

向列相液晶共聚物作为 β 晶成核剂对 等规聚丙烯结晶结构与热性能的影响*

胡建设** 孔波 孙静 吕海龙 李浩

(东北大学理学院分子科学与工程研究所 沈阳 11004)

摘要 采用接枝聚合的方法,合成了一种新型聚硅氧烷类向列相液晶共聚物(LCP-H4),然后将LCP-H4与PP在一定工艺条件下密炼共混,得到了一系列的共混样品,采用WAXD、POM与DSC等研究了LCP-H4作为成核剂对PP样品结晶结构、形态与热性能的影响.结果表明,具有独特“液晶”性能的LCP-H4为PP结晶提供了更多的带自由能的晶核与较多的活性点,起到了异相成核的作用,既提高了PP的结晶速度、结晶温度和结晶度,又减小了球晶的尺寸,同时也改变了PP的结晶结构、形态及热力学与动力学,诱导出了 β 晶.此外,随着增加LCP-H4的含量及结晶温度,对应PP试样的 β 晶含量(K_β)呈现先增加后降低的趋势,当LCP-H4含量为0.9%,在128℃等温结晶1 h,对应成核PP的 K_β 最大,为54%.

关键词 向列相液晶共聚物, β 晶成核剂, 等规聚丙烯, 结晶结构与形态, 结晶热力学与动力学

聚丙烯(PP)具有良好的机械性能、无毒、相对密度低、耐热、耐化学品、易加工成型等优良性质,且价格低廉,能通过加工改性赋予其突出的物理机械性能,已成为五大通用合成树脂中增长速度最快、新品种开发最为活跃的品种,并广泛应用于化工、轻工、家电、包装等部门.与其它通用树脂相比,PP存在结晶速度较慢、成型加工周期长、低温冲击性能差、制品光泽和透明性不好、成型收缩率较大等缺点,从而影响了其在更广泛领域的应用,因此,对PP的改性日益受到关注.

工业化生产的等规PP是一种半结晶性高分子,呈现 α 、 β 、 γ 、 δ 和拟六方体5种形态,其中以 α 晶与 β 晶较为常见.商品化等规PP一般呈现 α 晶型,而 α 晶是一种稳定的球晶,结构致密,应力集中点多,具有良好的综合性能,但其抗冲击性能相对较差. β 晶的内部排列比 α 晶疏松,对冲击有较好的吸收作用,可制备高抗冲制品,如蓄电池槽、热水管、汽车保险杠等;另外,利用 β 晶PP的非晶区易被拉开形成微银纹或微空穴的特点,可制得气体交换用多微孔膜、吸水性较好的微孔纤维及易渍油型PP电容膜.为提高PP的韧性,一般采用将PP与弹性体共混来改性,但此方法却牺牲了PP的其它力学性能,而通过将PP中的 α

晶转变为 β 晶,同样能达到增韧和提高热变形温度的效果,因此如何提高PP中 β 晶的含量,已成为近年来PP改性的一个重要课题^[1~3].与PP中的 α 晶不同, β 晶在热力学上是准稳定的,动力学上是不利于生成的一种晶型,在通常的加工或结晶条件下难以获得和保持.目前获得 β 晶PP的方法主要有3种:(1)温度梯度法^[4];(2)剪切取向^[5];(3)添加 β 晶成核剂.其中,使用 β 晶成核剂在PP中诱导稳定的 β 晶是目前制备 β 晶PP的最有效途径^[6~15].

聚丙烯 β 晶成核剂的研发不如 α 晶成核剂成熟,且工业化品种较少.高分子类PP成核剂尚无工业化产品出现,文献报道和已投入商业生产的 β 晶成核剂都属于小分子化合物,这些小分子化合物在改性PP的过程中会存在团聚作用强、分散性不好和易从PP基体中析出等不足.目前有关聚合物类 β 晶成核剂的研究报道很少,2007年Yu^[11]等报道了以刚性聚合物(聚苯乙烯等)作为 β 晶成核剂诱导PP结晶行为的研究.高分子成核剂不仅具有与PP类似的结构,同时在分散性、相容性等方面突出.作为一类功能高分子,液晶高分子(LCP)具有高强度、高模量等优良性能,作为新型高分子助剂已应用于热塑性塑料共混改性

* 2009-10-26 收稿,2009-12-29 修稿;教育部“新世纪优秀人才支持计划”(项目号 NCET-07-0160)、中央高校基本科研业务专项资金(项目号 N090505002)和沈阳市基金(基金号 1081228-1-02)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: hujs@mail.neu.edu.cn

中^[16~19],其在复合材料中常以“微纤”存在,界面是超微观的,这既消除了增强相和树脂基体界面粘结问题,又消除了增强相和树脂基体两者热膨胀系数的不匹配问题. 相比而言,以 LCP 为成核剂来诱导 PP 中 β 晶产生的研究报道却很少^[9,15],而本研究组长期从事 LCP 及其共混材料的研究,基于这一背景,我们选择 LCP 作为 PP 的 β 晶成核剂进行研究. 与小分子成核剂相比,LCP 不仅具有特殊的液晶取向序,而且其分子量也大,同时 LCP 大多为非晶聚合物,其成核机理不能用小分子诱导成核所采用的晶格尺寸匹配理论解释. 因此,开展液晶高分子类 β 晶成核剂的研究不仅具有重要的理论意义,而且也具有潜在的应用前景. 同时,通过系统的研究其结构与性能之间的关系,最终目的是建立液晶聚合物成核 PP 的相关作用机理,获得高效、多功能化的液晶聚合物类 β 晶成核剂以及高抗冲改性 PP 产品.

为考察“液晶”高分子的化学结构及液晶分子的排列与取向对 PP 分子链排列、结晶结构与形态以及相关性能的影响,要确保所设计与制备的 LCP 在 PP 的主要结晶温度范围(90~140℃)内处于“液晶态”. 本文合成了一种新型向列相液晶共聚物(LCP-H4),其在 PP 的结晶区间内处于“液晶态”,采用 WAXD、POM 与 DSC 等探讨了 LCP-H4 作为 β 晶成核剂对 PP 结晶结构、形态及

热性能的影响.

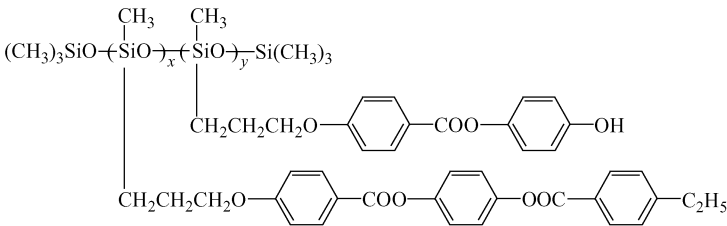
1 实验部分

1.1 原料与药品

聚丙烯(PP),牌号为 PPH-XD-045,中国石油吉林石化公司;聚甲基含氢硅氧烷(PMHS),吉林省化学工业公司;溴丙烯,北京化学试剂厂;对苯二酚,北京化学公司;对羟基苯甲酸,上海五联化工厂;乙基苯甲酸,江苏太仓中天化学有限公司.

1.2 液晶共聚物的合成

液晶共聚物(LCP-H4)的制备是采用接枝共聚的方法,其结构简式如示意图 1. 具体方案如下,将一定量的 4-乙基苯甲酸-4'-烯丙氧基苯甲酸对苯二酚双酯(实验室合成)、4-烯丙氧基苯甲酰氧基-4'-羟基苯(实验室合成)与聚甲基含氢硅氧烷(PMHS)置于 100 mL 的三口烧瓶中,用甲苯溶解. 氮气保护下加入少量催化剂六氯合铂酸,恒温至 60~65℃时反应(反应时间一般 24~72 h). 用红外光谱仪对反应过程进行监测,认定 PMHS 中 Si—H 键在 2166 cm⁻¹左右的伸缩振动峰完全消失时,反应完全. 将反应混合液倒入甲醇中沉淀,静置,过滤,滤饼用热乙醇多次洗涤,然后于室温下真空干燥即得液晶成核剂,其中 LCP-H4 中羟基基元的含量为 16.7%.



Scheme 1 Structure of nematic liquid crystalline copolymer LCP-H4

1.3 试样制备

将干燥后的 PP 与成核剂 LCP-H4 按一定的质量比充分混合后,倒入密炼机模具,在 180℃下密炼 15 min,转速 60 r/min,所得的共混样品记为 LCP-H4/PP.

1.4 WAXD 测试

广角 X 射线衍射仪(WAXD),Rigaku-D/max-A,用 CuKα 辐射,电压 35 kV,电流 30 mA,扫描范围 5°~35°,扫描速率 3(°)/min;将适量 PP 样品放在预热的玻璃片上,为消除热历史,首先在 200℃熔融 10 min,然后快速降到指定的温度

(110,115,120,125,130,135,140℃)作等温结晶 1 h,再快速降到室温.

1.5 POM 测试

偏光显微镜(POM),德国 Leica DMRX 型,热台 THMSE600 为英国 Linkam 公司;首先将少量 PP 样品放在载玻片上,在一般热台上于 200℃熔融 10 min 后压成薄片冷却到室温,然后将样品放入显微镜热台中,先升温至 200℃熔融 5 min,再快速降温到指定温度作等温结晶,记录和拍照形态结构.

1.6 DSC 测试

示差扫描量热仪(DSC),德国 Netzsch 公司 DSC-204,氮气保护,以 40 K/min 的升温速率升至 220℃并保持 10 min 以消除热历史,然后以 15 K/min 的降温速率降至 30℃并记录降温曲线,再以 15 K/min 的升温速率升至 220℃,记录升温曲线。

2 结果与讨论

2.1 LCP-H4 的液晶性能表征

成核剂 LCP-H4 的织构采用热台 POM 表征。POM 观察表明,当 LCP-H4 加热到 50℃以上,压制载玻片时能发现样品开始软化,随着温度的升高,织构越来越清晰,呈现典型的向列相液晶丝状织构,当温度升到 195℃时,液晶织构开始消失,图 1 为 LCP-H4 在 168℃时的向列相丝状织构。

LCP-H4 的相行为及热性能采用 DSC 测试分析。图 2 为 LCP-H4 的 DSC 升温曲线,其 DSC 曲线上出现了明显的玻璃化转变,对应的玻璃化温度为 51℃,但未出现熔融转变峰,也未出现明显的液晶相向各相同性相的转变,但 POM 观察表明它呈现向列相液晶织构,因此,LCP-H4 为非晶液晶聚合物,其清亮点 T_i 由 POM 确定,为 195℃。由此可以看出 LCP-H4 在 PP 的主要结晶区间内(100~140℃)处于液晶态,符合设计要求。

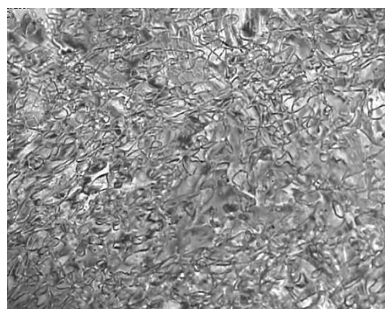


Fig. 1 Nematic thread-like texture at 168℃ for LCP-H4

2.2 LCP-H4 对 PP 结晶结构的影响

2.2.1 LCP-H4 含量对 PP 共混样品结晶结构的影响 将含 LCP-H4 不同质量分数的 PP 共混样品于 200℃制样并保持 10 min,然后迅速转移到 128℃环境下进行结晶热处理 1 h,进行 WAXD 测试,结果如图 3 所示。

WAXD 曲线说明了不同含量的液晶成核剂对 PP 共混样品的结晶行为具有显著的影响。在 10°~30°的衍射角(2θ)范围内,纯 PP 有 5 个主要衍射峰,分别位于 14.1°、16.9°、18.4°、21.0°和

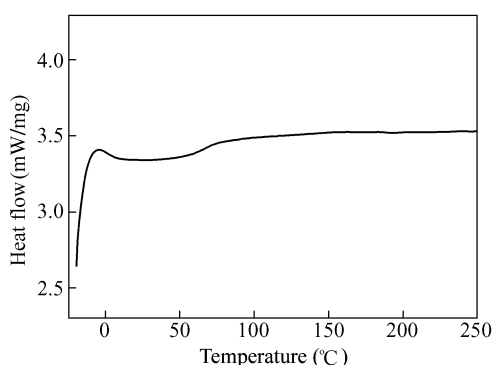


Fig. 2 DSC heating curve of LCP-H4

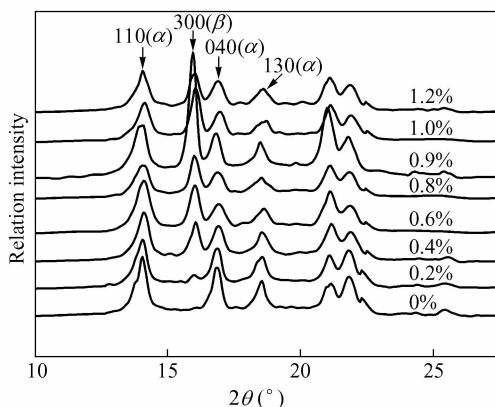


Fig. 3 WAXD patterns of pure PP and nucleated PP with different LCP-H4 content crystallized at 128℃ and under quiescent condition

21.9°处,依次对应着(110)、(040)、(130)及交叠的(131)和(111)晶面产生的衍射,表明纯 PP 只存在单斜晶的 α 晶。但随着 LCP-H4 的加入,对应 PP 样品除出现 α 晶的衍射峰外,还在 2θ 为 16.0°附近出现了对应着 β 晶的(300)晶面特征衍射峰,如图 3 中所示,这表明该成核剂诱导了 β 晶的形成。此外,随着 LCP-H4 的质量分数的增加,β 晶对应的衍射峰强度也逐渐增强,当 LCP-H4 的质量分数为 0.9% 时对应的衍射峰强度最大,继续增加 LCP-H4 的质量分数,所对应衍射峰的强度则减弱。β 晶的相对含量(K_β)可通过 Turner-Jones^[20]公式得出。

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

式中, $H_\beta(300)$ 为 WAXD 曲线上 β 晶的(300)面衍射峰顶至选定背景曲线的高度, $H_\alpha(110)$ 、 $H_\alpha(040)$ 及 $H_\alpha(130)$ 分别为 α 晶特征的(110)、(040)和(130)面的衍射峰高。

成核剂的含量与 K_β 值之间的关系见图 4。

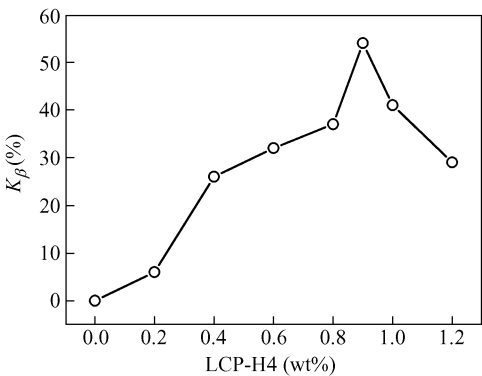


Fig. 4 K_β value as a function of LCP-H4 content crystallized at 128℃

由图4可知,随着LCP-H4含量的增加, K_β 值也增大,当LCP-H4质量分数为0.9%时, K_β 值达到最大,为54%,目前文献报道的采用不同类型的高分子成核剂所诱导的PP的 K_β 最大值分别为32%^[11]和35%^[15];继续增加LCP-H4的含量, K_β 值则降低.这是由于LCP-H4在PP的主要结晶温度范围(90~140℃)除具有液晶的取向有序外,处于“液晶态”的取向分子不仅为PP结晶提供了有序界面,而且也降低了成核的自由能位垒,大大提高了PP基体中聚合物链的运动活性;此外,具有良好流动性的向列相液晶化合物又能为PP熔体提供了较低的黏性,加速PP分子链的有序排列,促进PP的进一步结晶.但当成核剂含量超过一定值后,由于晶核过多,结晶速度太快,结晶中心来不及完善化,或者是由于PP分子来不及调整手性以满足构成β晶的手性要求而产生了缺陷,降低了PP的C轴方向的有序性,使β晶难以形成,导致β晶的含量降低,而α晶的含量增加.此外,为确保LCP-H4在PP中的分散效果,本研究对工艺条件进行了多次探索,最终确定了最佳共混条件,根据LCP-H4的清亮点及PP形态消失时对应的温度,本文选择180℃的温度下来探讨LCP-H4在PP中的分散效果.图5给出了LCP-H4含量为2.0%共混样品在180℃下的POM图片,由于在这一温度下,PP完全熔化,而残留的形态即为液晶织构,图中液晶态的分布表明LCP-H4在PP中的分散是比较均匀的.

2.2.2 结晶温度对PP共混样品结晶结构的影响
结晶温度也是影响PP结晶结构的一个十分重要的因素.选择LCP-H4含量为0.9%的PP样品为研究对象,探讨不同的结晶温度对PP共混

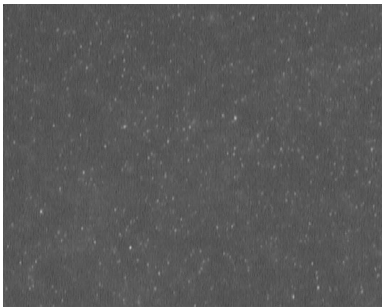


Fig. 5 POM photograph of nucleated PP with 2.0% LCP-H4 content at 180℃

样品结晶结构的影响,其中结晶时间为1h,其WAXD曲线见图6.

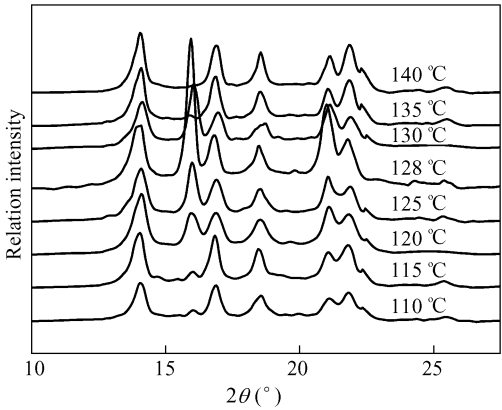


Fig. 6 WAXD patterns of PP with 0.9% LCP-H4 content of isothermally crystallized at the different crystalline temperatures

由图6可知,在110~135℃之间结晶后的PP试样均能观察到β晶的特征衍射峰,随着结晶温度的增加, K_β 值呈现先增加后降低的趋势, K_β 值与结晶温度的关系见图7.当结晶温度从110℃增加到128℃时, K_β 值呈现增加趋势,当结晶温度达到128℃时, K_β 值最大,为54%;继续升高结晶温度, K_β 值下降.研究表明,结晶温度对β晶的影响是由动力学和热力学两个效应共同决定的,成核后的PP在120~130℃的结晶范围内,β晶的生成速率明显快于α晶,但当温度超过130℃后,PP中β晶的生成速率慢于α晶,且部分β晶会逐渐转变成α晶.因此,从热力学角度考虑,β晶在这个范围内更有利于生成;但由于β晶的熔点较低,所以温度高到一定程度时,更为稳定的α晶在动力学上占优势,因此,β晶含量呈下降趋势,POM观察结果也证实了上述观点.

2.3 LCP-H4对PP结晶形态的影响

选择含液晶成核剂LCP-H4质量分数为

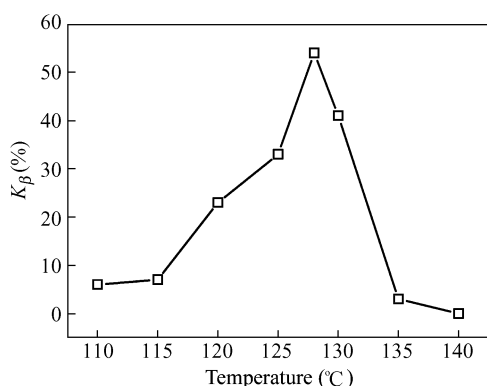


Fig. 7 K_{β} value as a function of the crystalline temperature for PP with 0.9% LCP-H4 content

0.9% 的 PP 样品为研究对象,探讨其成核前后的结晶形态,偏光照片见图 8.

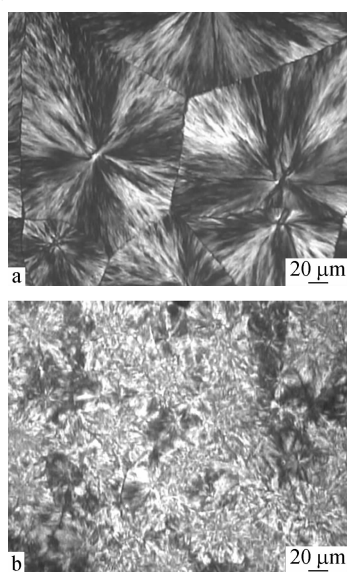


Fig. 8 POM photographs of the (a) pure PP and (b) nucleated PP with 0.9% LCP-H4 mass fraction after isothermal crystallization at 130 °C (200 ×)

POM 观察表明纯 PP 结晶过程中,成核点较少,结晶速度较慢,球晶尺寸较大,且分布不均匀.在晶核较少,且球晶较小时,呈现球形;而随着晶核的不断增多,球晶的不断长大直至充满整个空间时,球晶就会失去其球状外形,发展成为不规则的多面体,如图 8(a);而随着成核剂 LCP-H4 的加入,它有效提高了结晶成核数量,加快了结晶化速率,减小了晶粒尺寸,减少了表面与内部结晶状态的差距,同时诱导出鲜艳多彩的 β 晶,如图 8(b).通常,纯 PP 的结晶过程为均相成核,常以最先形成的球晶为晶核,构成晶核的数目相对较少,

故 PP 结晶速度较慢,球晶尺寸较大,从而影响 PP 制品的光学性能、物理性能和机械性能.而添加成核剂 LCP-H4 后,由于其在 51 ~ 195 °C 之间表现出向列相的液晶性能,这样处于“液晶态”的取向分子不仅为 PP 结晶提供了有序界面,而且也降低了成核的自由能位垒,大大提高了 PP 基体中聚合物链的运动活性;此外,具有良好流动性的向列相液晶化合物又能为 PP 熔体提供了较低的黏性,加速 PP 分子链的有序排列,因此添加液晶成核剂后,PP 熔体中能形成大量的晶核,起到了异相成核的作用,同时也加快了 PP 的结晶速度,减小了球晶的尺寸,为最终改善 PP 制品的物理性能和力学性能奠定了基础.

图 9 给出了改性前后 PP 中 α 晶和 β 晶的偏光图片.由图 9 可见, α 球晶呈现黑白颜色,而 β 晶由于比 α 晶具有很强的负双折射现象,使其球晶的亮度要明显高于 α 球晶,并呈现鲜丽多彩的颜色. α 球晶生长方式是由一束晶束由中心向外辐射增长,放射性伸展的白色亮线即为晶粒的生长晶束,晶粒各自围绕成核的中心独自增长,因此, α 球晶之间具有明显的边界,且 α 晶的非结晶区集中在球晶之间的边界区,球晶间的联系很少,这种结构易使材料发生应力集中,当遇到外力撞击时会引起脆性断裂;而 β 球晶最初以棒状结构生长,然后晶片枝条演变成晶束,且晶片和大分子折叠链连接在一起,呈支化生长,最后变成球晶结构^[21]. β 晶中心晶片呈束状向两边延伸,晶束的

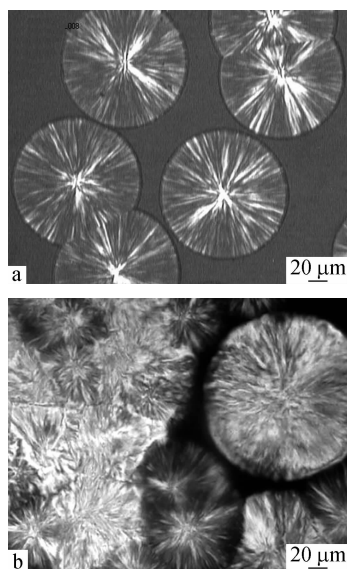


Fig. 9 POM photograph after isothermal crystallization at 130 °C of the (a) α -crystal and (b) β -crystal (200 ×)

两侧大多会出现晶层弯曲卷包现象,也有径向呈辐射状的, β 晶的非结晶区存在于各层之间,即存在于球晶内部,边界之间有一定的内在联系,片晶互相交错致使其边界模糊,而且 β 晶内部排列比 α 晶疏散的多,正是 β 晶这种独特的束状聚集结构使材料在受到冲击时,可以形成大量的微银纹,从而吸收冲击能量,由于银纹之间应力场的相互干扰,从而阻止发展成裂纹,因而提高了材料的韧

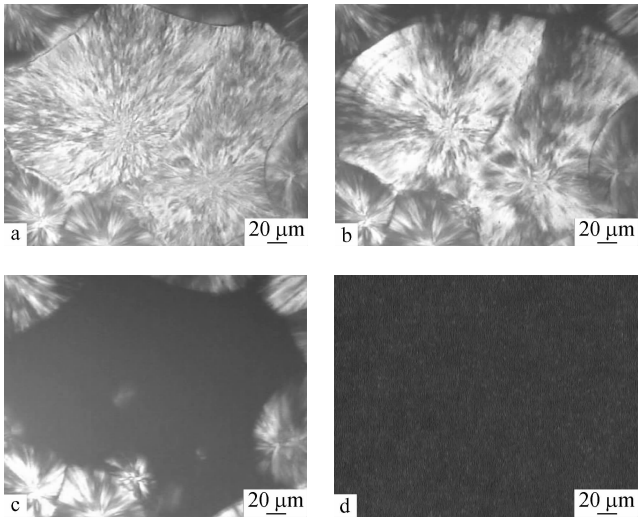


Fig. 10 POM photographs of the different crystallization temperature (a) 130℃, (b) 153℃, (c) 158℃, and (d) 172℃ for PP with 0. 9% LCP-H4 mass fraction (200 ×)

2.4 LCP-H4 对 PP 结晶热力学的影响

采用 DSC 研究了添加不同质量分数的 LCP-H4 对 PP 结晶热力学的影响,DSC 升温曲线见图 11,热性能分析数据见表 1,其中升温速率为 15 K/min.

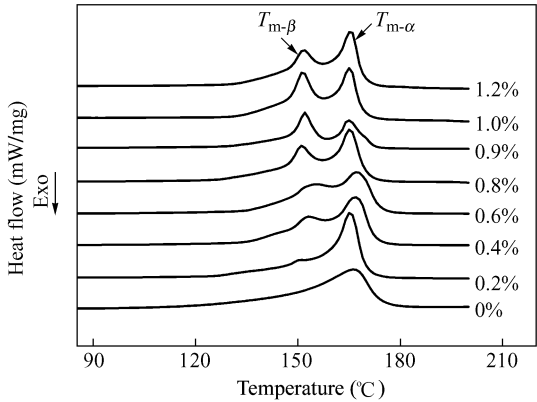


Fig. 11 DSC heating curves of pure PP and nucleated PP with different LCP-H4 contents

由图 11 与表 1 数据可知,纯 PP 的 DSC 曲线上仅呈现一个熔融转变峰,即在 165. 5℃发生了 α

性.
图 10 给出了成核 PP 中的 α 晶和 β 晶随温度变化的偏光图片. POM 观察表明,具有明亮彩色的 β 晶在 151℃开始熔化,158℃彻底消光;而呈现黑白的 α 晶于 163℃开始消光,172℃完全消失,这也进一步证明了在热力学上 β 晶是准稳定的,而 α 晶却是相对更加稳定的一种结晶形态.

晶熔融转变,峰值记作($T_{m-\alpha}$). 而添加不同含量 LCP-H4 后的 PP 除在 164. 8 ~ 167. 3℃附近出现 α 晶的特征熔融峰外,还在 151. 1 ~ 155. 2℃左右出现了 β 晶的特征熔融峰($T_{m-\beta}$),表明 LCP-H4 诱导了 PP 中 α 晶向 β 晶的转变. 随着成核剂含量的增加, β 晶的熔融转变越来越明显,对应的峰面积也愈来愈大,当成核剂含量增加到 0. 9% 时, β

Table 1 Thermal analysis data of pure PP and nucleated PP with different LCP-H4 contents

Sample	Composition ^a	$T_{m-\beta}$ (℃)	$T_{m-\alpha}$ (℃)	ΔH_m (J/g)
LCP-H4/PP	0	—	165. 5	85. 2
	0. 2	150. 8	165. 9	100. 7
	0. 4	153. 4	166. 8	101. 1
	0. 6	155. 2	167. 3	101. 5
	0. 8	151. 1	165. 2	102. 3
	0. 9	152. 0	164. 8	98. 2
	1. 0	151. 4	165. 1	103. 9
	1. 2	151. 7	165. 5	100. 8

^aLCP-H4 mass content in the blend LCP-H4/PP

晶对应的熔融峰面积最大,即 β 晶含量最高,继续增加成核剂的含量, β 晶对应的熔融峰面积逐渐减小,而 α 晶的峰面积则增加,这同 WAXD 测试结果一致.需要说明的是,由于 β 晶在热力学是亚稳定,而 α 晶是稳定的,在熔融过程中,常会发生 β 晶向 α 晶的转变,所以 DSC 曲线上的两个熔融峰的相对大小并不能定量表征样品中两种晶型的相对含量^[22],仅可作为 WAXD 测试结果的一个佐证.此外,添加 LCP-H4 后的 PP 的熔融峰的总面积,即焓变(ΔH_m)均大于纯 PP 的焓变,这表明 LCP-H4 作为成核剂有效地提高了 PP 的结晶度.

2.5 LCP-H4 对 PP 结晶动力学的影响

图 12 给出了添加不同含量 LCP-H4 的 PP 样品的 DSC 降温曲线,对应的结晶动力学分析数据见表 2,其中降温速率为 15 K/min.

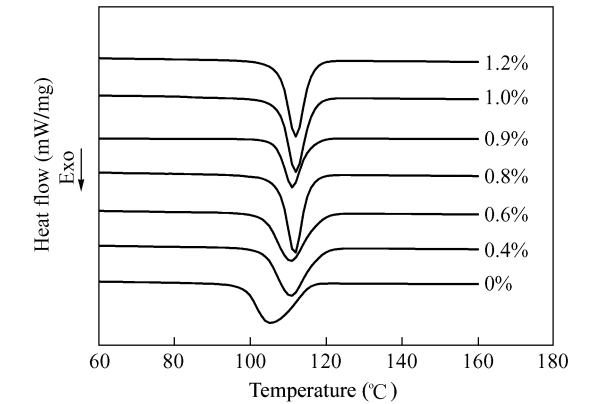


Fig. 12 DSC cooling curves of pure PP and nucleated PP with different LCP-H4 contents

由图 12 可知,添加 LCP-H4 后的 PP 结晶峰与纯 PP 相比均向高温方向移动,且峰型变得尖锐,表明 LCP-H4 的加入明显提高了 PP 的结晶速度和结晶温度,这在实际生产中可以缩短成型周期,提高生产效率.此外,与纯 PP 的结晶峰面积相比,添加 LCP-H4 后的峰面积均有所增加,表明成核 PP 比纯 PP 具有略高的结晶度,原因是由于 LCP-H4 的成核作用使原先不能结晶的无定形相部分转变为结晶相,从而使成核样品具有较高的结晶度.

由表 2 可知,纯 PP 的结晶峰温度(T_c)为 105.4℃,而成核后 PP 的 T_c 均提高到 109.5℃以上,有了一定的增长. ΔT 与总的结晶速率有关, ΔT 越小,说明结晶速率越快.因此,加入 LCP-H4 后的 PP 结晶速率较纯 PP 明显提高.这是由于具有独特“液晶”性能的 LCP-H4 为 PP 结晶提供了更多的带自由能的晶核与较多的活性点,起到了异相成核的作用,从而促使了 PP 在较高的温度下结晶.

Table 2 Crystallization data of pure PP and nucleated PP with different LCP-H4 contents

Sample	Composition ^a	T_{on} (℃)	T_c (℃)	ΔT	ΔH_m (J/g)
LCP-H4/PP	0	116.0	105.4	10.6	89.5
	0.4	118.2	110.7	7.5	99.0
	0.6	115.8	109.5	6.3	100.3
	0.8	115.5	111.6	3.9	99.2
	0.9	115.6	111.1	4.5	97.8
	1.0	116.6	112.0	4.6	100.5
	1.2	116.1	112.0	4.1	98.8

^aLCP-H4 mass content in the blend LCP-H4/PP

3 结论

向列相液晶共聚物 LCP-H4 在 PP 共混体系中起到异相成核的作用,提高了 PP 基体中大分子链的运动活性,大大增加了晶核的数量,也加快了结晶化速率,使球粒分布更加均匀,且减少了表面与内部结晶状态的差距,同时也改变了 PP 的结晶结构与形态,诱导出了彩色的 β 晶.此外,与纯 PP 相比,添加不同含量 LCP-H4 后的 PP 结晶峰均向高温方向移动,且峰型变尖,峰面积增大.当 LCP-H4 质量分数为 0.9%,结晶温度为 128℃,及结晶时间为 1 h 时,对应 PP 共混样品的 K_p 为 54%.在 120~130℃内, β 晶的生长速度明显快于 α 晶,且其亮度也高于 α 晶.具有明亮彩色的 β 球晶在 151℃时开始变暗,158℃彻底消光;而呈现黑白颜色的 α 球晶在 163℃开始消光,172℃完全消失.此外, α 球晶的晶束呈放射状生长,而 β 球晶的束状晶片聚集体呈支化生长,内部排列比 α 晶疏散.

REFERENCES

1 Iroh J O, Berry J P. Eur Polym J, 1996, 32: 1425 ~ 1429
2 Huo H, Jiang S C, An L J. Macromolecules, 2004, 37: 2478 ~ 2483
3 Zhang P Y, Liu X X, Li Y Q. Mater Sci Eng A-Struct, 2006, 434: 310 ~ 313
4 Varga J, Ehrenstein G W. Polymer, 1996, 37: 5959 ~ 5963

5 Sun X, Li H, Wang J. *Macromolecules*, 2006, 39: 8720 ~ 8726

6 Varga J, Mudra I, Ehrenstein G. W. *J Appl Polym Sci*, 1999, 74: 2357 ~ 2368

7 Feng Jiachun(冯嘉春), Chen Mingcai(陈鸣才), Huang Zhitang(黄志镗). *Chem J Chinese U (高等学校化学学报)*, 2001, 22: 154 ~ 156

8 Chen H B, Karger K J, Wu J S, Varga J. *Polymer*, 2002, 43: 6505 ~ 6514

9 Torre F J, Cortazar M, Gomez M A, Ellis G. *Polymer*, 2003, 44: 5209 ~ 5217

10 Zhang Y F, Xin Z. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2007, 45: 590 ~ 596

11 Su Z Q, Dong M, Guo Z X, Yu J. *Macromolecules*, 2007, 40: 4217 ~ 4224

12 Rachida K, Rosario B. *Macromolecules*, 2007, 40: 6871 ~ 6878

13 Dou Q. *J Appl Polym Sci*, 2008, 107: 958 ~ 965

14 Xiao W C, Wu P Y, Feng J C. *J Appl Polym Sci*, 2008, 108: 3370 ~ 3379

15 Hu Jianshe(胡建设), Kong Bo(孔波), Chao Chunying(钞春英), Sun Jing(孙静). *Chem J Chinese U (高等学校化学学报)*, 2009, 30: 1253 ~ 1255

16 Zhou Chongfu(周崇福), Ma Jinghong(马敬红), Liang Borun(梁伯润), Jiang Runxi(姜润喜), Ren Xijuan(任夕娟). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (5): 565 ~ 570

17 Ding Y F, Zhang J. *Polymer*, 2004, 45: 8051 ~ 8058

18 Qiao Wenqiang(乔文强), Fan Xiaodong(范晓东), Li Pengpeng(李朋朋), Kong Jie(孔杰). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 2005, (12): 799 ~ 884

19 Zhang A L, Zhang B Y, Feng Z L. *J Appl Polym Sci*, 2002, 85: 1110 ~ 1117

20 Turner-Jones A, Aizlewood J, Beckett D. *Makromol Chem*, 1964, 75: 134 ~ 158

21 Zhang S G, Qiu X Z. *Makromol Chem*, 1992, 193: 583 ~ 588

22 Zhang Xiaodong(张晓东), Shi Guanyi(史观一). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1992, (3): 293 ~ 298

EFFECT OF NEMATIC LIQUID CRYSTALLINE COPOLYMER AS A β -FORM NUCLEATOR ON CRYSTALLIZATION STRUCTURE AND THERMAL PROPERTIES OF ISOTACTIC POLYPROPYLENE

HU Jianshe, KONG Bo, SUN Jing, LÜ Hailong, LI Hao

(Institute of Molecular Science and Engineering, College of Science, Northeastern University, Shenyang 110004)

Abstract A new nematic liquid crystalline copolysiloxane (LCP-H4) was prepared by graft polymerization, and a series of PP blends containing different mass fraction of LCP-H4 with propyloxy spacers were obtained by blending PP and LCP-H4 at a proper process program. The crystallization structure, morphology and thermal properties of PP with LCP-H4 as a nucleator were characterized with wide angle X-ray diffraction (WAXD), polarizing optical microscopy (POM) and differential scanning calorimetry (DSC). The experimental results showed that LCP-H4 with mesomorphism in the PP could supply many crystal nucleuses and active spots, play a role in the heterogeneous nucleation effect, efficiently enhance the crystallization velocity, temperature and degree of crystallinity, moreover, the spherulites became smaller and more homogeneous. The nucleated PP showed different crystallization structure, morphology, and thermodynamics and kinetics. β -phase in the PP was induced, the maximal relative content of β -form (K_{β}) was 54% when the mass fraction of LCP-H4 was 0.9%, and the crystalline temperature and time were 128°C and 1 h, respectively. In addition, the birefringence of β spherulites is stronger than that of α spherulites, this difference is related to their particular growth way and lamellar morphology. The trigonal β spherulite with the sheaflike grain growth is bright and colorful compared with the black and white monoclinic α one with the cross-hatched radial grain growth. Moreover, the molecular arrangement of β crystal is looser than that of α crystal. The melting point of α - and β -crystal was about 153°C and 166°C, respectively.

Keywords Nematic liquid crystalline copolymer, β -Form nucleator, Isotactic polypropylene, Crystallization structure and morphology, Crystallization thermodynamics and kinetics