

纳米刚性微粒与橡胶弹性微粒同时增强增韧聚丙烯的研究*

吴 唯^{1,2**} 徐种德¹

(¹ 华东理工大学材料工程学院 上海 200237)

(² Institute of Polymer Technology, University Erlangen-Nürnberg, 91058 Erlangen, Germany)

摘 要 通过力学性能测试、动态力学试验、DSC 分析以及材料断面形貌与结构分析等手段,对以纳米二氧化硅(SiO_2)为刚性微粒、以三元乙丙橡胶(EPDM)为弹性微粒组成的聚丙烯(PP)/纳米 SiO_2 /EPDM 的同时增强增韧效果进行了研究.结果显示,上述两种微粒可同时大幅度提高 PP 的韧性、强度和模量,当 PP/纳米 SiO_2 /EPDM 为 80/3/20 时,两种微粒体现较明显的协同增韧效应.纳米 SiO_2 可提高 PP 的结晶温度和结晶速度,并使球晶细化.纳米 SiO_2 刚性微粒在 PP 连续相中以微粒团聚体形态分布,构成团聚体的平均微粒数约为 6~7,其与 PP 基体表现出较强的结合牢度. PP/纳米 SiO_2 /EPDM 的综合性能已接近或达到工程塑料的性能.

关键词 聚丙烯, 纳米, 橡胶, 刚性微粒, 弹性微粒, 增强, 增韧

橡胶以弹性微粒状分散结构增韧塑料,已被证实是一种行之有效的办法^[1,2],但同时往往会导致基体塑料诸如拉伸、弯曲等强度和模量的损失.刚性无机填料对提高聚合物刚性有一定贡献,但由于无机相与有机相的界面结合牢度较差,又会使材料韧性下降.因此,二者对通用塑料的工程化改性均存在顾此失彼的缺陷.

纳米微粒是近几年开始被注意,并正逐步被研究及开发的一类新兴材料.由于纳米级微粒尺寸小,比表面大,表面能高,位于表面的原子比例大,活性高^[3],因此,如果将纳米刚性微粒加入橡胶增韧塑料体系,且使其在体系中能有相对良好的分散度,则从理论上可预测,其与聚合物间相界面的结合牢度可大大提高.由此可达到同时提高被改性塑料的韧性和刚性的目的.

本文采用纳米二氧化硅(SiO_2)和三元乙丙橡胶(EPDM)分别作为刚性和弹性微粒,共同对聚丙烯(PP)进行增强和增韧.着重观察和比较刚性和弹性微粒共存 PP 体系和仅有弹性微粒 PP 体系的改性效果及其性能,以期使改性 PP 接近或达到能替代工程塑料的高强高韧工程聚丙烯的性能.同时,也为纳米微粒在高分子材料领域的应用探索其可能与前景.

1 实验部分

1.1 主要原料

PP(T300),熔体流动速率为 3.5g/10min,上

海石化股份公司产品. EPDM(4450),第三单体为亚乙基降冰片稀,含量 1.6%,韩国产品. 纳米 SiO_2 ,平均粒径 20nm,浙江舟山升兴纳米材料开发有限公司产品. 纳米 SiO_2 的表面处理剂,自制. 其它各类试剂及助剂,均为分析纯,市售.

1.2 填充及共混工艺

采用合适的分散技术,在使纳米 SiO_2 很好分散的情况下,用自制的分散剂对 SiO_2 进行表面处理. EPDM 粉碎成与 PP 粒径相仿的粒状物,先将各组分在高速混合机上预混合,然后将预混料在日本产池贝 PCM30 双螺杆挤出机上熔融共混,并挤出造粒. 上述粒料经 80℃ 干燥 2h 后,在德国产 BOY 22s dipronic 螺杆式注射机上注射成标准测试样条.

1.3 性能表征

1.3.1 力学性能试验 用德国产 Zwick 1464 型万能电子拉力机,按 ISO 527(DIN 53455)进行拉伸试验. 用德国产 Zwick 1484 型万能电子拉力机,按 ISO 178(DIN 53452)进行弯曲试验(三点式),试样跨度 40mm,规定挠度 3.2mm. 用德国产 Zwick 4 型简支梁冲击试验机,按 ISO 179(DIN 53453)测试材料的低温(-30℃) Charpy 冲击强度(无缺口). 用承德材料试验机厂产 UJ-4 悬臂梁冲击试验机,按 GB1843-80 测试材料的低温(-20℃)和室温 Izod 冲击强度(缺口).

1.3.2 动态力学试验 用美国 Rheometric Scientific 动态力学测试仪进行,试样规格为 40×10

* 1998-12-02 收稿,1999-03-22 修稿;** 德国埃尔兰根-纽伦堡大学(University Erlangen-Nürnberg)高级访问学者

×4mm, 振动类型为扭转 (Torsion), 扭角 0.09 度 ($n=4$), 振动频率 1Hz, 试验温度为 $-130\sim 150^{\circ}\text{C}$, 升温速率 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 测试过程在氮气保护下进行.

1.3.3 DSC 分析 用美国产 PERKIN ELMER DCS7 热分析仪进行, 试样先由 0°C 升温至 200°C , 在 200°C 停留 1min, 以消除热历史; 再由 200°C 降温至 0°C , 在 0°C 停留 3min; 最后由 0°C 再次升温至 200°C . 升温和降温速率均为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. 测试过程在氮气保护下进行.

1.3.4 材料断面形貌观察及结构分析 用英国产 Cam Scan CS24 扫描电子显微镜 (SEM) 进行, 试样事先经 -20°C 冷冻 20h 后快速冲断, 断口表面镀 Au-Pd 金属层处理.

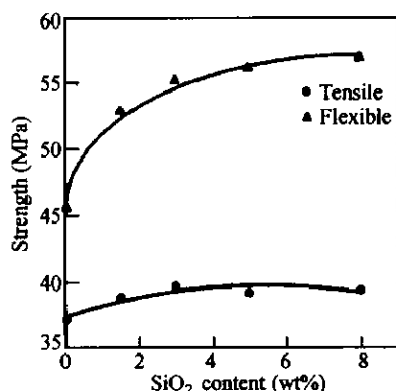


Fig. 1 Effect of the nano-SiO₂ particles on the tensile and flexible strength of PP

2 结果与讨论

2.1 纳米 SiO₂ 刚性微粒对 PP 力学性能的影响

PP/纳米 SiO₂ 增强材料的力学性能随纳米 SiO₂ 含量的变化特征分别示于图 1~图 4. 由图 1 和图 2 可见, 纳米 SiO₂ 对 PP 的拉伸强度 (σ_t)、弯曲强度 (σ_f) 以及拉伸弹性模量 (E_t) 和弯曲弹性模量 (E_f) 有较明显的增强作用, 其中 σ_t 的增幅尤甚. 图 3 和图 4 给出了更有意义的结果, 即纳米 SiO₂ 含量为 1.5%~5.0% 时, 其对 PP 还具有室温增韧效果 (ϵ_t 也在室温下测得). 由此可见, 经适当表面处理的纳米 SiO₂, 对 PP 同时具有增强和增韧作用.

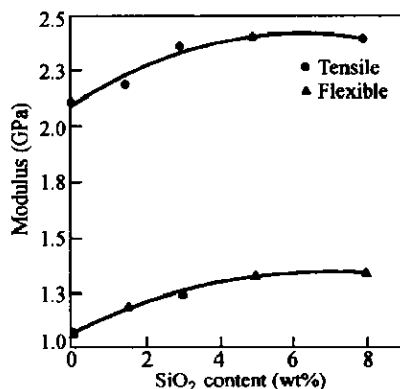


Fig. 2 Effect of the nano-SiO₂ particles on the elastic modulus of PP

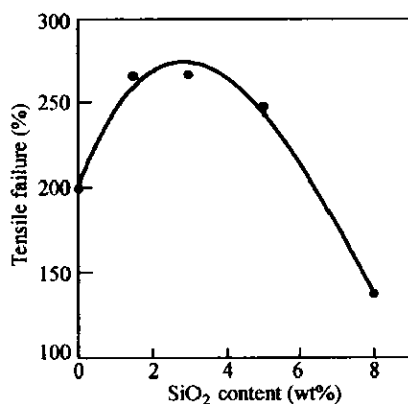


Fig. 3 Effect of the nano-SiO₂ particles on the tensile failure of PP

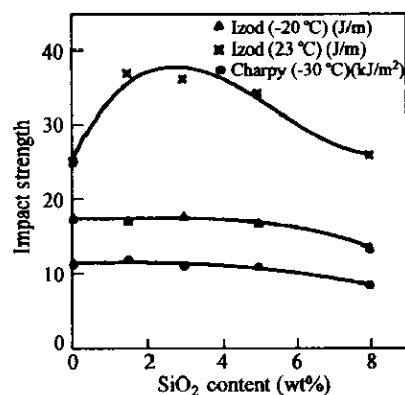


Fig. 4 Effect of the nano-SiO₂ particles on the impact strength of PP

2.2 PP/纳米 SiO₂/EPDM 和 PP/EPDM 力学性能比较

取纳米 SiO₂ 含量为 3wt%, 分别对 EPDM 含量为 10、20 和 30wt% 的 PP/纳米 SiO₂/EPDM 和

PP/EPDM、以及它们与纯 PP、PP/纳米 SiO₂ 的各项力学性能进行比较, 结果示于表 2.

由于 EPDM 弹性微粒对 PP 的增韧作用, PP/EPDM 和 PP/纳米 SiO₂/EPDM 的低温和室

温冲击韧性都比纯 PP 有明显提高,且随 EPDM 含量提高,韧性的增幅加大.与 PP/EPDM 相比,PP/纳米 SiO₂/EPDM 的低温韧性在大部分情况下略低,但当 EPDM 含量为 20% 时,后者的韧性却高于前者.此现象预示刚性微粒与弹性微粒在 PP 中共存时具有协同增韧效应,且这种协同增韧效应与两种微粒在基体中的浓度比有关.

Table 1 The comparison of mechanical properties of PP/nano-SiO₂ and PP, PP/nano-SiO₂/EPDM and the PP/EPDM blends

Composition	PP/nano-SiO ₂ /EPDM							
	100/0/0	100/3/0	90/0/10	90/3/10	80/0/20	80/3/20	70/0/30	70/3/30
Charpy impact strength(- 30℃) (kJ/m ²)	11.4	11.1	33.9	23.6	57.2	59.2	88.3	82.0
Izod impact strength(- 20℃) (J/m)	17.6	17.8	57.3	42.4	39.0	64.8	418.0	148.3
Izod impact strength(23℃) (J/m)	25.0	36.2	69.6	66.9	89.9	121.9	616.2	524.9
Tensile failure (%)	200	267	339	260	374	351	248	350
Tensile strength (MPa)	37.2	39.7	33.0	34.3	30.2	29.3	28.0	31.0
Flexible strength (MPa)	45.7	55.3	41.9	46.3	36.1	36.8	27.7	32.7
Young's modulus (GPa)	2.11	2.36	1.84	1.90	1.37	1.84	1.16	1.53
Flexible modulus (GPa)	1.07	1.25	0.98	1.22	0.76	0.85	0.77	0.86

对于弹性微粒增韧 PP 体系来说,在增韧的同时,通常总会伴随拉伸、弯曲等强度和模量的损失.表 1 清晰地反映了 PP/EPDM 随 EPDM 含量变化的这种损失情况.但当 PP/EPDM 体系中同时有纳米 SiO₂ 刚性微粒存在时,这种损失就明显地减少;当 EPDM 含量为 10% 时,PP/纳米 SiO₂/EPDM 的 σ_f 和 E_f 甚至还超过纯 PP;EPDM 含量为 20% 时,其 E_f 与纯 PP 十分接近;而 EPDM 含量在 10~30% 范围内,其 ϵ_f 始终高于纯 PP.综合上述结果可发现,在 PP/纳米 SiO₂/EPDM 中,增韧效果主要来自于 EPDM 弹性微粒的作用,而增强效果则主要由纳米 SiO₂ 刚性微粒所贡献.

2.3 PP/纳米 SiO₂/EPDM 的动态力学性能

聚合物材料韧性的高低,在很大程度上取决于其耗散外界冲击能的能力,即材料的损耗模量(E'')越高,其韧性越好,其中低温 E'' 对韧性具有更大的意义^[4],由图 5 可见,加了 EPDM 弹性微粒之后,原无低温损耗模量峰的纯 PP 出现了对应于 EPDM 的低温损耗模量峰,这正是 EPDM 弹性微粒能大幅度提高 PP 冲击韧性的本质所在.对照不同 EPDM 含量下 PP/纳米 SiO₂/EPDM 和 PP/EPDM 的冲击韧性变化可以发现,EPDM 含量为 10% 和 30% 时,PP/纳米 SiO₂/EPDM 的低温损耗模量峰强度低于或等于 PP/EPDM;而当 EPDM 含量为 20% 时,前者的低温损耗模量峰却明显地高于后者.这一结果进一步支持前述刚性

与弹性微粒并存对 PP 具有协同增韧作用的观点.对于 PP/纳米 SiO₂/EPDM 这一特定的体系,3% 纳米 SiO₂ 与 20% EPDM 很可能是发挥上述协同增韧作用的较佳浓度比.

EPDM 与 PP 之间具有一定程度的相容性^[5],这在动态力学谱上表现为两者的 T_g 有一定程度的相互靠拢,但 T_g 的这种靠拢程度(用 ΔT_g 表示)对 PP/EPDM 和 PP/纳米 SiO₂/EPDM 两种体系并不一致.在 EPDM 含量分别为 10%、20% 和 30% 时,PP/EPDM 的 ΔT_g 分别为 67.8℃、68.6℃ 和 64.1℃ 而 PP/纳米 SiO₂/EPDM 的 ΔT_g 则分别为 68.5℃、69.5℃ 和 66.4℃ (纯 PP 与纯 EPDM 的 ΔT_g 为 71.0℃).可见纳米 SiO₂ 刚性微粒使 PP 与 EPDM 的相容性略有下降.

图 5 还显示 EPDM 含量为 20% 时的 PP/纳米 SiO₂/EPDM 的低温损耗模量峰所处的温度比 PP/EPDM 低 6.9℃,这很可能是由于纳米 SiO₂ 刚性微粒对同作为分散相的 EPDM 弹性微粒分子具有局部阻隔效应,导致阻隔区的 EPDM 分子因高柔性造成的缠结倾向减弱,使这部分分子链段在对外力作出响应时松弛时间缩短,从而在相对较低的温度下就能实现分子链段运动由不自由到自由的相互转变所致.因此,这一结果很可能是 PP/纳米 SiO₂/EPDM 为 80/3/20 时两种微粒发生协同增韧的直接原因.

图 6 是 PP/纳米 SiO₂/EPDM 为 70/3/30 时的动态力学储能模量(E')-温度谱,它是对材料刚性的表征.由图可见,无论是在低温,还是在室温

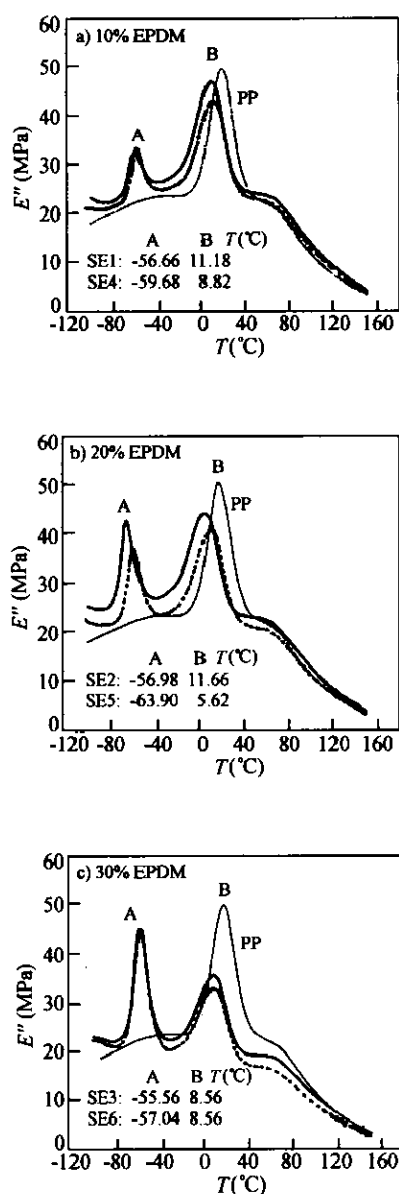


Fig. 5 The comparison of the E'' - T curves of DMA of the PP/EPDM, PP/nano-SiO₂/EPDM blends and PP
 -----: PP/EPDM, ——— PP/nano-SiO₂/EPDM
 SE1, SE2, SE3: PP/EPDM SE4, SE5, SE6: PP/nano-SiO₂/EPDM

甚至高温下, PP/纳米 SiO₂/EPDM 的 E' 均高于 PP/EPDM (EPDM 含量为 10% 和 20% 时的情况亦类似, 图略)。因此, 通过 DMA 试验进一步证实了纳米 SiO₂ 刚性微粒在不降低 (甚至强化) 对 PP/EPDM 增韧的同时, 对模量和强度具有明显的增强效果。这一特性对 PP 的工程化改性至为重要。

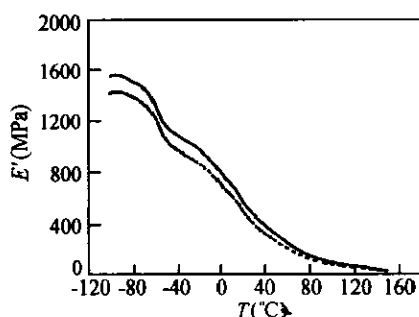


Fig. 6 The comparison of the E' - T curves of DMA of the PP/EPDM, PP/nano-SiO₂/EPDM blends
 ----- PP/EPDM (70/30), ——— PP/nano-SiO₂/EPDM (70/3/30)

2.4 PP/纳米 SiO₂/EPDM 的 DSC 分析

表 2 所示为两种改性 PP 的结晶过程 (降温) DSC 分析结果, 可见不同 EPDM 含量的 PP/纳米 SiO₂/EPDM 的结晶温度均明显高于 PP/EPDM (平均 T_{c1} 前者比后者高 3.5°C), 说明前者的结晶过程是在较高的温度下就开始并完成。尤其从结晶峰的半高宽 ($b_{1/2h}$) 可发现, 前者的结晶速度明显快于后者, 三种 EPDM 含量下的平均半高宽, 前者低于后者 3.5°C。而二者的结晶热焓 (ΔH_c) 除 EPDM 含量为 30% 外, 差别并不大。

造成上述现象的原因, 在于纳米 SiO₂ 在体系中可充当 PP 结晶的成核剂, 从而诱发 PP 大分子在较高的温度下进行结晶。可以推测, 由于晶核密度的提高, 在 PP 的结晶能力基本相同的情况下, PP/纳米 SiO₂/EPDM 中所形成的 PP 球晶的粒度小于 PP/EPDM, 这对于材料获得优良力学性能十分重要。很可能当 EPDM 含量为 30% 时, EPDM 长链分子对 PP 结晶的干扰作用很大, 纳米 SiO₂ 的上述作用发挥得更为明显, 从而使该配比的改性 PP 的结晶度明显提高。

纳米 SiO₂ 对 PP/EPDM 中 PP 结晶过程及结晶结构的上述作用, 却很少影响材料的熔点, 由表 3 所给出的结果可发现, 纳米 SiO₂ 的加入并没有造成材料熔点 (T_m)、即耐热性的变化。

2.5 PP/纳米 SiO₂/EPDM 的形态结构分析

由图 7 电子扫描显微镜 (SEM) 照片中 a 和 b 可见, PP/EPDM 中 EPDM 是作为分散相, 以不同粒径的微粒状分布于 PP 基体 (由于试样于 -20°C 快速冲断时, PP 分子已被冻结, 呈脆性断裂,

Table 2 The comparison of the DSC results of PP/nano-SiO₂/EPDM and PP/EPDM blends by crystallization (cooling)

DSC index	PP/nano-SiO ₂ /EPDM			PP/EPDM		
	90/3/10	80/3/20	70/3/30	90/10	80/20	70/30
Temp. at the beginning crystal. (<i>T</i> _{c1}) (℃)	123.3	123.6	122.8	120.2	119.7	119.3
Temp. at the finished crystal. (<i>T</i> _{c2}) (℃)	116.1	116.8	116.2	113.1	111.7	111.7
Peak temp. of the crystal. (<i>T</i> _p) (℃)	119.9	119.8	119.2	116.6	115.2	114.9
Width at the half high of Peak (<i>b</i> _{1/2h}) (℃)	25.1	24.2	24.9	25.8	30.5	28.3
Enthalpie of crystal. (ΔH_c) (J/g)	-90.0	-83.1	-79.6	-89.8	-85.0	-71.7

Table 3 The comparison of the DSC results of the PP/nano-SiO₂/EPDM and the PP/EPDM blends by melt (second heat)

DSC index	PP/nano-SiO ₂ /EPDM			PP/EPDM		
	90/3/10	80/3/20	70/3/30	90/10	80/20	70/30
Melt temperature (<i>T</i> _m) (℃)	161.9	161.9	160.6	161.5	160.9	160.8

而 EPDM 尚处于高弹态, 呈韧性断裂, 因此, 断面
上的空洞及球形突出物即为 EPDM 被侧向快速
冲击时断裂形成, 它们所反映的就是 EPDM 在
PP 中的分布). EPDM 对 PP 的增韧作用, 正是这
些弹性微粒对外界冲击能的吸收和干扰所为. 而

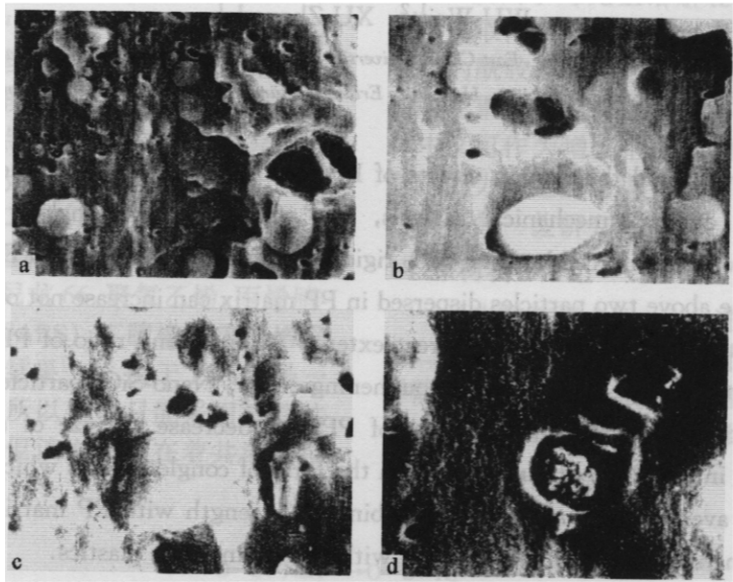


Fig. 7 The SEM photos of the PP/EPDM and the PP/nano-SiO₂/EPDM blends
a) PP/EPDM, b) PP/EPDM, c) PP/nano-SiO₂/EPDM, d) PP/nano-SiO₂/EPDM

从 PP/纳米 SiO₂/EPDM 的断面结构图 7c 看, EPDM 的形态结构基本未变, 只是在 PP 连续相中同时分布了纳米 SiO₂ 刚性微粒, 这些刚性微粒的分布有如下一些特征, 一是由于聚合物熔体的高粘特性, 导致纳米 SiO₂ 刚性微粒在 PP 中的分散并非完全呈单个微粒, 而呈微粒团聚体分布. 经用统计方法计算, 纳米 SiO₂ 在 PP 中的平均粒径约为 134nm (原料纳米 SiO₂ 的平均粒径为 20nm), 即构成团聚体的平均微粒数为 6~7; 二是有相当数量的纳米 SiO₂ 微粒分布于 EPDM 弹性微粒周围, 前述刚性和弹性微粒对 PP 的协同增韧作用, 很可能就是两种微粒彼此靠拢和相互作用的结果; 三是可能由于纳米尺度的微粒与周围

物质作用的距离变短, 且能在作用界面上形成某种亚稳相结构^[6], 因此, 纳米 SiO₂ 刚性微粒与基体 PP 之间体现出较高的结合牢度, 当 EPDM 弹性微粒被快速拔出时, 其周围的纳米 SiO₂ 刚性微粒并非随之一起被拔出, 许多仍停留于原地. 图 7d 是对其中一个 EPDM 洞穴的局部放大, 这一现象从照片上清晰可见.

致谢 德国埃尔兰根-纽伦堡大学高分子材料工程学院 (Institute of Polymer Technology, University Erlangen-Nürnberg) Prof. Dr.-Ing. Dr. h. c. G. W. Ehrenstein 对本文的研究工作给予了极大的帮助; 钱琦和吴高仁参加了部分实验工作, 在此一并致谢!

REFERENCES

- 1 Wu Wei(吴唯), Pu Weiguang(浦伟光), Qian Qi(钱琦), Zhao Junzheng(赵君正), Zhou Dafei(周达飞). Journal of Functional Polymers(功能高分子学报), 1998, 11(3):343~350
- 2 Michaeli W, Cremer M, Bluhm R. Kunststoffe, 1993, 83(12):992~995
- 3 Ball P, Garwin Li. Nature, 1992, 355:761
- 4 Gao Jiawu(高家武), Modern Test Technologies of Macromolecular Material(高分子材料近代测试技术). Beijing(北京):Beijing University of Aviation and Space Press(北京航空航天大学出版社), 1994. 93~125
- 5 Choudhary I V, Varma H S, Varma I K. Polymer, 1991, 32(14):2534~2540
- 6 Zhang Lide(张立德), Mou Jimei(牟季美), Nanometer Material Science(纳米材料学). Liaoning(辽宁):Liaoning Science and Technology Press(辽宁科学技术出版社), 1994. 127~211

STUDY ON THE REINFORCED AND TOUGHENED PP BLENDS WITH THE RIGID NANO-PARTICLES AND THE ELASTIC RUBBER-PARTICLES

WU Wei^{1,2}, XU Zhongde¹

(¹ Institute of Material Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237)

(² Institute of Polymer Technology, University Erlangen-Nürnberg, 91058 Erlangen, Germany)

Abstract The reinforcing and toughening effects of PP blends were studied by the determination of the mechanical properties, dynamic mechanical analysis, DSC, as well as morphology and structures of the cross-sections, which were reinforced by nano-SiO₂ rigid particles and toughened by EPDM elastic particles. It was shown that, the above two particles dispersed in PP matrix can increase not only the toughness but also the strength and the modulus of PP at a great extent. As the blend ratio of PP/nano-SiO₂/EPDM is 80/3/20, the two particles have the concerted toughening effect. Nano-SiO₂ particles can also increase the crystallization temprature and crystallization rate of PP and decrease its size of spherulite. Nano-SiO₂ particles are dispersed in the PP continuous phase in the form of conglomerates which are made up of 6~7 nano-SiO₂ particles in average and have a good combination strength with PP matrix. The comprehensive properties of the PP/nano-SiO₂/EPDM can match with the engineering plastics.

Key words Polypropylene, Nano-particle, Rigid-particle, Elastic-particle, Reinforcing, Toughening