

# 高性能无机粒子填充聚丙烯 / 三元乙丙橡胶复合材料\*

欧玉春 方晓萍 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** 针对聚丙烯(PP) / 三元乙丙橡胶(EPDM) / 滑石粉三相复合体系的特点, 采用无机填料表面处理和加入反应性组分的方法, 促使无机填料在熔融加工过程中进入橡胶相, 即在无机填料表面形成弹性界面相, 研究了这种弹性相对复合材料加工性能和力学性能的影响。结果表明, 形成的弹性界面相可以促使三相复合体系中的无机填料满足刚性粒子增韧聚合物材料的条件, 三相复合材料因而达到同时具有高韧性和高模量的目的。

**关键词** 聚丙烯, 三相复合材料, 弹性界面相

在刚性粒子增韧聚合物的研究中<sup>[1,2]</sup>, 已证明了刚性粒子可以代替橡胶增韧聚合物, 其必要条件是分散于基体中刚性粒子表面弹性界面相的存在。这种弹性界面相通常是由复合材料熔融加工前以某种方式制备出带有弹性包覆层的刚性“核-壳”粒子<sup>[3,4]</sup>或复合前制备出官能化聚合物<sup>[5]</sup>所引入的, 但这种方法带来了很多难以解决的问题, 如“核-壳”粒子与基体界面粘结性差, 弹性界面相结构不完整, 工序复杂不适宜工业化生产等, 因此能否在熔融加工过程中在位形成<sup>[6]</sup>刚性粒子表面的弹性界面相是解决上述问题的关键。本工作针对 PP / EPDM / 滑石粉三相复合体系各组分的表面性质和分子结构特点, 采用无机填料表面处理和加入反应性组分的方法, 促使无机填料在熔融加工过程中进入橡胶相, 即在无机填料表面形成弹性界面相, 并研究了形成的弹性界面相对复合材料加工性能和力学性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

聚丙烯, 北京燕山石化总公司生产, 牌号 PP1330。三元乙丙橡胶, 日本三井油化公司生产, 粒料。滑石粉为北京门头沟滑石粉厂, 粒度为 1250 目。

KH570, 硅烷偶联剂, 市售。

DTBP, 引发剂, 市售。

### 1.2 样品制备

滑石粉表面处理在高速搅拌机中进行。

未经处理及经表面处理的滑石粉, 经真空干燥, 分别按一定配比与 EPDM, PP 粒料经 Brabender PLE651 型双螺杆挤出机(德国产)挤出, 造粒, 干燥, 机筒温度 160、190、195、200、190 °C (机头), 螺杆转速 60 rpm, 所得粒料经干燥, 在 SZ-160 / 80NB 注

\* 1996-01-12 收稿; 1996-01-26 修稿

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 200℃,压力为 8 MPa.

### 1.3 样品测试

微观结构及材料断面分析:在 Hitachi S-450 型(日本)扫描电子显微镜下观察.样品分别为液氮脆断断面,脆断并经正庚烷刻蚀 10 min 的断面和材料常温冲击断面,表面喷金.

动态力学分析:美国 Perkin Elmer 公司的 DMA-7 型 DMA 分析仪上对聚丙烯三相复合样品,以 5℃/min 作等速升温扫描,加载方式为三点弯曲.

化学分析:挤出粒料称重,常温下在二甲苯溶液中溶胀 72 h,溶解回流 8 h,干燥,恒重,以二甲苯不溶解分数表示三相复合体系中聚合物组分在熔融加工过程中的化学反应程度.

$$\text{二甲苯不溶解分数}(\%) = \frac{\text{不溶解聚合物量}}{\text{体系中聚合物总量}} \times 100\%$$

加工性能:在  $\mu\text{P}$  XPZ-400 熔体流动速率仪(吉林大学生产)上按 GB3682-83 标准进行熔体流动速率(MFR)测试.

力学性能:在 XJ-300A 冲击试验机(吴忠材料试验厂生产)上,按 GB1843-80 标准测得缺口悬臂梁冲击强度( $S_I$ ),机械 V 型缺口.

在 Instron 1122 万能材料试验机(英国)上按 GB9341-88 标准测得弯曲模量( $E_f$ ),按 GB1040-79 标准测得拉伸强度( $\sigma_Y$ ).

## 2 结果与讨论

### 2.1 聚合物三相复合体系的三种形态

聚合物/橡胶/无机填料三相复合体系,按橡胶和无机填料二种分散相间的相互关系来分,有三种典型形态,见图 1,即(1)橡胶和无机填料均单独分散在聚合物基体中;(2)无机填料无规分散在橡胶相和基体中;(3)无机填料进入橡胶相内.形态与复合材料的力学性能密切相关,对第一种形态,单独分散的橡胶在增韧聚合物材料的同时,降低聚合物材料的模量;单独分散的无机填料在增加聚合物材料模量的同时,又降低聚合物材料的韧性;橡胶和无机填料共同作用的结果是聚合物三相复合材料有可能同时改善聚合物材料的韧性和模量,但聚合物材料不能同时获得高韧性和高模量.对第三种形态,进入橡胶相的无机填料可以做为刚性粒子代替橡胶增韧聚合物材料,而具有这种形态的三相复合材料又由于以下二方面的原因有可能在获得高韧性的同时获得高模量.即(1)作为增韧剂的带有弹性界面相的无机填料比橡胶粒子模量高;(2)在三相复合体系中加入的橡胶已不再做为增韧剂而仅是用作在熔融加工中形成无机填料表面的界面相,因此体系中橡胶加入量可以大幅度降低.对第二种形态,聚合物韧性和模量同时改善的效果介于第一和第三种形态之间,但不能达到最佳.

然而聚合物/橡胶/无机填料三相复合材料,往往受聚合物与橡胶的体积分数比,粘度比等多方面因素的影响,经熔融加工过程,无机填料更倾向于分散在聚合物基体中,表现为第一,第二种形态,为此我们针对聚丙烯/三元乙丙橡胶/滑石粉三相复

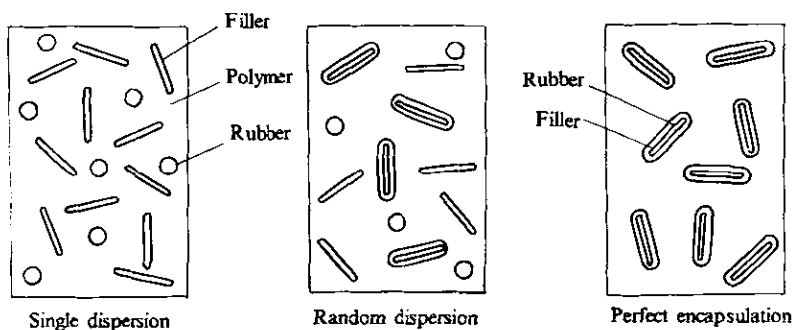


Fig.1 Morphology of Polymer /rubber /filler three-phase composites

合体系各组分的表面特性和分子结构特点, 通过对以下几种不同组分的复合体系, 经熔融加工过程其形态, 界面相互作用的考察来研究弹性界面相的形成过程。

Tab.1 List of PP /EPDM /talc (72 /8 /20) three-phase composites investigated

| System | Surface treatment agent<br>(content based on filler) | Reactive component<br>(content based on resin) |
|--------|------------------------------------------------------|------------------------------------------------|
| A      | —                                                    | —                                              |
| B      | KH570(1%)                                            | DTBP (0.01%)                                   |
| C      | —                                                    | bis-maleimide (0.3%) + DTBP (0.01%)            |
| D      | KH570(1%)                                            | bis-maleimide (0.3%) + DTBP (0.01%)            |

## 2.2 表面处理剂和反应性组分对聚丙烯三相复合体系微观结构的影响

图2为聚丙烯三相复合体系扫描电子显微镜照片, 可以看到, 在液氮脆断断面上, 体系A中, 滑石粉和橡胶都单独分散在聚丙烯基体中, 体系B和体系C也有类似结果, 但在体系D中, 基体中几乎见不到橡胶粒子, 滑石粉与PP基体间的界面变得模糊, 经正庚烷刻蚀后, 滑石粉与PP基体间出现明显沟槽, 很显然这是由橡胶包覆层被刻蚀掉后形成的, 可见对滑石粉进行了表面处理和体系中加入反应性组分的体系D中, 滑石粉在熔融加工过程中可以进入橡胶相内, 达到滑石粉完全被橡胶包覆的形态, 由此说明, 仅对滑石粉进行表面处理或仅加入反应性组分均不足以促使滑石粉在熔融加工过程中全部进入橡胶相。

从常温断面上看, 滑石粉和橡胶在基体中的分散情况和脆断断面是一致的。不同的是, 体系的断面形貌有所不同, 体系A的断面很光滑, 为典型脆断断面, 体系D的断面凹凸不平, 材料断裂时基体有牵伸, 表现出一定的韧性, 说明进入橡胶相的滑石粉有利于聚合物材料韧性的提高。

## 2.3 表面处理剂和反应性组分对聚合物三相复合体系组分间界面相互作用的影响

图3为聚丙烯三相复合体系动态力学行为, 数据列于表2。从表中可以看到, 加入表面处理剂和反应性组分后, 橡胶与PP玻璃化转变温度差由60.8℃降至57.6℃, 说明加入表面处理剂和反应性组分, 不仅仅是促使滑石粉在熔融加工过程中进入橡胶相,

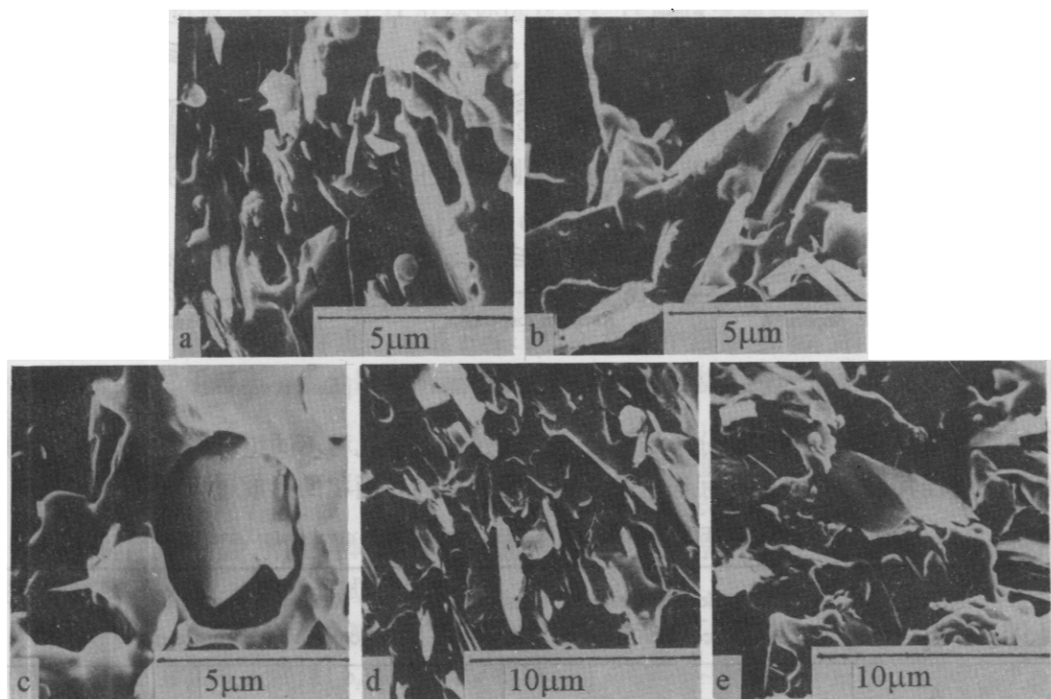


Fig.2 SEM micrographs of fracture surface of PP/EPDM/talc (72/8/20) three-phase composites  
(a) system A, freezing break; (b) system D, freezing break; (c) system D, freezing break, etch;  
(d) system A, room-temperature break; (e) system D, room-temperature break

而且聚丙烯基体与包覆滑石粉的橡胶相间界面相互作用增强,  $T_g$  峰温差变小.

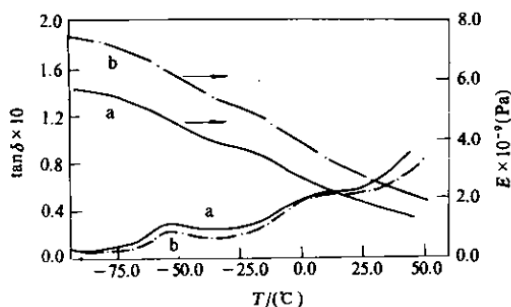


Fig.3 Dynamic mechanical behavior of PP/EPDM/talc (72/8/20) three-phase composites  
(a) System A, (b) System D

Tab.2 Data of dynamic loss peak of PP/EPDM/talc (72/8/20) three-phase composites

| System | EPDM $T_g$ (°C) | PP $T_g$ (°C) | $\Delta T_g$ (°C) |
|--------|-----------------|---------------|-------------------|
| A      | -55.8           | 5.0           | 60.8              |
| D      | -55.6           | 2.0           | 57.6              |

从图 3 中, 还可以看到, 加入表面处理剂和反应性组分后, 三相复合体系的动态模量明显增加, 作者认为是在过氧化物引发剂的作用下, 由于聚丙烯分子链上的叔碳原子和三元乙丙橡胶共聚物中的二烯不饱和键均具有一定反应活性, 在熔融加工过程中聚丙烯和橡胶分子内部发生扩链反应所引起的这二种聚合物自身模量提高的结果.

聚丙烯和橡胶分子内部的扩链作用将导致体系对二甲苯良溶剂的不溶解分数的增加, 表 3 为聚丙烯三相复合体系二甲苯不溶解分数的数据, 可以看到, 体系 B 和体系 C

二甲苯不溶解分数均比体系 A 有所增加, 而体系 D 的二甲苯不溶解分数则大幅度提高到 19.7%, 说明用表面处理剂对滑石粉进行表面处理或加入反应性组分, 在引发剂作用下, 都可以引起体系中二种聚合物组分参与化学反应, 当同时加入表面处理剂和反应性组分, 在熔融加工过程中二种聚合物组分的化学反应最剧烈。

Tab.3 Data of xylene-insoluble fraction (%) of PP / EPDM / talc (72 / 8 / 20) three-phase composites

| System | Talc surface | Reactive component | Xylene-insoluble fraction (%) |
|--------|--------------|--------------------|-------------------------------|
| A      | Untreated    | Unadded            | 3.9                           |
| B      | Treated      | Unadded            | 10.2                          |
| C      | Untreated    | Added              | 10.5                          |
| D      | Treated      | Added              | 19.7                          |

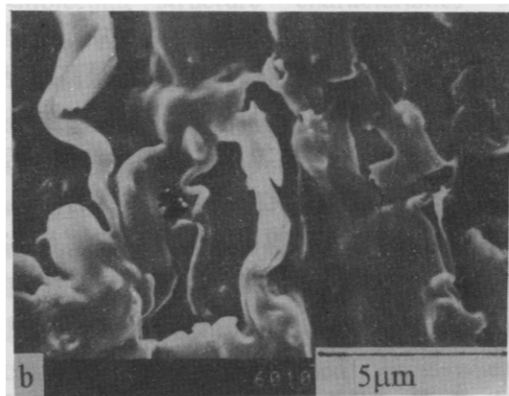
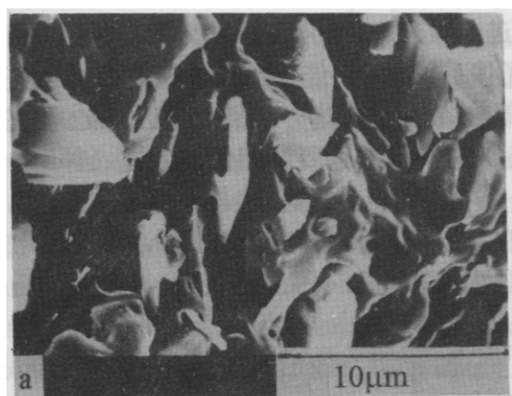


Fig.4 SEM micrographs of fracture surface of room-temperature impact specimens of system D  
a deformation; b shear yielding

图 4 为体系 D 的常温断裂断面的扫描电子显微镜照片, 可以看到, 已进入橡胶相的滑石粉粒子在材料断裂过程中, 基体发生形变直至产生剪切带时, 与 PP 基体结合紧密, 不发生脱粘现象, 说明体系 D 中聚合物基体与橡胶包覆的滑石粉粒子间存在着强的相互作用。这种强的相互作用是通过橡胶在填料与聚丙烯基体间的偶联作用, 即橡胶在反应性组分的作用下与滑石粉表面处理剂间发生化学反应包覆并紧密结合填料, 橡胶大分子链与 PP 大分子链相互缠结来实现的。

Tab.4 Data of melt flow rate (MFR) of PP / EPDM / talc (72 / 8 / 20) three-phase composites

| System | Talc surface | Reactive component | MFR (g / 10min) |
|--------|--------------|--------------------|-----------------|
| PP     | —            | —                  | 1.5             |
| A      | Untreated    | Unadded            | 1.0             |
| D      | Treated      | Added              | 0.8             |

因此同时进行表面处理和加入反应性组分的三相复合材料的韧性有可能大幅度提高。

## 2.4 聚丙烯三相复合材料的加工性能

从表 4 中可见, 加入橡胶和无机填料, 聚合物材料的熔融流动速率下降了 33%, 而体系 D 各组分间在熔融加工过程中的化学反应, 仅使三相复合材料的 MFR 值略有降低, 因此这种化学反应并没有明显改变聚丙烯三相复合材料的可加工性。

## 2.5 聚丙烯三相复合材料的力学性能

表 5 为聚丙烯三相复合材料力学性能的数据。从表中可以看到, 体系 A, 其材料的

Tab.5 Data of performance of PP / EPDM / talc  
(72 / 8 / 20) three-phase composites

| System | $S_f$ (J / m) | $E_f$ (GPa) | $\sigma_y$ (MPa) |
|--------|---------------|-------------|------------------|
| PP     | 178           | 1.2         | 26.7             |
| A      | 213           | 1.3         | 22.3             |
| B      | 267           | 1.8         | 22.9             |
| C      | 385           | 1.8         | 23.1             |
| D      | 628           | 2.1         | 23.9             |

冲击韧性和模量均比聚丙烯材料的略高,但增加的幅度仅分别为聚丙烯材料的 19.7% 和 8.3%。可见,通常加入橡胶和无机填料可以同时改善聚合物材料的韧性和模量,但聚合物材料却不能同时获得高韧性和高模量。

比较四种体系的复合材料的冲击韧性,可以看出,体系 A 最低,体系 D 最高,这是与体系中滑石粉在熔融加工过程中进入橡胶相数量的多少以及组分间界面相互作用的强弱密切相关的。

的。体系 D 下,滑石粉最易在熔融加工过程中进入橡胶相,组分间的界面相互作用也最强,因此体系 D 其材料的冲击韧性最高,达到了体系 A 的 2.9 倍。同样比较四种体系的复合材料的弯曲模量,可以看到与冲击韧性相类似的结果。造成这一现象的原因,则主要是聚合物和橡胶在熔融加工过程中参与化学反应,对基体和作为界面相的橡胶这二种组分的模量的提高,因此化学反应最剧烈的体系 D,其材料的模量最高,为体系 A 的 1.6 倍,由此可见,通过无机填料表面处理和加入反应性组分不仅可以同时改善聚合物材料的韧性和模量,而且可以使聚合物材料同时获得高韧性和高模量。

### 参 考 文 献

- [1] 傅 强, 王贵恒. 高分子材料科学与工程, 1992, 8(1): 107
- [2] 欧玉春, 方晓萍, 施怀球等. 高分子学报, 1996, (1): 59
- [3] 欧玉春, 方晓萍, 于中振等. 高分子材料科学与工程, 1994, 10(1): 89
- [4] Memon N A. *J Appl Polym Sci*, 1994, 54: 1059
- [5] Jan Kolarik, Josef Jancar. *Polymer*, 1992, 33(23): 4961
- [6] Lee Keun TOON, Chi Hoon CHOI, Byung Kyu KIM. *J Appl Polym Sci*, 1995, 56: 239

## HIGH PERFORMANCE INORGANIC PARTICLE FILLED PP / EPDM COMPOSITE

OU Yuchun, FANG Xiaoping, FENG Yupeng

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

**Abstract** Based on surface properties and molecular structure characteristics of polypropylene (PP) / ethylene-propylene-diene monomer rubber (EPDM) / talc powder three-phase composites, inorganic filler was forced into rubber phase to form elastic interfacial phase between PP matrix and filler during the melt processing by surface treatment of fillers and the addition of reactive components. Effects of the formed elastic interfacial phase on processing properties and performances were studied by means of scanning electron microscopy (SEM), dynamic mechanical analysis (DMA), chemical analysis, etc. The result shows that the formed elastic interfacial phase can promote filler in three-phase composites to achieve the condition of rigid particle toughening polymer. Above-mentioned three-phase composites have high tensile strength ( $\sigma_y$ ) and high flexural modulus ( $E_f$ ).

**Key words** Polypropylene, Three-phase composite, Elastic interfacial phase