

[研究快报]

液晶共聚物作为 β 晶成核剂诱导等规聚丙烯结晶结构的研究

胡建设, 孔波, 钞春英, 孙静

(东北大学理学院分子科学与工程研究所, 沈阳 110004)

关键词 聚丙烯; 液晶共聚物; β 晶成核剂; 结晶结构

中图分类号 O631

文献标识码 A

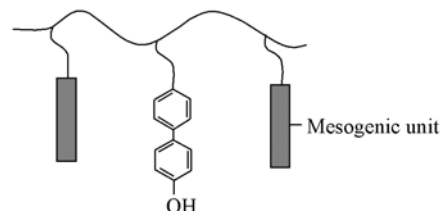
文章编号 0251-0790(2009)06-1253-03

等规聚丙烯(PP)是一种具有同质异晶结构的半结晶高分子, 呈现 α , β , γ , δ 和拟六方体5种形态, 其结晶结构直接影响PP材料最终的物理与机械性能. 研究发现, β 晶PP具有良好的冲击韧性和热变形温度高等特点, 使用 β 晶成核剂在PP中诱发稳定的 β 晶是目前制备 β 晶PP的有效途径^[1-8]. 目前报道的PP的 β 晶成核剂基本上都是小分子化合物, 而有关聚合物类 β 晶成核剂的研究报道很少, 2007年Yu等^[9]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, 同时在分散性和相容性等方面性能突出. 液晶高分子(LCP)具有高强度和高模量等优良性能, LCP作为PP成核剂的研究鲜有报道^[10]. 液晶聚合物作为一类特殊的成核剂与小分子相比存在很大的区别. 首先, 液晶聚合物具有取向有序性, 且其分子量比小分子成核剂的大得多, 其次, 液晶聚合物大多为非晶聚合物, 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.

为考察液晶分子的有序排列对PP结晶结构的影响, 确保所设计与制备的液晶聚合物在PP的结晶温度范围(90~140℃)内处于液晶态, 我们合成了一种新型向列相液晶共聚物(LCP-H2), 其液晶相温度范围位于47~186℃之间. 研究表明, LCP-H2对PP具有良好的成核效果, 且诱导PP中 β 晶相的形成. 本文采用广角X射线衍射(WAXD)重点探讨了LCP-H2的添加量与结晶温度等对PP结晶结构的影响.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器 等规聚丙烯(PP), 牌号为TPH-XB-075, 吉林石化公司提供; 液晶共聚物成核剂(LCP-H2)由本实验室提供, 采用向列相烯丙氧基类液晶单体和含羟基的非液晶单体与含氢硅油共聚得到, 其中LCP-H2中含羟基基元12.7%, 玻璃化转变温度为47℃, 液晶清亮点为186℃, 呈现向列相的液晶性能, 其结构简式如Scheme 1所示.



Scheme 1 Structure of LCP-H2

转矩流变仪(密炼机): XSS-300, 上海轻机模具厂; 广角X射线衍射仪(WAXD, Rigaku-D/max-A), Cu $K\alpha$, 电压35 kV, 电流30 mA, 扫描范围 $5^\circ \sim 35^\circ$, 扫描速率 $3^\circ/\text{min}$.

1.2 实验过程 将干燥后的PP与LCP-H2按一定质量比在高速混合机中充分混合后, 加入密炼机, 在180℃和60 r/min下密炼15 min. 取一定量的样品放在预热的玻璃片上, 在220℃熔融10 min以消

收稿日期: 2009-02-23.

基金项目: 教育部“新世纪优秀人才支持计划”项目(批准号: NCET-07-0160)和沈阳市自然科学基金(批准号: 1081228-1-02)资助.

联系人简介: 胡建设, 男, 博士, 教授, 主要从事改性高分子材料和液晶高分子的研究. E-mail: huj@s@mail.neu.edu.cn

除热和应力历史, 然后快速降温到所指定的温度作等温结晶 1 h, 再快速降到室温, 用于 WAXD 测试.

2 结果与讨论

2.1 LCP-H2 含量对 PP 结晶结构的影响 图 1 为不同 LCP-H2 质量分数的 PP 试样在 125 °C 等温结晶后的 WAXD 曲线.

在纯 PP 试样的 WAXD 曲线上, 主要出现了 5 个强的衍射峰, 2θ 值分别为 14.1°, 16.8°, 18.6°, 21.1° 和 21.9°, 对应 α 晶的 (110), (040), (130), (131) 和 (111) 等晶面的衍射, 表明纯 PP 只存在单斜晶的 α 晶. 0.2% LCP-H2 的 PP 样品也只存在 α 晶, 当 LCP-H2 质量分数大于 0.4% 时, 样品在 16.0° 处均出现明显的衍射峰, 代表 β 晶的峰面 (300) 的衍射, 表明 PP 中的一部分 α 晶转变为 β 晶, 即 LCP-H2 能诱导 PP 中 β 晶的形成.

根据 Turner-Jones 公式^[11] 可以计算出 β 晶的相对含量 K_β :

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

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 晶的 (110), (040) 与 (130) 面的衍射峰峰高.

图 2 给出了 K_β 值与成核剂含量之间的关系. 由图 2 可见, 随着成核剂 LCP-H2 含量的增加, K_β 值也增加, 当 LCP-H2 质量分数为 0.8% 时, K_β 值达到最大 (35%), 而文献 [9, 10] 报道的采用高分子成核剂所诱导的 PP 的 K_β 最大值分别为 32% 和 23%; 继续增加 LCP-H2 含量, K_β 值略有降低. 这是由于 LCP-H2 在 PP 的结晶温度范围 (90 ~ 140 °C) 不仅具有液晶的取向有序性, 而且 also 具有良好的流动性, 它既能在 PP 基体中提供有序的界面, 降低成核的自由能位垒, 同时又能提供熔体的低黏性, 提高 PP 基体分子链的运动活性, 促进 PP 分子链进行有序排列; 此外, 高分子成核剂含量的继续增加会增加其在 PP 基体中的颗粒大小, 当颗粒大小达到一定程度时反而会降低其分散效果和成核能力.

2.2 结晶温度对 PP 结晶结构的影响 不同的结晶温度影响 PP 的结晶结构, 对 LCP-H2 诱导 β 晶的成核能力产生重要影响.

以成核效果最好的 0.8% LCP-H2 的 PP 样品为研究对象, 探讨不同的结晶温度对 PP 结晶结构的影响, 其 WAXD 曲线如图 3 所示. 由图 3 可知, 结晶温度从 110 °C 到 140 °C 所对应的试样均能观察到 β 晶的特征衍射峰, 其 K_β 值与结晶温度之间的关系见图 4.

随着结晶温度的增加, 对应的 K_β 值也增加, 当结晶温度为 125 °C 时, K_β 值达到最大 (35%). 继续增加结晶温度, K_β 值逐渐下降. 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^[9, 12], 在 PP 的主要结晶温度范围 (100 ~ 130 °C) 内, β 晶的生成速率明显快于 α 晶, 但当结晶温度超过 130 °C 后, PP 中的 β 晶又逐渐转变为 α 晶. 因此, 从热力学角度考虑, β 晶在这个温度范围内更有利于生成; 但由于 β 晶熔点较低, 故温度高至一定程度时, 更为稳定的 α 晶在动力学上占优, 因此, β 晶含量呈下降趋势.

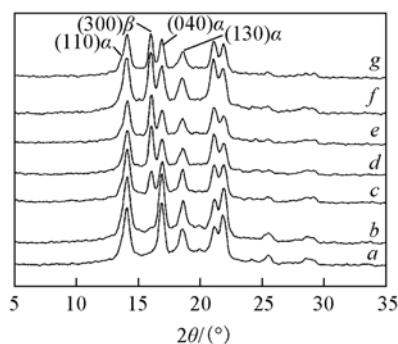


Fig. 1 WAXD patterns of the pure PP and nucleated PP with different LCP-H2 mass fractions crystallized at 125 °C under quiescent condition
Mass fraction of LCP-H2: a. 0; b. 0.2%; c. 0.4%; d. 0.6%; e. 0.8%; f. 1.0%; g. 1.2%.

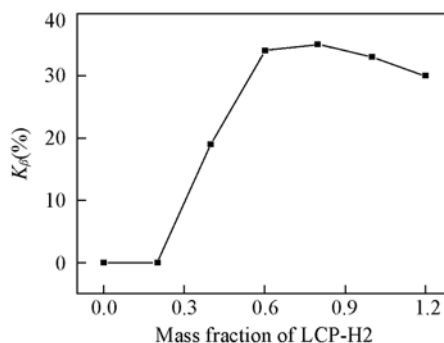


Fig. 2 K_β value as a function of the nucleator content crystallized at 125 °C

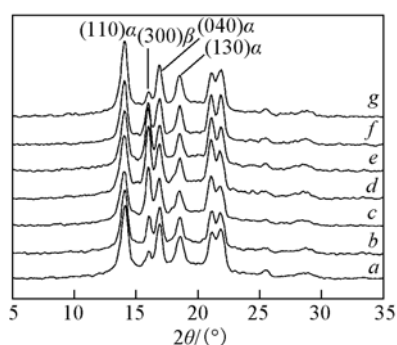


Fig. 3 WAXD patterns of the nucleated PP with 0.8% LCP-H2 mass fraction of isothermally crystallized at the different crystalline temperatures
a. 110 °C; b. 115 °C; c. 120 °C; d. 125 °C; e. 130 °C; f. 135 °C; g. 140 °C.

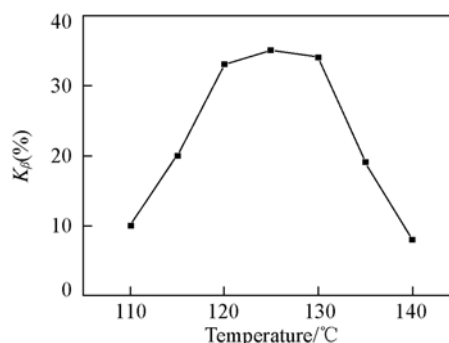


Fig. 4 K_{β} value as a function of the crystalline temperatures for the PP with 0.8% mass fraction of LCP-H2

参 考 文 献

- [1] Leugering H. , Einflu B. . Makromol. Chem. [J] , 1967 , **109** : 204—216
- [2] Varga J. , Mudra I. , Ehrenstein G. W. . J. Appl. Polym. Sci. [J] , 1999 , **74** : 2357—2368
- [3] Huo H. , Jiang S. C. , An L. J. , *et al.* . Macromolecules[J] , 2004 , **37** : 2478—2483
- [4] Zhang P. Y. , Liu X. X. , Li Y. Q. . Mater. Sci. Eng. A-Struct. [J] , 2006 , **434** : 310—313
- [5] Zhang Y. F. , Xin Z. . J. Polym. Sci. Part B; Polym. Phys. [J] , 2007 , **45** : 590—596
- [6] Rachida K. , Rosario B. . Macromolecules[J] , 2007 , **40** : 6871—6878
- [7] Dou Q. . J. Appl. Polym. Sci. [J] , 2008 , **107** : 958—965
- [8] Xiao W. C. , Wu P. Y. , Feng J. C. . J. Appl. Polym. Sci. [J] , 2008 , **108** : 3370—3379
- [9] Su Z. Q. , Dong M. , Guo Z. X. , *et al.* . Macromolecules[J] , 2007 , **40** : 4217—4224
- [10] Torre J. , Cortazar M. , Gomez M. , *et al.* . J. Polym. Sci. , Part B: Polym. Phys. [J] , 2004 , **42** : 1949—1959
- [11] Turner-Jones A. , Aizlewood J. , Beckett D. . Makromol. Chem. [J] , 1964 , **75** : 134—158
- [12] Stocker W. , Schumacher M. , Graff S. , *et al.* . Macromolecules[J] , 1998 , **31** : 807—814

Study on Liquid-crystalline Copolymers as a New β -Nucleator to Induce Crystallization Structure of Isotactic Polypropylene

HU Jian-She^{*} , KONG Bo , CHAO Chun-Ying , SUN Jing
(*Institute of Molecular Science and Engineering, School of Science,
Northeastern University, Shenyang 110004, China*)

Abstract The effect of a new liquid crystalline copolymer(LCP-H2) on the crystallization structure of isotactic polypropylene(iPP) was investigated using wide-angle X-ray diffraction. The experimental results show that LCP-H2 of low mass fraction can induce β -form in iPP. The nucleating activity of LCP-H2 mainly depended on its content and crystallization temperature. The content of β -form(K_{β}) increased with increasing the nucleator content and crystallization temperature, K_{β} value reached a maximum value(35%) when the nucleator mass fraction was 0.8% and the crystallization temperature was 125 °C.

Keywords Polypropylene; Liquid-crystalline copolymer; β -Nucleator; Crystallization structure

(Ed. : D, Z)