

相容剂改性 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 复合材料的 非等温结晶行为^{*}

沈 浩, 王玉海, 麦堪成

(中山大学 化学与化学工程学院 // 聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要: 制备了 4 种大分子相容剂与 PP 共混物及其改性 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 复合材料。用 DSC 结晶曲线研究了共混物、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 和改性 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 复合材料的非等温结晶行为。结果表明相容剂 /PP 共混物的结晶温度与相容剂有关。相容剂对 PP 异相成核能力从高到低为 $\text{PP-g-MA} > \text{PP-g-AA} > \text{POE-g-MA} > \text{EVA-g-MA}$ 。 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 异相成核能力比相容剂的高, PP-g-AA 、 PP-g-MA 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 存在协同诱导结晶作用, 使 PP 结晶温度和结晶度进一步提高。

关键词: 相容剂; $\text{Al}(\text{OH})_3$; 聚丙烯; 结晶行为

中图分类号: O634.3⁺2 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2006) 05 0055-04

由于 PP 的广泛应用, 其阻燃问题受到广泛的关注。氢氧化铝作为 PP 阻燃剂, 具有阻燃、消烟与填充等功能。但要起到有效的阻燃作用, 添加量需达到 40% 以上, 导致材料的机械性能降低。为了平衡材料阻燃性能和机械性能, 改善 PP 基体和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 填料之间的界面黏结, 普遍添加各种相容剂和偶联剂^[1]。无机填料 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对 PP 有异相成核作用, 有效的相容剂能分布在填料与基体的界面上, 改善界面黏合, 促使填料在 PP 中有效的分散, 提高材料的机械性能。不同的相容剂必然导致复合材料中基体与填料界面相互作用的不同, 而界面相互作用的改变将会影响 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对 PP 的异相成核作用, 导致 PP 结晶行为的变化, 从而对材料的力学性能产生影响。本课题组在研究了 PP-g-AA 和原位形成 PP-g-AA 改性 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 复合材料的结晶与熔融行为和力学性能基础上^[2-7], 选取 PP-g-AA、PP-g-MA、POE-g-MA 和 EVA-g-MA 大分子相容剂作为改性剂, 制备具有不同界面相互作用的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 复合材料。使用差示扫描量热法重点研究了制备的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 复合材料中 PP 的非等温结晶行为, 为研究开发可控界面相互作用的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 复合材料提供科学依据。

1 实验部分

1.1 原材料

$\text{Al}(\text{OH})_3$: 7000 目, 佛山金戈消防材料有限

公司; 共聚聚丙烯: EPT-30R, 燕山石化; 丙烯酸接枝聚丙烯 (PP-g-AA), 自制, 接枝率为 0.56%; 马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MA, 接枝率 1.0%)、马来酸酐接枝 (乙烯 辛烯) 共聚物 (POE-g-MA, 接枝率 1.1%) 和马来酸酐接枝聚醋酸乙烯酯 (EVA-g-MA, 接枝率 1.0%) 均为鹿山化工材料有限公司产品。

1.2 材料制备与测试表征

将 PP、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和相容剂按一定比例加入到混炼机 (吉林大学科教仪器厂 HL-200 型混炼机) 中进行熔融混合, 转子转速为 50 r/min, 共混温度为 190 °C, 共混时间约为 8 min。样品的结晶与熔融过程由 Perkin Elmer DSC 7 型差示扫描量热计测定, 在 N_2 气氛下, 快速升温到 220 °C, 停留 3 min 以消除热历史, 然后以 10 °C/min 的降温速率降至 50 °C。结晶度按以下公式计算,

$$X_c = \frac{\Delta H_m \cdot m_p}{\Delta H_0} \times 100\%$$

其中, ΔH_c 为结晶时的热焓, ΔH_0 是 PP 完全结晶时的热焓 ($\Delta H_0 = 207.1 \text{ J/g}$)^[8]。 m_c 为样品质量, m_p 为样品中 PP 的质量。

2 结果与讨论

2.1 相容剂 /PP 共混物的结晶行为

图 1 (a) 是相容剂与 PP 共混物的 DSC 结晶曲线, 其数据见表 1。可见, PP-g-AA /PP 和 PP-g-

* 收稿日期: 2005-12-20

基金项目: 广东省科技计划资助项目 (2005B10301002)

作者简介: 沈 浩 (1982 年生), 男, 博士研究生; 通讯联系人: 麦堪成, E-mail: cesmkc@zsu.edu.cn

MA /PP 共混物比 PP 和其他共混物具有高的结晶温度。表明 PP-g-AA 和 PP-g-MA 对 PP 结晶存在异相成核作用, 且 PP-g-MA 成核作用强于 PP-g-AA。POE-g-MA 对 PP 结晶温度影响不大, 而 EVA-g-MA 使 PP 结晶温度降低。显然 POE-g-MA 和 EVA-g-MA 对 PP 不产生异相成核作用。然而, 相容剂对 PP 结晶度影响不大。

认为, 相容剂 /PP 共混物中 PP 结晶温度取决于共混物的相容性。PP-g-AA 和 PP-g-MA 中 PP 链段与基体 PP 相容和共结晶, 共混物具有高的结晶温度。POE-g-MA 是乙烯-辛烯共聚物弹性体 (POE) 接枝 MAH, 与 PP 相容性较差^[9]。EVA-g-MA 是乙烯-醋酸乙烯酯共聚物接枝 MAH, 由于 EVA 含有极性较大的侧基 (-COOCH₃), 与 PP 极性相差较大, 相容性更差^[10]。因此, 4 种相容剂对于提高 PP 结晶温度从高到低 PP-g-MA>PP-g-AA>POE-g-MA>EVA-g-MA。

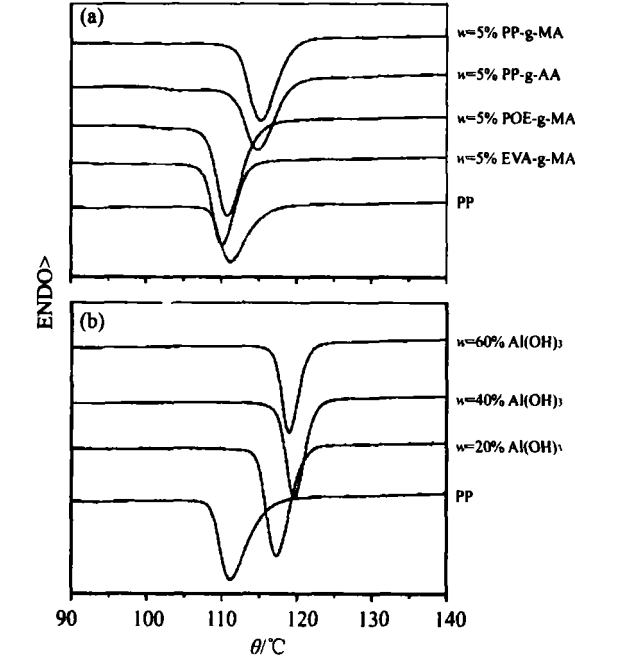


图 1 相容剂 /PP 共混物 (a) 和 A l(OH)₃ /PP 复合材料 (b) 结晶曲线

Fig.1 DSC crystallization curves of compatibilizer /PP blends (a) and A l(OH)₃ /PP composites (b)

2.2 A l(OH)₃ /PP 复合材料的结晶行为

图 1 (b) 是 A l(OH)₃ /PP 复合材料的 DSC 结晶曲线, 其数据见表 1。可见, A l(OH)₃ 加入明显提高 PP 结晶温度, A l(OH)₃ 在 PP 结晶时也存在异相成核作用, 结晶放热峰比 PP 的窄, 说明 A l(OH)₃ 作为异相成核剂不但提高 PP 结晶温度, 而且加快其结晶速率, 提高 PP 的结晶度。由于 A l(OH)₃ 起到了异相成核作用, 随着 A l(OH)₃ 含

量增加, 体系中成核点数目也随之增加, 结晶峰温 T_c 也逐渐提高, 但当 A l(OH)₃ 质量分数超过 60% 后, 体系中粒子团聚, 成核作用不再提高, T_c 不但不提高, 反而有所下降。说明 A l(OH)₃ 在 PP 中的成核作用存在极限。

表 1 不同相容剂改性 A l(OH)₃ /PP 复合材料的 DSC 数据

Tab. 1 DSC results of Al(OH) ₃ /PP composites modified by different compatibilizers					
Code	相容剂	$w(\text{Al(OH)}_3) /$			
		$w(\text{相容剂}) /$			
		$w(\text{PP})$			
0	NO	0.0 / 100	111.2	115.5	37.9
1		20.0 / 80	117.3	120.7	39.4
2		40.0 / 60	119.7	122.3	39.0
3		60.0 / 40	119.0	121.4	39.0
4	PP-g-AA	0.5 / 95	114.8	119.0	36.6
5		20.5 / 75	122.2	125.8	42.7
6		40.5 / 55	124.4	127.8	43.3
7		60.5 / 35	126.6	130.0	44.4
8		60.10 / 30	123.2	126.7	51.4
9	PP-g-MA	0.5 / 95	115.2	119.2	37.1
10		20.5 / 75	122.2	126.0	41.7
11		40.5 / 55	127.8	131.8	42.7
12		60.5 / 35	129.5	133.3	43.6
13		60.10 / 30	128.7	132.9	49.8
14	POE-g-MA	0.5 / 95	110.8	114.6	37.0
15		20.5 / 75	115.4	119.5	38.3
16		40.5 / 55	118.8	122.1	38.5
17		60.5 / 35	118.6	121.8	38.5
18		60.10 / 30	117.9	121.1	37.4
19	EVA-g-MA	0.5 / 95	110.2	113.3	36.7
20		20.5 / 75	112.1	116.6	38.5
21		40.5 / 55	114.3	118.3	39.6
22		60.5 / 35	115.0	118.8	37.6
23		60.10 / 30	113.3	117.4	36.1

2.3 A l(OH)₃ 相容剂 /PP 复合材料的结晶行为

图 2 是 A l(OH)₃ 相容剂 /PP 复合材料的 DSC 曲线, 其数据见表 1。虽然 PP-g-AA 和 A l(OH)₃ 都存在对 PP 结晶的异相成核作用, 使 PP 结晶温度提高, PP 结晶度也提高, 但 A l(OH)₃ 的成核作用更明显。当 PP-g-AA 和 A l(OH)₃ 同时加入, PP 结晶温度进一步提高。表明 PP-g-AA 与 A l(OH)₃ 对 PP 结晶具有协同作用。对于 PP-g-MA 改性体系, 同样存在 PP-g-MA 与 A l(OH)₃ 协同作用, 提高 PP 结晶温度和结晶度; 而且 A l(OH)₃ 与 PP-g-MA 的协同作用比与 PP-g-AA 的大。但这两种相容

剂用量增加, 复合材料中 PP 结晶温度不再提高。然而, POE-gMA 对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 复合材料中 PP 结晶温度和结晶度无影响, 也与相容剂用量无关。EVA-gMA 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 共同作用反而使 PP 结晶温度降低。认为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与 POE-gMA、EVA-gMA 共用, 对 PP 结晶不存在协同作用。

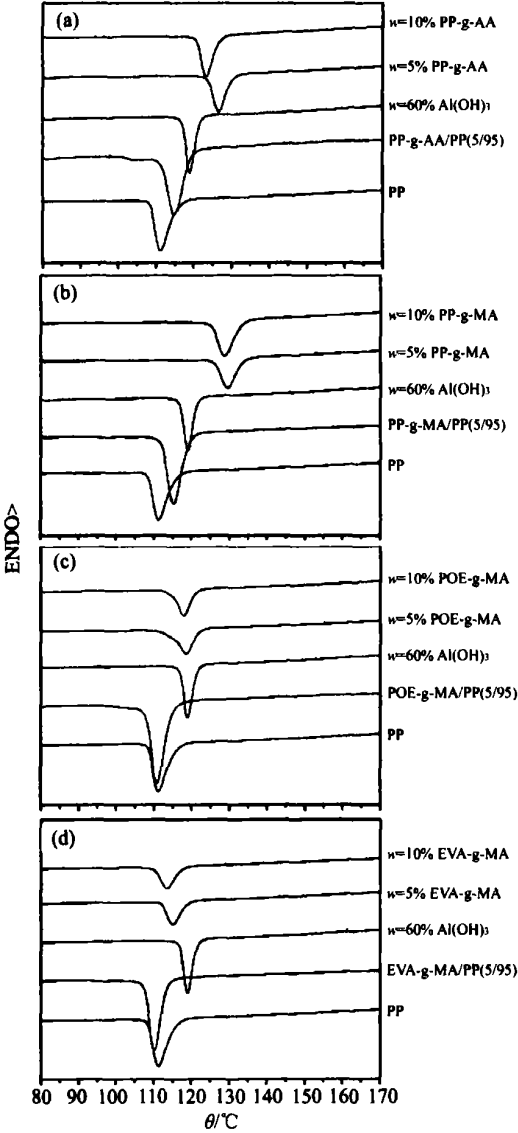


图 2 相容剂改性 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 复合材料的结晶曲线
Fig.2 DSC crystallization curves of $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP composites modified by different compatibilizers
PP-g-AA (a); PP-gMA (b); POE-gMA (c); EVA-gMA (d)

以上结果表明不同相容剂在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 复合材料中, 对 PP 结晶有着不同的影响, 认为与相容剂接枝基体结构不同有关。对于接枝基体为 PP 的 PP-g-AA 和 PP-gMA, 其结构差异在于接枝单体 AA 和 MAH。由于马来酸酐易于形成羧基 COOH , 因此 PP-gMA 的作用机理与 PP-g-AA 基本相同。

二者通过极性基团 $-\text{COOH}$ 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面的 $-\text{OH}$ 相互作用, 附着在粒子表面。而相容剂的另一端 PP 链段与基体 PP 发生链纠缠相容和共结晶作用。以上作用促进 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒子在 PP 中的分散, 与 PP 基体相容性提高, 异相成核能力增加, 从而起到协同效应。由于 PP-gMA 接枝率高于 PP-g-AA 的, 因此 PP-gMA 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的协同作用更明显。但当相容剂增加, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面被大量相容剂包覆, 降低了相容剂与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的协同作用, 仅出现相容剂的成核作用, 反而降低了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 中 PP 结晶温度。

对于接枝相同单体而接枝基体不同的 PP-g-MA, POE-gMA 和 EVA-gMA, 其对 PP 结晶的影响可以归结于接枝基体结构的不同。虽然 MA 能很好地与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 发生相互作用, 有利于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与相容剂界面改善。但相容剂接枝基体与 PP 相容性不同, 相容性提高有利于异相成核作用的发挥。有关 PP 橡胶 填料三相体系的研究表明^[11-12], 极性较大的橡胶倾向于包覆填料形成核-壳结构, 而非极性的橡胶则倾向与填料形成各自分散的相形态。在以上四种带有极性基团的相容剂改性 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 复合材料中, 由于相容剂的极性基团能与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 发生作用而包覆在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面上, 形成外壳主要接枝基体的核-壳形态。在不存在相容剂与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 协同作用下, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 相容剂 /PP 复合材料中 PP 的结晶行为主要受核-壳结构外壳接枝基体的影响。在共混物研究中已表明, POE-gMA 对 PP 结晶温度影响不大, 而 EVA-gMA 使 PP 结晶温度降低。因此 POE-gMA 对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 复合材料中 PP 的结晶温度影响也不大。由于 EVA-gMA 接枝基体极性更大, 相容性更差, 反而使在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 复合材料中 PP 结晶无降低。

3 结 论

- (1) 相容剂 /PP 共混物的结晶温度取决于相容性。PP-g-AA 和 PP-gMA 中 PP 链段能与基体 PP 相容和共结晶, 共混物具有高的结晶温度; POE-gMA 和 EVA-gMA 与 PP 相容性差, 对 PP 结晶温度影响不大或降低 PP 结晶温度。相容剂成核能力从高到低为 $\text{PP-gMA} > \text{PP-gAA} > \text{POE-gMA} > \text{EVA-gMA}$ 。
- (2) $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 复合材料的结晶温度高于相容剂 /PP 共混物的, 认为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 异相成核能力比相容剂的高。
- (3) PP-g-AA、PP-gMA 改性 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 复合材料的结晶温度比共混物和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 的高,

可以认为 PP-g-AA、PP-g-MA 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 存在协同诱导结晶作用。POE-g-MA 和 EVA-g-MA 对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 复合材料中 PP 结晶温度影响不大, 或有所降低。

参考文献:

- [1] REN D, WANG J. Studies on interfacial chemistry of polypropylene/aluminum hydroxide composites[J]. *Surf Interf Anal* 1999, 28: 170–172.
- [2] 麦堪成, 李政军, 曾汉民. 官能团化聚丙烯改性 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 复合材料的力学性能[J]. *中山大学学报: 自然科学版*, 2001(1): 48–50.
- [3] MAI K, LIZ Q, QIU Y, et al. Mechanical properties and fracture morphology of $\text{Al}(\text{OH})_3$ /polypropylene composites modified by PP grafting with acrylic acid[J]. *J Appl Polym Sci* 2001, 80: 2617–2623.
- [4] MAI K, LIZ Q, QIU Y, et al. Thermal properties and flame retardance of $\text{Al}(\text{OH})_3$ /polypropylene composites modified by PP grafting with acrylic acid[J]. *J Appl Polym Sci* 2001, 81: 2679–2686.
- [5] 麦堪成, 李政军, 裘翌昕, 等. FPP 对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP 的流动性、阻燃性与结晶行为的影响[J]. *高分子材料科学与工程*, 2002, 18(3): 150–154.
- [6] MAI K, LIZ Q, QIU Y, et al. Physical and mechanical properties of $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP composites modified by *in situ* functionalized polypropylene[J]. *J Appl Polym Sci* 2002, 83: 2850–2857.
- [7] MAI K, LIZ Q, ZENG H. Interfacial interaction in $\text{Al}(\text{OH})_3$ /polypropylene composites modified by *in situ* functionalized polypropylene[J]. *J Appl Polym Sci* 2002, 84: 110–120.
- [8] WUNDERLICH B. *Thermal analysis*[M]. New York: Academic Press, 1990: 418.
- [9] 张芳, 杜春毅, 张炎. PP/POE/Nano CaCO_3 复合材料的动态力学热分析[J]. *塑料工业*, 2005, 33(1): 19–22.
- [10] 王兵, 赵家森. EVA/PP 共混体系相容性、相态及结晶形态的考察[J]. *中国塑料*, 1999, 13(3): 23–26.
- [11] PREMPHET K, HORANONT P. Phase structure of ternary polypropylene/elastomer/filler composites. Effect of elastomer polarity[J]. *Polymer* 2000, 41: 9283–9290.
- [12] PREMPHET K, HORANONT P. Phase structure and property relationships in ternary polypropylene/elastomer/filler composites. Effect of elastomer polarity[J]. *J Appl Polym Sci* 2000, 76: 1929–1939.

Non-thermal Crystallization Behavior of $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP Composites Modified by Compatibilizers

SHEN Hao, WANG Yu-hai, MAI Kan-cheng

(Key Laboratory for Polymeric Composites and Functional Materials of Ministry of Education//

School of Chemistry and Chemical Engineering, SUN Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract The PP blends with four kinds of compatibilizers and $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP composites modified by different compatibilizers were prepared. The crystallization behavior of PP blends and $\text{Al}(\text{OH})_3$ /PP composites were investigated with DSC. The results indicated that the crystallization temperature of PP in its blends depend on the compatibilization of blends. The heterogeneous nucleation for PP crystallization and the increase in the crystallization temperatures of PP are in the order of PP-g-MA > PP-g-AA > POE-g-MA > EVA-g-MA. The heterogeneous nucleation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ for PP crystallization is higher than that of compatibilizers. The synergism of heterogeneous nucleation of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and PP-g-AA or PP-g-MA further increases the crystallization temperatures and degree of crystallization of PP.

Key words polypropylene; $\text{Al}(\text{OH})_3$; crystallization behavior