

聚丙烯与 SBS 嵌段共聚物共混时的结晶行为*

徐 懋 胡世如 张秀梅 关家玉

(中国科学院化学研究所)

摘 要

用偏光显微镜,小角光散射,动态力学测量和 DSC 等方法研究了聚丙烯和 SBS 共混物的结晶行为。结果表明,SBS 的混入可以降低聚丙烯的结晶程度和阻碍球晶的形成,因而有利于提高聚丙烯塑料的抗冲击性能。从 DSC 实验也看到共混物中的聚丙烯具有较高的结晶速率。

聚丙烯(PP)塑料性能上的一个缺点是抗冲击性能较差,在低温下问题就更加突出^[1]。人们常用弹性体与 PP 共混以改进性能。热塑弹性体 SBS (聚苯乙烯-聚丁二烯-聚苯乙烯三嵌段共聚物)是一种可以选用的材料。已有报道^[2,3],只要在 PP 中混入少量的 SBS (重量分数约 10%) 就可使 PP 的抗冲击性能有明显改善。

关于利用与橡胶共混来改进高聚物的抗冲韧性的机理的研究工作很多,但主要是关于像聚苯乙烯那样一些非结晶性的高聚物体系的。在结晶性高聚物,例如 PP 与橡胶共混时,分散的弹性微区的存在显然还应是性能改进的重要原因,但橡胶相的引入是否会影响 PP 的结晶程度和结晶形态,从而对抗冲击性能的提高有所贡献是值得研究的问题。近年来人们开始从这角度对 PP 与弹性体的共混体系进行了一些研究^[4-6]。本文用小角光散射,偏光显微镜,动态力学测量,示差扫描量热(DSC)等方法对引入 SBS 后 PP 部分的结晶程度和形态的变化进行了研究。

试 样 与 方 法

所用 PP 树脂是北京向阳化工厂生产的,牌号为 J 300,等规度大于 95%,熔融指数 1 克/10 分,230℃,切应力 2×10^5 达因/厘米²。SBS 是日本旭化成公司生产的 Tufprene X (丁二烯/苯乙烯=60/40) 共混采用两种方法^[3],方法 1 是按所需配比在开炼机(温度 180—200℃)上混炼约 10 分钟,薄通三遍后取下。方法 2 采用螺杆挤出机进行共混($\phi 45$ 毫米,长径比 20/1),先按 PP/SBS = 1/1 的比例制成共混母粒,然后按所需比例将纯 PP 与该母粒一起挤出。片状试样是将共混料用模压法成型的,压制温度 200℃。

在自制的设备上^[7]用照像法记录小角光散射图象。用岩本制作所的粘弹谱仪进行动

* 1980 年 8 月 26 日收到。

态力学性能测量,频率 3.3 赫,升温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ ·用 Perkin-Elmer DSC-II 型示差扫描量热计作升温过程的量热研究。先以升温速率 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 升到 200°C 后,保持 1 分钟,再以 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ 降温,得出相应的 DSC 曲线。热量值用钢标定(熔点 429.6°K , 熔化热 6.79 卡/克)。

结 果 与 讨 论

可用偏光显微镜直接观察样品的结晶形态,图 1 是纯 PP 和 SBS 含量不同的共混样品的显微镜照片(试样压制在两盖玻片之间,厚度为 $20-30\mu$)。可以看到纯 PP 样品中存在着典型的球晶结构,而在混入了 SBS 的样品中则看不到明显的球晶结构。Karger-Kocsis^[6] 和 Asar 等^[7] 在研究 PP 与乙丙橡胶,异戊橡胶和 SBS 共混时也用显微镜方法看到,当增加橡胶用量时,PP 球晶显得不规则,尺寸变小。由于这时结晶区域交接重叠,较难判断是否存在真正的球晶结构。为了弥补显微镜技术的不足,对这些样品进行了小角光散射的研究。众所周知,球晶体系应给出四叶瓣状的 H_v 散射图,并在方位角 $\mu = 45^{\circ}$ 的方向上,散射光随散射角增大出现极大值^[8]。纯 PP 样品给出了典型的球晶散射图(图 2a)。对共混物的研究发现,随着 SBS 混入量的增加, H_v 散射明显减弱。这时散射图样虽呈四叶瓣状,但强度随散射角单调下降,看不到极大值,说明由于 SBS 微区的插入、分割作用,这时样品中基本上未能形成球晶结构,存在的主要是一些棒状或束状的结构^[9,10]。共混样品的 V_v 散射呈圆对称形,这显然是由于样品中存在较大的组成起伏的缘故。

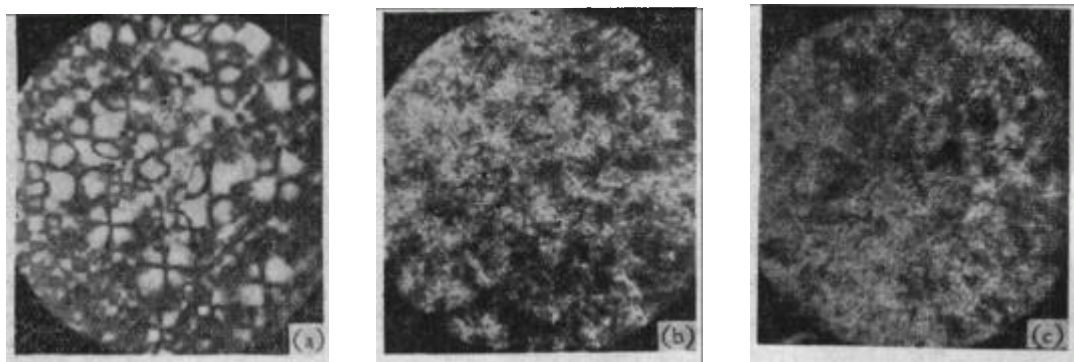


图 1 不同共混样品的偏光显微镜照片

(a) 纯 PP, (b) PP/SBS = 100/20, (c) PP/SBS = 100/50

为考察混入 SBS 对 PP 部分结晶程度的影响,我们进行了动态力学性能的测定。对共混物试样可分别看到反映聚苯乙烯、聚丁二烯和聚丙烯的玻璃化转变的动态力学损耗峰(图 3)。这表明样品中存在着微相分离。观察共混后 PP 玻璃化转变峰的变化发现,随 SBS 用量的增加,除峰值增高外,峰的位置还略向低温移动。这一结果表明 PP 的结晶程度是与 SBS 的混入有关的。在同样的结晶条件下,当 SBS 用量增加时,共混物中的 PP 部分会保留较多的非晶区或有序程度较低的区域。

图 3 中还可看到共混方式不同带来的差别。按方法 2 混合的样品具有略高的 PP 玻璃化转变损耗峰。这可能是由于这种混合方法可以造成 SBS 微区在共混物中有更好的分散,因而能对 PP 的结晶施加更大的影响的结果。

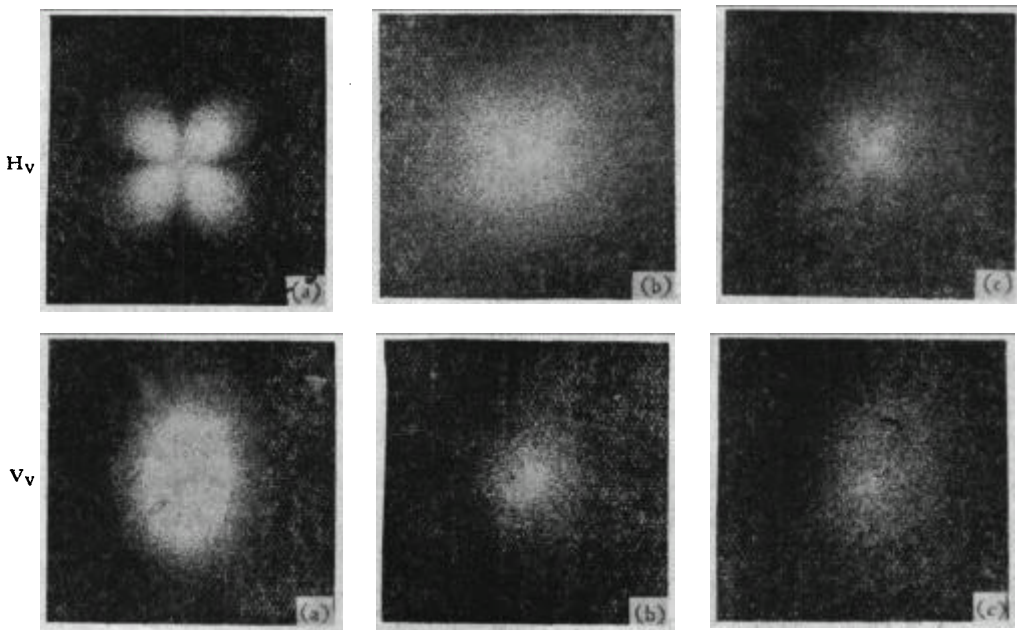


图 2 不同共混样品的小角光散射图象
(a) 纯 PP, (b) PP/SBS = 100/20, (c) PP/SBS = 100/50

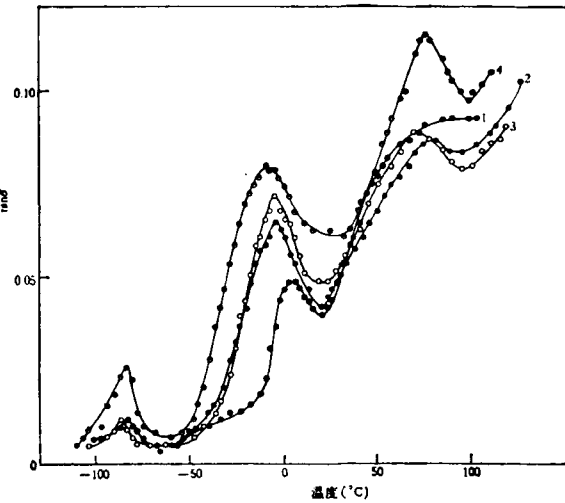


图 3 不同共混样品的动态力学损耗温度谱
○ 纯 PP, ● PP/SBS = 100/20 (方法 1), ○ PP/SBS = 100/20 (方法 2),
◐ PP/SBS = 100/50.

DSC 是研究结晶现象的较好手段。通过升温、降温过程的 DSC 图可以讨论结晶程度和结晶速率等特性^[10],从升温过程的吸热峰(图 4)可看到按峰顶定出的熔点 T_m 随 SBS 的温入稍有下降(表 1)。这与 Karger-Kocsis^[6] 的结果一致。由升温过程吸热峰和降温过程放热峰的面积算出对应于单位重量 PP 的熔融或结晶热量,可以讨论不同试样的结晶程

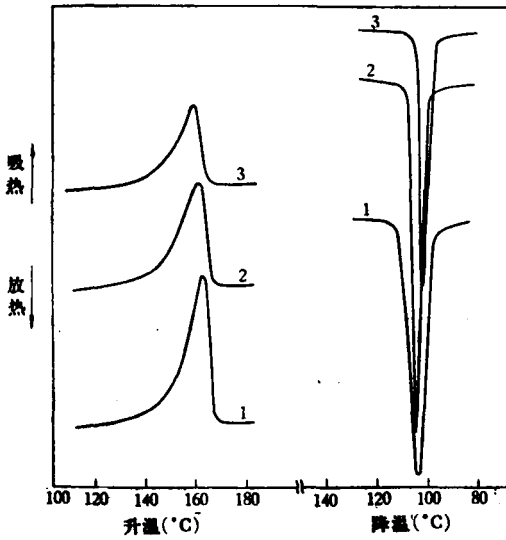


图 4 不同共混样品的 DSC 曲线

1. 纯 PP, 2. PP/SBS = 100/20, 3. PP/SBS = 100/50

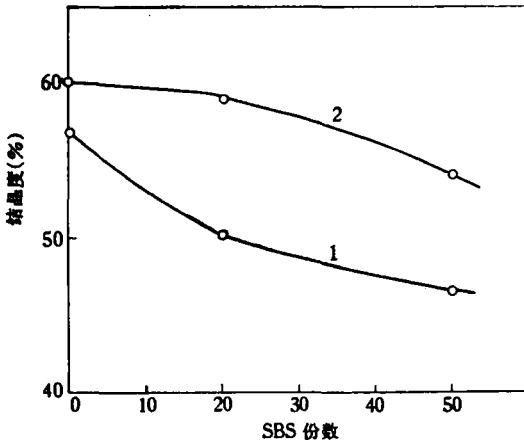


图 5 量热法计算的 PP 结晶度与 SBS 份数的依赖关系

1. 按熔融峰计算值, 2. 按结晶峰计算值
(PP 结晶的熔融热值取 138 焦耳/克^[12])

度。图 5 表明, 随着 SBS 量的增加, 共混物中 PP 部分的结晶程度是下降的。Danesi 与 Porter^[4] 和 Asar 等^[5]均曾用 DSC 方法研究过 PP 和乙丙橡胶共混体系。Asar 等看到了与我们的结果类似的现象, 但下降程度更加显著, 而 Danesi 等则认为结晶程度与乙丙橡胶的用量无关。对降温时放热峰的分析可以得出, 在以 20℃/分的速度降温时, PP 的结晶峰约发生在 105℃ 左右。明显的特点是共混物的放热峰比纯 PP 的窄得多 (表 1), 说明一旦开始结晶时, 共混物中的 PP 具有较快的结晶速率, 然而共混物结晶起始温度还略低于纯 PP 的。对这一现象的合理解释还有待进一步的工作。

根据上述结果可以得出结论: SBS 组分的引入可以降低 PP 部分的结晶程度和改变结晶形态, 阻碍球晶的形成。可以想象这些因素对于改善 PP 塑

表 1

样品组成 PP/SBS	熔点(℃)	结 晶 峰		
		起始温度(℃)	峰温(℃)	峰宽(℃)
100/0	162	117	104	7.5
100/20	160	114	106	3.9
100/50	159	114	104	3.9

料抗冲击性能都是有利的。

致谢: 作者感谢北京化工学院陈耀庭等同志为工作提供了样品, 也感谢纺织部纺织科学研究院吴立衡、崔士俊、徐力平同志协助进行 DSC 测定。

参 考 文 献

- [1] Иванюков, Д. В., Фридман, М. Л., «Полипропилен», Изд. «Химия», Москва (1974).
- [2] Kraus, G., Chap. 18 in "polymer Blends" Vol. 2, Ed. by Paul, D. R. and Newman, S., Academic Press (1978).
- [3] 陈耀庭, 叶君德等“聚丙烯与热塑弹性体共混研究”, 中国化学会, 1980 年高分子学术会议摘要汇编下册, 1980, 苏州。
- [4] Danesi, S. and Porter, R. S., *Polymer*, **19**, 448(1978).
- [5] Asar, H. K., Rhodes, M. B. and Salovey, R., "Multiphase Polymers" p. 489, Ed. by Cooper S. L. and Estes, G. M., *Advances in Chem., Ser. 176*, ACS(1979).
- [6] Karger-Kocsis, J., Kallo, A., Szafner, A., Bodor G. and Senyei, Zs., *Polymer*, **20**, 37(1979).
- [7] 胡世如, 张建国, 塑料, No. 1. 1 (1978).
- [8] Stein, R. S. and Rhodes, M. B., *J. Appl. Phys.* **31**, 1873 (1960).
- [9] Stein, R. S., Erhardt, P., Van Aartsen, J. J., Clough S. and Rhodes, M., *J. Polym. Sci.*, **C13**, 1 (1966).
- [10] Picot, C., Stein, R. S., Motegi, M. and Kawai, H., *J. Polym. Sci.*, **A2**, **8**, 2115(1970).
- [11] Beck, H. N. and Ledbetter, H. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **9**, 2131(1965).
- [12] Miller, R. L., in "Polymer Handbook", J. Brandrup and E. H. Immergut Ed., P III-10, John Wiley New York (1975).

CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF POLYPROPYLENE BLENDED WITH SBS BLOCK COPOLYMER

Xu Mao, Hu Shiru, Zhang Xiumei, Guan Jiayu

(Institute of Chemistry, Academia Sinica)

ABSTRACT

The crystallization behavior of polyblends of PP with SBS block copolymer has been studied by means of polarizing microscopy, SALS, dynamic mechanical measurements and differential scanning calorimetry. Results show that the introduce of SBS could decrease the degree of crystallization of PP component in the polyblend and prevent its spherulite formation. These factors are all advantageous to the improvement of the impact resistance of PP plastics. It is also found from DSC measurements, that the overall crystallization rate of the polyblend during cooling from the melt is faster than that of the PP.