

官能团化聚丙烯改性 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PP}$ 复合材料的力学性能*

麦堪成, 李政军, 曾汉民

(中山大学材料科学研究所/国家教育部聚合物复合材料与功能材料重点实验室, 广东 广州 510275)

摘 要: 用熔融挤出法制备了不同接枝率的官能团化聚丙烯(FPP), 研究了 FPP 对改性的 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PP}$ 复合材料的力学性能与断裂形态的影响, 并对 FPP 在复合材料中作用机理进行了初步探讨. 观察到随 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 用量增加, PP 的拉伸强度和弯曲强度逐渐降低, 断裂伸长率明显降低. FPP 加入有利于 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PP}$ 复合材料力学性能改善、填料分散和增强填料与基体界面相互作用, 尤其在高填料中功效更加明显.

关键词: 官能团化聚丙烯; PP 阻燃材料; 力学性能

中图分类号: O63 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 01-0048-03

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 填料表面处理有利于 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PP}$ 力学性能提高^[1~3], 但有关在 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PP}$ 复合材料中加入官能团化大分子偶联剂对材料结构与性能的影响其作用机理的研究报道很少. 而在 $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{PP}$ ^[4~8] 和卤素/PP 阻燃材料^[9] 中加入官能团化大分子偶联剂可使复合材料的功能与性能获得明显改善. 本课题组在 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PP}$ 复合材料中加入官能团化聚丙烯(简称 FPP)的研究表明, FPP 能提高复合材料的熔融指数、熔体流动性、填料分散性和阻燃性能; 同时改善 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 对 PP 的异相成核作用, 使 PP 的结晶温度进一步提高^[10]. 本文进一步研究 FPP 对 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PP}$ 复合材料力学性能、断裂形态的影响以及 FPP 在 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PP}$ 复合材料中的作用机理.

1 实验方法

1.1 原材料

聚丙烯 (PP): 广州石化总厂的小本体 F401 型聚丙烯粉料和北京燕山石化公司 1600 型粒料; 氢氧化铝: 山东铝业公司; 丙烯酸 (AA): 佛山市化工实验厂, 化学纯; 过氧化二异丙苯 (DCP): 上海化学试剂采购供应站联营企业中心化工厂, 化学纯.

1.2 样品的制备

1.2.1 FPP 的制备^[10] DCP 用丙酮溶解后, 与 AA、PP 粉料在 GH-10 型高速混合机充分混合.

经 SHJ-53 型双螺杆挤出机熔融 (温度为 185 ~ 190 °C, 螺杆转速 60 r/min) 挤出, 切粒.

1.2.2 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{FPP}/\text{PP}$ 复合材料的制备 FPP 粒料与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、PP 粒料以不同质量比例在高速混合机上充分混合, 经 SHJ-53 型双螺杆挤出, 切料后用 CJ150ME-NC 型注塑机注塑成 GB 标准样条, 注塑温度 190 ~ 210 °C.

1.3 测试表征

1.3.1 力学性能 冲击、弯曲和拉伸性能分别用 XJJ-5 型简支梁冲击试验机, LWK-5 型微机控制电子拉力试验机和 WD-5A 型电子万能试验机, 分别按国家标准进行测试.

1.3.2 断口形态 Hitachi S-520 型扫描电镜, 注塑冲击样品断口表面, 喷金后观察.

2 结果与讨论

2.1 FPP 对 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PP}$ 复合材料力学性能的影响

由红外光谱方法求出熔融挤出制备的 FPP 接枝率及 FPP 增容 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PP}$ 复合材料的力学性能见表 1. 随 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 质量分数增加, PP 的拉伸强度 (σ_T) 和弯曲强度 (σ_F) 逐渐降低, 断裂伸长率 (ϵ_T) 明显降低. 归结于 PP 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 两组分界面粘结差. 而复合材料的弯曲模量 (E_F) 和拉伸模量 (E_T) 随 $\omega(\text{Al}(\text{OH})_3)$ 增加而明显提高, 当 $\omega(\text{Al}(\text{OH})_3)$ 为 60% 时, 其模量为纯 PP 的两倍. 在

* 基金项目: 国家教育部跨世纪优秀人才培养基金资助项目; 国家自然科学基金资助项目 (59873029); 教育部骨干教师基金资助项目; 广东省高校优秀人才培养基金资助项目

收稿日期: 2000-07-04; 作者简介: 麦堪成 (1956-), 男, 教授.

用量较低($\omega = 20\%$)时,材料的冲击强度(σ_{im})比未加 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 时高很多,认为 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 为刚性无机粒子,在冲击过程中可产生更多的银纹而具有增韧作用.但随着 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 含量增加冲击性能降低,在高用量时低于纯 PP 的.在加入 $\omega(\text{FPP}) = 5\%$ FPP 的 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PP}$ 复合材料中,虽然也存在随 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 质量分数的增加,材料冲击、拉伸和弯曲强度及断裂伸长率降低的规律.但在相同质量分数 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 时,FPP 的加入有利于提高 PP 的弯曲强度、拉伸强度和弯曲模量.在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 质量分数较低(20%)时,虽然 FPP 接枝率升高,拉伸模量下降;但接枝率升高,对含 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的质量分数较高的 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PP}$ 的拉伸模量影响不大.其次材料的冲击强度虽低于未加 FPP 的,但它随 FPP 接枝率的提高而有所升高.表明 FPP 加入对材料性能有两个相反的作用:①可能由于 FPP 的强度低于 PP 粒料的,FPP 加入具有稀释作用,材料强度降低;② FPP 的加入,有利于提高填料与基体 PP 的相互作用,两者的相容性提高,从而提高材料的强度.

在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 质量分数较高(60%)下,FPP 接枝

率对 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PP}$ 力学性能影响更加明显.随着接枝率的提高,材料冲击强度提高,在接枝率为 0.56% 的材料冲击强度达到无 FPP 的 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PP}$ 的水平;而复合材料的弯曲模量随 FPP 接枝率的升高而略有降低;接枝率的改变对材料的拉伸强度和模量影响不大,与无 FPP 的 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PP}$ 的相近;材料在接枝率为 0.56% 时的弯曲强度也最大.

从表 1 的断裂伸长率可见,在 PP 中加入 $w = 20\%$ 的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 后,材料的断裂伸长率下降迅速且随 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 增加而继续降低,材料表现为脆性断裂.加入 FPP 的 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PP}$ 复合材料也有类似的规律.但在相同 $w(\text{Al}(\text{OH})_3)$ 下,接枝率高的 FPP 的 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{FPP}/\text{PP}$ 断裂伸长率比接枝率低的要高.无论是接枝率高的 FPP4,还是接枝率低的 FPP1,断裂伸长率都随 FPP 添加量的增加而提高.

以上结果表明 FPP 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 存在相互作用,这一相互作用随 FPP 接枝率及其用量增加而加强.从而使材料中填料与基体之间的界面粘结能力改善和材料的力学性能提高.

表 1 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{FPP}/\text{PP}$ 复合材料的力学性能

Tab.1 Mechanical properties of $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{FPP}/\text{PP}$ composites

Code	FPP	摩尔接枝率/%	$w(\text{Al}(\text{OH})_3)/w(\text{FPP})/w(\text{PP})$	σ_{im} ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	σ_F MPa	E_F MPa	σ_T MPa	E_T MPa	ϵ_T %
0	None	0	0/0/100	3.76	49.2	1 595	30.9	1 543	> 250
1	None	0	20/0/80	6.41	48.6	1 788	28.0	2 016	40
2	None	0	40/0/60	3.97	44.0	2 585	23.9	2 590	40
3	None	0	60/0/40	1.95	37.8	4 056	20.3	3 488	1.08
4	FPP1	0.15	0/5/95	3.57	52.4	1 375	31.2	1 566	> 250
5	FPP1	0.15	20/5/75	4.25	49.2	1 815	27.0	1 871	6.17
6	FPP1	0.15	40/5/55	2.62	46.3	2 859	24.0	2 438	3.79
7	FPP1	0.15	60/5/35	1.47	41.1	4 635	21.3	3 510	1.10
9	FPP2	0.23	60/5/35	1.70	40.0	4 328	20.6	3 531	1.25
10	FPP3	0.30	60/5/35	1.82	36.7	4 224	20.4	3 504	1.17
11	FPP4	0.56	0/5/95	4.03	51.4	1 432	31.9	1 552	> 250
12	FPP4	0.56	20/5/75	4.16	51.4	2 066	31.3	1 566	11.3
13	FPP4	0.56	40/5/55	2.70	49.2	3 062	25.6	2 590	13.6
14	FPP4	0.56	60/5/35	1.83	43.6	3 761	21.9	3 402	1.31

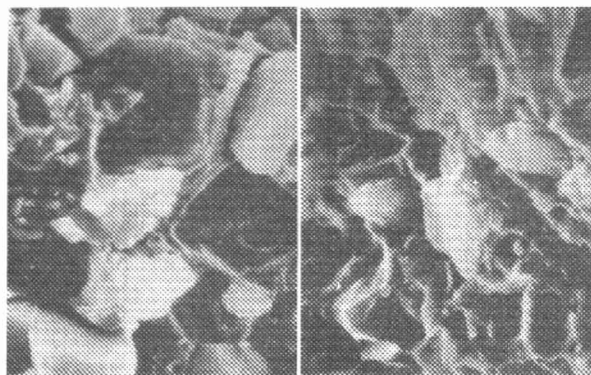
2.2 FPP 对 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PP}$ 材料断裂形态的影响

图 1 是 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{FPP}/\text{PP}$ 复合材料冲击断面形态.未加 FPP 的样品粒子表面光滑,无粘附、包裹现象;加入 FPP,接枝率较低时,部分粒子被树脂基体包覆,随接枝率增大,大部分粒子表面被一层树脂包覆.表明 FPP 加入与填料粒子发

生强烈的物理或化学作用,粒子与基体的界面粘结能力提高,且流动性增加有利于填料分散.因此,复合材料的力学性能有所改善.

2.3 FPP 在 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PP}$ 材料中作用机理的探讨

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 为无机刚性粒子,带有极性基团羟基($-\text{OH}$).PP 为非极性的聚合物,与填料 Al



(a) (b)

图1 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{FPP}/\text{PP}$ 复合材料冲击样品的断裂形态, $\times 5000$

Fig.1 Fracture morphology of impact sample of $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{FPP}/\text{PP}$ composites

$w(\text{Al}(\text{OH})_3) = 60\%$; a No FPP; b $w = 5\%$ FPP4

$(\text{OH})_3$ 的极性和表面能相差很大。因此,在制备的 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PP}$ 复合材料中,填料分散不均匀,组分间的粘结和相容性差,界面作用弱,性能降低。FPP加入,可明显改善填料-聚合物的相容性,降低两相界面张力,提高两相间的粘结力。 $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{FPP}/\text{PP}$ 复合材料中,由于极性从高到低为 $\text{Al}(\text{OH})_3 > \text{FPP} > \text{PP}$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒子表面应为FPP所包围,而分散在PP基体内。FPP的羧基($-\text{COOH}$)与填料的羟基($-\text{OH}$)发生酯化反应或形成强的物理作用(如氢键)等,以此形成的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ /基体间界面要比无FPP时的粘结要强得多。因此其破坏非发生在这一界面,以致SEM可观察到在粒子表面有树脂包覆;其次,由于FPP使填料粒子分散性提高,一方面使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与基体PP的接触面增加,另一方面使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒子的结晶成核点增加,成核密度提高,球晶细

化。材料中组分间界面相互作用加强,力学性能得到提高。

参考文献:

- [1] LIAUW C M, LEES G C, HURST S J, et al. The effect of filler surface modification on the mechanical properties of $\text{Al}(\text{OH})_3$ -filled PP [J]. *Plast Rub Compos Proce Appl*, 1995, 24: 249.
- [2] LIAUW C M, LEES G C, HURST S J, et al. The effect of surface modification of $\text{Al}(\text{OH})_3$ on the crystallization behaviour of $\text{Al}(\text{OH})_3$ filled PP [J]. *Angew Makromol Chem*, 1996, 235: 193.
- [3] 任殿胜, 王建祺, 吴文辉. 聚丙烯/氢氧化铝复合体系界面作用的 XPS 研究 [J]. *高分子材料科学与工程*, 1993 (1): 101.
- [4] WANG J, TUNG J F, FUND M Y, et al. Microstructure and mechanical properties of ternary phase PP/elastomer/magnesium hydroxide fire-retardant composites [J]. *J Appl Polym Sci*, 1996, 60: 1425.
- [5] HORNSBY P R, WATSON C L. Interfacial modification of PP composites filled with magnesium hydroxide [J]. *J Mater Sci*, 1995, 30: 5347.
- [6] JANCAR J, DIBENEDETTO A T. Effect of morphology of the behavior of ternary composites of PP with inorganic fillers and elastomer inclusions part I Tensile yield strength [J]. *J Mater Sci*, 1995, 30: 1601.
- [7] JANCAR J, KACERA J. Yield behavior of CaCO_3/PP and $\text{Mg}(\text{OH})_2/\text{PP}$ composites II. Enhanced interfacial adhesion [J]. *Polym Eng Sci*, 1990, 30: 714.
- [8] JANCAR J. Influence of the filler particle shape on the elastic moduli of PP/CaCO_3 and $\text{PP}/\text{Mg}(\text{OH})_2$ composites II. Enhanced interfacial adhesion [J]. *J Mater Sci*, 1989, 24: 4268.
- [9] CHANG W Y, HU C H. The improvement in flame retardance and mechanical properties of PP/FR blends by AA-g-PP [J]. *Eur Polym J*, 1996, 32: 385.
- [10] 李政军. 官能团化聚丙烯在氢氧化铝/聚丙烯中的相互作用研究 [D]. 广州: 中山大学, 1999.

Mechanical Properties of $\text{Al}(\text{OH})_3$ /Polypropylene Composites Modified by Functionalized Polypropylene

MAI Kan-cheng, LI Zheng-jun, QIU Yu-xin, ZENG Han-min

(Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: $\text{Al}(\text{OH})_3$ /polypropylene composites modified by polypropylene grafted with acrylic acid (FPP) were prepared by melt extrusion. Effects of functionalized polypropylene (FPP) on mechanical properties and fracture morphology of $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PP}$ composites have been investigated. Although the addition of $\text{Al}(\text{OH})_3$ reduces tensile and flexural strength and elongation at break of PP, the addition of FPP can improve the mechanical properties of $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{PP}$ composites. It is suggested that the addition of FPP improves the dispersion of $\text{Al}(\text{OH})_3$ particles and the interfacial interaction between filler and matrix. The mechanical properties of $\text{Al}(\text{OH})_3/\text{FPP}/\text{PP}$ composites are dependent on the grafting rate and the content of FPP.

Keywords: polypropylene; functionalized polypropylene; $\text{Al}(\text{OH})_3$; mechanical properties; fracture morphology