

# 官能团化聚丙烯对Mg(OH)<sub>2</sub>/PP力学性能的影响\*

麦堪成, 裘翌昕, 林志丹

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

**摘要:** 制备了加有官能团化聚丙烯(FPP)、接枝单体和原位形成FPP改性Mg(OH)<sub>2</sub>/PP复合材料, 研究了FPP、接枝单体和原位形成FPP对Mg(OH)<sub>2</sub>/PP复合材料力学性能的影响, 实验结果表明, Mg(OH)<sub>2</sub>使PP力学性能明显降低, 缺口冲击强度降低比弯曲、拉伸强度更加明显, 但模量提高。FPP加入有利于复合材料弯曲、拉伸强度提高, 而且Mg(OH)<sub>2</sub>用量越多, 效果越明显。接枝单体加入也明显提高复合材料的力学性能, 尤其高含量Mg(OH)<sub>2</sub>填充复合材料。虽然原位形成FPP改性复合材料的力学性能比仅加有接枝单体的低, 但随接枝单体用量增加而提高。抗氧化剂对原位形成FPP改性复合材料Mg(OH)<sub>2</sub>/PP力学性能影响不大。

**关键词:** 聚丙烯; 官能团化聚丙烯; 力学性能

**中图分类号:** O631.2<sup>+</sup>1 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579(2002)05-0045-05

为使PP阻燃性提高, 高含量Mg(OH)<sub>2</sub>加入通常使PP的力学性能降低<sup>[1-3]</sup>。Mg(OH)<sub>2</sub>/PP的力学性能也取决于粒子形态<sup>[4,5]</sup>、粒径<sup>[6]</sup>和分散性<sup>[7]</sup>。Mg(OH)<sub>2</sub>经表面处理后, 可使PP力学性能提高, 但不同的处理剂有不同影响<sup>[8,9]</sup>。近几年用官能团化聚丙烯改善填充、增强PP界面黏结与力学性能有大量研究, 如CaCO<sub>3</sub>/PP<sup>[5,10,11]</sup>, 云母/PP<sup>[12]</sup>、滑石粉/PP<sup>[13]</sup>, 卤锑阻燃PP<sup>[14]</sup>、Al(OH)<sub>3</sub>/PP<sup>[15-20]</sup>和天然纤维增强PP<sup>[21]</sup>。但官能团化聚丙烯(FPP)在Mg(OH)<sub>2</sub>填充PP中的作用研究不多<sup>[8,9]</sup>, 尤其添加FPP和原位形成FPP对Mg(OH)<sub>2</sub>/PP力学性能的研究。由于FPP置于Mg(OH)<sub>2</sub>与PP界面间, FPP的极性官能团与Mg(OH)<sub>2</sub>发生强的化学或物理作用, FPP链段与PP相容或共结晶, 改变了PP与Mg(OH)<sub>2</sub>界面相互作用, 从而改善Mg(OH)<sub>2</sub>与PP界面黏结和提高材料的力学性能。为此, 本文重点研究了外加FPP和原位形成FPP改性Mg(OH)<sub>2</sub>/PP复合材料的力学性能。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

Mg(OH)<sub>2</sub>: 粒径 27 μm, 浙江化工厂产品; 聚丙烯: CTS-700和F401为广州银珠聚丙烯有限公

司产品。

### 1.2 材料制备

引发剂DCP、接枝单体丙烯酸与PP粉料在高速混合机中充分混合, 再于185~190℃下, 以60 r/min由双螺杆挤出机熔融挤出, 制得外加用的FPP。Mg(OH)<sub>2</sub>、FPP和PP粒料充分混合后, 在185~190℃, 60 r/min熔融挤出制得外加FPP改性复合材料。Mg(OH)<sub>2</sub>、单体、引发剂与PP粒料按一定配分在高速混合机充分混合, 在185~190℃, 60 r/min熔融挤出, 制得原位形成FPP改性复合材料。

### 1.3 力学性能测试仪器与实验方法

缺口冲击强度(σ<sub>in</sub>)用XJJ-5型简支梁冲击试验机, 按国标进行。弯曲强度(σ<sub>F</sub>)和弯曲模量(E<sub>F</sub>)用LWK-5型微控电子拉力试验机, 按国标进行测试, 弯曲速率10 mm/min。拉伸强度(σ<sub>T</sub>)和拉伸模量(E<sub>T</sub>)用WD-5A型电子万能试验机, 按国标进行, 拉伸速率10 mm/min。

## 2 结果与讨论

### 2.1 Mg(OH)<sub>2</sub>对PP力学性能的影响

Mg(OH)<sub>2</sub>/PP复合材料的力学性能见表1, 可见, 在未改性体系(M系列), Mg(OH)<sub>2</sub>加入使PP

\* 收稿日期: 2002-03-04

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(59873029); 教育部跨世纪优秀人才培养基金与骨干教师基金资助项目; 广东省高校千百十工程人才培养基金资助项目; 广东省自然科学基金团队研究资助项目

作者简介: 麦堪成(1956年生), 男, 教授, 博士生导师; E-mail: cesnkc@zsu.edu.cn

的缺口冲击强度 ( $\sigma_{im}$ ) 大幅下降。 $w = 20\%$  的  $Mg(OH)_2$  样品 ( $M_2$ ) 的  $\sigma_{im}$  为纯 PP ( $M_0$ ) 的 83%,  $w = 60\%$  填充样品 ( $M_6$ ) 的  $\sigma_{im}$  仅为纯 PP 的 56%。 $\sigma_T$  和  $\sigma_F$  也随  $w(Mg(OH)_2)$  增加而下降,  $w = 20\%$  的  $Mg(OH)_2$  使 PP 的  $\sigma_T$  和  $\sigma_F$  下降 5%,  $w = 60\%$  时下降 25%。因此, 填充  $Mg(OH)_2$  对材料的  $\sigma_{im}$  影响较大, 对  $\sigma_F$  和  $\sigma_T$  影响相对较小。但随刚性  $Mg(OH)_2$  加入及其质量分数的增加, PP 的  $E_T$  和  $E_F$  明显提高。

表 1 改性  $Mg(OH)_2/PP$  的力学性能

Tab 1 Mechanical properties of modified  $Mg(OH)_2/PP$  composites

样品	$\frac{\sigma_{im}}{(kJ \cdot m^{-2})}$	$\frac{\sigma_T}{MPa}$	$\frac{\sigma_F}{MPa}$	$\frac{E_T}{MPa}$	$\frac{E_F}{MPa}$
$M_0$	3.39	32.9	54.8	1 800	1 686
$M_2$	2.87	31.0	52.6	2 750	2 676
$M_4$	2.82	27.1	47.8	4 281	4 496
$M_6$	1.89	24.5	42.0	7 648	7 422
$MF_0$	3.23	33.1	52.4	2 000	1 968
$MF_2$	2.72	32.7	55.1	3 510	3 344
$MF_4$	2.18	31.8	54.1	4 675	4 548
$MF_6$	1.85	27.9	48.8	6 146	6 375
$MA_{20}$	3.00	32.2	53.5	1 975	1 917
$MA_{26}$	3.22	36.7	64.9	6 438	6 905
$MA_{46}$	2.28	31.6	63.7	5 612	6 259
$MAD_{20}$	1.51	18.0	44.0	1 784	1 972
$MAD_{24}$	1.52	29.3	47.5	3 451	3 903
$MAD_{26}$	1.51	29.1	—	6 237	6 314
$MAD_{46}$	1.89	31.3	53.4	5 634	5 413
$MADS_{24}$	1.66	29.3	43.0	3 351	3 616
$MADS_{26}$	1.62	31.2	52.0	5 594	6 462
$MADS_{44}$	1.75	29.4	—	—	—
$MADS_{46}$	1.87	30.6	52.4	5 286	5 384

## 2.2 添加 FPP 对 $Mg(OH)_2/PP$ 复合材料力学性能的影响

加有 FPP 的  $Mg(OH)_2/PP$  复合材料 (MF 系列) 的力学性能见表 1, 同样看到在研究的  $w(Mg(OH)_2)$  范围, 随  $w(Mg(OH)_2)$  增加, 力学性能逐渐降低。相同  $w(Mg(OH)_2)$  下, 加有 FPP 系列的  $\sigma_{im}$  比未加 FPP 的低, 但  $\sigma_T$  提高。FPP 改性  $w = 20\%$ ,  $40\%$  和  $60\%$  的  $Mg(OH)_2$  填充 PP 复合材料的  $\sigma_T$  相对于未改性的分别提高 5.5%, 17.3% 和 13.8%。显然,  $w(Mg(OH)_2)$  较高时, FPP 对于提高复合材料  $\sigma_T$  更为明显。FPP 对  $Mg(OH)_2/PP$  复合材料  $\sigma_F$  影响更大, 加入  $Mg(OH)_2$  及其质量分数增加, 未改性复合材料的  $\sigma_F$  逐步下降, FPP 改性  $Mg(OH)_2/PP$  复合材料的  $\sigma_F$  变化不大。相同

$w(Mg(OH)_2)$  时, FPP 改性材料的  $\sigma_F$  都高于未改性的。当  $w(Mg(OH)_2)$  为  $20\%$  时, FPP 加入反而使材料的  $\sigma_F$  高于纯 PP 的。加有 FPP 的  $w = 40\%$   $Mg(OH)_2$  填充 PP 的  $\sigma_F$  与纯 PP ( $M_0$ ) 相同;  $w(Mg(OH)_2)$  为  $60\%$  时, 材料的  $\sigma_F$  比未改性的  $w = 40\%$   $Mg(OH)_2$  填充 PP 的还高。然而, FPP 加入有降低复合材料模量的影响, 尤其  $w(Mg(OH)_2)$  较高时。以上结果表明 FPP 有利于提高  $Mg(OH)_2/PP$  复合材料的力学强度,  $w(Mg(OH)_2)$  越多, 作用越明显 (图 1)。

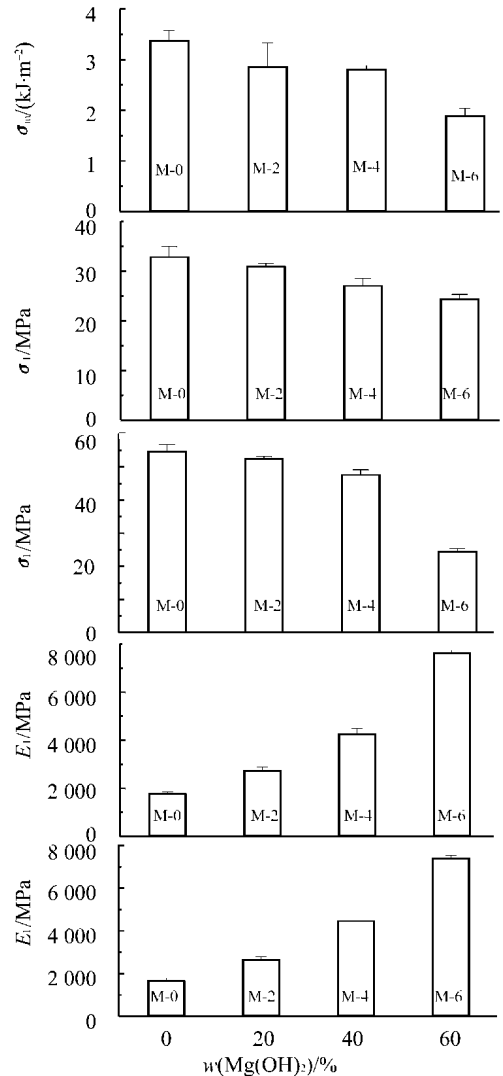


图 1  $Mg(OH)_2/PP$  复合材料的力学性能

Fig 1 Mechanical properties of  $Mg(OH)_2/PP$  composites filled with different mass fraction of  $Mg(OH)_2$

## 2.3 添加接枝单体对 $Mg(OH)_2/PP$ 复合材料力学性能的影响

从表 1 可见, 在添加接枝单体改性  $Mg(OH)_2/PP$  复合材料 (MA 系列), 加有 2 份接枝单体的  $w$

=60% Mg(OH)<sub>2</sub> 填充 PP (MA<sub>26</sub>) 的  $\sigma_{im}$  与纯 PP (M<sub>0</sub>) 的相近, 而  $\sigma_F$  和  $\sigma_T$  明显高于纯 PP 和 MA<sub>20</sub> 样品。值得注意的是与  $w=60\%$  Mg(OH)<sub>2</sub> 填充 PP 的 M<sub>6</sub> 和 MF<sub>6</sub> 样品比较, MA<sub>26</sub> 的  $\sigma_{im}$  分别提高了 70.3% 和 74.0%,  $\sigma_T$  分别提高 49.8% 和 31.5%,  $\sigma_F$  分别提高了 54.5% 和 33.0%。认为接枝单体易于进入 Mg(OH)<sub>2</sub> 与 PP 界面, 在熔融挤出时与热分解产生的 PP 大分子自由基发生接枝反应, 原位接枝形成 FPP 有利于 Mg(OH)<sub>2</sub> 与 PP 界面黏结, 从而提高材料的强度。接枝单体增加, 虽然 MA<sub>46</sub> 的强度有所降低, 但还高于 M<sub>6</sub>、MF<sub>6</sub>。由于未加引发剂, 过多接枝单体形成较低相对分子质量均聚物, 与 PP 缺少黏结, 造成复合材料力学性能的下降。值得提及是接枝单体加入可保持同样力学性能的条件下, 增加 Mg(OH)<sub>2</sub> 填充量, 这既可提高材料的阻燃性能, 又不使复合材料力学性能下降 (图 2)。

#### 2.4 原位形成 FPP 对 Mg(OH)<sub>2</sub>/PP 复合材料力学性能的影响

以上结果表明, 接枝单体加入使 Mg(OH)<sub>2</sub>/PP 复合材料的强度提高。为此, 进一步研究引发剂对接枝单体改性 Mg(OH)<sub>2</sub>/PP 复合材料 (MAD 系列) 力学性能的影响。从表 1 可见, 在引发剂存在下, 加有 2 份接枝单体的 PP (MAD<sub>20</sub>) 的  $\sigma_{im}$  和  $\sigma_T$  仅为纯 PP (M<sub>0</sub>) 的一半,  $\sigma_F$  下降 20%, 表明引发剂引起 PP 降解严重。相对于 MAD<sub>20</sub>, 虽然接枝单体改性  $w=40\%$  和  $60\%$  Mg(OH)<sub>2</sub>/PP 复合材料 (MAD<sub>24</sub> 和 MAD<sub>26</sub>) 的  $\sigma_{im}$  基本不变, 但拉伸与弯曲性能明显提高。认为引发剂在熔融挤出过程中一方面对 PP 有降解作用, 使材料性能下降; 另一方面引发剂产生自由基, 引发接枝反应形成 FPP, 加强组分间界面黏结, 提高复合材料的力学性能。材料最终性能取决于这两者相互作用。原位形成 FPP 改性 Mg(OH)<sub>2</sub>/PP 复合材料中除了模量主要取决于  $w(\text{Mg}(\text{OH})_2)$  外,  $w(\text{Mg}(\text{OH})_2)$  从 40% 增加到 60%, 对材料的强度几乎无影响, 主要归结于原位形成 FPP, 改善了 Mg(OH)<sub>2</sub> 与 PP 的界面黏结。

当接枝单体为 4 份时,  $w=60\%$  Mg(OH)<sub>2</sub> 填充 PP (MAD<sub>46</sub>) 的  $\sigma_{im}$  和  $\sigma_T$  均高于 MAD<sub>26</sub> 的, 与无引发剂存在下的 MA<sub>26</sub> 和 MA<sub>46</sub> 相反。无引发剂时, 复合材料的强度随着接枝单体的质量分数增加而降低; 有引发剂存在下, 结果相反。认为有引发剂存在下, 产生大量大分子自由基, 增加 AA 的质量可增加接枝量, 在 Mg(OH)<sub>2</sub> 与 PP 界面原位形成更多的 FPP, 加强粒子与基体界面的相互作用, 有效地

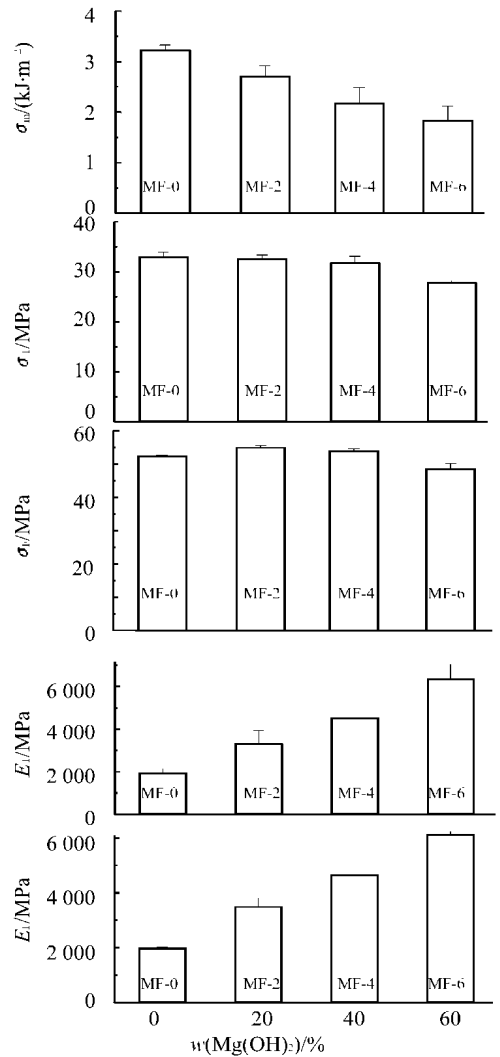


图 2 FPP 改性 Mg(OH)<sub>2</sub>/PP 复合材料的力学性能  
Fig. 2 Mechanical properties of Mg(OH)<sub>2</sub>/PP composites modified by addition of FPP

提高材料的强度。也由于在 Mg(OH)<sub>2</sub> 与 PP 界面原位形成柔性 FPP 界面, 材料的模量随接枝单体增加, 模量下降。

为减少 PP 降解, 在原位形成 FPP 改性 Mg(OH)<sub>2</sub>/PP 复合材料中加入抗氧化剂。从表 1 可见, 加有抗氧化剂的 MADS<sub>24</sub> 的  $\sigma_{im}$  比 MAD<sub>24</sub> 的高,  $\sigma_F$  和  $\sigma_T$  无变化。MADS<sub>26</sub> 的  $\sigma_{im}$ ,  $\sigma_F$  和  $\sigma_T$  都比 MAD<sub>26</sub> 的高。但抗氧化剂对 4 份接枝单体材料的力学性能基本无影响。在抗氧化剂存在下, 存在接枝单体、抗氧化剂与大分子自由基发生反应的竞争问题。根据以上实验结果认为, 接枝单体与 PP 大分子自由基发生接枝反应更快。由于引发剂产生的 PP 大分子自由基全部与接枝单体发生接枝反应, 抗氧化剂加入对原位形成 FPP 改性 Mg(OH)<sub>2</sub>/PP 复合材料的力学性能无影响。

### 3 结 论

Mg(OH)<sub>2</sub> 加入使 PP 的  $\sigma_{im}$  明显下降,  $\sigma_F$  和  $\sigma_T$  降低幅度较小, 但  $E_T$  和  $E_F$  随 Mg(OH)<sub>2</sub> 的质量增加而提高。FPP 加入有利于提高 Mg(OH)<sub>2</sub>/PP 复合材料的  $\sigma_F$  和  $\sigma_T$ , Mg(OH)<sub>2</sub> 的质量越多, 作用越明显, 但  $E_T$  和  $E_F$  有所下降。接枝单体加入使 Mg(OH)<sub>2</sub>/PP 复合材料力学性能提高更大, 尤其含较高质量分数的 Mg(OH)<sub>2</sub>/PP 复合材料的  $\sigma_{im}$ 、 $\sigma_F$  和  $\sigma_T$ 。因此, 可实现在保持复合材料力学性能不下降, 增加 Mg(OH)<sub>2</sub> 填充量, 达到提高 Mg(OH)<sub>2</sub>/PP 的力学性能和高阻燃性。

虽然原位形成 FPP 改性复合材料的力学性能比仅加入接枝单体的低, 但力学强度不随 Mg(OH)<sub>2</sub> 用量增加而降低, 且接枝单体用量增加, 力学强度性能提高。抗氧剂加入对原位形成 FPP 的 Mg(OH)<sub>2</sub>/PP 复合材料的力学性能影响不大。

#### 参考文献:

- [ 1 ] LEE S, RENGARAJAN R, PARAMESWARAN V R. Solid graft copolymerization effect of interfacial agent [ J ]. J Appl Polym Sci, 1990, 41: 1891.
- [ 2 ] MEHTA J K, SOOD D S, MISHRA B N. Grafting onto polypropylene II. Solvent on graft copolymerization of acrylonitrile by preirradiation method [ J ]. J Polym Sci Part A Polym Chem, 1989, 27: 53.
- [ 3 ] HORNSBY P R, WATSON C L. Magnesium hydroxide a combined flame retardant and smoke suppressant filler for thermoplastics [ J ]. Plast Rub Proc Appl, 1986, 6: 169.
- [ 4 ] COOK M, HARPER J F. The influence of Mg(OH)<sub>2</sub> morphology on the crystallinity and properties of filled PP [ J ]. Adv Polym Technol, 1998, 17: 53.
- [ 5 ] JANCAR J, KUCERA J. Yield behavior of PP/CaCO<sub>3</sub> and PP/Mg(OH)<sub>2</sub> composites II. Enhanced interfacial Adhesion [ J ]. Polym Eng Sci, 1990, 30: 714.
- [ 6 ] COOK M, HARPER J K. Influence of Mg(OH)<sub>2</sub> morphology and structure coating on physical and mechanical properties of heterophasic PP [ J ]. Plast Rub Comp Process Appl, 1996, 25: 99.
- [ 7 ] MIYATA S, IMAHASHI T, ANABUKI H. Fire-retarding polypropylene with magnesium hydroxide [ J ]. J Appl Polym Sci, 1980, 25: 415.
- [ 8 ] HORNSBY P R, WASTON C L. Interfacial modification of PP composites filled with Mg(OH)<sub>2</sub> [ J ]. J Mater Sci, 1995, 30: 5437.
- [ 9 ] WANG J, TUNG J F, FUAD M Y A, et al. Microstructure and mechanical properties of ternary phase polypropylene/elastomer/magnesium hydroxide fire-retardant compositions [ J ]. J Appl Polym Sci, 1996, 60: 1425.
- [ 10 ] PUKAUSKY B, TUDOS F, JANLAR J, et al. The possible mechanisms of polymer-filler interaction in PP-CaCO<sub>3</sub> composites [ J ]. J Mater Sci Lett, 1989, 9: 1040.
- [ 11 ] JANCAR J, KUCERA J. Peculiarities of mechanical response of heavily filled polypropylene composites. I. elastic modulus [ J ]. J Mater Sci, 1991, 26: 4878.
- [ 12 ] 陈文淑, 蒋一凡, 张林, 等. PP-g-AA 对 PP/云母增容作用的研究 [ J ]. 合成树脂及塑料, 1995 ( 2 ): 32.
- [ 13 ] KHUNVA V, SAIN M M, SINICK I. Studies on the effect of reactive PP on the properties of filled PO composites III. Effect of MA-g-PP on the nature of PO matrix [ J ]. Polym Plast Technol Eng, 1993, 32: 311.
- [ 14 ] CHIANG W Y, YANG W D, PUKANSZKY B. The improvement in flame retardance and mechanical properties of polypropylene/FR blends by acrylic acid graft copolymerization [ J ]. Eur Polym J, 1996, 32: 385.
- [ 15 ] 麦堪成, 李政军, 曾汉民. 官能团化聚丙烯改性 Al(OH)<sub>3</sub>/PP 复合材料的力学性能 [ J ]. 中山大学学报 (自然科学版), 2000, 39 ( 1 ): 48.
- [ 16 ] MAI K C, LI Z J, ZENG H M. Physical properties of PP-g-AA prepared by melt extrusion and its effects on mechanical properties of PP [ J ]. J Appl Polym Sci, 2001, 80: 2609.
- [ 17 ] MAI K C, LI Z J, QIU Y X, et al. Mechanical properties and fracture morphology of Al(OH)<sub>3</sub>/polypropylene composites modified by PP grafting with acrylic acid [ J ]. J Appl Polym Sci, 2001, 80: 2617.
- [ 18 ] MAI K C, LI Z J, QIU Y X, et al. Thermal properties and flame retardance of Al(OH)<sub>3</sub>/polypropylene composites modified by polypropylene grafting with acrylic acid [ J ]. J Appl Polym Sci, 2001, 81: 2679.
- [ 19 ] MAI K C, LI Z J, QIU Y X, et al. Physical and mechanical properties of Al(OH)<sub>3</sub>/PP composites modified by *in situ* functionalized polypropylene [ J ]. J Appl Polym Sci, 2002, 83: 2850.
- [ 20 ] MAI K C, LI Z Z, ZENG H M. Interfacial Interaction in Al(OH)<sub>3</sub>/polypropylene composites modified by *in situ* functionalized polypropylene [ J ]. J Appl Polym Sci, 2002, 84: 110.
- [ 21 ] BLEDZKI A K, REIHMANE S, GASSAN J. Properties and modification methods for vegetable fibers for natural fiber composites [ J ]. J Appl Polym Sci, 1996, 59: 1329.

## Effect of Functionalized Polypropylene on Mechanical Properties of $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{Polypropylene}$ Composites

MAI Kan cheng, QIU Yi xin, LIN Zhi dan

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

School of Chemistry and Chemical Engineering,

Sun Yat sen(Zhongshan) University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** Modified  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{PP}$  composites were prepared by addition of functionalized polypropylene (FPP), monomer and the formation of *in situ* FPP. The effect of addition of FPP, monomer and the formation of *in situ* FPP on the mechanical properties of  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{PP}$  composites were investigated. The experimental results indicated that the addition of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  markedly reduced the mechanical properties of PP. The extent of reduction in notch impact strength of PP was higher than that of flexural strength and tensile strength. However, the tensile modulus and flexural modulus increased with the increased  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  content. The addition of FPP facilitated the improvement in flexural strength and tensile strength of  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{PP}$  composites. The more the  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  content, the more significant the effect of FPP. The incorporation of monomer resulted in a further increased mechanical properties, in particular the flexural strength, tensile strength and notch impact strength of  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{PP}$  composites containing high level of  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ . Although the mechanical properties of composites modified by the formation of *in situ* FPP were lower than that of composites modified by only addition of monomer, they increased with increasing the monomer content. The mechanical properties of modified  $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{PP}$  composites was little influenced by the addition of oxidation resistant.

**Key words:** polypropylene; functionalized polypropylene; mechanical property