

·研究简报·

*s*PS/*i*PP 共混物晶型研究*

徐德民 张明革 柯毓才 胡友良**

(中国科学院化学研究所 分子科学中心 工程塑料国家重点实验室
中国石油天然气集团公司催化重点实验室北京催化研究室 北京 100080)

关键词 间规聚苯乙烯, 共混物, 晶型

间规聚苯乙烯(*s*PS)由于熔点高达 270℃, 并具有优良的耐热、耐水、耐溶剂及良好的电绝缘性^[1], 已成为一种新型高性能的半结晶热塑性工程塑料。但是 *s*PS 分子链刚性比较大, 比较脆, 结晶速度快, 加工流动性差, 特别是在熔体加工过程中很容易开裂, 因此限制了其广泛应用。为了提高它的韧性和改善其加工性能, 通常采用物理共混和化学共聚的方法。如 *s*PS/*a*PS 共混物, 苯乙烯和丙烯的嵌段共聚物等。间规聚苯乙烯与聚丙烯之间不相容, 使用物理共混方法得到的共混物的性能得不到明显改善。最近我们试图采用一种新型 3-茚基乙酰丙酮为给电子体合成 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4/3\text{-茚基乙酰丙酮-MAO}$ 催化剂^[2,3], 进行苯乙烯和丙烯聚合, 得到了分散相尺寸小、部分相容的间规聚苯乙烯 *s*PS/*i*PP 的共混材料。该催化剂的活性可达 $1.5 \times 10^5 \text{ g B/mol} \cdot \text{Ti} \cdot \text{h}$, 合成 *s*PS/*i*PP 共混材料的组成可通过控制聚合条件进行调节。

对于具有高立体规整性的聚合物, 由于其结晶条件不同, 如结晶温度、采用的溶剂及热处理的条件等, 使晶相中的构象也不相同, 在聚合物中经常多种晶型同时存在。如 *i*PP 一般存在 α 、 β 、 γ 和 δ 四种晶型^[4,5], 分子链呈 3/1(TG)螺旋构象^[5,6]。*s*PS 的多晶型现象更为复杂。从 X 光衍射和 FT-IR 光谱等已证实, 它存在 α 、 β 、 γ 和 δ 四种晶型^[7-12]。 α 和 β 晶型是一种反式平面 Zig-Zag 的链构象。而 γ 和 δ 晶型则是一种 S(2/1)2 的螺旋链构象。 δ 晶型一般认为是由于溶剂存在与溶剂一起形成的螯合结构, 而 γ 晶型是溶剂被除去形成的所谓干燥晶系。 α 和 β 晶型由于热历史和热处理条件等不同还会出现不同的有序结构, 即两种介序的 α' 和 β' 晶型的极端和两种有序的 α'' 和 β''

晶型的另一种极端。随着第二组分的加入, 各组分的晶型可能发生显著的变化^[13]。如在 *s*PS 与 *a*PS 或 PPO 的共混物, *s*PS 只出现 β 晶型^[14]。Hong 等^[15]在研究苯乙烯单体与柔性单体及刚性单体共聚时发现, 与柔性单体共聚生成的共混物仅形成 β 晶型, 而与刚性单体共聚生成的共混物易形成 α 晶型。我们试图采用釜内聚合法制备的 *s*PS/*i*PP 的共混物以改变 *s*PS 和 *i*PP 的晶相中的构象, 形成不同的晶型。本文是上一篇工作的继续^[3], 通过 FTIR 和 X-射线衍射研究了 *s*PS/*i*PP 共混物的分子链构象、晶型及结晶的情况。

1 *s*PS, *i*PP 和 *s*PS/*i*PP 共混材料的制备

粉状 *s*PS, *i*PP 和 *s*PS/*i*PP 共混材料采用釜内聚合苯乙烯和丙烯单体制备, 具体操作参照文献 [2,3] 方法。干燥后的粉状聚合物用 Mini-Max 注塑机, 在 290℃ 挤成宽 1.5 cm 厚 0.3 cm 样条, 缓慢冷却至室温后, 进行 X 射线衍射实验, 样条粉碎后进行傅立叶红外实验。聚合生成的共混物 1~5 号样品的重量百分组成是通过 $^{13}\text{C-NMR}$ 峰值积分面积计算得出^[3], 分别为 *s*PS/*i*PP = 55.5/44.5、59.0/41.0、76.3/23.7、82.1/17.9 和 83.8/16.2。

2 表征测试

傅立叶红外光谱由 Perkin-Elmer 2000 测定, 经 KBr 压片, 测定范围 400~1600 cm^{-1} 。X-射线衍射谱由 Japan D/max-RB12-kW X-射线衍射仪测定, 2θ 角的衍射范围为 1.5°~40°。

3 红外谱图分析

纯 *s*PS, 纯 *i*PP 和不同组成配比 *s*PS/*i*PP 共混物 FT-IR 图谱如图 1 所示。谱带区域选择在 *s*PS 和 *i*PP 两者构象及晶型的敏感区, 即 400 和 1600 cm^{-1} 之间。由图看出 *s*PS 在 539 cm^{-1} 出现全反式

* 2000-12-13 收稿, 2001-02-18 修稿; 国家重点基础研究发展规划项目(G1999064800); ** 通讯联系人

链构象的谱带和 1222 cm^{-1} 与晶区有关反式长序列构象的谱带(如箭头所示)^[9,10] 而不出现 499 、 512 、 571 、 934 和 943 cm^{-1} 等与 γ 和 δ 晶型的螺旋构象有关的特征带^[9]. 表明粉状聚合物经干燥处理后, 样品内部没有溶剂存在. 另外从 FT-IR 图看出, 903 cm^{-1} 的谱带是 α 晶型的特征带, 说明所研究的样品经过 290°C 加工, sPS 没有 β 晶型(911 cm^{-1} 为特征带)^[10]、 γ 和 δ 晶型而只有 α 晶型的存在. 与纯 sPS 比较, 共混物中没有明显的晶型变化, 只有 α 晶型存在, 只是随 iPP 含量增加这些谱带强度降低. 对于纯 iPP 来说, 在 973 和 997 cm^{-1} 分别出现与非晶区短螺旋链构象及晶区长螺旋链的构象.

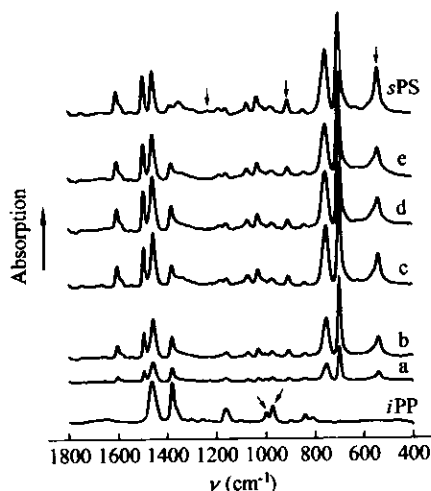


Fig. 1 FTIR spectra of sPS, iPP and sPS/iPP blends

同样, 在共混物中也存在这些谱带, 但是随 sPS 含量增加这些谱带的强度降低.

4 X-射线衍射分析

图 2 是纯 sPS, 纯 iPP 和各种不同组成共混物的 X 光衍射谱图. 对于纯 sPS, 除了观察到 $2\theta = 6.7^\circ$ 、 11.6° 、 13.5° 、 20.3° 很强的衍射峰和 23.6° 较弱的衍射峰(α 晶型的特征峰)外, 还有 10.3° 、 14.0° 、 15.6° 和 17.9° 的衍射峰, 表明该 sPS 属典型的 α 晶型, 且趋于更为有序的 α'' 晶型结构, 它是属于三角晶系^[7] 或准菱形晶系^[8]. 图中也没有观察到分别属于 γ 和 δ 晶型的 8.2° 和 9.4° 的衍射峰, 与红外谱图分析的结果是一致的. 虽然在 12° 和 18.2° 有非常微弱的衍射峰, 表明 β 晶型存

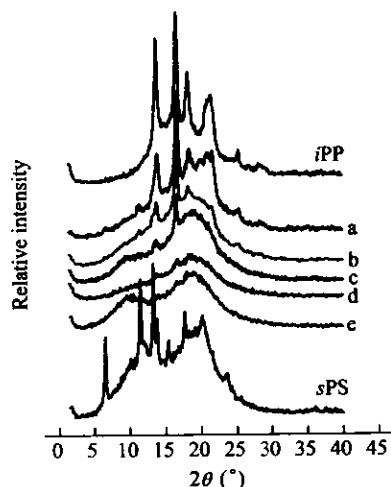


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of sPS, iPP and sPS/iPP blends

在是很少的. 对于纯 iPP 样品, 在 14.2° 、 16.9° 、 18.4° 和 21.8° 观察到很强的衍射峰. 此外, 还观察到 25.6° 、 17.9° 、 27.0° 和 28.5° 的弱衍射峰, 表明纯 iPP 主要是单斜 α 晶型存在, 但也存在极少量由低分子量引起的 γ 晶型(在 15.3° 非常微弱的峰). 从共混物的衍射谱图发现 iPP 组分特征衍射峰比 sPS 的明显清晰, 表明 iPP 组分的结晶比 sPS 组分的结晶完善. 而 iPP 在 14.2° 、 16.9° 和 18.4° 的衍射峰仍然存在, 尤其 iPP 含量超过 23% 时, iPP 组分的这些衍射峰更加明显, 共混并不改变 iPP 的 α 晶型结构. 与 iPP 组分的衍射峰相比, 共混物中 sPS 组分的衍射峰较弥散, 特别是当 sPS 含量超过 75% , 衍射峰不易观察. 与 DSC 测定的结果是一致的, 熔化峰明显变宽^[3], 共混改变了 sPS 组分的结晶行为, 使各组分的结晶度下降, 尤其是 sPS 含量大于 75% 时, 共混物的熔点与纯 sPS 相比降低了 9°C , 结晶不完善. 但仍可在 11.6° 和 13.9° 观察到弱的衍射峰, 表明共混并没有改变 sPS 组分 α 晶型结构. 另一方面, 随着聚合温度升高, 由于催化剂对 sPS 组分的活性显著增加, 使共混物中 sPS 组分含量提高, 间规度可能稍有降低, 因此结晶度下降也不容易完善. 而聚合温度对 iPP 组分的催化活性影响不大, iPP 的等规度受聚合温度的影响较小.

REFERENCES

- 1 Ishihara N, Seimiya J, Uio M. *Macromolecules*, 1986, 19: 2464 ~ 2465
- 2 Xu Demin (徐德民), Hu Youliang (胡友良), Ke Yucai (柯毓才), Zhang Shuqing (张书清). CN patent, 00129587. X. 2000-10-17
- 3 Xu Demin (徐德民), Ke Yucai (柯毓才), Hu Youliang (胡友良), Wu Chunhong (吴春红). *Acta Polymerica Sinica* (高分子学报), 2001, (5): 594 ~ 598
- 4 Addink E J, Beintema J. *Polymer*, 1961, 2: 185 ~ 193
- 5 Turner J A, Aizlewood J M, Beckett D R. *Macromol Chem*, 1964, 75: 134 ~ 158
- 6 Miyamoto T, Inagaki H. *J Polym Sci*, 1969, A2, 7: 963 ~ 981
- 7 Greis O, Xu Y, Asano T, Petermann J. *Polymer*, 1989, 30: 590 ~ 594
- 8 Guerra G, Vitagliano V M, De Rosa C, Petraccone V, Corradini P. *Macromolecules*, 1990, 23: 1539 ~ 1544
- 9 Zimba C G, Rabolt J F, English A D. *Macromolecules*, 1989, 22: 2867 ~ 2869
- 10 Guerra G, Musto P, Karasz F E, Macknight W J. *Makromol Chem*, 1990, 191: 2111 ~ 2119
- 11 Wensheng Bu, Yuying Li, Jiasong He, Jijun Zeng. *Macromolecules*, 1999, 32: 7224 ~ 7225
- 12 Woo E M, Sun Ya Sen, Lee Meng Lu. *Polymer*, 1999, 40: 4425 ~ 4429
- 13 Corradini P, Guerra G. *Adv Polym Sci*, 1992, 100: 183 ~ 223
- 14 Wu F S, Woo E M. *J Polym Sci, Polym Phys*, 1998, 36: 2725 ~ 2735
- 15 Hong B K, Kim K H, Cho J C, Jo W H, Kim J. *Macromolecules*, 1998, 31: 9081 ~ 9083

STUDIES ON CRYSTAL FORMS OF *s*PS/*i*PP BLENDS

XU Demin, ZHANG Mingge, KE Yucai, HU Youliang

(State Key Lab of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The conformation of polymer chains and the crystal forms of syndiotactic polystyrene (*s*PS)/isotactic polypropylene (*i*PP) blends, prepared by reactor polymerization were investigated. Results indicated that the crystal forms of *s*PS and *i*PP in blends were similar to those in neat polymers. Both *s*PS and *i*PP in blends existed in α forms, which were not affected by blending. The results obtained from X-ray and FTIR measurements show that the crystallinity of *s*PS and *i*PP was reduced by blending. With increasing the *s*PS content, especially over 75%, the crystallinity of *s*PS and dimension of *s*PS crystals were evidently reduced.

Key words Syndiotactic polystyrene, Blend, Crystal form