

DOI: 10.14133/j.cnki.1008-9357.20180409001

# 超快扫描量热法研究纳米 SiO<sub>2</sub> 对聚丙烯在聚丙烯/聚苯乙烯共混物中受限结晶的影响

李红梅<sup>1</sup>, 杨榕<sup>1</sup>, 姜菁<sup>2</sup>, 黄以能<sup>1</sup>, 周东山<sup>1,2</sup>

(1. 伊犁师范学院物理科学与技术学院, 新疆凝聚态相变与微结构实验室, 新疆 伊宁 835000; 2. 南京大学化学化工学院, 配位化学国家重点实验室, 南京 210023)

**摘要:** 利用超快扫描量热仪 (FSC) 研究了聚丙烯 (PP) 在聚丙烯 (PP)/聚苯乙烯 (PS) (20/80) 共混体系中的结晶动力学过程, 以及填充纳米二氧化硅 (n-SiO<sub>2</sub>) 后其结晶动力学的变化, 成功获得了各样品从玻璃化转变温度至熔点温度整个区间的等温结晶动力学曲线。研究表明: 在 PP/PS (20/80) 共混物中 PP 以微米尺寸分散在 PS 主体中, 受限结晶现象导致其结晶速率下降一个数量级, n-SiO<sub>2</sub> 的引入使样品中异相成核位点增多, 同时减弱了两相界面的链受限作用, 使得 PP/PS/n-SiO<sub>2</sub> (20/80/2) 体系的总结晶速率比 PP/PS (20/80) 体系增大, 接近本体 PP 的结晶速率, 提高了不相容共混物 PP/PS 的力学性能。

**关键词:** 聚丙烯; 受限结晶; 纳米颗粒; 超快扫描量热

**中图分类号:** O631

**文献标志码:** A

## Effect of Nano-SiO<sub>2</sub> Addition on Confined Crystallization of Polypropylene in PP/PS Blends Studied by Fast Scanning Calorimetry

LI Hong-mei<sup>1</sup>, YANG Ron<sup>1</sup>, JIANG Jing<sup>2</sup>, HUANG Yi-neng<sup>1</sup>, ZHOU Dong-shan<sup>1,2</sup>

(1. Xinjiang Laboratory of Phase Transitions and Microstructures in Condensed Matter Physics, College of Physical Science and Technology, Yili Normal University, Yining 835000, Xinjiang, China; 2. China

School of Chemistry and Chemical Engineering, The State Key Laboratory of Coordination Chemistry, Nanjing University, Nanjing 210023, China)

**Abstract:** Isothermal crystallization kinetics of Polypropylene (PP) confined in a Polypropylene/Polystyrene (PP/PS 20/80) blend was studied by fast scanning calorimetry (FSC) at a scanning rate up to 20 000 K/s over a

**收稿日期:** 2018-04-09

**基金项目:** 国家自然科学基金 (21274059, 21474049, 51133002, 21274060)

**作者简介:** 李红梅 (1992-), 女, 河南永城人, 硕士生, 主要研究方向为凝聚态相变、微结构及其动力学。E-mail: lhmei1020@qq.com

**通信联系人:** 姜菁, E-mail: juliejing@163.com; 周东山, E-mail: dzhou@nju.edu.cn

wide temperature region from glass transition temperature to melting temperature. Due to the incompatibility, PP component was dispersed as micron droplets with an average size of 1  $\mu\text{m}$  in the PS matrix. Fractionated crystallization of PP droplets was observed by conventional differential scanning calorimeter (DSC) with multiple crystallization peaks during cooling. After the addition of nano-SiO<sub>2</sub> particles, no obvious change of the fractionated crystallization behavior was observed by DSC. With the new technique-FSC, by studying the total crystallization rate of PP at several annealing temperatures, we investigated the confined crystallization behavior of PP component in immiscible PP/PS blends, and one order of magnitude decrease of the crystallization half time of PP was observed, mainly due to the loss of heterogeneity in each PP droplet after dispersing in PS. By adding 2 wt% nano-SiO<sub>2</sub> particles in the blend, more heterogeneous nucleation sites were introduced for PP component and increased the crystallization rate of PP at higher temperatures where heterogeneous nucleation was dominating. On the other hand, some nano-SiO<sub>2</sub> particles were located at the interface between the continuous and dispersed phase, lowered the interfacial tension and increased the mobility of PP chains, thus increased the crystallization rate. From the isothermal crystallization kinetics of PP in PP/PS blends with and without nano-SiO<sub>2</sub>, we observed that the addition of nano-SiO<sub>2</sub> particles could partially suppress the confinement effect and increase the crystallization rate and crystallinity of PP in immiscible PP/PS blends, thereby improve the mechanical property of the blends.

**Key words:** Polypropylene; Fractionated crystallization; Nano particles; Fast scanning calorimetry

近年来, 将高分子材料共混逐渐成为发展新材料以及实现材料充分回收的重要手段之一。高分子共混物, 例如PP/EPR, PC/PBT, PA/EPDM以及PS/PPO等, 在各个领域均有广泛的应用。但是, 由于绝大多数高分子共混物是不相容的, 简单的将多种高分子进行混合并不能够得到具有实际应用价值的材料。因此, 提高共混物中各组分相容性、控制相分离过程以及共混物的结构形貌, 成为高分子共混加工领域的研究重点<sup>[1-4]</sup>。目前常用的提高高分子材料相容性的方法主要有: (1) 对高分子进行改性, 改变分子结构从而在两组分间引入反应基团; (2) 引入第三方介质作为增容剂; (3) 形成互穿网络结构; (4) 两组分高分子链间形成交联。其中, 引入增容剂是目前提高高分子共混物相容性最有效的方法。增容剂的作用主要是作为分散剂降低共混物内分相结构的特征尺寸, 同时作为偶联剂显著提高共混中连续相和分散相之间的粘附力。很多研究表明, 向共混物中添加增容剂可以减弱界面张力, 抑制分散相的聚集, 控制共混物内分相动力学及形貌<sup>[5-11]</sup>, 从而提高聚合物的物理性能<sup>[12-14]</sup>。

以往市场上常用的增容剂通常为有机材料, 包括嵌段共聚物及改性剂。近年来, 越来越多的研究则提出以纳米颗粒作为新型的增容剂来替代传统的有机增容剂, 其中纳米填料如黏土<sup>[15]</sup>、碳纳米管<sup>[16-19]</sup>和纳米

二氧化硅<sup>[20-22]</sup>引起了科学理论研究和工业应用的广泛兴趣。Mehdi Entezam等人<sup>[23]</sup>将粘土 (clay) 填充到PP/PET共混物中后发现纳米粘土颗粒在基体相中的定位可使其拉伸模量显著增加。张等人<sup>[24]</sup>利用SEM、DSC、ARES和力学测试研究PP/PS共混物在添加纳米二氧化硅 (SiO<sub>2</sub>) 粒子后共混物的相形态和性能变化发现: 少量纳米颗粒的加入可促使共混物两相间发生增容并提出了相应的增容机理。李等人<sup>[20]</sup>通过DSC和SEM研究了在亲水或疏水二氧化硅纳米颗粒存在下PP / PS共混物的分级结晶行为, 发现疏水性纳米颗粒在减小PP分散相的尺寸和促进其分级结晶行为方面更有效。

聚丙烯 (PP) 和聚苯乙烯 (PS) 均是目前世界上广泛使用的高分子材料, 它们的共混物是不相容高分子共混物的典型实例。众所周知, 对于含有结晶性组分 (例如PP) 的高分子共混物, 其材料性能与其分散相复杂的结晶行为有着密切关系, 在有利条件下, 结晶性分散相的加入可以明显提高材料的力学性能, 例如半结晶聚合物聚酰胺 (PA<sup>[25]</sup>)、等规聚丙烯 (iPP<sup>[26]</sup>)、聚氧乙烯 (PEO<sup>[27]</sup>) 就可以作为分散相来增加共混物材料的力学强度, 以获得具有良好性能的新材料。当分散相尺寸减小到几微米甚至是纳米级时, 分散相的数目与样品内异相成核位点数目相当或更多, 一部分分散相内异相成核位点减少甚至缺失, 从而导致明显的受限结晶现象。目前多种结晶性聚合物的共混物中都发现了受限结晶现象, 进一步添加纳米填料能够有效改善结晶性共混物的性能。本工作将以PP/PS共混物作为研究体系, 研究二氧化硅纳米颗粒对PP在共混物中受限结晶行为的影响。

现有对共混物中聚合物受限结晶行为的研究多依赖于差式扫描量热技术、扫描电子显微镜和原子力显微镜等结构表征技术。为了更直观准确的研究聚合物受限结晶的动力学过程, 本工作引入超快扫描量热技术 (FSC) 研究 PP/PS (20/80) 共混物以及加入亲水性纳米二氧化硅的 PP/PS/n-SiO<sub>2</sub> (20/80/2) 样品中 PP 的成核结晶过程, 观察受限状态以及纳米颗粒的加入对样品总结晶速率的影响, 并对受限效应及纳米颗粒的调控作用给出合理的推测。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

聚苯乙烯 (PS):  $M_w=1.92 \times 10^5$  g/mol, Aldrich 公司。聚丙烯 (PP):  $M_n=1.66 \times 10^5$  g/mol, Aldrich 公司。亲水性二氧化硅纳米粒子 (n-SiO<sub>2</sub>), 直径为 12 nm, Degussa Corp 提供。

### 1.2 PP/PS (20/80) 及 PP/PS/n-SiO<sub>2</sub> (20/80/2) 样品的制备

将所有材料在 60 °C 下真空干燥 8 h 后进行密炼共混。PP/PS 以  $m(\text{PP}):m(\text{PS})=20:80$  以及  $m(\text{PP}):m(\text{PS}):m(\text{n-SiO}_2)=20:80:2$  加入到密炼机（哈克转矩流变仪：HAAKE PolyLabOS RheoDrive7）混合室中，转子转速为 50 r/min，在 200 °C 下复合 5 min 后分别制得共混样品 PP/PS（20/80）和 PP/PS/n-SiO<sub>2</sub>（20/80/2）。

### 1.3 扫描电子显微镜（SEM）观测

将制得的共混物样品直接放入液氮中进行淬冷后敲碎样品提供观察面，然后置于样品盘上，蒸镀 10 nm 的金后在 Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜上进行样品形貌的表征，测试电压为 5.0 kv。

### 1.4 差示扫描量热（DSC）测试

在 Mettler Toledo DSC1 上进行差示扫描量热测试，氮气气氛，测试前利用金属铟作为标准物对仪器的温度进行校正。测试样品质量为 5 mg 左右。在 280 K 到 450 K 的区间内以 10 K/min 的扫描速率进行升降温扫描。

### 1.5 超快扫描量热（FSC）测试

在显微镜下将样品切成小片并用软铜丝转移到芯片传感器（XEN39395, Xensor Intergration）样品池上，由于 PP 的结晶速率比较快，首先使用不同的扫描速率（100，500，1 000，5 000，10 000，20 000 K/s）对样品进行预扫，确定可以抑制 PP 结晶的扫描速率为 20 000 K/s。然后以此升降温速率对样品的等温结晶动力学过程进行研究。具体温度程序设置如图 1 所示，样品以 20 000 K/s 的速率升至 470 K 消除热历史，再以同样的速率降至设定温度（240 K~400 K）进行等温结晶，等温时间由 0.001 s 逐渐递增至 600 s。然后以 20 000 K/s 降到 110 K 后再升至 470 K，观察再升温曲线的熔融峰，从而确定样品在等温过程中的结晶程度，计算得出熔融焓，并根据 Avrami 方程拟合得到半结晶时间。

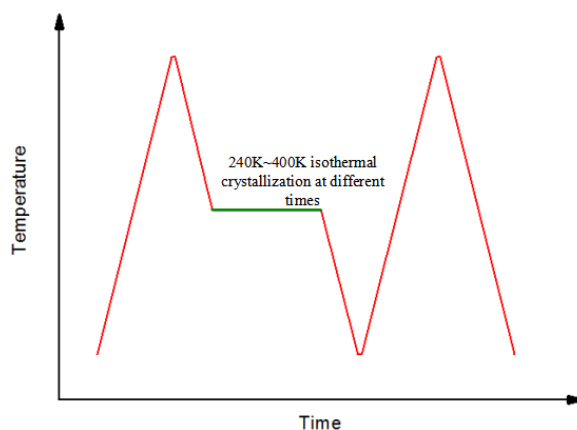


图 1 快速扫描量热仪温度-时间程序图

Fig. 1 Temperature-time profile of FSC experiments for analysis of isothermal nucleation and crystallization of PP

## 2 结果与讨论

### 2.1 共混样品内的 SEM 分析

图 2 为 PP/PS (20/80) 和 PP/PS/n-SiO<sub>2</sub> (20/80/2) 共混物的 SEM 照片。无论 PP/PS (20/80) 共混物中是否填充有 SiO<sub>2</sub>, 样品均呈现“海-岛”结构, 近球形的 PP 相分散在 PS 相中。对比图 2 (a) 和 2 (b) 可以看到, 加入了亲水性 n-SiO<sub>2</sub> 后, 分散相 PP 的尺寸变化不大, 通过对 SEM 图象中 PP 分散相的尺寸进行统计, 得到 PP 在 PP/PS 体系中平均直径约为  $0.9 \pm 0.3$  nm, 在 PP/PS/n-SiO<sub>2</sub> 中平均直径为平均尺寸约为  $0.8 \pm 0.4$  nm。仔细观察图 2 (b) 可以在分散相 PP 的表面或者两相界面处观察到明显的 n-SiO<sub>2</sub> (如图 2 (b) 中箭头所指位置)。

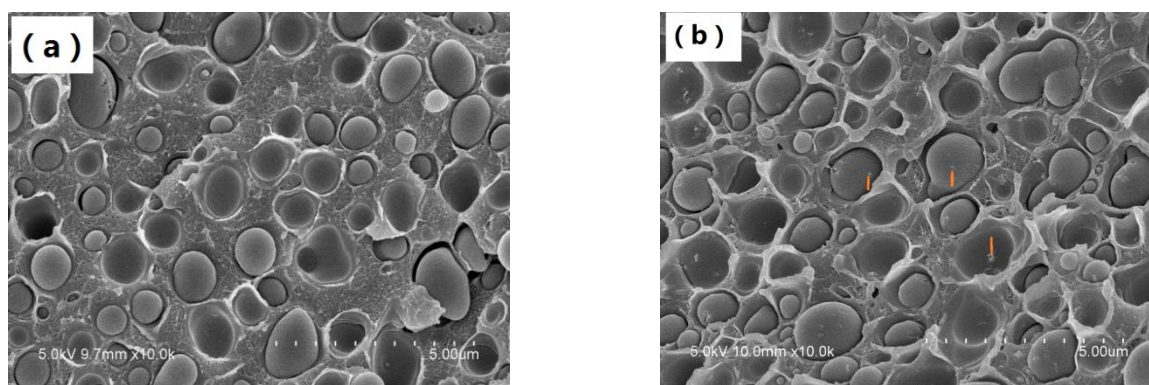


图 2(a)PP/PS (20/80)和(b) PP/PS/n-SiO<sub>2</sub> (20/80/2)的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of PP/PS (20/80) (a), PP/PS/n-SiO<sub>2</sub> (20/80/2) (b)

### 2.2 DSC 结果分析

图 3 所示为 PP、PP/PS 和 PP/PS/n-SiO<sub>2</sub> 结晶和熔融的 DSC 曲线。由图 3 (a) 的降温曲线中可以看到 PP 本体的结晶温度为 386 K, PP/PS 中 PP 的结晶温度为 377 K, PP/PS/n-SiO<sub>2</sub> 中 PP 的结晶温度为 375 K, 且在每个样品均出现 3 个结晶峰, 说明共混物内 PP 分散相出现了明显的受限结晶行为。由于 PP 分散相尺寸的减小, 样品内异相成核位点数目与 PP 分散相数目相当或者更少, 导致 PP 分散相内含有的异相成核位点类型和数目有所不同, 从而在降温过程中出现了分级结晶的现象。图 3 (a) 显示: 381 K 对应的结晶峰是由含有异相成核位点的 PP 分散相结晶产生, 而 352 K 和 317 K 对应的结晶峰分别由含有较不活跃的异相成核位点以及不含有异相成核位点的 PP 分散相结晶产生。加入 n-SiO<sub>2</sub> 后, 提供的异相成核位点数增多, 但是 n-SiO<sub>2</sub> 与样品内原有的异相成核位点的能垒有微小差别, 因此在 381 K 结晶峰的附近, 376 K 左右出现了一个新的结晶峰, 同时各结晶峰的温度均略微向低温方向偏移。

图 3 (b) 为 PP、PP/PS 和 PP/PS/n-SiO<sub>2</sub> 共混物的升温熔融曲线。添加 n-SiO<sub>2</sub> 后共混物的结晶行为发生

了细微的变化,但几乎不影响共混物的熔融行为。如图所示,3种样品均出现了383 K的PS玻璃化转变阶梯以及435 K的PP熔融峰。纳米颗粒对PP/PS共混物的熔融温度( $T_m$ )和玻璃化转变温度( $T_g$ )几乎没有影响的原因可能是n-SiO<sub>2</sub>在共混物中诱导产生变化的是动力学过程而不是热力学过程<sup>[27]</sup>。

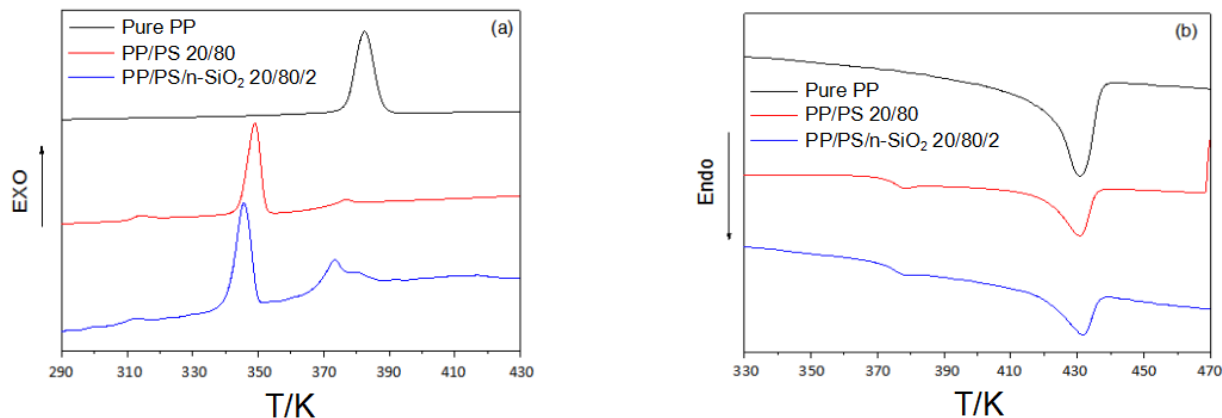


图3样品的DSC: (a) 降温曲线, (b) 升温曲线

Fig. 3 DSC curves of (a) cooling (b) heating of samples

### 2.3 扫描速率的确定

使用FSC准确地研究半结晶性高分子等温结晶过程的关键是获得完全无序的样品,即使用高速降温抑制其在降温过程中的成核结晶过程。因此需要确定能够抑制结晶的临界扫描速率。图4是样品在扫描速率为20 000 K/s下的FSC曲线,从图中可以看到,在此扫描速率下,升温曲线上只观察到了PP的玻璃化转变,而没有冷结晶峰和熔融峰,20 000 K/s的扫描速率可以抑制PP在升降温过程中的成核结晶过程,得到完全无序的PP。另外在共混物中则同时观察到了PS的玻璃化转变阶梯,加入纳米颗粒对不相容两组分的 $T_g$ 没有明显影响。本文以20 000 K/s为选定的扫描速率进行后续等温结晶研究。

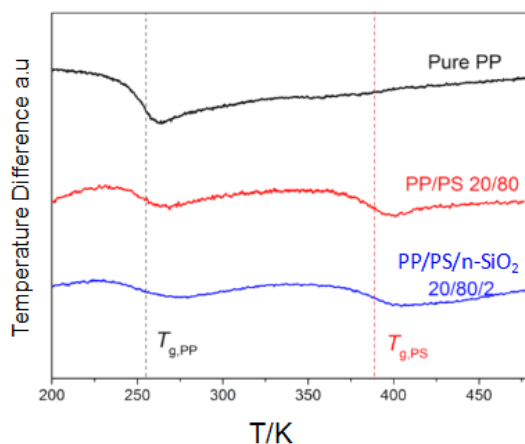


图4样品在扫描速率为20 000 K/s下的FSC曲线

Fig. 4 FSC curves of samples at a scanning rate of 20 000 K/s

### 2.4 PP本体样品与分散相PP等温结晶动力学分析

图5为样品在20 000 K/s的升降温速率下的热容曲线。如图5(a)所示,对于PP本体,随着等温时间的增加,玻璃化转变的台阶逐渐降低,PP的熔融峰逐渐增大,说明样品中有序的晶相在逐渐增多,而无定型相相应减少。同时在热容曲线上观察到了多个熔融峰,在较短等温时间时形成的晶体较不稳定,在升温



过程中逐渐转变为更稳定的晶体, 而长时间等温结晶得到的晶体本身相对比较稳定, 因此只有一个熔融峰。

如图 5 (b) 所示, PP/PS 共混物与本体 PP 不同, 熔融峰的数量有所减少, 在等温时间较短时基本得到的是单个熔融峰, 熔融峰位置相对本体 PP 来说有所降低, 等温 600s 结晶基本完成后本体 PP 的熔点 ( $T_{\text{onset}}$ ) 为 331 K, 而共混物的则为 321.5 K, 降低了约 10 K, 这可能是由于当 PP 以微米尺寸分散于 PS 主体内时, 尺寸效应使片晶的生长受到影响, 倾向于形成较小的晶体, 同时也阻碍了晶体向更稳定的结构发生转变。

如图 5 (c) 所示, PP/PS/n-SiO<sub>2</sub> 与 PP/PS 样品相比, 加入纳米颗粒后, 样品内引入了更多的异相成核位点, 在相同的升温速率下出现了冷结晶峰。当等温时间为 0.05 s 时, 在等温过程中形成了一定的晶核, 在升温中由于扫描速率不足够抑制这些晶核引发的晶体生长 (对于本体 PP 和 PP/PS 共混物 20 000 K/s 足够抑制), 在玻璃化转变阶梯之后出现了冷结晶峰 (340 K 左右), 并且在 380 K 左右发生熔融。随着等温时间的增加, 等温过程中形成了一些晶体, 冷结晶峰消失, 而这些在 280 K 等温过程中实际形成的晶体相对来说要不稳定些, 因此在 340 K 左右发生熔融后再结晶, 并进一步在 380 K 左右发生了熔融。

对于玻璃化转变温度到熔点之间的每个温度等温不同时间后再升温获得的热容曲线进行积分计算, 可得总焓值  $\Delta H$ , 将其对等温时间作图得到图 6。图中每一条线均反映了在某一个温度等温时样品的结晶动力学。首先是平台期也称为成核诱导期, 主要是样品内通过热涨落形成晶束再进一步形成晶核, 等温温度越高, 成核所需要跨越的能垒越高, 成核诱导期也就越长。当样品内的晶核达到一定数目后, 晶体开始生长并逐渐加快, 接近完成时速率渐缓, 其中半结晶时间  $t_{1/2}$  通常用于反映总结晶速率的大小。从图 6 中可以看到, 样品随着等温温度的升高, 总焓值的曲线首

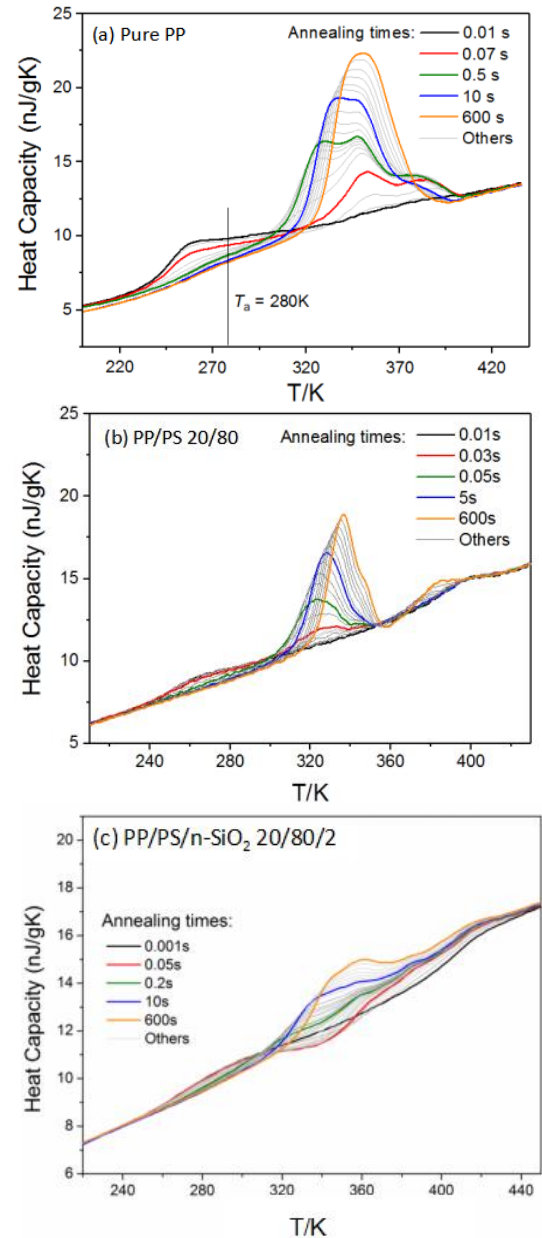


图 5(a)PP 本体、(b)PP/PS (20/80)、(c)PP/PS/n-SiO<sub>2</sub>

(20/80/2) 在 280 K 等温不同时间后的再升温曲线图, 升温速率为 20 000 K/s。

Fig. 5 Heat capacity of (a) PP bulk, (b) PP/PS (20/80) and (c) PP/PS/n-SiO<sub>2</sub> (20/80/2) isothermally crystallized samples from FSC reheating curves annealing at 280 K at a scanning rate of 20 000 K/s.

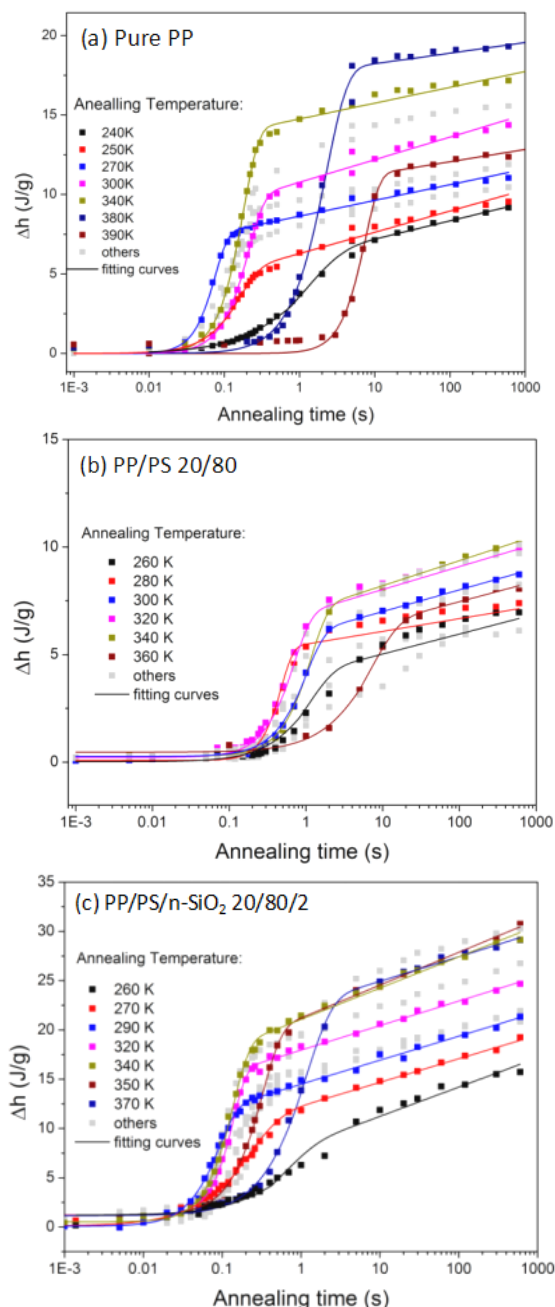


图6 样品在不同温度下总焓值与退火时间曲线

Fig. 6 Enthalpy-annealing time curves of samples at different annealing

先向更短的时间方向移动, 然后再向长时间方向移动, 也就是说样品的结晶速率首先逐渐加快然后再逐渐降低。在高温段, 链段运动速率较快, 结晶速率受限于成核速率, 等温温度降低, 过冷度越大, 成核速率越快, 因此总结晶速率越快。当等温温度为 280 K 左右时, 结晶速率达到最大值, 然后由于热力学效应, 在低温段高分子链段的运动变慢, 晶体生长的速率降低, 从而导致样品的总结晶速率也开始降低。另外对比三个样品在特定温度完全结晶后的熔融焓, 可以看到 PP 在 PP/PS 共混体系中熔融焓有所降低, 以 300 K 为例, PP 本体完全结晶时的熔融焓为 15 J/g, 而在共混体系中则只有 8 J/g, 结晶度有所降低。但是加入 n-SiO<sub>2</sub> 后, 结晶度明显提高, 300 K 等温结晶完全时熔融焓为 20 J/g 左右。

为了更好地比较 PP 样品在受限到微米级后整体结晶动力学的变化, 我们进一步使用修正的

Kolmogorov-Johnson-Mehl-Avrami (KJMA) 方程对图 6 中的每条曲线进行拟合, 从而得出半结晶时间  $t_{1/2}$ , KJMA 方程如下所示:

$$\Delta H = \Delta H_{\infty} \left( 1 - \exp \left( - \left( \frac{t}{t_{1/2}} \ln 2 \right)^n \right) \right) + A_2 (\ln t - \ln t_{1/2}) \times \left( \frac{1}{2} \left( \frac{|t - t_{1/2}|}{t - t_{1/2}} + 1 \right) \right)$$

其中  $\Delta H_{\infty}$  为初级结晶的总焓;  $t_{1/2}$  是半结晶时间;  $n$  为 Avrami 指数;  $A_2$  为二次结晶参数。通过该方程式拟合得到的曲线如图 6 中所示, 可以较好地贴合数据。

将拟合得到的半结晶时间与等温温度作图得到图 7, 图 7 显示了从 240 K 到 400 K 整个温度区间 PP 本体、PP/PS 以及 PP/PS/n-SiO<sub>2</sub> 样品的整体结晶速率随温度的变化。在给定温度下, 结晶相随着结晶时间的变化主要取决于成核与晶体生长之间的相互作用。文献表明, 均相成核温度与晶体生长温度区间的不同导致许多高分子材料 (比如 PA11, iPP, PBT 和 PCL 等) 的整体结晶速率曲线上出现了双峰<sup>[28-32]</sup>。在高温区,



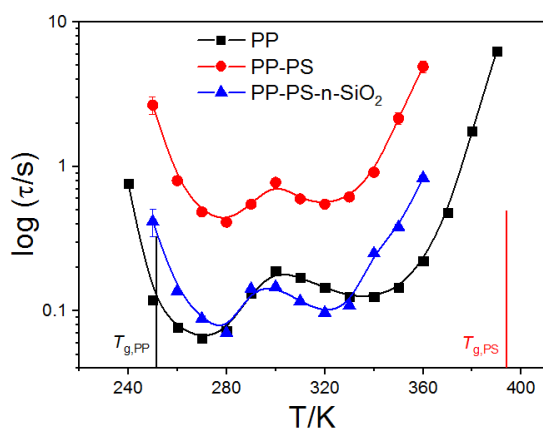


图 7 受限前后半结晶时间对比图

Fig. 7 Schematic representation of isothermal crystallization kinetics of samples

结晶的速率由样品中不可避免的异相成核控制, 而低温区则由样品的均相成核控制, 此时样品内的晶核数比异相成核位点多几个数量级, 两个峰的最大值(最小半结晶时间)分别可对应于最大的成核速率和最大的晶体生长速率。图 7 中 3 种样品的整体结晶速率曲线上均出现了明显的双峰, 当 PP 分散相以微米级尺寸分散在 PP/PS 共混体系中时, 结晶曲线整体上移, 总结晶速率有所降低。对于高温结晶区, 已知在此区域样品的结晶由异相成核控制, PP 本体在共混样品中变为多个微米尺寸的分散相, 每个 PP 分散相内的异相成核位点数大幅降低, 甚至可能出现无异相成核位点的 PP 分散相, 异相成核的作用被削弱, 从而很大程度上降低了 PP 的总结晶速率。而对于均相成核控制的低温区, 由于均相成核的晶核数目远大于异相成核数目, 异相成核位点的减少应该对结晶速率的影响不大。但是由于自由表面的缺失, 特别是低温区, PP 以分散相形式被玻璃化的 PS 主体包覆, 在两相界面上硬受限的环境大幅降低了高分子链的运动性, 从而减缓了成核以及晶体生长的速率, 因此在低温区 PP 样品总结晶速率的大幅降低。根据李等<sup>[20]</sup>报道, 亲水性的纳米二氧化硅粒子倾向于存在于 PP/PS 两相界面间, 因此加入 n-SiO<sub>2</sub> 后, 一是 PP/PS/n-SiO<sub>2</sub> 体系内异相成核位点增多, 部分消除了不相容共混物中分散相的受限效应, 二是减弱了界面对高分子链运动性的受限作用, 使得低温均相成核控制区的结晶速率也大幅提高, 从而促使 PP/PS/n-SiO<sub>2</sub> 体系的总结晶率增大, 接近本体 PP 的结晶速率。

### 3 结论

(1) 在 PP/PS 共混体系中由于尺寸效应, PP 分散相内的异相成核位点减少甚至消失导致其整体结晶速率大幅下降。

(2) 加入 n-SiO<sub>2</sub> 后, 体系内异相成核位点数增多, 且部分 n-SiO<sub>2</sub> 分散在两相的界面处, 局部消除了界面效应从而提高了界面处 PP 高分子链的运动性, 提高了分散相的结晶能力, 导致 PP/PS/n-SiO<sub>2</sub> 体系的总结晶率增大。

(3) 通过对比不同共混物内 PP 在完全结晶时的熔融焓, 发现 n-SiO<sub>2</sub> 的加入提高了共混物中结晶相的结晶度, 从而能够改善 PP/PS 不相容共混物的力学性能。

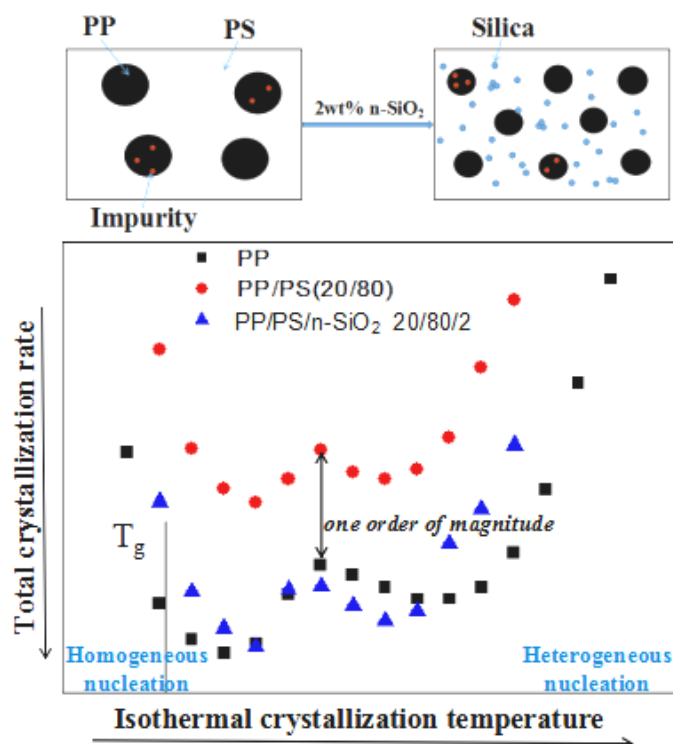
#### 参考文献:

- 
- [1] PAUL D R, NEWMAN S. Polymer Blends [M]. New York: Academic Press, 1978.
- [2] BOUDENNE A, IBOS L, CANDAU Y, *et al.* Handbook of Multiphase Polymer Systems [M]. Chichester UK: John Wiley and Sons, 2011.
- [3] UTRACKI L A, WILKIE C A. Polymer Blends Handbook [M]. Netherlands: Springer, 2014.
- [4] MACOSKO C W. Morphology development and control in immiscible polymer blends [J]. Macromolecular Symposia, 2000, 149 (1): 171-184.
- [5] ELIAS L, FENOUILLOT F, MAJESTE J C, *et al.* Immiscible polymer blends stabilized with nano-silica particles: Rheology and effective interfacial tension [J]. Polymer, 2008, 49 (20): 4378-4385.
- [6] TONG Wei, HUANG Yajiang, LIU Chenglei, *et al.* The morphology of immiscible PDMS/PIB blends filled with silica nanoparticles under shear flow [J]. Colloid and Polymer Science, 2010, 288 (7): 753-760.
- [7] KONG Miqui, HUANG Yajiang, CHEN Guangling, *et al.* Retarded relaxation and breakup of deformed PA6 droplets filled with nanosilica in PS matrix during annealing [J]. Polymer, 2011, 52 (22): 5231-5236.
- [8] MEI Yuan, HUANG Yajiang, YANG Qi, *et al.* Improved shape stability of nanosilica-filled PBT fibrils in PS matrix: Effects of accelerated crystallization and enhanced viscoelasticity [J]. Polymer, 2012, 53 (23): 5413-5422.
- [9] NAGARKAR S P, VELANKAR S S. Morphology and rheology of ternary fluid-fluid-solid systems [J]. Soft Matter, 2012, 08 (32): 8464-8477.
- [10] OGUNNIRAN E S, SADIKU R, RAY S S, *et al.* Effect of boehmite alumina nanofiller Incorporation on the morphology and thermal properties of functionalized Poly(propylene)/Polyamide 12 blends [J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2012, 297 (3): 237-248.
- [11] ZHANG Meng, HUANG Yajiang, KONG Miqui, *et al.* Morphology and rheology of poly(L-lactide)/polystyrene blends filled with silica nanoparticles [J]. Journal of Materials Science, 2012, 47 (3): 1339-1347.
- [12] WU Chunlei, ZHANG Mingqiu, RONG Minzhi, *et al.* Silica nanoparticles filled polypropylene: effects of particle surface treatment, matrix ductility and particle species on mechanical performance of the composites [J]. Composites Science and Technology, 2005, 65 (3-4): 635-645.
- [13] YANG Hong, ZHANG Xiaoqing, QU Cheng, *et al.* Largely improved toughness of PP/EPDM blends by adding nano-SiO<sub>2</sub> particles [J]. Polymer, 2007, 48 (3): 860-869.

- [14] 陈涛, 李晓萱, 伍胜利. 水性聚氨酯-石墨烯纳米复合材料的等温结晶动力学 [J]. 功能高分子学报, 2015, 28 (3): 313-318.
- [15] SALEHIYAN R, SONG H Y, KIM M, *et al.* Morphological evaluation of PP/PS blends filled with different types of clays by nonlinear rheological analysis [J]. *Macromolecules*, 2016, 49 (8): 3148-3160.
- [16] NUZZO A, BILOTTI E, PEIJS T, *et al.* Nanoparticle-induced co-continuity in immiscible polymer blends-a comparative study on bio-based PLA-PA11 blends filled with organoclay, sepiolite, and carbon nanotubes [J]. *Polymer*, 2014, 55 (19): 4908-4919.
- [17] WANG Li, GUO Zhaoxia, YU Jian. Effects of carbon nanotubes on the morphology and properties of uncompatibilized and maleic anhydride-grafted Polypropylene-compatible Polyamide6/Polypropylene Blends [J]. *Journal of Macromolecular Science: Part B-Physics*, 2014, 53 (7): 1205-1221.
- [18] URIBE-CALDERON J, DIAZ-ARRIAGA C. The effects of carbon nanotubes, blend composition and glycidyl methacrylate-grafted polypropylene compatibilizer on the morphology, mechanical and electrical properties of polypropylene-polyamide 6 blends [J]. *Polymer Bulletin*, 2017, 74 (5): 1573-1593.
- [19] 唐萍, 张荣, 陈志强, 等. 碳纳米管-聚乙烯复合材料的介电性能 [J]. 功能高分子学报, 2016, 29 (3): 290-295.
- [20] LI Peng, HUANG Yajiang, KONG Miqiu, *et al.* Fractionated crystallization and morphology of PP/PS blends in the presence of silica nanoparticles with different surface chemistries [J]. *Colloid and Polymer Science*, 2013, 291 (7): 1693-1704.
- [21] SALEHIYAN R, SONG H Y, CHOI W J, *et al.* Characterization of effects of silica nanoparticles on (80/20) PP/PS blends via nonlinear rheological properties from fourier transform rheology [J]. *Macromolecules*, 2015, 48 (13): 4669-4679.
- [22] PALACIOS J K, SANGRONIZ A, EGUIAZABAL J, *et al.* Tailoring the properties of PP/PA6 nanostructured blends by the addition of nanosilica and compatibilizer agents [J]. *European Polymer Journal*, 2016, 85: 532-552.
- [23] ENTEZAM M, KHONAKDAR H A, YOUSEFI A A, *et al.* On nanoclay localization in polypropylene/poly(ethylene terephthalate) blends: Correlation with thermal and mechanical properties [J]. *Materials and Design*, 2013, 45 (6): 110-117.
- [24] ZHANG Qin, YANG Hong, FU Qiang. Kinetics-controlled compatibilization of immiscible

- polypropylene/polystyrene blends using nano-SiO<sub>2</sub> particles [J]. *Polymer*, 2004, 45(6): 1913-1922.
- [25] CÓRDOVA M E, LORENZO A T, MÜLLER A J, *et al.* The influence of blend morphology (co-continuous or sub-micrometer droplets dispersions) on the nucleation and crystallization kinetics of double crystalline polyethylene/polyamide blends prepared by reactive extrusion [J]. *Macromolecular Chemistry Physics*, 2011, 212 (13): 1335-1350.
- [26] ABDOUSS M, SANJANI N S, AZIZINEJAD F, *et al.* Effects of compatibilization of oxidized polypropylene on PP blends of PP/PA6 and PP/talc [J]. *Journal Applied Polymer Science*, 2004, 92 (5): 2871-2883.
- [27] WANG Haopeng, KEUM J K, HILTNER A, *et al.* Impact of nanoscale confinement on crystal orientation of Poly(ethylene oxide) [J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2010, 31 (4): 356-361.
- [28] ZHURAVLEV E, SCHMELZER J W P, ABYZOV A S, *et al.* Experimental test of tammann's nuclei development approach in crystallization of macromolecules [J]. *Crystal Growth and Design*, 2015, 15 (2): 786-798.
- [29] MOLLOVA A, ANDROSCH R, MILEVA D, *et al.* Effect of supercooling on crystallization of polyamide11 [J]. *Macromolecules*, 2013, 46 (3): 828-835.
- [30] SANTIS D F, ADAMOVSKY S, TITOMANLIO G, *et al.* Isothermal nanocalorimetry of isotactic polypropylene [J]. *Macromolecules*, 2007, 40 (25): 9026-9031.
- [31] PYDA M, NOWAK-PYDA E, Heeg J, *et al.* Melting and crystallization of poly(butylene terephthalate) by temperature-modulated and superfast calorimetry [J]. *Journal of Polymer Science :Part B-Polymer Physics*, 2006, 44 (9): 1364-1377.
- [32] ZHURAVLEV E, SCHMELZER J W P, WUNDERLICH B, *et al.* Kinetics of nucleation and crystallization in poly(epsilon-caprolactone) (PCL) [J]. *Polymer*, 2011, 52 (9): 1983-1997.

## 图文摘要



In the range of glass transition temperature to melting temperature, the isothermal crystallization kinetics of polypropylene confined in PP/PS (20/80) blend was studied by fast scanning calorimetry (FSC) and one order of magnitude increase in crystallization rate was observed by adding nano-SiO<sub>2</sub> particles.