

聚丙烯/硫酸钡复合体系的界面相互作用 与流变性质和结晶行为的关系*

王珂^{1,2,3} 吴景深^{1,3} 曾汉民^{1,2**}

(¹教育部聚合物复合材料和功能材料重点实验室 广州 510275)

(²中山大学材料科学研究所 广州 510275) (³香港科技大学机械工程学系 香港)

摘 要 制备了一系列具有不同界面状态的聚丙烯(PP)/硫酸钡(BaSO_4)复合体. PP- BaSO_4 的界面分别用硅烷、硬脂酸、马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH)改性. 研究表明, 填充体系的熔体粘度和熔体弹性均高于基体. 以硅烷和 PP-g-MAH 进行界面改性后, PP- BaSO_4 的界面相互作用加强, 导致复合体系中的熔体粘度和熔体弹性进一步提高, 同时 BaSO_4 对 PP 的成核活性提高. 填料用硬脂酸处理后, 硬脂酸能够在填料粒子表面上形成一个包覆层, 使粒子与 PP 的亲性和改善. 同时该包覆层具有润滑作用, 使得复合体系的熔体粘度和熔体弹性下降, 并使得该体系中 BaSO_4 的成核活性低于硅烷和处理的体系. 本文探讨了由复合体系的熔体粘度定量比较填充复合体系中聚合物-填料界面相互作用的方法, 讨论了界面改性对复合体系流变性质和结晶行为影响的机理.

关键词 聚丙烯, 硫酸钡, 界面, 流变行为, 结晶行为

尽管聚合物填充复合体系的力学性能受到填料颗粒形状、尺寸与尺寸分布、体积分数、填料和基体的物理性质等诸多因素的影响, 聚合物-填料的界面相互作用无疑是最重要的因素之一^[1,2]. 近十年来, 出现了很多以无机刚性颗粒代替橡胶来对聚合物进行增韧的报道^[3,4]. 在这些体系中, 界面状态往往是实现增韧的关键因素. 尤其是当基体是结晶性聚合物时, 聚合物-填料的界面相互作用不仅能够改变局部的形变与断裂过程的微观机理, 而且对基体的结晶行为有显著的影响, 并进而影响材料的力学行为.

表征填充复合体系中界面相互作用并研究其与材料的粘弹性、结晶行为乃至力学行为的关系对于高性能填充复合材料的设计是至关重要的. 本文采用以助剂对填料进行表面处理或在体系中引入功能化的接枝共聚物的方法, 设计了一组具有不同界面状态的聚丙烯(PP)与硫酸钡(BaSO_4)的复合体系^[5], 研究了界面相互作用对复合体系流变性质和结晶行为的影响, 提出了用复合体系的熔体粘度定量比较界面相互作用的方法.

1 实验部分

聚丙烯, F401, 广州石化总厂生产, MFI = 3.0

g/10 min, 密度为 0.9 g/cm^3 . 沉淀硫酸钡, 青岛东风化工厂, 密度为 4.4 g/cm^3 , 重均粒径为 $1.293 \mu\text{m}$. 使用前在 400°C 煅烧至少 6 h 以除去生产时引入的表面活性剂或污染物. 用于表面改性的硅烷偶联剂 (AMPTES, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$) 和硬脂酸由盖县化工厂生产. 马来酸酐接枝聚丙烯在本实验室由熔融反应挤出法制备. 马来酸酐含量为 0.66% (W/W).

复合体系的制备采用两步法. 第一步, 填料经过 1% (W/W) 的偶联剂处理后用双辊炼塑机在 $170 \sim 180^\circ\text{C}$ 制备填料含量为 80% (W/W) 的高浓度母料. 填料的处理方法及载体树脂的类型列于表 1 中. 第二步, 将填充母料与聚丙烯树脂在 WP ZSK-30 同向双螺杆挤出机中混合均匀, 温度为 $200 \sim 220^\circ\text{C}$, 螺杆转速为 200 r/min. 填料有效含量为 24% (W/W), 体积分数为 0.06. 将纯 PP 树脂经过同样的工艺条件塑炼后用作比较.

剪切应力和剪切粘度与剪切速率的关系以 Göttfert Rheograph 2003 毛细管流变仪在 200°C 测定. 毛细管直径为 1 mm, $L/D = 30$, 进入角为 180° . 蠕变-恢复实验以 HAKKE RS150 控制应力平行板流变仪在 200°C 进行, 平行板的直径为 25 mm, 间

隙为 2 mm.

结晶形态在配有热台的偏光显微镜上观察, 试样在 200℃ 熔融 5 min 后, 迅速冷却到 135℃, 测定球晶的成核速率. 结晶与熔融行为以 Rheometric

Science DSC SP 差示扫描量热计研究. 约 10 mg 样品被首先加热至 200℃, 保持 5 min 后, 以 4 K/min 的速率降温扫描至 50℃, 取降温扫描中的放热峰的峰值为结晶温度 (T_c).

Table 1 Composition and properties of PP/BaSO₄ composites

Sample	Barrier of masterpiece	Type of coupling agent	Zero shear viscosity ($\times 10^4$)(Pa·s)	Recoverable strain(%)	Relative volume fraction(ϕ_r)	T_c (℃)
Neat-PP			1.16	1.57		121.8
C-0	PP	None	1.56	6.16	1.54	122.1
C-SA	PP	Stearic acid	1.36	3.30	0.85	126.6
C-SI	PP	Silane	1.73	6.23	2.02	127.1
C-MAH	PP-g-MAH	None	1.92	25.12	2.48	128.6

2 结果与讨论

2.1 界面相互作用与流变行为

界面改性对于填充聚合物复合体系流变行为的影响常常是双重的^[6]. 填料的表面处理能够减少颗粒与颗粒间的相互作用, 因而填料粒子在基体中的分散能够得到改善并引起复合体系熔体粘度的下降. 然而, 当表面处理能够增强聚合物-填料之间的相互作用时, 又会促进熔体粘度的提高. 在本工作中, 我们研究了界面改性对于 PP/BaSO₄ 复合体系熔体流变行为的影响, 结果见图 1~图 3.

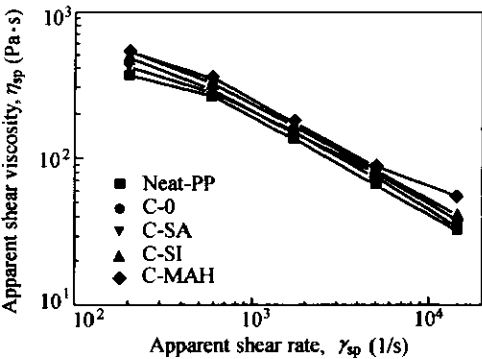


Fig. 1 Effect of interfacial modification on shear viscosity as a function of shear rate

毛细管流变仪的测定结果表明(图 1 和图 2), 经过不同界面改性的复合体系具有不同的剪切粘度和剪切应力, 其次序为 C-MAH > C-SI > C-0 > C-SA.

蠕变-恢复实验(图 3)提供了更多的关于复合体系粘弹性的信息. 从蠕变部分可获得熔体的零剪切粘度值, 结果表明(表 1), 界面采用硅烷或

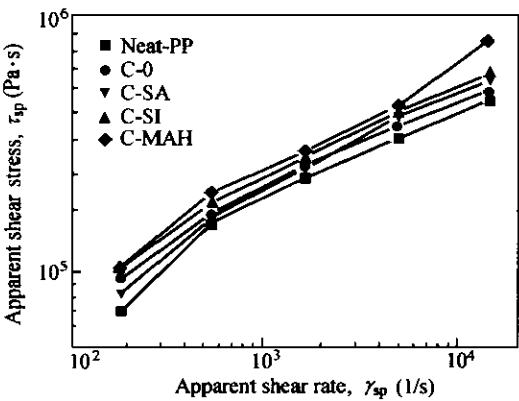


Fig. 2 Effect of interfacial modification on shear stress as a function of shear rate

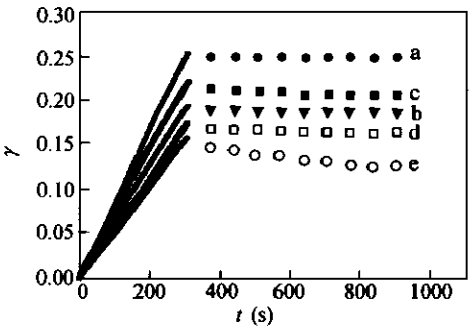


Fig. 3 Effect of interfacial modification on the creep-recovery behavior of PP/BaSO₄ composites
a) PP; b) C-0; c) C-SA; d) C-SI; e) C-MAH

PP-g-MAH 改性使熔体粘度提高, 而硬脂酸的应用使熔体粘度降低, 这与毛细管流变仪的测定结果是一致的.

熔体粘度的研究结果表明, 填充聚合体系复合体系的流变行为依赖于界面改性剂的类型. 当

填料的表面以硬脂酸一类的表面改性剂包覆时,表面活性剂的极性基团被吸附在填料表面上,同时其脂肪链一端向外,沿着垂直于填料颗粒表面的方向排列,形成一个薄的包覆层.这种包覆层可以调整填料表面的物理化学环境,减少填料粒子的聚集,促进其分散.然而,由于这类表面活性剂的脂肪链不能与基体反应,其长度也不足以与PP分子产生有效的缠结,因此这样的包覆层通常导致较弱的基体-填料粒子界面粘结.在剪切流动条件下,这种包覆层具有润滑效果,使聚合物分子链的滑动阻力小于填料粒子未经处理的情况.因此,C-SA具有最低的熔体粘度是硬脂酸包覆层的存在所带来的粒子间相互作用减弱和基体与粒子间润滑效应的结果.C-SA的流变行为表明,在该复合体系中,填料颗粒与PP基体之间“真正”的偶联作用是比较弱的.

C-SI和C-MAH复合体系的情况完全不同.相对于填料未经处理的C-0,C-SI和C-MAH复合体系的熔体粘度显著提高.在C-MAH中,用来进行界面改性的是PP-g-MAH,它的酸酐基团可与BaSO₄的表面发生强烈的相互作用,而其主链则可与基体大分子相互缠结.因此,填料颗粒在体系中起到物理交联点的作用,PP大分子的运动受到这些填料颗粒的阻碍,从而导致熔体粘度的提高.

在C-SI中,界面改性剂AMPTES是一种氨基硅烷,已经证明它的硅烷基可与加工过程中PP主链上形成的羰基反应^[7],从而在基体主链和填料粒子之间形成化学连接.由于PP主链上形成的羰基不可能很多,而AMPTES本身的分子链又很短,不能与PP大分子相互缠结,因此C-SI的熔体粘度大于C-0而小于C-MAH.

上述的界面改性对PP-BaSO₄相互作用的影响从熔体弹性方面也得到了显著的表现.从图3所示的蠕变-恢复曲线和表1中列出的各个样品的弹性恢复率数据可以看到,在PP中加入BaSO₄使熔体弹性明显提高,而且弹性恢复率与界面改性的方法有着密切的关系.空白PP试样的弹性恢复率仅为1.57%,加入未经处理的填料后,弹性恢复率上升至6.16%.界面采用硅烷或PP-g-MAH处理后,弹性恢复率进一步得到提高,C-MAH甚至达到了25.12%.与之相反,以硬脂酸处理填料后,弹性恢复率下降.这些现象表明,随着聚合物-填料界面粘结的增强,填料粒子附近的聚

合物大分子的运动受阻碍,分子间滑移的趋势减弱,因此熔体弹性提高.反之亦然.

2.2 界面相互作用的流变学表征

从以上讨论可以看出,填充复合体系的流变性质与聚合物-填料界面相互作用的强弱是直接相关的.为了进行定量表征,可以将基体-填料相互作用的区域看作填料与基体之间的界面相^[8],该界面相的厚度由相互作用的强弱决定.当基体-填料的相互作用增强时,该假想的界面相变厚,因此填料粒子的实际半径与假想的界面相的厚度之和,即填料粒子的“有效”半径以及“有效”占有体积将增加.从熔体粘度的角度来看,填料占有体积的增加会引起复合体系粘度的增加,因为体系中大分子运动所需的“自由空间”减少了.

可以定义一个参数,填料的相对体积分数 ϕ_r :

$$\phi_r = \frac{\phi_E}{\phi_D} \quad (1)$$

式中 ϕ_E 是填料的“有效”体积分数, ϕ_D 是由各组分密度和重量分数计算得到的体系中填料的“真实”体积分数.

根据式(1),当基体-填料之间没有相互作用时, ϕ_r 值应当等于1,而较强的相互作用将导致较大的 ϕ_r 值,即较大的“有效”占有体积.很显然,如果参数可以通过某些可测定的性质(如熔体粘度)来计算,则基体-填料相互作用的强弱就可以定量地予以比较.

Kataota等^[9]和Polinski等^[10]提出,当体系中的分散相为尺寸分布窄并且相互作用弱的球形颗粒时,在同样的剪切速率下复合体系的粘度与基体的粘度有如下关系:

$$\eta_r = \frac{\eta_c^0}{\eta_m^0} = \left[1 - \frac{\phi}{\phi_{\max}} \right]^{-2} \quad (2)$$

式中 η_r , η_c^0 和 η_m^0 分别是相对粘度、复合体系和基体的零剪切粘度, ϕ 球形颗粒的体积分数, $\phi_{\max}$ 为球形颗粒最大堆积时的体积分数0.68.

式(1)和(2)中没有考虑基体与分散相粒子之间的相互作用^[9,10].当该相互作用不能忽略时,式(2)中的 ϕ 应当用有效占有体积的体积分数 ϕ_E 来代替.结合式(1)和(2),我们得到相对体积分数的表达式:

$$\phi_r = \left[1 - \left(\frac{1}{\eta_r} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \frac{\phi_{\max}}{\phi_D} = \left[1 - \left(\frac{\eta_m^0}{\eta_c^0} \right)^{\frac{1}{2}} \right] \frac{\phi_{\max}}{\phi_D} \quad (3)$$

根据式(3)和零剪切粘度计算得到的具有不同界面状态的 PP/BaSO₄ 复合体系的 ϕ_c 值列于表 1 中.表中的数据表明,随着界面处理方法的不同, ϕ_c 值有明显的变化.C-0 的 ϕ_c 值为 1.54,表明即使是未经偶联处理的 BaSO₄ 也与 PP 基体有一定程度的相互作用.当界面用硅烷和 PP-*g*-MAH 处理后(C-SI 和 C-MAH), ϕ_c 分别上升至 2.02 和 2.48 表明界面相互作用明显提高.相反,对于 C-SA,复合体系的 ϕ_c 值小于 1,表明填料用硬脂酸处理后,尽管聚合物-填料之间的亲和性得到改善,但硬脂酸的润滑作用在体系中起着决定性的作用.

2.3 界面相互作用与结晶行为

图 4 为 PP/BaSO₄ 复合体系在 135℃ 等温结晶时成核点数量与时间的关系.在结晶过程的初期(开始的 500 s),随着结晶时间的延长,所有样品中成核点的数目都呈现增加的趋势.复合体系样品中成核点的数目明显高于空白样品,表明 BaSO₄ 对 PP 有一定的成核效果.

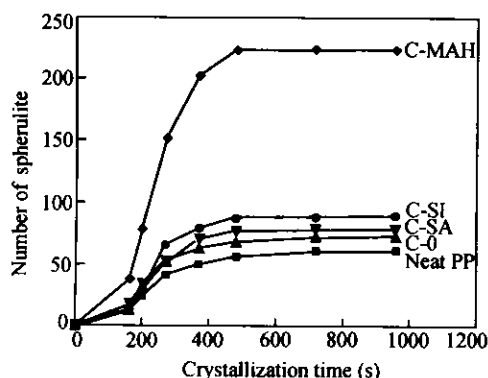


Fig. 4 Variation of spherulite number versus time for neat-PP and PP/BaSO₄ composites

DSC 降温扫描的结果证实了上述结论.从图 5 以及表 1 中的 T_c 数据可以看到,与纯 PP 相比,复合体系的结晶温度明显地向高温移动.

Ujhelyiova 等^[11] 和 Hammer 等^[12] 曾研究过 PP 与 BaSO₄ 复合体系的结晶行为.他们的研究结果表明 BaSO₄ 对 PP 结晶行为的影响是很小的.考虑到 Ujhelyiova 等的工作中 BaSO₄ 是用有机钛偶联剂处理的^[11],而 Hammer 等的工作中 BaSO₄ 没有经过处理^[12],我们认为这些与本工作相矛盾的结果是由这些体系中不同的界面状态所导致的.

由图 4 和图 5 以及表 1 可见,BaSO₄ 对 PP 的

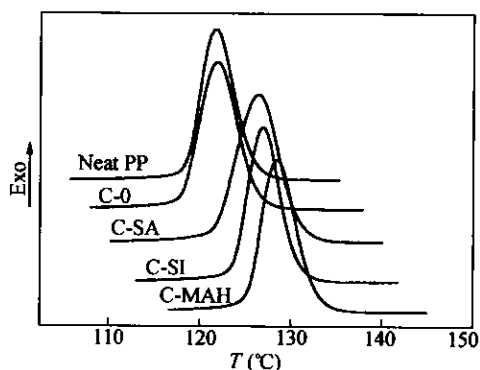


Fig. 5 DSC crystallization thermograms of neat PP and PP/BaSO₄ composites

成核效果与界面处理的方法有明显的关系.未经过处理的 BaSO₄ 成核能力最低(C-0),其成核速率略高于纯 PP,而 T_c 仅比纯 PP 高 0.24℃,这一结果与 Ujhelyiova 等^[11] 和 Hammer 等^[12] 的研究结果是一致的.当 PP-BaSO₄ 的界面通过以偶联剂处理填料或引入 PP-*g*-MAH 来改性后,球晶的成核速率以及 T_c 有了不同程度的提高,其成核能力的次序为:C-0 < C-SA < C-SI < C-MAH.这一次序与流变学的研究所得出的 PP-BaSO₄ 界面亲和性的结果类似,表明成核能力与 PP 和 BaSO₄ 之间的相互作用有关.

根据已有的理论^[13],聚合物-填料亲和性的改善可以降低成核过程的自由能,从而有利于异相成核.在现有的诸多涉及到填充复合体系结晶行为的文献中,有大量支持此理论的实验证据.例如,Velasco 等^[14] 发现经过硅烷处理后,滑石对 PP 的成核能力增强.Liu 和 Gilbert^[15] 的研究表明 PP 中加入磷酸酯处理过的滑石使 PP 的结晶温度和结晶度显著提高.与此同时,也有很多实例表明,表面处理,尤其是当所使用的偶联剂具有长的脂肪链时,使填料的成核能力下降.Mitsuishi 等^[16] 用一系列具有不同烃基长度的磷酸酯处理 CaCO₃ 后,研究了填料对 PP 的成核活性.他们发现 PP 的 T_c 随碳链长度的增加而降低,由此认为这是由于磷酸酯在 CaCO₃ 表面上形成了一个包覆层,这个包覆层会稀释 CaCO₃ 粒子附近的 PP 大分子链,使成核活性降低.

在本工作中,对成核活性正反两方面的影响因素是共存的.何种因素占主导地位取决于界面改性剂的类型.硬脂酸可改善 PP 和 BaSO₄ 之间的

亲和性,有利于成核活性的提高;然而硬脂酸在 BaSO_4 颗粒表面形成的包覆层对成核不利.这两种作用的相互抵消使得 C-SA 的成核能力仅略高于填料未经表面处理的情况.在 C-SI 中,硅烷 AMPTES 的表面处理使两相界面的亲和显著改

善,同时其脂肪链很短,不足以形成影响成核的包覆层,因此 C-SI 中 BaSO_4 的成核能力高于 C-SA.同样,在 C-MAH 中,PP-g-MAH 与填料之间有较强的相互作用,从而可大大降低结晶过程的自由能,使 BaSO_4 呈现出强的成核活性.

REFERENCES

- 1 Hancock M. Filled thermoplastics, Chapter 8. In: Rothon R, ed. Particulate-Filled Polymer Composites. London: Longman Group Limited, 1995. 279 ~ 316
- 2 Pukanszky B. Particulate filled polypropylene: structure and properties, vol 3, Chapter 1. In: Karger-Kocsis J, ed. Polypropylene: Structure, Blends and Composites. Florida: Chapman & Hall, 1995. 1 ~ 70
- 3 Li D, Zheng W, Qi Z. J Mater Sci, 1994, 29: 3754 ~ 3758
- 4 Bartczak Z, Argon A S, Cohen R E, Weinberg M. Polymer, 1999, 40: 2347 ~ 2365
- 5 Wang K, Wu J S, Kim J K, Zeng H M. In: Ye L, Mai Y W, eds. Fracture Mechanics and Advanced Engineering Materials. Australia: The University of Sydney, 1999. 380 ~ 387
- 6 Han, C D. Multiphase Flow in Polymer Processing. New York: Academic Press, 1981. 116 ~ 124
- 7 Demjen Z, Pukanazky B, Nagy J. Composites, 1998, 29A: 323 ~ 329
- 8 Shang S W, Williams J W, Soderholm K J M. J Mater Sci, 1995, 30: 4323 ~ 4334
- 9 Kataoka T, Kitano T, Sasahara M, Nishijima K. Rheol Acta, 1978, 17: 149 ~ 155
- 10 Poslinski A J, Ryan M E, Gupta R K. J Rheol, 1988, 32: 703 ~ 735
- 11 Ujhelyiova A, Marcincin A, Kiss M, Marcincinva T. J Thermal Anal, 1996, 46: 619 ~ 626
- 12 Hammer C O, Maurer F H. Polymer Composites, 1998, 19: 116 ~ 125
- 13 Binsbergen F L. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1973, 11: 117 ~ 135
- 14 Velasco J I, de Saja J A, Martinez A B. J Appl Polym Sci, 1996, 61: 125 ~ 132
- 15 Liu Z, Gilbert M. J Appl Polym Sci, 1996, 59: 1087 ~ 1098
- 16 Mitsuishi K, Ueno S, Kodama S, Kawasaki H. J Appl Polym Sci, 1991, 43: 2043 ~ 2049

EFFECT OF INTERFACIAL INTERACTION ON RHEOLOGICAL AND CRYSTALLINE BEHAVIOR OF POLYPROPYLENE/ BaSO_4 COMPOSITES

WANG Ke^{1,2,3}, WU Jingshen^{1,3}, ZENG Hanmin^{1,2}

(¹ Key Laboratory of Polymeric Composite & Functional Materials, The Ministry of Education of China, Guangzhou 510275)

(² Materials Science Institute of Zhongshan University, Guangzhou 510275)

(³ Department of Mechanical Engineering, Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong)

Abstract A group of polypropylene (PP)/barium sulfate (BaSO_4) composites with different polymer-filler interfacial interaction were prepared by treating the fillers with coupling agents or incorporating functionalized PP (PP-g-MAH). The effect of interfacial modification on the rheological and crystalline behavior of the composites was investigated. It is shown that the interfacial adhesion between the filler and matrix was increased when the fillers were treated with silane or the PP-g-MAH was added into the composites. Under such circumstances, the mobility of the PP chains decreased, leading to high shear viscosity, shear stress and melt elasticity. On the other hand, the improved polymer-filler compatibility contributed to the increase of the heterogeneous nucleating activity of the filler on the PP. A model of "effective occupied volume" was employed to illustrate the effect interfacial interaction and a parameter was introduced to evaluate the interfacial interaction quantitatively.

Key words Polypropylene, Barium sulfate, Interface, Rheology, Crystalline behavior