

聚丙烯/聚乙烯醇缩丁醛共混相容性研究

李 英¹, 彭中川², 李 倩², 李化毅^{2*}, 郑水蓉^{1*}

(1. 西北工业大学理学院应用化学系, 西安 710072;

2. 中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家实验室, 工程塑料重点实验室, 北京 100190)

摘要:聚乙烯醇缩丁醛(PVB)分子结构上含有大量羟基,可用于改进聚丙烯的非极性。本文采用不同结构的聚乙烯醇缩丁醛(B-98、B-76、B-72)与抗冲聚丙烯(ICPP)按 5/95 进行共混,并测试了共混物的相结构(SEM)、结晶过程(POM)、热性能(DSC)和力学性能。SEM 测试结果表明,PVB 和 ICPP 表现出一定的相容性,其中 B-98 相容性最好;DSC 和 POM 测试结果表明,PVB 对 ICPP 的结晶有抑制作用;力学测试结果表明,B-98 改性 ICPP 后的综合力学性能效果优于 B-76 和 B-72。B-98 和聚丙烯较好的相容性主要和其较小的分子量有关。

关键词:聚丙烯; 聚乙烯醇缩丁醛; 共混; 相容性

聚丙烯具有性价比高、力学性能优异及热性能稳定等优点,其作为热塑性材料在汽车、电子、包装、医疗、建筑等重要领域有广泛的应用^[1~5]。但是聚丙烯自身极性差,导致其与其它材料共混时相容性很差,呈现明显的相分离^[6~9]。提高聚丙烯与其它材料的相容性一直是学术界和工业界的研究热点^[2,10~12]。聚乙烯醇缩丁醛(Polyvinyl Butyral,简称 PVB)是由聚乙烯醇与正丁醛在酸催化下的缩合产物^[13]。PVB 中含有三种官能团:缩丁醛基、醇羟基和乙酸酯基。其中,羟基结构可以提供很强的粘结性;缩丁醛的六元环结构提高了分子链的强度及非结晶性,这些结构赋予 PVB 良好的透光性及粘结性;较长的支链使其具有良好的柔顺性、较低的玻璃化温度、很高的拉伸强度和抗张强度;此外,PVB 还具有良好的溶解性,很好的耐光、耐水、耐热、耐寒和成膜性,高抗张强度和耐冲击性等。PVB 应用最多的领域是作为粘结剂和涂料,如用于玻璃夹层,提高玻璃的冲击强度^[14~17]。PVB 有如此多的优异性能,但是 PVB 和 PP 共混的研究报道较少,Cascone 等^[18]利用马来酸酐接枝后聚丙烯(PP-MA)与 PVB 共混,对其性能进行研究,结果显示 PVB 与 PP-MA 有很好的相容性,并且性能优于与聚乙烯醇(PVA)共混的结果,这是因为 PP-MA 中的酸酐基团与 PVB 中的羟基有化学反应。PVB 分子结构中有大量羟基,可以作为改进聚丙烯极性的一种方法。PVB 的主链是碳链,侧链有大量的丁基,从分子结构上判断,其与聚丙烯具有一定的相容性。要利用 PVB 改进聚丙烯极性,首先需要研究清楚 PVB 和 PP 的相容性,以及 PVB 结构对其相容性的影响。本文将三种不同结构的 PVB 同一种抗冲击聚丙烯(ICPP)进行共混,研究不同结构的 PVB 和 ICPP 的相容性。

1 实验部分

1.1 主要原料

抗冲聚丙烯(MFR=2.00g/10min),由北京燕山石油化工有限公司提供;不同结构的聚乙烯醇缩丁醛(B-98、B-76 以及 B-72,具体参数如表 1 所示),购买于阿拉丁试剂(上海)有限公司;抗氧剂:1010 和 168(工业级),由山东省临沂市三丰化工有限公司提供;二甲苯、工业酒精和石油醚等均购买于国药集团化学试剂北京有限公司。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.01.007

收稿:2014-09-01;修回:2014-09-13;

作者简介:李英(1988—),女,西北工业大学硕士研究生,主要研究方向为高分子材料的合成及应用;

* 通讯联系人:Tel:18910369528,E-mail: lihuayi@iccas.ac.cn;Tel: 13609257197,E-mail: zhengsr@nwpu.edu.cn.

表 1 不同结构 PVB 参数

Table 1 The structure parameters of different PVB

PVB 样品	$M_w/(\text{g}\cdot\text{mol}^{-1})$	羟基含量/%	缩丁醛含量/%	$T_g/^\circ\text{C}$
B-72	170000~250000	17.5~20.0	80	72~78
B-76	90000~120000	11.5~13.5	88	62~72
B-98	40000~70000	18.0~20.0	80	72~78

1.2 仪器和设备

双螺杆挤出系统:Polylab OS Haake(德国);微量注射成型仪:MinJet system MiniJet II Haake(德国);自动切缺口机:RR/NC RAY-RAN(英国);万能实验机:Instron3365 Instron(英国);UJ-4 悬臂梁冲击实验机:承德;熔融指数仪:556-0031 Haake(德国);热重分析仪:Pyris 1TGA Perkin-Elmer(PE 公司);差示扫描量热计:Q2000,TA 公司;智能傅里叶红外光谱仪:Thermo Scientific Nicolet 6700;扫描电子显微镜:JSM-6700F JEOL;偏光显微镜:DMLP(德国 Leica)BX51(日本 Olympus),带热台,THMS600 Linkam(英国);接触角测量仪:DSA 100,KRUSS。

1.3 PVB/ICPP 共混造粒

先将 B-98、B-76 及 B-72 分别和 ICPP 原料(PVB/ICPP=5/95)及一定量的抗氧化剂(1010,400ppm;168,800ppm)经双螺杆挤出系统共混制样(转速:280rpm,温度:230℃)。

1.4 测试与表征

1.4.1 力学性能测试 拉伸性能测试采用 ISO527-2-5A 标准(测试条件:拉伸速度 50mm/min,温度 22℃,湿度 45%);弯曲性能测试采用新国标 GB-2000(测试条件:测试速率 2.0mm/min,温度 25℃,湿度 50%);抗冲击性能测试样品按照 ASTM D256-02 标准(测试条件:温度 25℃,湿度 50%)。上述力学性能测试样品的制备均在 HAAKE MiniJet Piston Injection Molding System 上进行(用量:3~5g,压力:1200bar,注塑温度:230℃,模具温度 50℃)。

1.4.2 DSC 测试 用 Perkin Elmer 公司的 DSC Q2000 热差分析仪研究共混物 PVB/ICPP 的结晶和熔融行为,取 2~5mg 样品,氮气保护下,气流量为 50mL/min,将试样快速升温至 200℃,保持 3min 以消除热历史,然后以 10℃/min 的冷却速率降至-70℃,最后以同样速率升温至 200℃。从 DSC 曲线中可获知其熔融温度(T_m)、熔融焓(ΔH_m)、结晶温度(T_c)以及结晶焓(ΔH_c)。ICPP 的结晶度按照 $X_c = \Delta H_m / \Delta H_0$ ($\Delta H_0 = 187.17\text{J/g}^{[19]}$)公式计算。

1.4.3 SEM 测试 将共混物 PVB/ICPP 的样条经液氮脆断后,用酒精在常温下将其断面刻蚀 12h,然后表面喷金,用 JSM-6700F 型冷场发射扫描电子显微镜观测断口表面的微相结构,加速电压为 5kV。

1.4.4 POM 测试 将 PVB/ICPP 共混物置于 220℃下两个载玻璃片之间制成约 25 μm 厚的薄膜,经偏光显微镜观察共混物的相差和结晶形貌,先以 10℃/min 的升温速率升温至 200℃下进行相差观察,再以 10℃/min 的降温速率降温至 130℃下观察不同倍数下的结晶形貌。

2 结果与讨论

2.1 SEM 研究共混物断面形貌

聚合物共混物研究的一个主要内容是分散相在基体中的形貌,它是衡量共混物相容性和性能的重要参数^[6, 20, 21]。将 PVB/ICPP 样品进行低温脆断,使用 SEM 研究断面形貌。本文选用的聚丙烯样品为抗冲击聚丙烯,从图 1(a)中可以看出橡胶相均匀分散在聚丙烯基体中,而且在橡胶粒子周围产生环形边缘,橡胶相和聚丙烯基体之间有应力发白现象,这说明在样品断裂过程中冲击力是通过两相界面传递到橡胶相中的。PVB/ICPP 中橡胶相和 PVB 相都均匀分散在聚丙烯基体中,难以分辨。PVB 在乙醇中有很好的溶解性,而橡胶相在乙醇中则不溶解,因此用酒精将 PVB 刻蚀掉,可以更清楚地观察到 PVB 相在

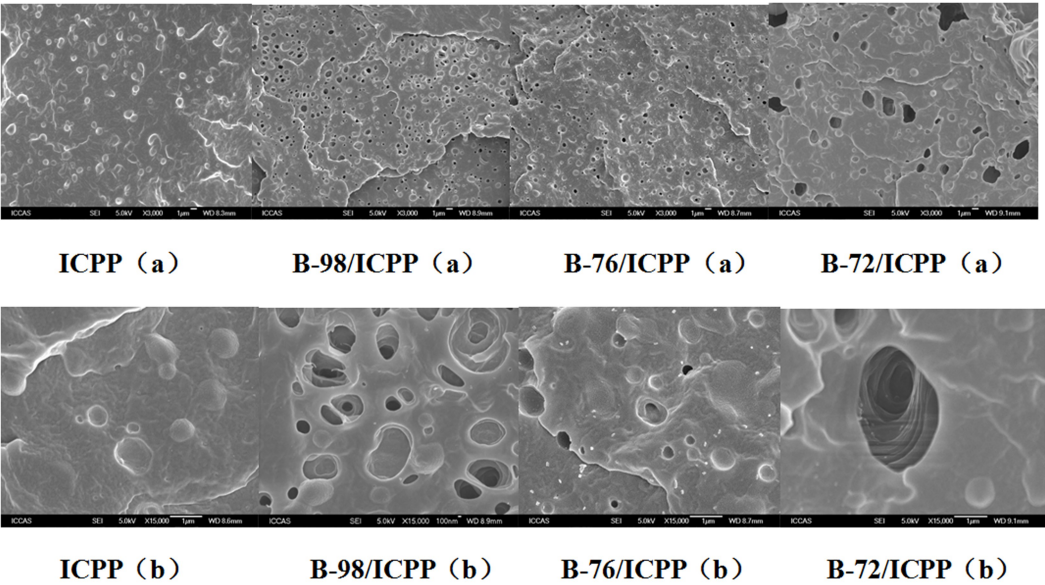


图 1 ICPP 和 PVB/ICPP 共混物的 SEM 图像
(a)x3,000;(b)x15,000

Figure 1 SEM images of ICPP and PVB/ICPP
(a) x3,000; (b) x15,000

基体中的分散性。

从图 1 中可以看出,PVB 相较均匀地分散在聚丙烯相中。ICPP 中橡胶相的凹陷可以看出橡胶相近似于球形,而 PVB 相的刻蚀凹陷呈现多层次结构,说明 PVB 相是一种变形的球形。ICPP 中橡胶相尺寸在 1 μ m 左右;B-98/ICPP 共混物中 PVB 的相尺寸在 0.5~2 μ m 范围内;B-76/ICPP 共混物中 PVB 的相尺寸在 1~2 μ m 范围内;B-72/ICPP 共混物中 PVB 的相尺寸在 2~5 μ m 范围内,且形状极不规则。从相尺寸来看,B-98 与 ICPP 的相容性最好,B-72 最差。在 B-98 和 B-76 的共混样品中,可以看出,PVB 相和 PP 相界面处也有环形边缘,即应力发白现象,说明两项之间有较好的相容性,冲击力可以从聚丙烯基体中传递到 PVB 相中。B-72/ICPP 中,PVB 相周围没有发生应力发白现象,说明其和 ICPP 基体的相容性差,作用力较弱。三个结构不同的 PVB 和 ICPP 的相容性不同,这可能是由于分子量大小不同而引起的。B-72 分子量最大,在 ICPP 中最难分散,B-98 分子量最小,最容易分散。三个 PVB 样品中,B-72 虽然羟基含量最小,极性最小,但是其和 ICPP 相容性并没有显著提高。从相尺寸和相形态可以看出,PVB 与聚丙烯基体的相容性比橡胶相较差。

2.2 POM 研究共混物的结晶性能

使用偏光显微镜对不同共混物的结晶性能进行了研究。将样品在 200 $^{\circ}$ C 充分熔融,然后以 10 $^{\circ}$ C/min 的速率冷却到 130 $^{\circ}$ C,观察 ICPP 的结晶。在 200 $^{\circ}$ C 下,观察共混物的液-液相分离(见图 2(a)),可以看出,ICPP 的相分离线性较弱,橡胶相和聚丙烯相有很好的相容性。PVB/ICPP 共混物有较显著的液-液相分离,PVB 较均匀地分散在 PP 相中,其中,B-72 与 ICPP 的相分离效果最显著,而 B-98 和 B-76 与 ICPP 的相分离效果很弱。这也说明 B-98、B-76 与 ICPP 相有较好的相容性,而 B-72 与 ICPP 的相容性最差。

当温度降至 130 $^{\circ}$ C 时,开始计时,并观察视野内聚丙烯球晶增长过程,记录球晶充满视野时的照片和时间,结果如图 2(b)所示。从图中可以看出,加入 PVB 后,聚丙烯的结晶过程变慢。在 130 $^{\circ}$ C 时,ICPP 中生长的聚丙烯球晶充满视野所需的时间为 3min,而 PVB/ICPP 的样品则需要 8~35min。另外,PVB/ICPP 共混样品中,ICPP 球晶的尺寸也明显比 ICPP 中的大,特别是 B-76/ICPP 的共混样品。

在等温结晶中,结晶速率由成核速率和晶粒生长速率决定。聚丙烯结晶时,以异相成核机理为主。

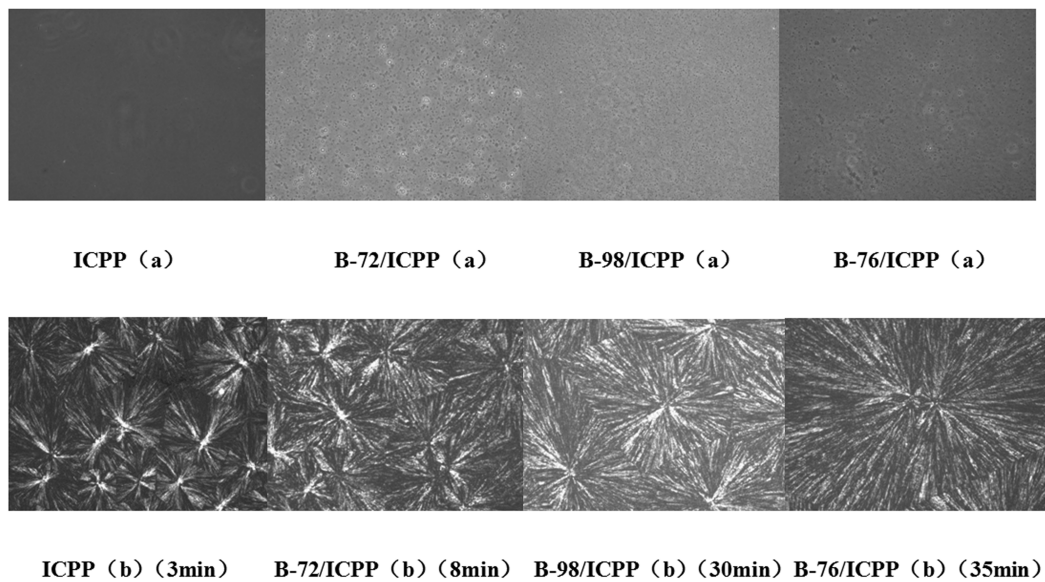


图 2 ICPP 和 PVB/ICPP 共混物的 POM 照片
(a)ICPP 和 PVB/ICPP 在 200℃ 下的液-液相分离照片(200x);(b)ICPP 或 PVB/ICPP 在 130℃ 下的
结晶形态(200x)及球晶充满视野所需时间

Figure 2 The POM images of ICPP and PVB/ICPP
(a) The liquid-liquid phase separation photos of ICPP and PVB/ICPP under 200℃ (200x); (b) The crystal
morphology of ICPP and PVB/ICPP under 130℃ (200x) and the time of forming complete spherulite

在 ICPP/PVB 共混物中聚丙烯球晶尺寸比 ICPP 的大,说明晶核减少。这可能是因为 PVB 分子链上有大量羟基,它和极性杂质有较好的作用,与 ICPP 中的杂质相互作用,将其包裹,使 PP 相中的杂质成核剂含量减少,进而使成核速率大大降低。PP 和 PVB 共混物中 PP 球晶尺寸大于 ICPP 中 PP 球晶尺寸,就说明共混物中晶核数量降低,给球晶更多生长空间。聚丙烯结晶时,需要将 PVB 相从球晶中心向外排挤,排挤到球晶边缘,PVB 和 PP 相有一定的相容性,其分散在聚丙烯相中,PVB 分子将极性较强,这会阻碍聚丙烯分子链向球晶的折叠,减缓聚丙烯晶粒生长速率。两种作用共同作用,使聚丙烯结晶降低。PVB 减缓 PP 结晶速率的详细机理还需要更深入的研究,将在以后的论文中详细报道。从延迟结晶速率和促使球晶尺寸增大的效果来看,B-76 的效果最明显,B-72 的效果最差。这也说明 B-72 和聚丙烯的相容性最差。

2.3 DSC 分析

图 3 为 PVB/ICPP 共混物的熔融曲线,ICPP 和 PVB/ICPP 的熔融温度峰值非常接近。在等温结晶中,PVB 能够促使 PP 相的球晶尺寸增大,但是 PVB 和聚丙烯分子链作用力较弱,对其晶片厚度影响较小,因此并没有增加 PP 的晶片厚度,PP 的熔点也因此没有得到提高。从结晶过程可以看出,共混物的结晶温度比 ICPP 的结晶温度降低了 2~4℃(见表 2),这与偏光测试的结晶过程相对应。PVB 有抑制 PP 结晶的效果,因此在更低的温度下开始结晶。

2.4 不同结构 PVB 对 ICPP 力学性能的影响

力学性能是评价共混物共混效果的重要方法^[24, 25]。表 3 为 PVB/ICPP 共混物的力学性能测试结果。因为 PVB 分子中有极性基团,其分子间作用力更强,且和 PP 之间有一定的相容性,因而造成共混物拉伸强度和弯曲强度均略有提高。B-76/ICPP 和 B-72/ICPP 共混物的断裂伸长率和冲击性能都比 ICPP 的差,而 B-98/ICPP 共混物的断裂伸长率优于 ICPP 的,冲击性能和 ICPP 相当。

从上述结果看,在微观上,三个 PVB 样品中,B-98 和 ICPP 的相容性最好,相尺寸最小,因此其综合

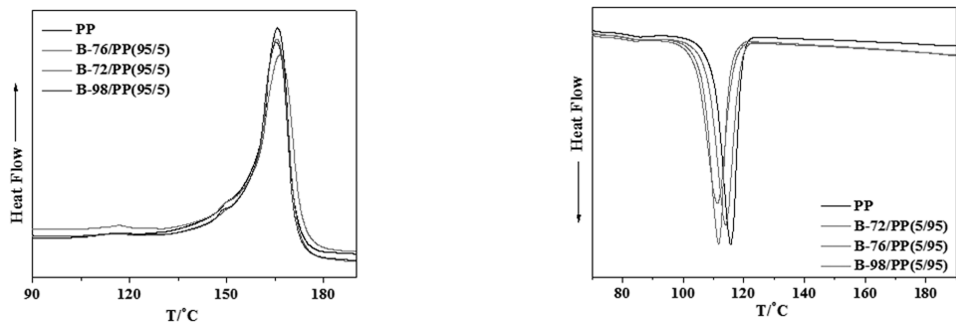


图 3 PVB/ICPP 共混物的熔融曲线和结晶曲线

Figure 3 The melting and crystallization curves of PVB/ICPP

表 2 PVB/ICPP 的 DSC 测试结果

Table 2 DSC results of PVB (5%)/ICPP

样品	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
ICPP	165.8	100.5	115.7	-87.6
B-98	165.4	74.9	111.7	-83.4
B-76	166.4	75.6	111.3	-75.9
B-72	165.6	69.8	114.0	-78.6

表 3 PVB/ICPP 共混物的力学性能

Table 3 The mechanical properties of PVB/ICPP blends

—	ICPP	B-98/ICPP	B-76/ICPP	B-72/ICPP
拉伸强度(σ_t , MPa)	28.6	29.6	29.6	29.1
	507.0	585.3	485.8	442.8
弯曲强度(σ_f , MPa)	26.4	28.1	28.0	26.6
冲击强度(σ_i , J/cm ²)	3.7	3.7	3.4	3.3

性能最好。另外,B-98/ICPP 共混物的综合性能不低于 ICPP 的综合性能,同时也说明 B-98 和聚丙烯有良好相容性。总的看来,B-98 对 ICPP 的性能略有改善。

3 结论

- (a) 采用三种分子量和羟基含量不同的 PVB 与 ICPP 共混(5/95)通过 SEM,POM 和 DSC 的表征方法研究了其微观形貌,结晶过程和热性能,并测试了共混物的力学性能;
- (b) 结果显示,PVB 和聚丙烯具有部分相容性,其中分子量最小的 B-98 的相容性最好;
- (c) PVB 能够显著降低聚丙烯的结晶速率和结晶温度,特别是 B-98 样品;
- (d) B-98 因为和 PP 之间有较好的相容性,加入到 ICPP 后,共混物的综合力学性能略有提升。

参考文献:

[1] 白玮. 当代化工, 2011, 40(8): 813~819.

[2] Paul D R, Bucknall C B. Polymer Blends. New York: Wiley, 2000.

[3] Pukansky B. Eur Polym J, 2005, 41(4): 645~662.

[4] Utracki L A, Walsh D J. Polymer Alloys and Blends. Munich: Hanser, 1989.

- [5] 内罗·帕斯奎尼主编,胡友良等译,聚丙烯手册,化学工业出版社,北京,2008.
- [6] 多玛休斯·诺瓦巴马,赛因·休. 聚烯烃共混物. 义建军,胡杰,胡友良. 北京:化学工业出版社,2010.
- [7] Pesetskii S S, Bogoslavskii A A. Mater Tekhnol Instr, 1999, 2, 27~38.
- [8] Bisio A T, Xantos M. How to Manage Plastics Waste: Technology and Market Opportunities. Munich: Hanser, 1995.
- [9] Brandrup J, Bittner M, Michaeli W. Recycling and Recovery of Plastics. Munich: Hanser, 1996.
- [10] Markarian J. Plast Addit Compd, 2004, 6, 22~25.
- [11] Utracki L A. Commercial Polymer Blends. Munich: Chapman and Hall, 1998.
- [12] Utracki L A. Polymer Blends Handbook. Utracki L A. Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 2003.
- [13] Mark H F, Gaylord N G. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. New York: Wiley, 1964.
- [14] Bennison S J, Smith C A. Use of Glass in Buildings, 2002, 57~65.
- [15] Peng Y, Yang J K, Deck C. International Journal of Impact Engineering, 2013, 57, 27~35.
- [16] 肖艳. 玻璃与搪瓷, 2011, 39(5): 43~48.
- [17] 刘博涵, 朱梦一, 孙岳霆. 汽车安全与节能学报, 2010, 1(4): 288~291.
- [18] Cascone E, David D J. J Appl Polym Sci, 2001, 82(12): 2934~2946.
- [19] Lambrigger M. Polym Eng Sci, 1998, 38(4): 610~615.
- [20] Paul D R, Newman S. Polymer Blends. New York: Academic Press, 1978.
- [21] Jurkowski B, Kelar K, Ciesielska D. J Appl Polym Sci, 1998, 69(4): 719~727.
- [22] Ward I M, Hadley D W. An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers. New York: Wiley, 1993.
- [23] Nielsen L E, Landel R F. Mechanical Properties of Polymers and Composites. New York: Dekker, 1994.

Modification of Polypropylene by Blending with Polyvinyl Butyral

LI Ying¹, PENG Zhong-chun², LI Qian², LI Hua-yi^{2*}, ZHENG Shui-rong^{1*}

(1. *Department of Applied Chemistry, School of Natural and Applied Sciences, Northwestern Polytechnical University, 710072 Xi'an, China; 2. Beijing National Laboratory of Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 100190 Beijing, China*)

Abstract: The molecule structure of polyvinyl butyral contains large part of OH group, which could be used to modify the nonpolarity of polypropylene. Different structures of polyvinyl butyral (PVB: B-98, B-76 and B-72) were selected to modify impact polypropylene (ICPP) by melt blending method (PVB/ICPP: 5/95). The blend system of PVB/ICPP was studied by SEM, POM, DSC and mechanical properties test. The SEM result confirms that PVB shows partial miscibility with ICPP, in which B-98 is the best. The results from POM and DSC show that PVB has a remarkable inhibitory effect on the crystallization rate of ICPP; The results from mechanical tests indicate that the comprehensive mechanical properties of B-98/ICPP are better than B-76/ICPP and B-72/ICPP. The better miscibility of PVB of B-86 with polypropylene is mainly due to its small molecular weight.

Key words: Polypropylene; Polyvinyl butyral; Blending; Compatibility