

界面改性剂在聚丙烯/高岭土二相复合体系中的作用*

欧玉春 方晓萍 施怀球 冯宇鹏

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

摘要 从高岭土(Kaolin)填充聚丙烯(PP)体系的界面分子设计入手,研究了界面改性剂对填料的分散性,聚丙烯基体的结晶行为,填充熔体流变性质以及材料力学性能的影响.结果表明,界面改性剂降低了填料的高表面能,改善了填料分散状况.界面改性剂的加入,填充熔体粘度接近纯聚丙烯数值.经界面改性剂处理后,填充材料缺口悬臂梁冲击强度随填料量的增加而急剧升高,在填料量为30wt%时,冲击强度达到480J/M,是未处理材料的十二倍,添加至填料量为50wt%时,冲击强度没有明显降低.

关键词 填充聚丙烯,增韧体系,界面改性剂

无机刚性粒子填充聚合物体系的增强增韧问题,近年来日益成为高分子材料科学研究的热点之一^[1-3]. Kolarik等人^[4]认为,在聚丙烯/弹性体/碳酸钙三相复合体系中,包覆在填料表面的弹性体,较之分散在聚丙烯基体中的弹性体,更有利于材料韧性的提高.成都科大王贵恒等人^[5],对HDPE/CaCO₃二相复合体系的研究结果表明,柔性包覆层及厚度和界面粘接,对共混物的韧性和刚性具有重要影响.本文从Kaolin填充PP体系的界面分子设计入手,研究了界面改性剂对填料分散性,PP基体的结晶性,填充熔体流变性质以及材料力学性能的影响.

1 实验部分

1.1 原材料

高岭土,粒度在2 μ m以下的不少于92.6%.

聚丙烯,北京燕山石化总公司生产,牌号为聚丙烯1330.

1.2 样品制备

高岭土表面经溶液法处理,溶剂为乙醇,处理剂用量以高岭土粒子重量的百分数计算.

未处理及处理高岭土经真空干燥,分别按一定配比与PP1330粒料于高速搅拌机内预混合,预混料经Brabender PLE651型双螺杆挤出机挤出,造粒,干燥,机筒温度170—210—225—230—205 $^{\circ}$ C(机头),螺杆转速30rpm.所得粒料经干燥,在SZ-160.80NB注射机(宁波塑料机械总厂生产)中注射成标准拉伸,冲击和弯曲样条,注射料筒温度为220 $^{\circ}$ C,压力为13.5MPa.

* 1993-12-10收稿;国家自然科学基金资助项目

1.3 样品测试

表面能: 高岭土粉末压片, 在 JY-82 型接触角测定仪 (承德) 上以双液法测定. 参比液分别为正己烷、正辛烷、正癸烷、正十六烷, 浸润液为水.

微观结构及材料断面分析: 在 Hitachi S-530 (日本) 扫描电子显微镜下观察. 样品为常温冲击断面, 表面喷金.

聚丙烯结晶行为: Perkin Elmer DSC-III 型 DSC 分析仪上进行结晶过程扫描, 降温速度 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

流变性质: RMS-605 平行板式流变仪, 美国 Rheometrics 公司生产, 样品置于两旋转平行板之间, 平行板直径 25mm, 板间距 1.2mm, 测试温度 $220\text{ }^{\circ}\text{C}$.

材料力学性能: 在 XJ-300A 冲击试验机 (吴忠试验材料厂生产) 上测得材料缺口悬臂梁冲击强度, 温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, 机械 V 型缺口. 在 Instron 1122 万能材料试验机 (英国) 上测得材料拉伸性能和弯曲性能.

2 结果与讨论

2.1 PP/Kaolin 二相增强增韧复合体系的界面分子设计

Kaolin 为六角片状的无机刚性粒子, 表面呈酸性, 吸水, 与无极性、疏水性聚丙烯复合, 相容性很差. 为此, 我们自制了具有柔性分子链的界面改性剂, 与三种商品偶联剂相对照, 对 Kaolin 填料表面改性. 表 1 列出了三种商品偶联剂与我们设计的界面改性剂的化学结构式.

Tab-1 Formula of coupling agent and modifier

Name	Formula
KH550	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{NH}_2$
KH570	$\text{CH}_2 = \underset{\text{CH}_3}{\text{C}} - \underset{\text{O}}{\text{C}} - \text{O} - \text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2 - \text{Si} - (\text{OCH}_3)_3$
NDZ-201	$(\text{CH}_3)_2\text{CHO} - \text{Ti}(\text{O} - \underset{\text{OH}}{\text{P}}(\text{O}) - \text{O} - \underset{\text{OC}_8\text{H}_{17}}{\text{P}}(\text{O})\text{OC}_8\text{H}_{17})_3$
Modifier	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(\text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$

界面改性剂柔性分子链碳链的一端, 可与聚丙烯大分子链物理缠结, 硅氧烷一端可经水解反应与填料表面化学键合^[6], 其中间段则为一定链长柔顺的醚键. 填料表面经溶液法预处理后, 以 Kaolin 粒子为芯, 以界面改性剂包覆层为壳, 形成“芯-壳”结构. “芯-壳”粒子外壳一方面通过物理缠结和化学键合, 增强 PP 与 Kaolin 间界面粘附性, 另一方面通过柔顺醚键增加界面在应力作用下的形变能力, 二者共同作用的结果, 将有利于 PP/Kaolin 复合体系强度和韧性的提高.

2.2 界面改性剂对粒子分散性的影响

表 2 为 Kaolin 粒子表面能的数据. 从表中可以看到, 经偶联剂 KH570 和界面改性剂处理后, 填料粒子表面能数值大小的顺序为:

未处理 > 界面改性剂 > KH570 > PP

经 KH570 界面改性剂处理, 均可降低填料的表面能, Kaolin 粒子与聚丙烯基体的表面能数值更为接近, 粒子的这种表面性质, 有利于填料粒子在聚丙烯基体中的分散。

从图 1 我们可以看到, 未处理的和经 KH570 处理的, Kaolin 粒子自聚结成团, 而经界面改性剂处理的, 粒子聚结成团现象明显减少, 粒子多呈单颗粒分散, 分散更均匀。未处理的 Kaolin 粒子具有很高的表面能, 是影响 Kaolin 粒子分散的原因。经 KH570 处理的 Kaolin 粒子, 一方面具有较低的表面能, 在分散过程中, 易被 PP 大分子链浸润, 而另一方面, 在极性上与 PP 不相匹配, 所以综合效果为经 KH570 处理的 Kaolin 粒子, 在 PP 中分散不好。经界面改性剂处理的 Kaolin 粒子, 不仅具有较低表面能, 而且界面改性剂端基较长的碳链, 使 Kaolin 粒子在极性上与 PP 匹配, 因此经界面改性剂处理后, Kaolin 粒子分散性显著改善。

Tab.2 Surface energy values

Specimen	PP	Kaolin (untreated)	Kaolin (KH570)	Kaolin (modifier)
γ_s (mJ/m ²)	29.8	71.0	38.2	58.6

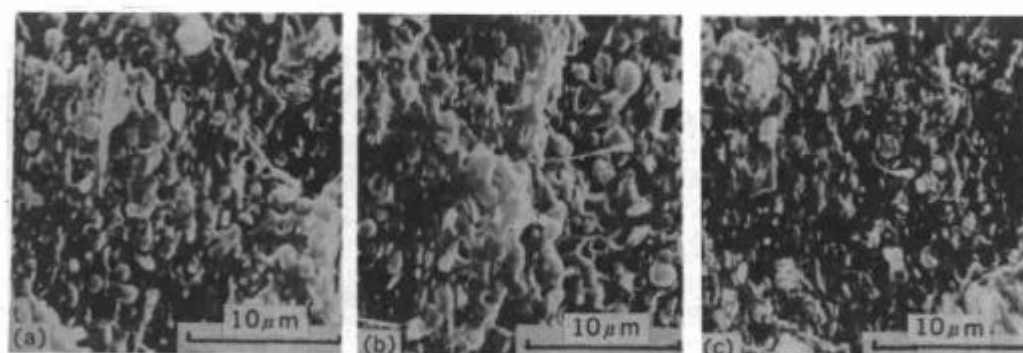


Fig.1 SEM photographs of dispersion of filler Kaolin (a) Untreated; (b) KH570 treated; (c) Modifier treated

2.3 界面改性剂对聚丙烯基体结晶性的影响

Tab.3 Data of non-isothermo crystallization

Component	Peak (°C)	ΔH_c (J/g)
PP/Kaolin (untreated)	117.3	-89.0
PP/Kaolin (KH570)	115.1	-89.1
PP/Kaolin (modifier)	115.6	-88.8
PP	111.8	-92.9

填充粒子的存在改变聚合物本体的微观形态^[1]。表 3 是填充体系 DSC 非等温结晶的数据, 从中可见, 加入填料, 结晶峰温向高温移动, 体系的过冷度降低, 体现了填充粒子对聚丙烯的异相成核作用。KH570 和界面改性剂的加入, 峰温移向未处理体系的低温方向, 说明偶联剂和界面改性剂能削弱填料的异相成核作用, 但是体系此时的结晶峰温仍处在纯 PP 的高温方向, 即体系的过冷度仍

低于 PP, 因此不论填充粒子是否经过处理, 粒子填充后, 对 PP 球晶形态的影响, 是异相成核促进 PP 球晶尺寸变小, 有利于 PP 材料韧性的提高。

2.4 界面改性剂对填充熔体流变行为的影响

图 2 是填充熔体粘度与剪切速率间的关系。可以看到，聚丙烯纯熔体，填充熔体粘度随剪切速率变化均表现为切力变稀特征，同时经不同表面处理剂改性的填充熔体的流变行为又各具特点。经 KH570 处理后，填充熔体粘度急剧升高，而界面改性剂的加入，填充体系的熔体粘度较低，接近纯 PP 的数值。在低剪切速率下，未处理的，经普通偶联剂 KH570 处理的填充熔体均出现剪切屈服现象，而经我们所合成的界面改性剂处理后，填充熔体则没有剪切屈服。作者认为，产生这种现象的原因，是因为经 KH570 处理的 Kaolin 粒子与聚丙烯间产生较强界面粘附，在聚合物基体中起到物理交联点的作用，PP 分子链运动困难，体系粘度增高。这种物理交联点的存在，在达到屈服应力前，填充熔体有类似固体的性质，填充熔体出现屈服现象。而界面改性剂的加入，不仅改善了填料与 PP 间的界面粘附性，而且具有柔性的较长分子链的界面改性剂，起了大分子润滑剂的作用。二者协同作用的结果是，界面改性剂的加入，填充熔体粘度没有显著增高，而是接近纯 PP 的数值。界面改性剂这种大分子润滑剂的作用和填料与聚合物间适宜的界面粘附性质，引起了填充熔体没有明显的剪切屈服产生。

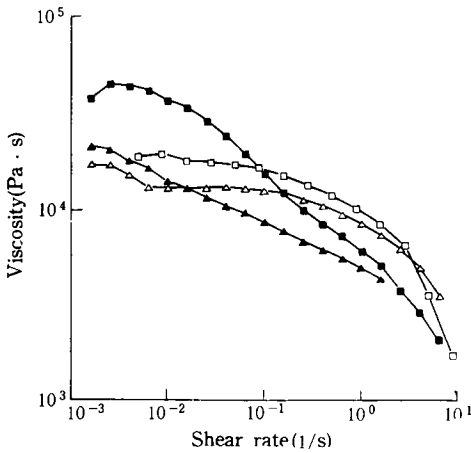


Fig.2 Viscosity vs. shear ratio for PP/Kaolin composites (□) PP: Kaolin surface (△) Untreated: (■) KH570 treated: (▲) Modifier treated: Temperature: 220 °C

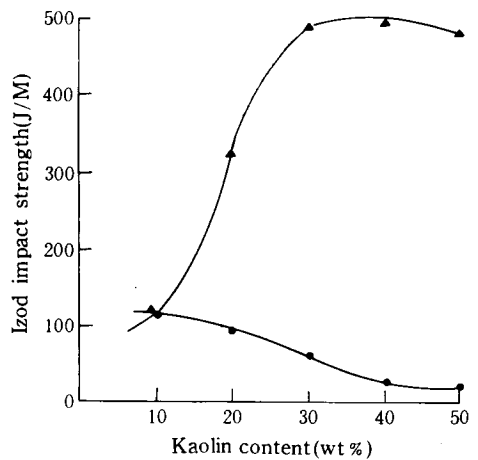


Fig.3 Izod impact strength vs. filler content (wt%) for PP/Kaolin composites (●) Without modifier (▲) With modifier

2.5 常用偶联剂和界面改性剂对填充材料力学性能的影响

表 4 为常用偶联剂对填充材料力学性能的影响。经硅烷偶联剂 KH550, KH570, 钛偶联剂 Ti 201 处理的 Kaolin 粒子填充后，填充材料的弯曲模量 (E_f) 增加，其中经 KH570 处理的 Kaolin 粒子填充后，填充材料模量增加的幅度最大，然而不论经 KH570 处理还是未处理或经其它二种偶联剂处理后，填充材料的韧性降低，表现为材料的拉伸断裂延伸率 (ϵ) 和缺口冲击强度 (S_f) 数值下降，反映出不具有一定链长柔性分子链的常用偶联剂，不能使填充材料韧性大幅度提高。

从未处理的和界面改性剂处理的材料，其缺口冲击强度与填料量的关系图（见图 3），可以看出，未处理的，材料的冲击强度随填料量的增加而下降，经界面改性剂处理

Tab.4 Effects of coupling agent on performance of PP/Kaolin (100/20) composites

Coupling Agent \ Performance	S_y (J/M)	σ_c (MPa)	ϵ (%)	E_f (GPa)
Untreated	74	30.6	451	0.31
KH550	64	29.9	486	0.32
KH570	67	30.1	469	0.33
NDZ-201	70	28.8	394	0.30
PP	150	33.0	877	0.28

的, 材料的冲击强度随填料量的增加而急剧升高, 当填料量为 30% 时, 经界面改性剂处理后, 材料冲击强度数值高达 480J/M, 是未处理材料的 12 倍, 继续增加填料至 50% (wt%) 材料的冲击强度没有明显下降, 经界面改性剂处理后, 材料在不加弹性体的 Kaolin 填充共聚 PP 二相体系中, 实现了填充增韧的目的。

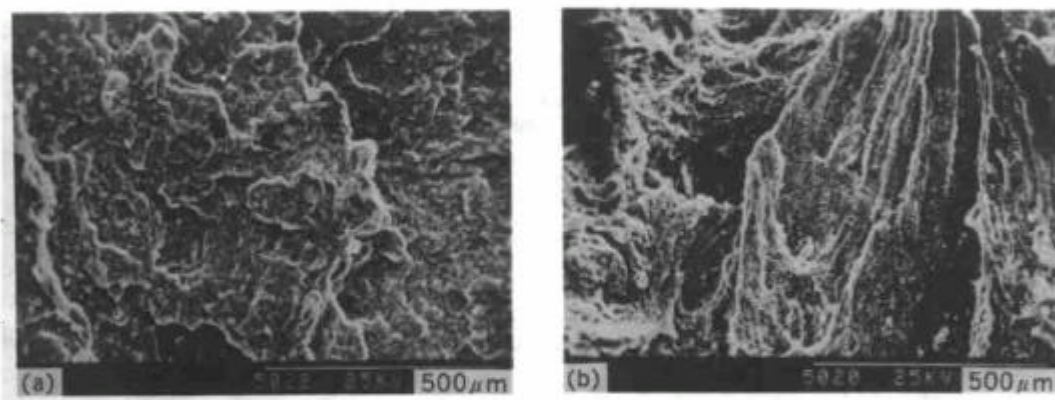


Fig.4 SEM photographs of fractured surface for PP/Kaolin Composites
Kaolin surface (a) Untreated; (b) Modifier treated

产生这种显著的增韧效果的原因, 从填料量为 30% (wt%) 时材料的微观形态上可以看到, 经界面改性剂处理的, 在材料冲击断裂时, Kaolin 粒子诱导基体在断面产生剪切带, 耗散大量能量, 材料韧性大幅度提高, 从界面改性剂的分子结构而言, 材料韧性提高的原因是, 界面改性剂两端基与填料和基体的化学偶联和物理缠结, 改善了界面粘附性; 界面改性剂柔顺分子链, 增加了“芯-壳”粒子的形变能力, 从而达到界面分子设计的目的, 实现填充聚丙烯体系增韧。

参 考 文 献

- [1] 吴崇周, 谢书仲, 高分子材料科学与工程, 1991, (3): 97
- [2] Fu Q, Wang G. *Polymer International*, 1993, 30(3): 309
- [3] 耿玉春, 工程塑料应用, 1993, 21(2): 16
- [4] Kolarik J, Janzar J. *Polymer*, 1992, 33(23): 4961
- [5] 傅 强, 王贵恒, 刘春晓, 高分子材料科学与工程, 1993, (3): 120

- [6] 朱绍男. 聚丙烯塑料的应用与改性. 北京: 轻工业出版社, 1982, 148
[7] McGenity P M, Hooper J J, Paynter C D, et al. *Polymer*, 1992, 33(24): 5215

INFLUENCE OF MODIFIER ON PP/KAOLIN TWO-PHASE FILLED SYSTEM

OU Yuchun, FANG Xiaoping, SHI Huaiqiu, FENG Yupeng

(*State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100080*)

Abstract Based on interfacial molecular design for PP/Kaolin composites, the effects of modifier on dispersion of filler, crystallization behaviour of PP, rheology property of filled molten and performance were studied. Composites have finer dispersion of filler and lower viscosity by the addition of modifier. In the presence of modifier, notched Izod impact strength (S_i) of filled PP increased with increasing filler content. When filler content is 30%, S_i of modifier treated system is 12 times higher than that of untreated system.

Key words Filled polypropylene, Toughened system, Modifier