

聚丙烯混杂复合体系的界面和力学性能*

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 从刚性粒子增韧聚合物体系的界面层性质入手,研究了带有柔性分子链界面改性剂包覆的高岭土(Kaolin)刚性粒子增韧的,短切玻纤(GF)增强的聚丙烯(PP)混杂复合体系的微观结构,结晶性质,PP/Kaolin/GF混杂复合材料的加工流动性及力学性能.实验结果表明,所合成的界面改性剂对PP/Kaolin复合材料有显著的增韧效果;加入少量的短切玻纤可以弥补因界面改性剂引入而引起的PP/Kaolin复合材料强度和模量降低的缺点;经界面改性剂包覆的高岭土刚性粒子和短切玻纤同时加入PP,混杂复合后,PP复合材料的冲击韧性大幅度提高,材料的强度和模量不降低.这个结果不仅在较低的Kaolin含量下,而且可在Kaolin含量为50%(wt%)的高填充量下也得以实现.

关键词 聚丙烯, 聚合物混杂改性, 界面改性剂

以刚性粒子代替橡胶增韧聚合物,是近几年发展起来的聚合物增韧新途径^[1,2].在决定刚性粒子能否起到增韧聚合物作用的诸多因素^[3,4]中,聚合物基体与刚性粒子间的界面层性质是一个重要的影响因素.我们采用在聚合物基体与刚性粒子间引入带有柔性链的界面改性剂的方法,在聚丙烯/高岭土复合体系中已获得了高岭土刚性粒子增韧聚丙烯的结果^[5],但同时柔性链界面改性剂的引入也带来了复合材料刚性(强度和模量)下降的问题,当然它的降低幅度远低于橡胶类弹性体增韧聚丙烯的体系.短切玻纤具有长径比大,模量高,增强效果好等优点,为此我们在用高岭土刚性粒子增韧的聚丙烯体系中加入短切玻纤以弥补聚丙烯复合材料刚性的下降,探讨PP/Kaolin/GF混杂复合体系的微观结构,结晶性,加工流变性及力学性能,以期获得高韧性高模量的复合材料.

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.高岭土,美国产,粒度为 $2\mu\text{m}$ 以下的不少于92.5%.短切玻纤,直径约为 $10\mu\text{m}$,长度 $<4\text{mm}$.

1.2 样品制备

高岭土表面经我们实验室自己研制的带有柔性分子链的界面改性剂处理,改性剂用量以高岭土粒子重量的百分数计算,处理过程在高速搅拌机中进行.GF与PP挤出得到预混料,挤出中加入双马来酰亚胺,以改善GF与PP的界面.

未经处理及经界面改性剂处理的高岭土,GF预混料经真空干燥,分别按一定配比与

* 1994-11-22 收稿;1995-06-26 修稿;国家自然科学基金资助项目

PP1330 粒料经 Brabender PLE651 型双螺杆挤出机(德国)挤出,造粒,干燥,机筒温度 190、210、220、230、210℃(机头),螺杆转速 60rpm,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 230℃,压力为 13.5 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。样品为材料常温冲击断面,表面喷金。

热分析:美国 Perkin Elmer 公司的 DSC-DELTA7 型 DSC 分析仪上对 PP、PP/Kaolin 及 PP/Kaolin/GF 共混样品,分别以 20℃/min 作等速升温扫描,在 200℃ 恒温 3 分钟,然后再以 -20℃/min 作等速降温扫描。

加工流变性:在 μ PXRZ-400 熔体流动速率仪(吉林大学生产)上按 GB 3682-83 标准分别测 PP 及其共混物的熔融指数。

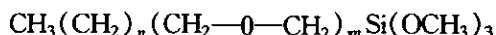
材料力学性能:在 XJ-300 A 冲击试验机(吴忠试验材料厂生产)上测得材料缺口悬臂梁冲击强度,机械 V 型缺口,测试温度 25℃。在 Instron1122 万能材料试验机(英国)上测得材料拉伸性能和弯曲性能。

2 结果与讨论

2.1 刚性粒子增韧聚合物体系的界面层性质

聚合物基体对刚性粒子表面的浸润是复合的首要条件,而二者的表面性质(如表面极性、表面能等)直接影响聚合物熔体与刚性粒子间的界面张力^[6],因此二者的表面性质相匹配,聚合物对刚性粒子良好浸润,有利于刚性粒子在聚合物基体中分散速度和分散质量的提高。其次,聚合物基体与刚性粒子间适宜的界面粘附强度,是材料受外应力作用时,应力在刚性粒子与聚合物基体间传递的有利条件。再次,聚合物基体与刚性粒子间界面层具有一定厚度和形变能力,当材料受外应力作用时,界面层自身可以形变和诱导基体产生形变,是能量耗散的方式。

为满足上述刚性粒子增韧聚合物体系界面层的条件,我们针对 PP/Kaolin 复合体系的特点,合成了一种带有柔性分子链的界面改性剂,结构式如下:



2.2 界面改性剂对 PP/Kaolin 复合体系力学性能的影响

图 1 为 PP/Kaolin 复合材料的缺口悬臂梁冲击强度(S_I)与 Kaolin 含量(wt%)间的关系图。Kaolin 表面未经处理的,PP/Kaolin(未处理)材料的冲击强度随 Kaolin 含量的增加而下降。Kaolin 表面经界面改性剂处理的,PP/Kaolin(处理)材料的冲击强度随 Kaolin 含量的增加而升高,当 Kaolin 含量为 30%(wt%)时,PP/Kaolin(处理)材料的冲击强度大幅度升高,可以说明我们合成的带有柔性分子链的界面改性剂对 PP/Kaolin 复合材料具有显著的增韧效果。

图 2 和图 3 分别为 PP/Kaolin 复合材料的弯曲模量(E_f)和拉伸强度(σ_y)与 Kaolin 含量(wt%)的关系图。PP/Kaolin(未处理)材料和 PP/Kaolin(处理)材料的弯曲模量均高于纯 PP 的数值(0.73GPa),且随着 Kaolin 含量的增加,PP/Kaolin(未处理)材料和 PP/

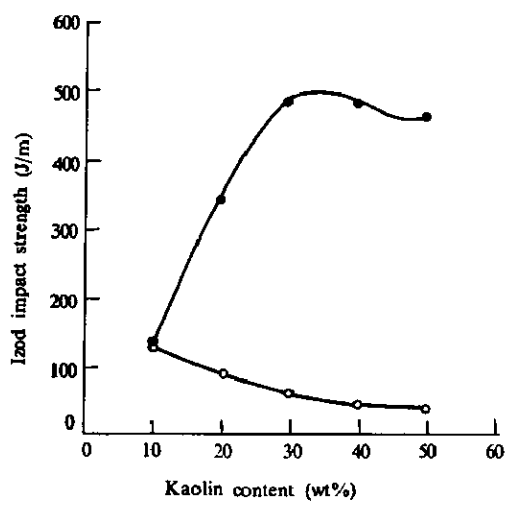


Fig. 1 Notched Izod impact strength vs. Kaolin content for the PP/Kaolin composites
(○)without interfacial modifier, (●)with interfacial modifier

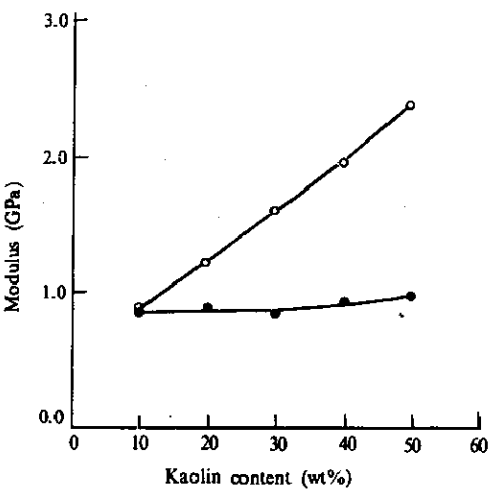


Fig. 2 Flexible modulus vs. Kaolin content for the PP/Kaolin composites
(○)without interfacial modifier, (●)with interfacial modifier

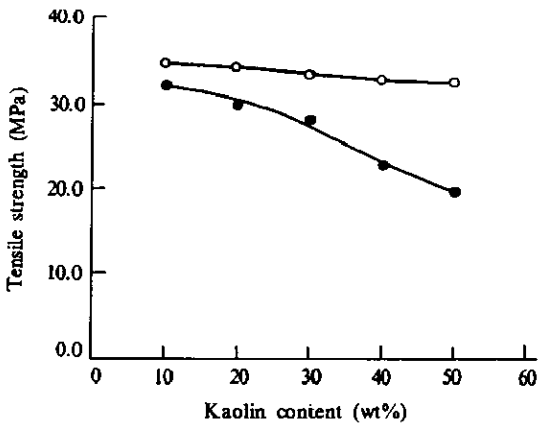


Fig. 3 Tensile strength vs. Kaolin content for the PP/Kaolin composites
(○)without interfacial modifier, (●)with interfacial modifier

Kaolin(处理)材料的弯曲模量均呈上升趋势, 这点不同于弹性体增韧聚合物, 复合材料的模量低于纯聚合物材料, 且随着弹性体用量的增加, 复合材料的模量依次降低, 由此反映出无机刚性粒子(RIF)增韧聚合物的优势, 材料有可能同时获得高韧性高模量. 但是我们看到, 随着 Kaolin 含量的增加, PP/Kaolin (未处理)材料和 PP/Kaolin (处理)材料的弯曲模量增加的幅度不同. PP/Kaolin (未处理)材料弯曲模量有较大幅度提高, 相比较 PP/Kaolin (处理)材料的弯曲模量增加的幅度则较小; 当 Kaolin 含量为 50% (wt%) 时, PP/Kaolin (处理)材料的弯曲模量是 PP/Kaolin (未处理)材料的 40%. 说明在无机刚性粒子增韧的同时, 柔性分子链界面改性剂的引入, 部分损失了无机刚性粒子对 PP/Kaolin 复合材料刚性的贡献. 由图 3, 也可以说明这一点. 随着 Kaolin 含量的增加, PP/Kaolin (未处理)材料和 PP/Kaolin (处理)材料的拉伸强度均呈下降趋势, 其中 PP/Kaolin (处理)材料降低幅度较大. 作者认为, PP/Kaolin (未处理)材料与 PP/Kaolin (处理)材料, 其拉伸强度随 Kaolin 含量增加而降低的原因是不同的, 前者是未经处理的 Kaolin 粒子表面与 PP 基体在表面性质上相差较大, 界面粘接差, Kaolin 粒子在

随着 Kaolin 含量的增加, PP/Kaolin (未处理)材料和 PP/Kaolin (处理)材料的拉伸强度均呈下降趋势, 其中 PP/Kaolin (处理)材料降低幅度较大. 作者认为, PP/Kaolin (未处理)材料与 PP/Kaolin (处理)材料, 其拉伸强度随 Kaolin 含量增加而降低的原因是不同的, 前者是未经处理的 Kaolin 粒子表面与 PP 基体在表面性质上相差较大, 界面粘接差, Kaolin 粒子在

拉伸应力作用下易从 PP 基体中脱粘;而后者则较大程度上取决于带有柔性链的界面改性剂在 Kaolin 粒子与 PP 基体间形成的柔性界面层,当材料被拉伸时,界面层产生形变, Kaolin 粒子的较高刚性对材料强度的贡献被削弱.同样,带有柔性链的界面改性剂所形成具有形变能力的柔性界面层,也是 PP/Kaolin(处理)材料的弯曲模量低于相同 Kaolin 含量下 PP/Kaolin(未处理)材料的弯曲模量的原因.

2.3 PP/Kaolin/GF 混杂复合体系的微观结构

图 4 为 PP/Kaolin, PP/Kaolin/GF 复合材料常温冲击断面的扫描电子显微镜照片.

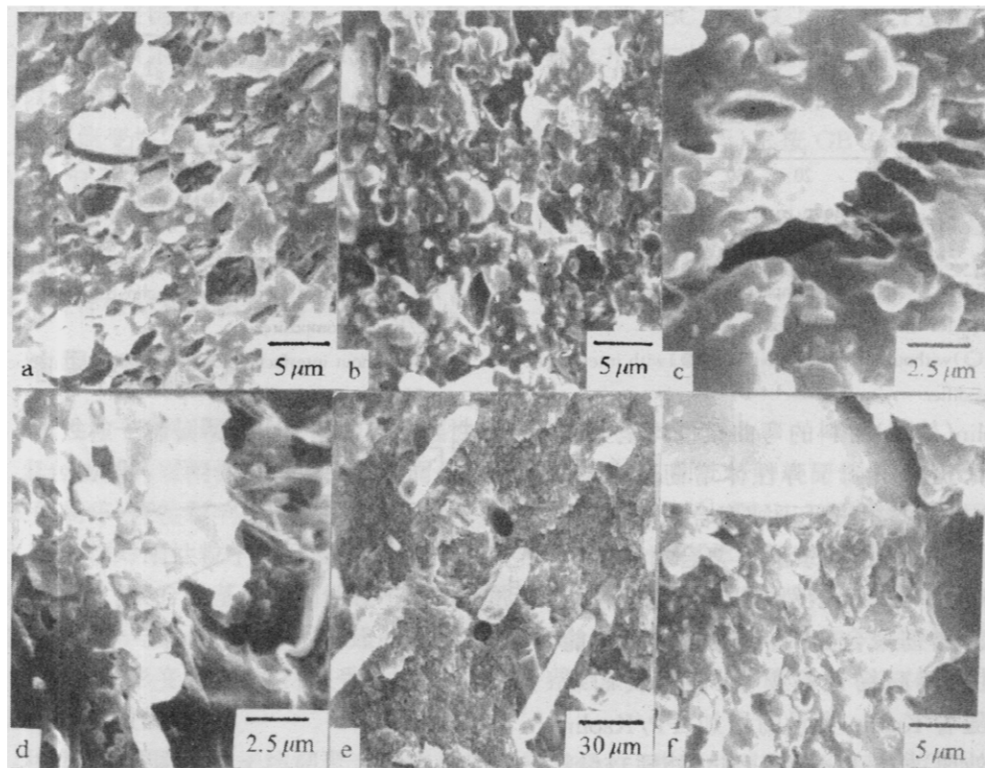


Fig.4 SEM photographs of fractured surface for PP composites

(a) PP/Kaolin(untreated)70/30; (b) PP/Kaolin(treated)70/30; (c) PP/Kaolin(treated)70/30; (d) PP/Kaolin(treated)70/30; (e) PP/Kaolin(treated)/GF 70/30/10; (f) PP/Kaolin(treated)/GF 70/30/10

未经处理的 Kaolin 粒子与 PP 基体间界面粘接差,可以看到粒子与基体明显脱粘并有空洞产生,且粒子分散不均匀,部分粒子以聚集体形式分散在 PP 基体中,直径约为 5μ (图 4(a));经界面改性剂处理的, Kaolin 粒子与 PP 基体间界面粘接好,分散较均匀(图 4(b)). 经界面改性剂处理的, Kaolin 粒子与 PP 基体间界面层在材料常温冲击断裂时不易被破坏(图 4(c)),同时经界面改性剂处理的 Kaolin 粒子能诱导 PP 基体产生剪切带(图 4(d)),耗散能量,有利于材料冲击韧性的大幅度提高.在以柔性分子链界面改性剂包覆的 Kaolin 刚性粒子增韧的 PP 复合体系中加入短切玻纤, GF 在 PP 基体中分散均匀, GF 直径约 10μ , (图 4(e)). 短切玻纤的加入,并没有影响界面改性剂的上述作用,此时 Kaolin 粒子与 PP 基体间界面粘接及 Kaolin 粒子的分散性仍比较好.但是 GF 与 PP 基体界面粘

接一般(图 4(f)),这将影响到 GF 的增强效果.

2.4 PP/Kaolin/GF 混杂复合体系的结晶性

表 1 为 PP 复合体系 DSC 非等温结晶数据.纯 PP, Kaolin 表面未经处理的或经界面改性剂处理的 PP/Kaolin 及 PP/Kaolin/GF 复合体系,其 PP 的结晶热焓数值很相近,说明 Kaolin 和 GF 的加入,对 PP 的结晶程度均无明显影响.加入 Kaolin 粒子,PP 结晶峰温向高温移动,体系过冷度降低,反映了 Kaolin 粒子对 PP 有异相成核作用.在 PP/Kaolin (未处理)和 PP/Kaolin(处理)体系中分别加入 GF 后,PP 的结晶峰温进一步向高温移动,反映了 GF 同样对 PP 有异相成核作用. Kaolin 经界面改性剂处理后,PP 结晶峰温又有所降低,说明界面改性剂削弱了 PP/Kaolin 和 PP/Kaolin/GF 复合体系中 Kaolin 粒子对 PP 的异相成核作用,但此时这二个复合体系的 PP 结晶峰温仍高于纯 PP,因此 Kaolin 粒子和 GF 加入后,对 PP 球晶形态的影响,是异相成核作用促进 PP 球晶尺寸变小,也有可能利于材料韧性的提高.

Table 1 Data of non-isothermo crystallization

Sample	Component	ΔH_c (J/g-PP)	T_c (°C)
PP	100	89.6	105.8
PP/Kaolin(untreated)	70/30	88.5	113.2
PP/Kaolin(treated)	70/30	90.4	106.8
PP/Kaolin(untreated)/GF	70/30/10	90.2	114.2
PP/Kaolin(treated)/GF	70/30/10	88.7	112.2

2.5 PP/Kaolin/GF 混杂复合体系的加工流动性

表 2 为 PP 复合体系熔体流动速率(MI)数据. PP/Kaolin(处理)/GF 复合材料的 MI 数值与 PP/Kaolin(未处理)/GF 复合材料的相近,说明界面改性剂对材料的加工流动性没有明显影响,但是混杂复合后,材料的 MI 值比纯 PP 材料小,可见 Kaolin, GF 的加入,将对具有良好加工流动性特点的 PP 材料的加工有一定影响.

Table 2 Data of melt index(MI) for PP/Kaolin composites

Sample	Component	MI (g/10min)
PP	100	1.5
PP/Kaolin(untreated)/GF	70/30/10	1.0
PP/Kaolin(treated)/GF	70/30/10	0.9

2.6 PP/Kaolin/GF 混杂复合材料的力学性能

表 3 是 PP 复合材料力学性能的数据. PP/Kaolin(处理)(70/30)复合材料的缺口悬臂梁冲击强度提高,而相应的是材料的强度和模量有较大幅度的降低.在经界面改性剂处理的 PP/Kaolin(70/30)增韧体系中加入 10% (wt %)GF, 材料的模量显著提高,而界面改性剂对材料韧性提高的作用将被削弱.以柔性链界面改性剂包覆的 Kaolin 刚性粒子增韧的,GF 增强的 PP/Kaolin/GF(70/30/10)混杂复合材料,既保持了 Kaolin 填充 PP 材料较

高的刚性,表现在相比 PP/Kaolin(70/30)填充材料,PP/Kaolin(处理)/GF(70/30/10)混杂复合材料的拉伸强度和弯曲模量没有明显降低,数值分别为 PP/Kaolin(70/30)填充材料的 83% 和 75%,同时材料的冲击强度数值提高为 PP/Kaolin(70/30)填充材料的三倍.与纯 PP 材料相比,PP/Kaolin(处理)/GF(70/30/10)混杂复合材料的冲击韧性和弯曲模量均高于纯 PP 数值,说明以刚性粒子增韧的,少量高模量大长径比的填充剂如短切玻纤增强的混杂复合方式,可以在保持和提高填充材料和纯聚合物材料高刚性(强度和模量)的同时,改善这二种材料的冲击韧性.与 Kaolin 含量较低时相类似,当 Kaolin 含量为 50% (wt%) 的高填充量时,PP/Kaolin(处理)/GF(50/50/15)混杂复合材料的拉伸强度和弯曲模量均与 PP/Kaolin(50/50)填充材料的数值相近,而混杂复合后,PP/Kaolin 填充材料的韧性得到改善,冲击强度数值提高为 PP/Kaolin(50/50)填充材料的二倍.

Table 3 Data of mechanical properties for PP composites

Sample	Component	S_i (J/m)	σ_y (MPa)	ϵ_f (GPa)
PP	100	150	38.5	0.7
PP/Kaolin(untreated)	70/30	61.3	33.3	1.6
PP/Kaolin(treated)	70/30	482.7	28.2	0.8
PP/Kaolin(treated)/GF	70/30/10	204.5	27.8	1.2
PP/Kaolin(untreated)	50/50	37.2	32.4	2.4
PP/Kaolin(treated)/GF	50/50/15	72.5	33.5	2.2

REFERENCE

- 1 Kurauchi T, Ohta T. J Mat Sci, 1984, 19: 1699~1709
- 2 Li Dongming(李东明), Qi Zongneng(漆宗能). Preprints of 37th Polymer Conference, Japan: 1988, 37: 2339~2340
- 3 Fu Qiang(傅强), Wang Guiheng(王贵恒). Polymeric Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1992, 8(1): 107~112
- 4 Ou Yuchun. Chinese J Polym Sci, 1993, 11(1): 31~37
- 5 Ou Yuchun(欧玉春). Journal of Nanjing University(Natural Sciences Edition)(南京大学学报), 1995, 31(Special Issue): 64~69
- 6 Wu S. Polymer Interface and Adhesion, New York: Marcel Dekker, 1982, Chap.3

INTERFACE AND PERFORMANCE FOR POLYPROPYLENE HYBRID COMPOSITES

OU Yuchun, FANG Xiaoping, FENG Yupeng

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

Abstract Based on interfacial layer properties of rigid particle toughening polymer system, microstructure, crystallization, processing flow behavior and mechanical properties of polypropylene(PP)hybrid composites, which were mixed with Kaolin coated by modifier with flexible molecular chain as a toughening agent and short glass fiber(GF) as a reinforcer, were studied by means of scanning electron microscopy(SEM), differential scanning calorimeter(DSC), molten index test(MI) and mechanical tests. The results shown that notched Izod impact strength(S_I) of the PP composites is improved by hybrid modification, especially in the presence of 50% (wt%) Kaolin content, while tensile strength and flexible modulus of these composites are not decreased.

Key words Polypropylene, Polymer hybrid modification, Interfacial modifier