

PP/PMMA/PP-g-MAH 共混物的结晶和相形态研究*

吴宁晶^{1,2**} 杨 鹏¹

(¹青岛科技大学橡塑材料与工程教育部重点实验室 青岛 266402)

(²复旦大学聚合物分子工程教育部重点实验室 上海 200433)

摘 要 采用偏光显微镜和相差显微镜详细研究 PP/PMMA 不相容聚合物共混物体系和 PP/PMMA/PP-g-PMMA 增容共混体系的结晶和相形态. 偏光显微照片的研究结果表明,增容剂 PP-g-MAH 中 PP 结晶需要克服更多的能垒,导致 PP 结晶形态变得不完善,球晶尺寸变小. 比较 PP/PMMA 和 PP/PMMA/PP-g-MAH 的相差显微照片可以看出,由于增容剂的加入,PP 与 PMMA 相之间的界面变得模糊,两相的相容性变好. 随着 PP-g-MAH 中 MAH 接枝率的增加,PMMA 分散相的尺寸减小且变得均匀;当增容剂的接枝率为 2.41%,添加的质量分数为 4.71%,PP/PMMA 共混体系中 PMMA 分散相的相畴尺寸可达最小. PP-g-MAH 作为反应型增容剂,一方面与 PP 在界面区域产生共晶;另一方面,MAH 极性基团与 PMMA 的极性基团间产生的强的化学键合作用,使得界面区域的 PP-g-MAH 分子采取有利于降低构象熵的构象来起到增容作用. PP/PMMA 共混物在 130℃ 等温结晶的结果显示,PMMA 相对 PP 的结晶形态的影响较小,PP 结晶呈现典型的均相成核特征. PP/PMMA 共混体系中加入 PP-g-MAH,PP 结晶尺寸减少. 与非等温结晶相比,等温结晶的 PP/PMMA 共混物中 PMMA 相区尺寸明显偏大.

关键词 PP, PMMA, PP-g-MAH, 结晶, 相形态

聚合物的共混改性是高分子材料科学与工程领域中的一个重要研究方向. 将不同种类的聚合物采用物理或化学的方法共混,不仅可以显著改善原聚合物的性能,形成具有优异综合性能的聚合物体系,而且可以极大地降低聚合物材料开发和研制过程中的费用. 由于聚合物共混体系中各组元间的相容性是影响聚合物共混体系形态结构和性能的重要因素,所以在设计和开发新型共混材料的过程中,首先要考虑共混体系的相容性问题. 两相间相容性的不同,分散相会形成不同的相形态,直接会导致材料的力学性能有很大的差异. 同时对于有结晶的相,共混会对结晶相产生影响. 总之,研究不相容聚合物共混物的相形态具有十分重要的科学与实践意义^[1,2].

本文以聚丙烯(PP)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)的共混物作为研究对象,采用偏光显微镜和相差显微镜来研究 PP/PMMA 不相容聚合物共混物的结晶和相形态. 其中采用不同接枝率的聚丙烯-g-马来酸酐(PP-g-MAH)作为 PP/PMMA 共混物体系的增容剂,详细研究了共混体系在增

容剂用量变化的情况下,连续相 PP 的结晶和分散相 PMMA 的相形态的变化规律.

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯(PP),粉料 PP 225 MFR = 10.32 g/10min (230℃ 2.16 kg),山东寿光天健华工有限公司;聚甲基丙烯酸甲酯 LG PMMA IF850, $M_w = 8.0 \times 10^4$, $M_w/M_n = 2.1$, MFR = 12.3 g/10min (230℃ 2.16 kg), Hwachi Dong, Yosu-city, Chunranam Do. Korea;马来酸酐(MAH),分析纯,天津市巴斯夫化工有限公司;过氧化二异丙苯(DCP),分析纯,SCRC 国际集团化学试剂有限公司;二甲苯,分析纯,天津市广成化学试剂有限公司;丙酮,分析纯,莱阳经济技术开发区即席化工厂;乙醇,分析纯,烟台三和化学试剂有限公司;浓盐酸,分析纯,烟台三和化学试剂有限公司;氢氧化钾(KOH),分析纯,烟台三和化学试剂有限公司;草酸,分析纯,天津市广成化学试剂有限公司.

* 2009-03-17 收稿,2009-05-24 修稿;复旦大学聚合物分子工程教育部重点实验室开放基金(基金号 fdfzgc0703);** 通讯联系人,E-mail: ningjing_wu@qust.edu.cn

1.2 主要仪器和设备

HAAKE 混炼机, HAAKE RHEOCORD 90 转矩流变仪; 台式动圈温度调节仪, 西安仪表厂制造; 偏光显微镜, 日本 Olympus-BX51. Nikon-E200; 相差显微镜, 日本 Olympus-BX51. Nikon-E200

1.3 PP-g-MAH 接枝物的制备

称量 20.0 g PP 和不同质量百分比的 MAH 于三口烧瓶中, 分别加入 80 mL 二甲苯, 升温至溶解后, 加入 1.00 g 引发剂 DCP, 控制回流温度为 130℃, 反应时间为 6 h, 反应结束后, 用丙酮将产物沉淀, 然后用布氏漏斗抽滤, 真空烘干至样品恒重. 并将产物用滤纸包好放入索氏提取器中, 用丙酮抽提 8 h, 以除去未反应的 MAH 及引发剂, 提纯后的产物于 60℃ 真空烘干至恒重备用^[3,4]. 采用化学滴定法测定接枝物的接枝率.

1.4 PP-g-MAH 接枝率的测定

准确称量约 0.5 g 纯化后的接枝产物, 放入 100 mL 的锥形瓶中, 加热回流 1 h, 使样品完全溶解, 在溶液中加入 15 mL 的 KOH/C₂H₅OH 溶液加热反应 0.5 h, 然后在溶液中加入 3~4 滴酚酞/乙醇溶液作指示剂, 趁热用 HCl/C₂H₅OH 溶液进行反滴定, 溶液变为较浅的粉红色作为滴定的终点. 重复滴定 3 次, 取 3 次的平均值作为接枝物接枝率的结果. 接枝物接枝率的计算公式如下所示^[5,6]:

$$\text{MAH graft yield (wt\%)} = \frac{(N_1 \times V_1 - N_2 \times V_2) \times M}{2 \times W \times 1000} \times 100\%$$

其中, N_1 为 KOH/C₂H₅OH 溶液的浓度 (mol/L); V_1 为所用 KOH/C₂H₅OH 溶液的体积 (mL); N_2 为 HCl/C₂H₅OH 溶液的浓度 (mol/L); V_2 为所消耗的 HCl/C₂H₅OH 溶液的体积 (mL); M 为马来酸酐 (MAH) 的分子量, W 为所测样品的质量 (g).

1.5 PP/PMMA 共混物的制备

将 PP, PP-g-MAH, PMMA 按一定的配比投入 HAAKE 混炼机里, 进行共混体系的混炼, 设定温度 180℃, 混炼时间为 10 min, 转速为 30 r/min.

1.6 结晶及相形态的观察

采用台式动圈温度调节仪将不同样品在加热台升温至 200℃, 采用压片法直接在载玻片上制备被测样品, 然后再将样品自然缓慢冷却, 最后得到非等温结晶的样品. 采用偏光和相差显微镜观察样品的结晶形态和相形态.

等温结晶的样品, 直接将样品放入热台, 从室温升至 250℃ 加热样品, 加热速率 50 K/min, 压片, 恒温 5 min, 以消除样品的热历史, 然后以 100 K/min 的降温速率迅速将温度降至 130℃, 结晶时间设定为 50 min, 采用偏光和相差显微镜观察样品在不同结晶时间的结晶和相形态.

2 结果与讨论

2.1 PP-g-MAH 对 PP/PMMA 共混物结晶的影响

首先通过溶液接枝法合成制备增容剂 PP-g-MAH, 并采用化学滴定法测定其 MAH 接枝率. 然后将 PP、PMMA、PP-g-MAH 在 HAAKE 混炼机 180℃ 混炼得到 PP/PMMA/PP-g-MAH 共混物. 增容剂 PP-g-MAH 的接枝率和 PP/PMMA 共混物具体的混炼配方见表 1.

Table 1 The formula of PP/PMMA and PP/PMMA/PP-g-MAH blends

Sample	PP (g)	PMMA (g)	PP-g-MAH (g)	PP-g-MAH (wt%)	MAH graft yield (wt%)
1	80	20	2	0	0
2	80	20	2	1.96	0.40
3	80	20	2	1.96	1.22
4	80	20	2	1.96	1.74
5	80	20	2	1.96	2.41
6	80	20	5	4.76	2.41
7	80	20	8	7.41	2.41

图 1 是纯 PP 和不同接枝含量的增容剂 PP-g-MAH 的偏光显微照片, 由图可以明显看出, 与纯 PP 相比, 在相同的非等温结晶条件下, PP-g-MAH 中 PP 的球晶尺寸有明显的差异, 有些区域球晶尺寸较大, 呈现完整的黑十字消光, 这些区域被认为是未接枝 MAH 的 PP 链段. 而球晶尺寸较小的区域对应着接枝 MAH 的 PP 和与 MAH 相邻的 PP. 原因是 PP-g-MAH 大分子链上有 MAH 侧基, PP-g-MAH 的分子链不如 PP 的分子链规整, 在结晶时, 链段向晶核的扩散和堆砌需要克服的能垒比 PP 大, 所以较难结晶, 导致增容剂的 PP 结晶完善程度降低, 球晶尺寸变小. 而且, 随着 MAH 接枝含量的增加, 图中尺寸较小的球晶区域面积增加.

PP/PMMA 为热力学不相容体系, PP 为结晶相, 无规立构的 PMMA 为非晶相, 通过偏光显微

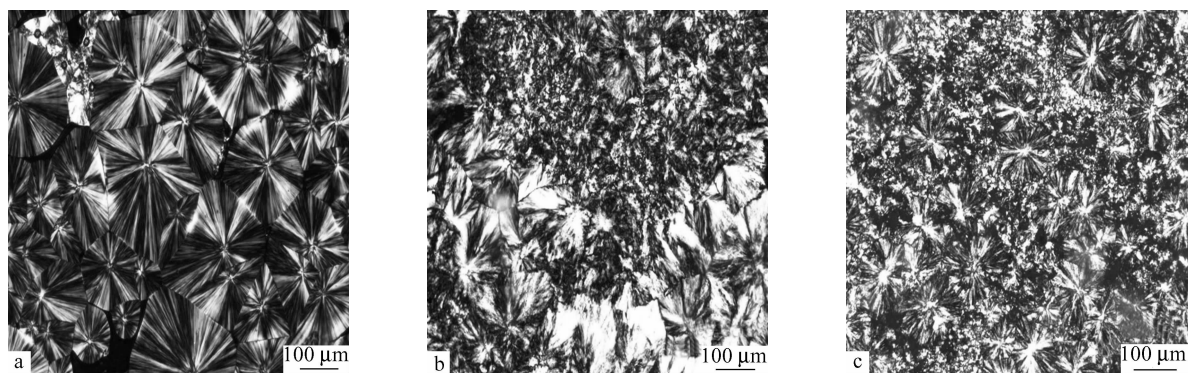


Fig. 1 Polarized micrographs of PP and PP-g-MAH copolymers

a) PP; b) PP-g-MAH (MAH graft yield 1.22 wt%); c) PP-g-MAH (MAH graft yield 1.74 wt%)

镜可以直接观察共混对 PP 结晶形态的影响. PP/PMMA 共混体系和加入增容剂 PP-g-MAH 后的结晶形态的偏光显微照片见图 2. 由图 2(a) 可以看出纯的 PP 球晶完整且颗粒较大, 随 PMMA 的加入, 由图 2(b) 可以看出球晶尺寸逐渐减小且球晶变得不完整, 另外照片中出现很多黑色的非结晶

部分, 对应相差显微镜的照片可以判断黑色区域为分散相 PMMA. 图 2(c) ~ 2(f) 分别是在 PP/PMMA 共混体系中加入质量分数为 1.96% 接枝率分别为 0.4 wt%、1.22 wt%、1.74 wt% 和 2.41 wt% PP-g-MAH 的偏光显微照片, 由图可以看出, 随着增容剂接枝率的增加, 黑十字消光现象变得

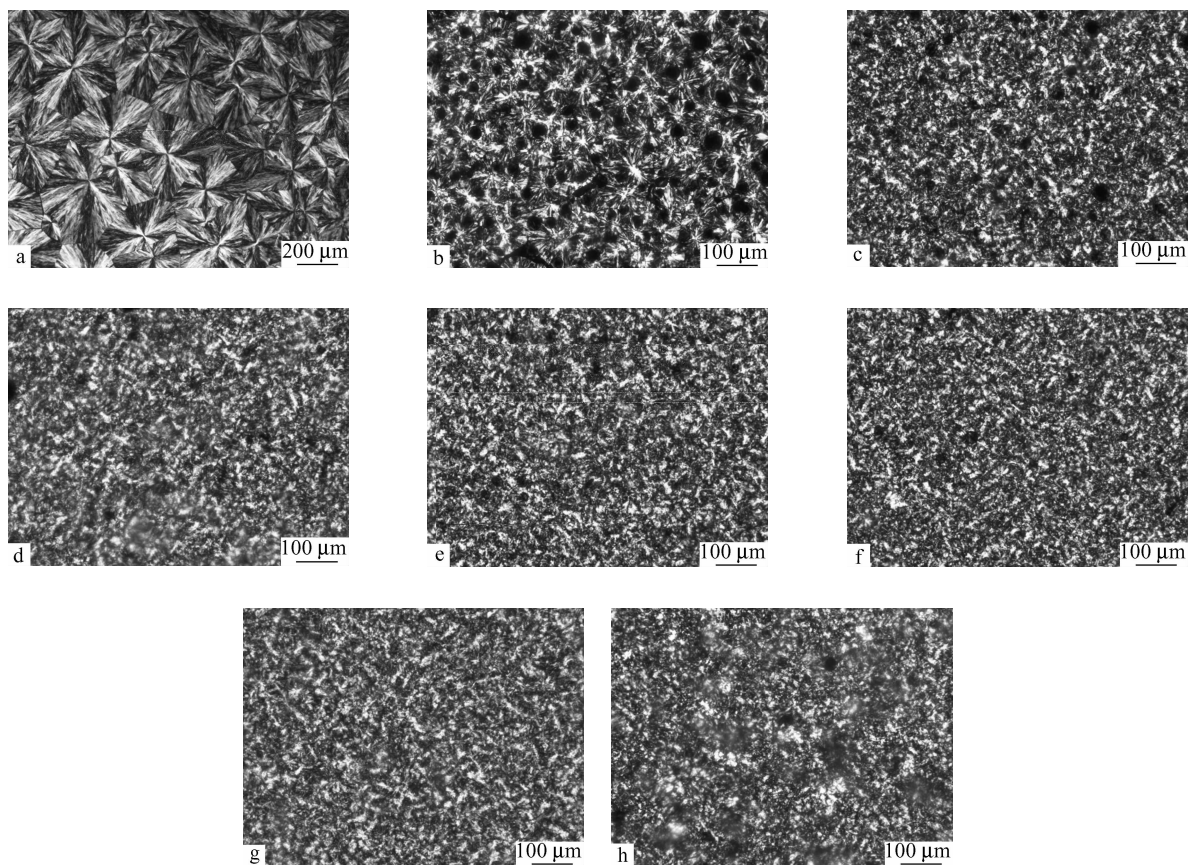


Fig. 2 Polarized micrographs of PP, PP/PMMA and PP/PMMA/PP-g-MAH blends (wt, Multiple; 100)

a) PP; b) PP/PMMA (80/20); c) PP/PMMA/PP-g-MAH (80/20/2) (MAH graft yield 0.40%); d) PP/PMMA/PP-g-MAH (80/20/2) (MAH graft yield 1.22 wt%); e) PP/PMMA/PP-g-MAH (80/20/2) (MAH graft yield 1.74 wt%); f) PP/PMMA/PP-g-MAH (80/20/2) (MAH graft yield 2.41 wt%); g) PP/PMMA/PP-g-MAH (80/20/5) (MAH graft yield 2.41 wt%); h) PP/PP-g-MAH/PMMA (80/20/8) (MAH graft yield 2.41 wt%)

逐渐不明显,PP 球晶更加不完善.另一方面,图 2(c~f)与图 2(b)相比,可以很直观地看出黑色区域的数目减少;而且黑色区域的平均尺寸明显变小. PP/PMMA 共混体系中加入增容剂 PP-g-MAH 会使球晶尺寸逐渐减小,结晶不完整.原因是 PP-g-MAH 分子链上的 MAH 侧基是极性侧基,它与 PMMA 分子之间存在一定的相互作用力,因此在 PP 的结晶过程中,PP-g-MAH 链段在向晶核扩散和堆砌时会受到牵制,需要克服的能垒比纯 PP 大,所以较难结晶,最终导致 PP/PMMA/PP-g-MAH 共混体系的 PP 结晶完善程度降低.

图 2(f)~2(h)分别对应的是加入不同份数的接枝率为 2.41 wt% 的 PP/PMMA/PP-g-MAH 共混体系的偏光显微照片.当加入 1.96 wt% PP-g-MAH 时,PP/PMMA/PP-g-MAH 共混体系中有较明显的黑色区域,但数目较少;当加入的增容剂时增加到 4.76 wt% 时,照片中 PP 球晶排列更密集,已较难观察到黑色区域.这说明在相同的放大倍数下,较难分辨出 PMMA 相,也就是说,随着 PP-g-MAH 加入量的增加,PMMA 的相尺寸变小,PP/PMMA/PP-g-MAH 共混体系的相容性提高;继续增加 PP-g-MAH 加入量,当加入 7.41 wt% PP-g-MAH 时,照片中又出现了明显的黑色区域,且较加入 1.96 wt% 增容剂时的共混体系的尺寸有增加.这说明继续增加增容剂的用量,反而会使 PMMA 分散相的尺寸变大,而且分散变得不再均匀.

2.2 PP 与 PMMA 共混体系的相容性和相态结构

PP/PMMA 为热力学不相容体系,PP 的折光指数为 1.490,PMMA 的折光指数为 1.410,可以同时通过相差显微镜观察共混体系中分散相 PMMA 的相形态变化情况.

2.2.1 PP/PP-g-MAH/PMMA 共混体系的相容性

聚合物的相容性,有热力学相容性,结构相容性和工艺相容性等.能满足热力学相容性条件的聚合物很少.根据聚合物-聚合物相容理论,只有当两种聚合物的溶解度参数 δ_1, δ_2 之差绝对值小于 0.5 时,这两种聚合物才能以任意比例相容,即所谓的热力学相容.本体系各组分的溶解度参数见表 2.由表可见,共混体系中 PP 与 PMMA 和 PP-g-MAH 中,任意两者的溶解度参数均不能满足热力学相容条件.因此,不论 PP/PMMA 二元体系或者 PP/PMMA/PP-g-MAH 三元体系,均为热

力学不相容体系.实际上,PP-g-MAH 的增容作用,一方面靠 PP-g-MAH 中的 PP 相与 PP 产生共晶;另一方面,PP-g-MAH 作为一种功能化聚合物,MAH 极性基团与 PMMA 极性聚合物产生的特殊相互作用.所以在 PP/PMMA 共混物中加入 PP-g-MAH 可以明显提高 PP/PMMA 共混物的相容性.由于不同化学结构性质的限制,处于 PP/PMMA 界面区域的 PP-g-MAH 主链受到 PMMA 的排斥作用,而 MAH 受到本体 PP 的排斥.这些作用促使界面区域的 PP-g-MAH 分子采取的构象是大多数 PP 主链面向 PP 本体并与之产生共晶,而 MAH 主要面对 PMMA 本体并与之产生特殊的相互作用.采取上述构象的结果是导致共混物的界面自由能和 PP-g-MAH 的构象熵降低.由于构象熵减小,降低了共混体系的自由能,从而使得 PP 和 PMMA 的相容性得到提高^[7,8].

Table 2 δ values of different components for the PP/PP-g-MAH/PMMA blend^[2]

	PP	MAH of PP-g-MAH	PMMA
$\delta(\text{J}/\text{cm}^3)^{1/2}$	15.6	19.2	18.6

2.2.2 PP/PMMA/PP-g-MAH 共混体系的相形态

图 3 分别是 PP 和 PP/PMMA 共混体系中加入不同接枝率和不同份数 PP-g-MAH 的相差显微照片.由图 3(b)可以看出,PP/PMMA 二元体系中,PP 为连续相,PMMA 为分散相.分散相 PMMA 在相图中成颗粒状,颗粒的分散性非常差,粒径尺寸较大,且分布较宽.由于 PP 与 PMMA 间的不相容,造成了照片中存在非常明显的 PMMA 相的团聚现象,且团聚相与 PP 相之间的界面清晰,呈现典型的海岛型两相不相容结构特征.图 3(c)、3(d)的结果显示,由于增容剂 PP-g-MAH 的加入,PMMA 相的团聚现象明显减少. PMMA 分散相的粒径尺寸明显变小,粒径分布变得均匀,而且两相界面变得模糊,这说明 PP-g-MAH 的加入明显改善 PP/PMMA 共混体系的相容性.

比较图 3(d),3(e),3(f)可以看出,当加入增容剂 PP-g-MAH 的接枝率为 0.4 wt% 时,PMMA 分散相的粒径尺寸明显变小,粒径分布变得均匀,但相图中仍存在少量的 PMMA 相的团聚;随着增容剂的接枝率提高到 1.22 wt% 时,PMMA 分散相的尺寸继续变小,在此放大倍数下,有些区域较难辨认出 PMMA 相.增容剂的接枝率继续增加到 1.74 wt%,相图中只观察到少量的 PP 与 PMMA

两相的界面,界面内的粒子尺寸较难辨出.这说明 PMMA 相的尺寸变得更小.

图 3 (f),3(g),3(h)是增容剂 PP-g-MAH(接枝率为 2.41 wt%)在不同用量情况下的相差显微照片.当 PP-g-MAH 从 1.96 wt% 增加到 4.71 wt%时,PMMA 分散相的分散性变好,但随着加入 PP-g-MAH 的重量份数继续增大到 7.41 wt%,PMMA 分散相的分散程度变差,PMMA 分散相尺寸变大.这同样说明 PP-g-MAH 用量并不是越大越好,要使增容剂达到最好的分散效果,PP-g-MAH 的用量有一个最佳值.原因是当 MAH 功能

团数量太低时,MAH 和 PMMA 发生键合作用的数量有限,导致共混物的界面自由能和 PP-g-MAH 的构象熵不能降到最低,所以增容效果不是最好.但当 MAH 功能团数量太高时,和 PMMA 发生键合作的 MAH 基团有剩余,反而造成 PP-g-MAH 分子链排列的混乱程度增大,导致共混物的界面自由能和 PP-g-MAH 的构象熵升高,所以增容效果反而变差.由以上的测试结果可知:当增容剂的接枝率为 2.41 wt%,PP-g-MAH 的质量分数为 4.71 wt%,可以达到较好的增容效果.此结论与前面偏光显微镜的结果是相一致的.

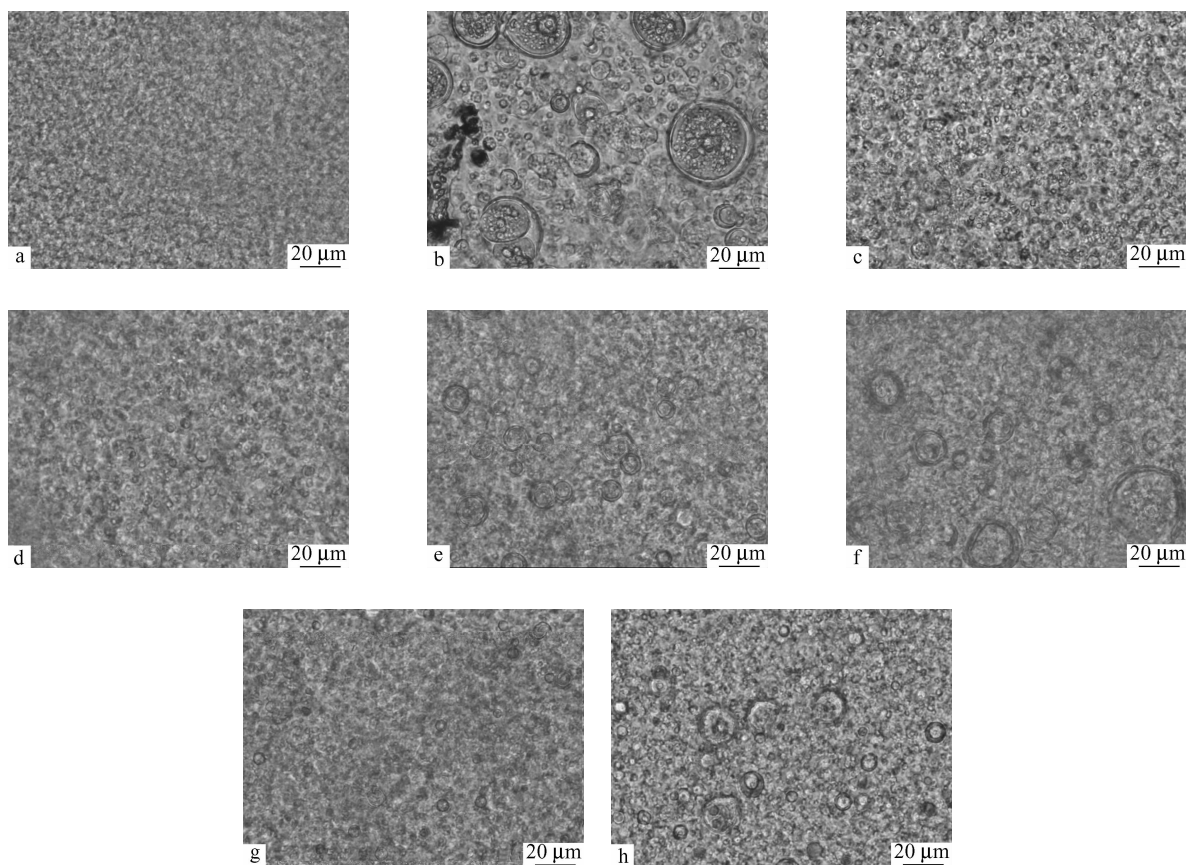


Fig. 3 Discrepancy micrographs of PP/PMMA and PP/PMMA/PP-g-MAH blends (Multiple;500)

a) PP; b) PP/PMMA (80/20); c) PP/PMMA/PP-g-MAH (80/20/2) (MAH graft yield 0.40 wt%); d) PP/PMMA/PP-g-MAH (80/20/2) (MAH graft yield 1.22 wt%); e) PP/PP-g-MAH/PMMA (80/20/2) (MAH graft yield 1.74 wt%); f) PP/PMMA/PP-g-MAH (80/20/2) (MAH graft yield 2.41 wt%); g) PP/PP-g-MAH/PMMA (80/20/5) (MAH graft yield 2.41 wt%); h) PP/PMMA/PP-g-MAH (80/20/8) (MAH graft yield 2.41 wt%)

2.2.3 PP/PMMA/PP-g-MAH 共混体系的界面解释 对于 PP/PMMA 共混体系,PP 连续相和 PMMA 分散相相互接触,链段之间相互扩散.扩散的推动力是链段的热运动,扩散使得 PP 和 PMMA 的相界面两边产生明显的浓度梯度.相界面以及相界面两边具有浓度梯度的区域构成了 PP 和 PMMA 相间的界面层.对于 PP/PMMA 二元共混

体系,两相间的界面层清晰,界面层厚度薄,表明二者的相互作用力小,相容性不好.当加入增容剂 PP-g-MAH 时,PP 和 PMMA 两相间的界面层变得模糊,界面层厚度增大.表明二者的相互作用力增大,相容性增加.因为反应型增容剂 PP-g-MAH 的侧基酸酐键,与 PMMA 的酯基间可以形成化学键的互相结合,这种特殊的键合作用,结果导致共混

物的界面自由能和 PP-g-MAH 的构象熵降低,最终降低了共混体系的自由能,所以 PP/PMMA/PP-g-MAH 共混体系的相容性得到提高.

2.3 PP/PMMA/PP-g-MAH 共混物的等温结晶过程

图 4 是 PP/PMMA 和 PP/PMMA/PP-g-MAH 共混物在 130℃ 等温结晶不同时间的偏光显微照片. 由图可以看出,对于 PP/PMMA 共混物,与相差显微照片相对应,球晶中的黑色区域对应着 PMMA 相区,PP 球晶在生长过程中,绕过 PMMA

相区继续生长,PP 结晶呈现典型的均相成核的特征. 当共混体系中加入 PP-g-MAH,在相同的结晶时间内,图 4(b3)与 4(a3)相比,PP 球晶大小不一,且球晶尺寸相对偏小,这说明 PP-g-MAH 对 PP 的结晶有着较大的影响,PP-g-MAH 大分子链上的 MAH 极性侧基使得 PP/PMMA/PP-g-MAH 共混物中的 PP 结晶完善程度降低,结晶尺寸减少. 这与非等温结晶偏光显微镜的测试结果是相一致的.

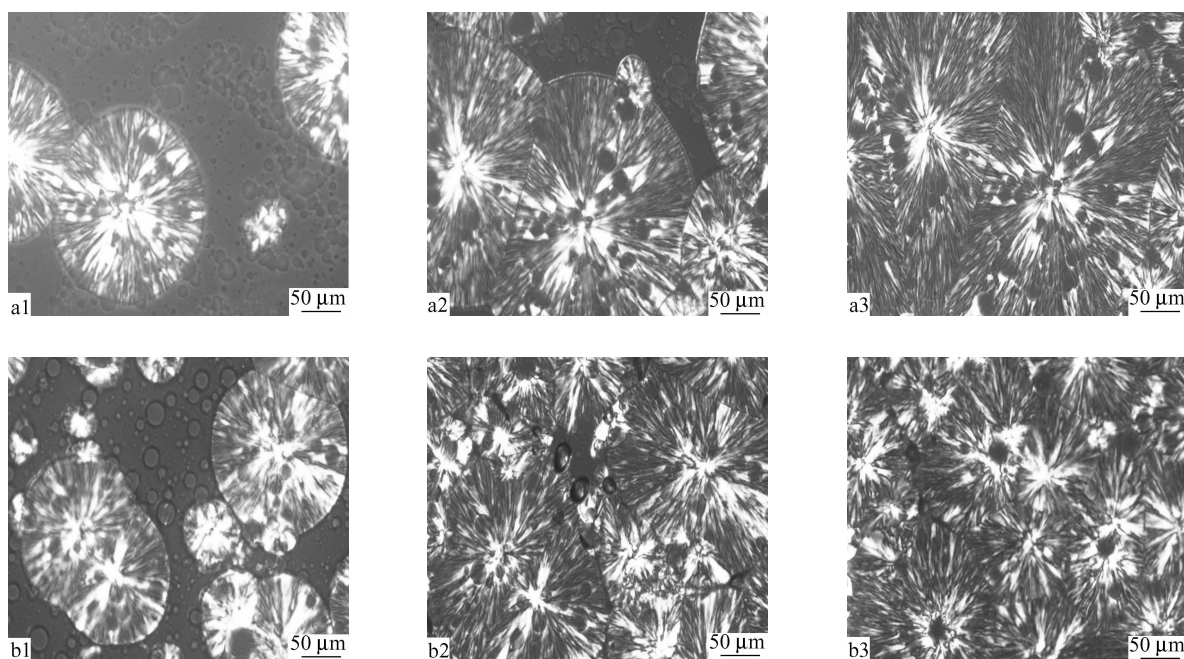


Fig. 4 Polarized micrographs of PP/PMMA and PP/PMMA/PP-g-MAH blend in isothermal crystallization process at 130℃ (Multiple:200)
a1 ~ a3) PP/PMMA(80/20); (a1) 8 min, (a2) 12 min; (a3) 20 min b1 ~ b3) PP/PMMA/PP-g-MAH (80/20/2) (MAH graft yield 1.22 wt%); (b1) 8 min; (b2) 12 min, (b3) 20 min

图 5 是 PP/PMMA 和 PP/PMMA/PP-g-MAH 共混物在 130℃ 等温结晶过程中不同结晶时间的相差显微照片. 当两种共混物被加热到 250℃,并保持 5 min. 由于加热温度超过 PMMA 的黏流温度,PMMA 相发生流动,PP 与 PMMA 两相的不相容促使 PMMA 相发生聚集,并且随着温度快速下降到 130℃,这种聚集状态不再发生变化. 由图 5(a)可明显看出 PMMA 相的聚集使得 PMMA 相区平均尺寸较大,而且分布非常不均匀. 图 5(b)是 PP/PMMA 共混物 130℃ 等温结晶 20 min 的相差显微照片,由于结晶温度远低于 PMMA 相的黏流温度,所以 PMMA 相区变化不大,而且图 5(b)还可以直观观察到 PP 晶区和晶界. 图 5(c)是 PP/PMMA/PP-g-MAH 共混物 130℃ 未结晶时的相差显微照片,与图 5(a)相比,PMMA 相区平均尺寸

小,并且相区分布比较均匀. 图 5(d)中 PMMA 相没有明显的变化,与图 5(b)相比,可以看出 PP 晶区尺寸明显偏小,这与以上的观察结果相一致. 总之,对于 PP/PMMA 共混物的等温结晶,由于 PP 与 PMMA 两相是热力学不相容,在 PMMA 黏流温度以上,PMMA 相容易聚集在一起,使得共混物中 PMMA 相区尺寸变大;但 PP/PMMA 共混物在熔融共混时,由于剪切力作用,PMMA 相被机械分散,使得 PMMA 相区尺寸变小. 所以等温结晶与非等温结晶样品相比,PMMA 相区尺寸明显偏大.

3 结论

以聚丙烯和聚甲基丙烯酸甲酯的共混物为研究体系,采用不同接枝率 PP-g-MAH 作为增容剂,利用偏光显微镜和相差显微镜来研究 PP/PMMA

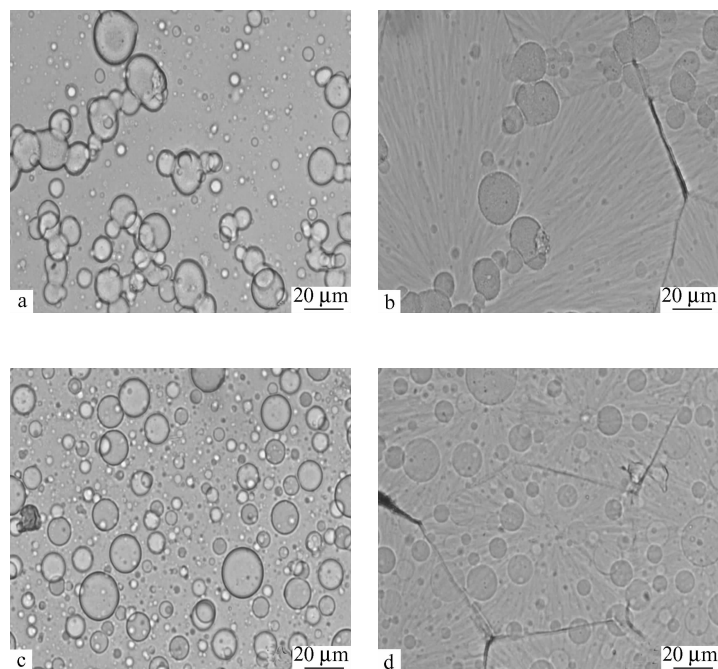


Fig. 5 Discrepancy micrographs of PP/PMMA and PP/PMMA/PP-g-MAH blends in isothermal crystallization process at 130°C (Multiple:500) PP/PMMA(80/20); (a) 0 min, (b) 20 min; PP/PMMA/PP-g-MAH (80/20/2) (MAH graft yield 1.22 wt%); (c) 0 min, (d) 20 min

不相容聚合物共混体系的结晶和相形态的变化情况,得到以下结论.

(1) 偏光显微照片的结果显示,增容剂 PP-g-MAH 的分子链不如 PP 的分子链排列规整,在结晶时,链段向晶核的扩散和堆砌需要克服的能垒较高,导致 PP 结晶完善程度降低,球晶尺寸变小.当 PP/PMMA 共混体系中加入不同接枝率的增容剂 PP-g-MAH,均会使 PP 的球晶结晶不完善且尺寸减小.

(2) PP/PMMA 共混体系中加入增容剂 PP-g-MAH,相差显微照片的结果显示,当加入相同份数的增容剂时,随着增容剂接枝率的增加,分散相 PMMA 分布均匀且相区尺寸减小,并且 PP 与

PMMA 相界面变得模糊.当加入不同份数的接枝率为 2.41 wt% 的 PP-g-MAH 时,其中加入分数为 4.71 wt% 时,PMMA 分散相的相畴尺寸可达最小,但当加入分数增加至 7.41 wt% 时,PMMA 相区尺寸变大,PP/PMMA/PP-g-MAH 共混物相容性变差.

(3) PP/PMMA 共混物在 130°C 等温结晶的结果显示,PMMA 相对 PP 的结晶形态的影响较小,PP 结晶呈现典型的均相成核特征. PP/PMMA 共混体系中加入 PP-g-MAH,PP 结晶尺寸减少.与非等温结晶相比,等温结晶的 PP/PMMA 共混物中 PMMA 相区尺寸明显偏大.

REFERENCES

- 1 Wu Peixi (吴培熙), Zhang Liucheng (张留城). Polymer Blend and Modify (聚合物共混改性). Beijing (北京): Chinese Light Industry Press (中国轻工业出版社), 1998. 1 ~ 14
- 2 Hu Fuzeng (胡福增), Zheng Anna (郑安呐), Zhan Qunan (张群安). Surface and Interface of Polymer and Composites (聚合物和复合材料的表界面). Beijing (北京): Chinese Light Industry Press (中国光明工业出版社), 2001. 86 ~ 94
- 3 Zhang Xinya (张心亚), Fu Heqing (傅和青), Huanghong (黄洪). Journal of Chemical Engineering of Chinese University (高校化学工程学报), 2006, 20(1): 109 ~ 114
- 4 Zhang Cailiang (张才亮), Feng Lianfang (冯连芳), Xu Zhongbin (许忠斌), Wang Jiajun (王嘉骏), Gu Xuping (顾雪萍). Journal of Functional Macromolecules (功能高分子学报), 2005, 18(3): 373 ~ 377
- 5 Zhang Yufeng (张玉峰), Guobao Hua (郭宝华), Zhang Junmin (张建民). Journal of Qinghua University (清华大学学报) (自然科学版), 2001, 41(10): 5
- 6 Ji Ronghua (仇荣花), Zhu Yutian (朱雨田), Zeng Xianbiao (曾宪标), Jiang Wei (姜伟). Polymer Material Science and Engineering (高分子材料科学与工程), 2005, 21(1): 67 ~ 70

7 Cho K, Li F, Choi J. *Polymer*, 1999, 40: 1719 ~ 1726

8 Li Y X, Yang Y M, Yu F S, Dong L S. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 2005, 44(1): 9 ~ 21

CRYSTALLIZATION AND PHASE MORPHOLOGY OF PP/PMMA/PP-*g*-MAH BLENDS

WU Ningjing^{1,2}, YANG Peng¹

(¹ Key Laboratory of Rubber-Plastics, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266402)

(² Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers, Ministry of Education, Shanghai 200433)

Abstract The crystallization and the phase morphology of polypropylene/poly(methyl methacrylate) (PP/PMMA) incompatible blends were studied by using polarizing microscopy and discrepancy microscopy. Polypropylene-*g*-maleic anhydride (PP-*g*-MAH) was used as a compatibilizer for PP/PMMA blends, the results from the polarized micrographs showed that PP crystalline form became incomplete and PP crystal size decreased because of the crystallization of PP conquering more energy barrier. The results showed that the compatibility of PP and PMMA phases became better, and the interface areas between PP and PMMA phases became unclear in the PP/PMMA/PP-*g*-MAH blends. When the MAH graft yield of PP-*g*-MAH was increased, the size distribution of PMMA phase became uniform and the size of PMMA phase decreased. When the graft yield of PP-*g*-MAH was 2.41 wt% and the concentration of PP-*g*-MAH in PP/PMMA/PP-*g*-MAH blends was 4.71 wt%, the size of PMMA dispersed phase showed a minimum value. PP-*g*-MAH was a reactive compatibilizer, on the one hand, PP segments of PP-*g*-MAH and PP homopolymer were crystallized together; on the other hand, the acid anhydride groups of MAH were linked with the ester groups of PMMA by covalence. The conformation of PP-*g*-MAH in the interface between PP and PMMA phases decreased the whole system entropy and improved the compatibility of PP/PMMA blends. PP/PMMA and PP/PMMA/PP-*g*-MAH blend was isothermally crystallized at 130°C. The polarized micrographs showed that the PP crystallization for the PP/PMMA blend exhibited the characteristics of homogeneous nucleation; and PP crystal size for PP/PMMA blends was larger than that for PP/PMMA/PP-*g*-MAH blend. PMMA phase size for PP/PMMA blend after isothermal crystallization at 130°C was obviously larger than the corresponding PMMA phase size under non-isothermal crystallization.

Keywords PP, PMMA, PP-*g*-MAH, Crystallization, Phase morphology