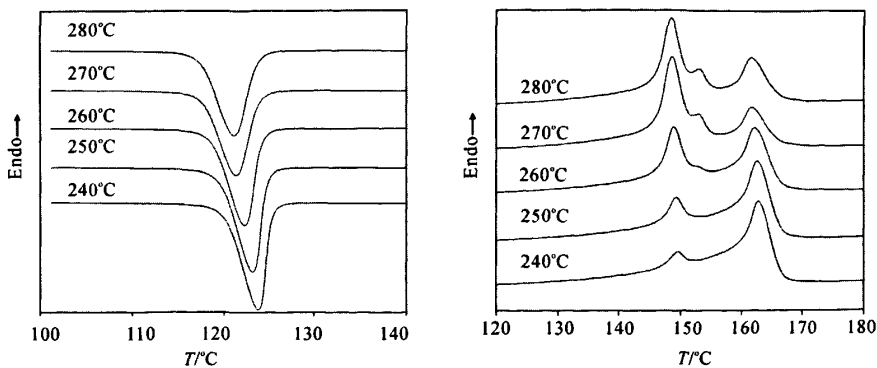


图4 不同温度熔融共混物的 DSC 曲线

表2 不同温度熔融共混物的 DSC 数据

$T_{\text{melt}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{c}}^{\text{m}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{c}}^{\text{p}}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{c}}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{\text{m}}^{\text{p}}/^{\circ}\text{C}$			$\Delta H_{\text{m}}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
				β_1	β_2	α	
240	128.2	123.8	94.9	149.6	—	162.8	96.3
250	127.7	123.2	93.8	149.4	—	162.6	95.5
260	127.9	122.3	92.1	149.0	—	162.3	96.6
270	127.5	121.3	89.3	148.7	153.2	161.8	94.0
280	127.3	121.1	89.7	148.5	153.4	161.7	94.8

2.5 熔融时间的影响

图5是采用方法A制备经熔融不同时间共混物(rPET/PP20/80, β -CC 4phr, PP-g-MA 5phr)的降温结晶和熔融 DSC 曲线,数据见表3.由图5可看出,延长熔融时间,PP 和 r-PET 结晶温度都降低,r-PET 结晶温度降低较 PP 更明显. r-PET 熔融峰温

逐步降低;但对 PP 熔融峰温影响不大. 延长熔融时间,PP 的 β 晶熔融峰强逐步增加,且出现 β 晶熔融双峰. 认为延长熔融时间,有利于 PP-g-MA 与 r-PET 发生反应,减弱 r-PET 的 α -成核诱导作用,有利于 PP 形成 β 晶.

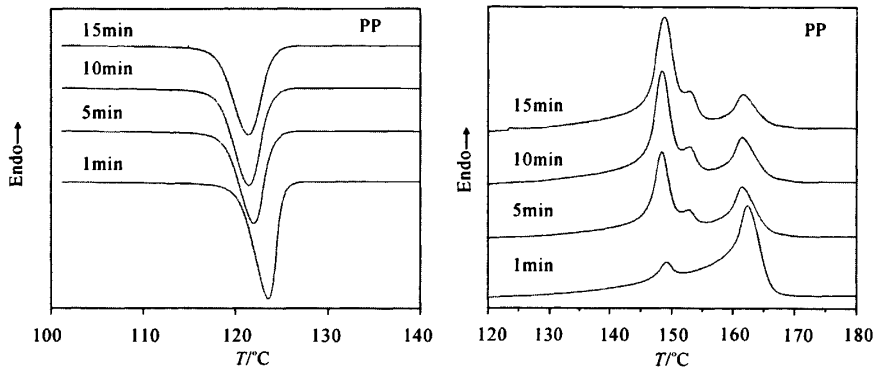


图5 不同时间熔融共混物的 DSC 曲线

表3 不同时间熔融共混物的 DSC 数据

$T_{\text{melt}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{c}}^{\text{m}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{c}}^{\text{p}}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_{\text{c}}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_{\text{m}}^{\text{p}}/^{\circ}\text{C}$			$\Delta H_{\text{m}}/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
				β_1	β_2	α	
240	128.2	123.8	94.9	149.6	—	162.8	96.3
250	127.7	123.2	93.8	149.4	—	162.6	95.5
260	127.9	122.3	92.1	149.0	—	162.3	96.6
270	127.5	121.3	89.3	148.7	153.2	161.8	94.0
280	127.3	121.1	89.7	148.5	153.4	161.7	94.8

2.6 升降温速率的影响

图6是共混物熔体以10℃/min降温结晶样品的不同升温速率DSC曲线。由图6可看出,当升温速率为2.5℃/min时,出现四个熔融峰,从低温到高温依次为 β_1 、 β_2 、 α_1 和 α_2 熔融峰。 β_1 是非等温结晶过程中形成 β 晶的熔融峰, β_2 是加热过程中 β_1 熔融重结晶后的熔融峰, α_1 是非等温结晶时形成 α 晶熔融峰, α_2 -晶是加热过程中 α_1 熔融重结晶后的熔融峰。随升温速率提高, α_1 和 β_1 熔融峰移向高温、峰强提高。当升温速率为5℃/min时, α_1 与 α_2 熔融峰重叠成单一熔融峰;当升温速率为20℃/min时, β_1 与 β_2 熔融峰重叠成单一熔融峰。归结于升温速率提高, α_1 -和 β_1 -晶熔融来不及发生重结晶。因此,通常认为 β_2 和 α_2 熔融峰归结于加热过程重结晶的熔融^[6]。

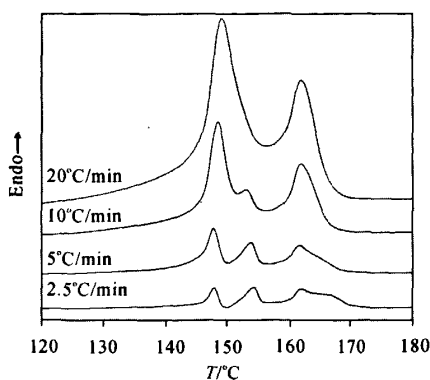


图6 共混物不同升温速率DSC曲线

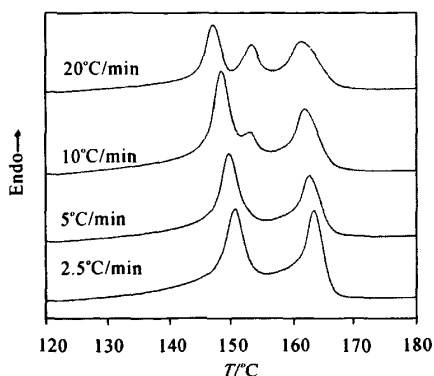


图7 不同速率降温结晶共混物DSC曲线

图7是不同速率降温结晶共混物以10℃/min的升温DSC曲线。由图7可看出,随降温速率加快,

熔融双峰变成熔融三峰。当降温速率为2.5℃/min时, α -晶熔融峰强与 β 晶熔融峰强相当;当降温速率大于5℃/min时, β 晶熔融峰强高于 α -晶。随降温速率加快, β -晶熔融峰移向低温,但在 β -晶熔融峰高温区出现小的 β_2 -晶熔融峰。且随降温速率加快, β_2 -晶熔融峰更明显。表明快速降温结晶PP结晶温度降低,形成的 β 晶结晶不完善、熔点低,易于重结晶。

3 结论

(1)共混物制样方法对增容 β -PP/rPET共混物的 β 成核作用有影响。在rPET已结晶的PP熔体中加入相容剂和 β -CC,可制备高含量 β 晶的PP/rPET共混物。

(2)虽然 β -PP/rPET共混物中PP的 β 成核作用随rPET用量增加而降低,但PP-g-MA增容共混物,明显提高共混物中PP的 β 成核作用和 β 晶含量。

(3)熔融温度高,熔融时间长,降温速率快,有利于形成 β -晶。

参考文献:

- [1] MENYHÁRD A, VARGA J, LIBER A, et al. Polymer blends based on the β -modification of polypropylene[J]. Eur Polym J, 2005, 41:669-677.
- [2] 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.
- [3] 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, 200710030648.3 [P]. 2010-09-08.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.

β -nucleation of recycled PET/ β -PP blends compatibilized with PP-g-MA

ZHANG Zi-shou, ZHANG Jun-ping, PAN Yong-xing, WANG Chun-guang, 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 decrease the effect of recycled PET on β -nucleation and increase the content of β -PP in the recycled PET/ β -PP blends, the recycled PET/ β -PP blends compatibilized with PP-g-MA were prepared by different methods. The effect of the preparation method, the content of PP-g-MA and recycled PET, melting temperature and time, as well as cooling rate on β -nucleation in compatibilized β -PP blends were investigated by DSC. The results indicated that the compatibilized blends with high content of β -PP were obtained by adding of β -nucleating agent and PP-g-MA into PP melt in which the PET has crystallized. Although addition of recycled PET decreased the β -nucleation of β -PP, PP-g-MA significantly increased the β -nucleation and content of β -PP in recycled PET/ β -PP blends. The increased melting temperature and time, as well as cooling rate would increase the β -nucleation and the content of β -PP in recycled PET/ β -PP blends.

Key words: β -PP; β -nucleation; recycled PET; compatibilized blend