

PP/POE/BaSO₄三元复合体系力学性能研究

刘春阳

李震

(中国石化齐鲁股份有限公司,淄博 255400) (常州市神米高分子材料厂,常州 213144)

摘要 采用两步法制备工艺,首先制备 BaSO₄填充(乙烯/辛烯)共聚物(POE)母料,再将母料与聚丙烯(PP)共混制得两种具有不同界面相互作用的 PP/POE/BaSO₄三元复合体系。研究表明,采用表面处理的 BaSO₄所制备的 PP/POE/BaSO₄三元复合体系呈核-壳结构;采用未经表面处理的 BaSO₄所制备的 PP/POE/BaSO₄三元复合体系为完全相分离结构;具有核-壳结构的三元复合体系的拉伸屈服强度、缺口冲击强度大于具有完全相分离结构的三元复合体系,但前者的弯曲弹性模量小于后者。

关键词 聚丙烯 三元复合体系 核-壳结构 相分离结构

为了扩展聚丙烯(PP)的应用领域,人们对其进行了大量的增韧改性研究工作。其中共混填充是增韧 PP 的主要途径,主要采用刚性有机粒子、刚性无机粒子、弹性体及其复合体系等对 PP 进行增韧改性。通常,弹性体的增韧效果要优于刚性有机粒子、刚性无机粒子的增韧效果,但会导致其刚性及强度的明显降低。为了在最大程度上寻求刚性与韧性的平衡,近年来,有关学者对 PP/弹性体/填料三元复合体系进行了深入研究^[1~5]。通过控制弹性体与填料的添加量,可以获得适合于不同用途、满足不同性能指标要求的复合材料。

PP/弹性体/填料三元复合体系的力学性能不仅取决于配比,而且受到相形态,尤其是添加组分相对分散情况的影响。组分间的相容性及界面粘合是影响结构与性能的决定因素。PP/弹性体/填料三元复合体系通常呈现两种不同的形态^[6~12]:一种是弹性体与填料粒子独立分散在 PP 基体中;另一种是弹性体包覆填料粒子形成核-壳结构包容物分散在 PP 基体中。相关研究^[8,9]表明,向基体中添加官能化 PP 时会形成完全相分离结构,而添加官能化弹性体时则会形成核-壳结构。对于形成完全相分离结构的三元复合体系,其弹性模量及拉伸屈服强度要高于形成核-壳结构的三元复合体系,但后者的缺口冲击强度要高于前者。笔者采用两步法制备工艺,首先制备 BaSO₄填充(乙烯/辛烯)共聚物(POE)母料,再将母料与 PP 共混制得两种具有不同界面的 PP/POE/BaSO₄三元复合体系,研究了体系的形态结构及其对材料力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: EPS30R,中国石化齐鲁股份有限公司;

POE: EG8150,美国 Du Pont-Dow 公司;

超细沉淀法 BaSO₄: 上海江沪实业公司;

马来酸酐(MAH): 化学纯,市售;

过氧化二异丙苯(DCP): 化学纯,市售。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机: $D = 25 \text{ mm}$, $L/D = 30$, 晨光化工研究院塑料机械研究所;

万能材料试验机: 4302 型,英国 Instron 公司;

扫描电子显微镜(SEM): X-650 型,日本日立公司;

冲击试验机: XJU-22 型,承德试验机总厂。

1.3 试样制备

(1) BaSO₄填充 POE 母料的制备

利用 MAH、DCP 对 BaSO₄进行表面处理,按 BaSO₄与 POE 载体的体积比 55/45 投料,采用双螺杆挤出机挤出、造粒制得 BaSO₄填充 POE 母料(记为 BM);同法制得未经表面处理的 BaSO₄填充 POE 母料(记为 B0)。

(2) PP/POE/BaSO₄三元复合体系试样的制备

按比例将母料与 PP 经双螺杆挤出机熔融共混、挤出造粒制得三元复合体系的料料,然后再利用注塑机制备标准试样。其中挤出机各段温度为 180、210、210、210、200℃,螺杆转速 200 r/min;注塑机料筒和模具温度分别控制在 210℃和 50℃,成型周期 57 s,其中冷却时间 30 s。同时按照上述加工条件制备含有与三元复合体系相同 POE 体积分数的 PP/POE 二元复合体系试样,作为比较试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试,拉伸速率

50 mm/min;

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试, 摆锤的冲击速率为 3.5 m/s;

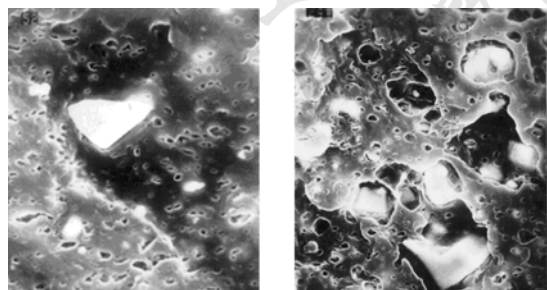
弯曲性能按 GB/T 9341 - 2000 测试;

将试样冷冻脆断, 蚀刻面经真空镀银后用 SEM 观察并拍照, 加速电压为 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 PP/POE/BaSO₄ 三元复合体系的形态结构

图 1 为 PP/POE/BaSO₄ (体积比为 80/11/9) 三元复合体系试样脆断面的 SEM 照片。由图 1a 可见, 未经表面处理的 BaSO₄ 制得的试样脆断面上可观察到完全相分离结构, 蚀刻掉的 POE 以近似小圆洞的形状分散在 PP 基体中, 而 BaSO₄ 则暴露在脆断面上。而经表面处理的 BaSO₄ 制得的试样脆断面上可观察到核-壳结构(图 1b), 蚀刻掉的 POE 在 PP 基体中呈现不规则形状, 这是因为 POE 包覆在 BaSO₄ 表面而形成核-壳结构, POE 集中于 PP 与 BaSO₄ 之间的界面上, POE 的形态与 BaSO₄ 粒子的无规形态相一致。由于 BaSO₄ 与 POE 形成核-壳结构包容物分散在 PP 基体中, 虽然 POE 被蚀刻掉, 仍可看到 BaSO₄ 深深包埋在 PP 基体中。



(a) (b)

a—PP/B0; b—PP/BM

图 1 PP/POE/BaSO₄ 三元复合体系试样脆断面的 SEM 照片

2.2 PP/POE/BaSO₄ 三元复合体系的拉伸屈服强度

图 2 示出 PP/POE 二元复合体系及 PP/POE/BaSO₄ 三元复合体系的拉伸屈服强度随 POE 含量的变化情况。从图 2 可以看出, PP/POE 二元复合体系的拉伸屈服强度随 POE 含量的增加呈下降趋势; 而三元复合体系的拉伸屈服强度均低于二元复合体系; 采用 BM 母料制备的三元复合体系(PP/BM)的拉伸屈服强度较高。这是因为该三元复合体系的拉伸屈服强度主要由体系中 PP 基体的性质和含量所决定, 同时还受到体系中界面相互作用的影响。在 POE 含量相同时, 三元复合体系中 PP 基体的含量较 PP/POE 二元复合体系的要低, 拉伸过程中受力

截面上基体 PP 所占的面积要小, 从而导致其拉伸屈服强度小于二元复合体系。

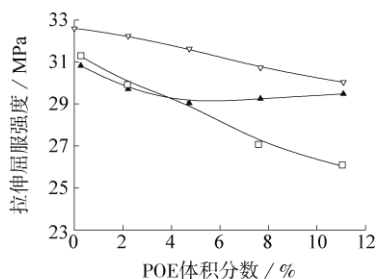


图 2 PP/POE、PP/POE/BaSO₄ 两种复合体系的拉伸屈服强度随 POE 含量的变化情况

不同的界面设计导致三元复合体系具有不同的拉伸屈服强度, 反映出界面相互作用对三元复合体系力学性能的影响。为了利用拉伸屈服强度的测定结果来定量表征填充聚合物复合体系中聚合物-填料粒子之间相互作用的强度, 前人进行了大量的研究并已提出了许多模型^[13-16], B. Puk  nszky 等^[7] 提出了复合体系的拉伸屈服强度与聚合物基体的拉伸屈服强度的关系式:

$$\sigma_y = \sigma_{y0} \frac{1 - \phi}{1 + 2.5 \phi} \exp(B_{\sigma_y} \phi) \quad (1)$$

式中: σ_y 、 σ_{y0} ——分别为复合体系和聚合物基体的拉伸屈服强度;

ϕ ——复合体系中填料的体积分数;

B_{σ_y} ——与界面相互作用有关的参数。 B_{σ_y} 值越大, 表明界面相互作用越强。

将 $\ln\{[\sigma_y(1 + 2.5\phi)] / [\sigma_{y0} \times (1 - \phi)]\}$ 对 ϕ 作图, 其斜率就是 B_{σ_y} 。由此可得到 PP/B0、PP/BM 的 B_{σ_y} 分别为 2.144、2.630。这表明采用 BM 母料制备的三元复合体系中界面相互作用较大。

2.3 PP/POE/BaSO₄ 三元复合体系的弯曲弹性模量

图 3 示出 PP/POE 及 PP/POE/BaSO₄ 两种复合体系的弯曲弹性模量随 POE 含量的变化情况。由图 3 可知, 随 POE 含量的增加, PP/B0 三元复合体系的弯曲弹性模量增加, 而 PP/BM、PP/POE 体系的弯曲弹性模量降低, 其中在相同 POE 体积分数的情况下, PP/BM 体系的弯曲弹性模量比 PP/POE 体系的弯曲弹性模量还要低。这是因为具有核-壳结构的 PP/BM 体系中 POE 弹性体层牢牢粘附在 BaSO₄ 粒子的表面, 抑制了 BaSO₄ 粒子增刚效果的发挥。相同 POE 体积分数的情况下, 由于 PP/BM 体系中的 POE 包覆在 BaSO₄ 填充表面, 其表观体积分数大

于 PP/POE 二元复合体系中 POE 的表观体积分数,从而导致 PP/BM 体系的弯曲弹性模量低于 PP/POE 二元复合体系。

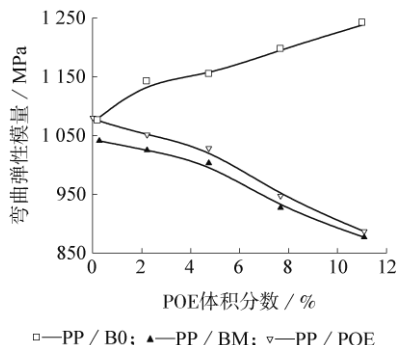


图3 PP/POE、PP/POE/BaSO₄两种复合体系的弯曲弹性模量随POE含量的变化

2.4 PP/POE/BaSO₄三元复合体系的悬臂梁缺口冲击强度

PP/POE及PP/POE/BaSO₄两种复合体系的悬臂梁缺口冲击强度随POE含量的变化情况如图4所示。由图4可以看出,PP/POE二元复合体系的缺口冲击强度随POE含量的增加而提高,在POE的体积分数为2.21%~4.47%范围内发生脆-韧转变。PP/BM体系的冲击强度随POE含量的变化趋势与PP/POE二元复合体系基本一致,只是数值略低。而PP/B0复合体系的缺口冲击强度则随POE含量的增加先降低,而在POE体积分数超过4.74%时才开始提高。

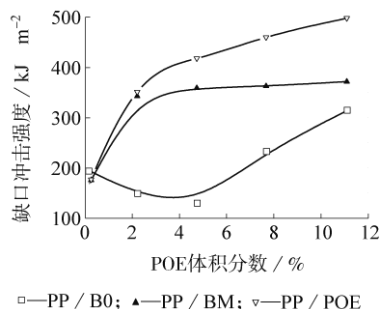


图4 PP/POE及PP/POE/BaSO₄两种复合体系的缺口冲击强度随POE含量的变化情况

弹性体增韧聚合物体系的脆-韧转变通常采用逾渗模型进行解释。以往针对弹性体增韧PP体系的研究表明,弹性体的增韧效果取决于弹性体粒子之间的距离。对于PP/BM体系,由于BaSO₄粒子被POE所包覆,因而有效地增加了POE弹性体的表观体积分数,使得POE粒子之间的距离小于具有完全相分离结构的PP/B0复合体系中POE粒子之间的距离,导致具有核-壳结构的PP/BM体系的缺口冲

击强度较高。此外,具有核-壳结构的PP/BM复合体系的缺口冲击强度理应高于PP/POE二元体系,但本研究中并没有观察到这一现象,与其它学者^[15]的研究结果类似。可能是因为并不是所有的填料粒子都被弹性体粒子所包覆,或者包覆有刚性核的弹性体粒子的增韧效果不如纯弹性体好。

3 结论

(1) 采用表面处理的BaSO₄所制备的PP/POE/BaSO₄三元复合体系,POE包覆在BaSO₄粒子表面形成核-壳结构包容物分散在PP基体中,POE与BaSO₄粒子之间形成了较强的界面相互作用。

(2) 采用未经表面处理的BaSO₄所制备的PP/POE/BaSO₄三元复合体系的形态结构为完全相分离结构。

(3) 具有核-壳结构的PP/POE/BaSO₄三元复合体系的拉伸屈服强度、缺口冲击强度大于完全相分离结构的三元复合体系,但前者的弯曲弹性模量小于后者。

参考文献

- 1 Premphet K, Horanont P. Phase structure and property relationships in ternary polypropylene/ elastomer/ filler composites: Effect of elastomer polarity. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 76 (13) : 1929
- 2 Chiang W Y, Yang W D, B d a Puk ńszky. Polypropylene composites (II) : Structure -property relationships in two-and three-component polypropylene composites. *Polymer Engineering & Science*, 1992, 32 (10) : 641
- 3 Puk ńszky B, T ńrls F, Kolaik J, et al. Ternary composites of polypropylene, elastomer, and filler: Analysis of phase structure formation. *Polymer Composites*, 1990, 11 (2) : 98
- 4 Stamhuis J E. Mechanical properties and morphology of polypropylene composites(II) : Effect of polar components in talc-filled polypropylene. *Polymer Composites*, 1988, 9 (1) : 72
- 5 Stamhuis J E. Mechanical properties and morphology of polypropylene composites. Talc-filled, elastomer-modified polypropylene. *Polymer Composites*, 1984, 5 (3) : 202
- 6 Chae H H, Yong B L, Jin W B, et al. Tensile properties and stress whitening of polypropylene/ polyolefin elastomer/ magnesium hydroxide flame retardant composites for cable insulating application. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 97 (6) : 2 311
- 7 Puk ńszky B, Maurer F H J, Boode J W. Impact testing of polypropylene blends and composites. *Polymer Engineering & Science*, 1995, 35 (24) : 1962
- 8 Dubnikova I L, Berezina S M, Antonov A V. The effect of morphology of ternary-phase polypropylene/ glass bead/ ethylene-propylene rubber composites on the toughness and brittle-ductile transition. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 85 (9) : 1911

- 9 Premphet K, Horanont P. Influence of stearic acid treatment of filler particles on the structure and properties of ternary-phase polypropylene composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 74(14): 3445
- 10 Zhang L, Li C Z, Huang R. Toughness mechanism of polypropylene/elastomer/filler composites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2005, 43(9): 1113
- 11 Liang J Z, Li R K Y, Tjong S C. Effects of glass bead content and surface treatment on viscoelasticity of filled polypropylene/elastomer hybrid composites. *Polymer International*, 1999, 48(11): 1068
- 12 Ou Y C, Guo T T, Fang X P, et al. Toughening and reinforcing polypropylene with core-shell structured fillers. *Journal of Applied Polymer Science*, 1999, 74(10): 2397
- 13 Zhang H J, Wang J W, Cao S K, et al. Toughened polypropylene with balanced rigidity (I): Preparation and chemical structure of toughening master batch. *Polymers for Advanced Technologies*, 2000, 11(7): 334
- 14 Yu L, Robert A S. PP/elastomer/filler hybrids(II): Morphologies and fracture. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 62(4): 639
- 15 Yu L, Robert A S. PP/elastomer/filler hybrids(I): Processing, microstructure, and mechanical properties. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 61(11): 1877
- 16 Wang J, Tung J F, Ahmad M Y, et al. Microstructure and mechanical properties of ternary phase polypropylene/elastomer/magnesium hydroxide fire-retardant compositions. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 60(9): 1425

STUDY ON MECHANICAL PROPERTIES OF PP/POE/BASO₄ TERNARY COMPOSITES

Liu Chunyang

Li Zhen

(Qilu Petrochemical Co. Ltd., SINOPEC, Zibo 255400, China) (Changzhou Shenmi Polymer Material Plant, Changzhou 213144, China)

ABSTRACT Polypropylene /ethylene-octene copolymer /barium sulfate (PP/POE/BaSO₄) ternary composites were prepared by two-step method, i. e. firstly preparing BaSO₄ filled POE masterbatch and then blending this masterbatch with PP. The results showed that PP/POE/BaSO₄ ternary composite of surface treated BaSO₄ had core-shell morphology while the ternary composite of untreated BaSO₄ had completely separated morphology. The yield strength and impact toughness of composite with core-shell morphology were higher than those of composite with separated morphology, but the former had lower flexural modulus than the latter.

KEYWORDS polypropylene, ternary composite, core-shell morphology, separated morphology

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》已出版

优惠销售 2000 ~2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》共收录论文 100 篇, 尤其突出了中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 塑料分析测试新技术、新仪器, 塑料改性、加工、应用新技术, 欢迎订阅。中国工程塑料工业协会加工应用专委会配合 2000 ~2006 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会编辑、出版了 7 本《论文集》。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 以优惠价格(含邮费)销售。

1. 《论文集》, 优惠价为 200 元/套, 单册价格如下:

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 50 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 45 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 40 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 35 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,

论文 100 篇, 正文 351 页, 30 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 25 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 150 元/盘。

本光盘除收录上述 7 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 1400 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款:

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社

邮编: 250031

电话: (0531) 85878223 85878057 85878278

传真: (0531) 85947355 85878224

银行汇款:

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 中国工商银行济南八一分理处

帐号: 1602001229014425546