

无机粉体对微发泡聚丙烯复合材料力学行为的影响

龚维^{1,2,3}, 刘克家³, 张纯², 朱建华², 何力^{2*}

(1 贵州师范大学材料与建筑学院, 贵阳 550014; 2 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014; 3 上海应用技术学院材料科学与工程学院, 上海 200235)

摘要: 通过改性的不同形状(针状 MgSO_4 晶须、片状云母粉、球形状 SiO_2) 无机粉体材料, 以 5% 含量加入到聚丙烯中, 在二次开模条件下制备微发泡 PP 复合材料; 测定 PP/无机粉体材料复合体系接触角, 联合粘接理论计算液-固界面的黏附功; 以异相成核理论和填充增强机理为基础, 分析了不同形状的无机粉体材料对微发泡 PP 材料力学行为的影响规律。结果表明: PP/云母粉复合体系发泡后冲击强度提高比例达到 79%, 弯曲强度和拉伸强度比纯 PP 未发泡材料的强度还高, 但比相应未发泡 PP 复合体系有所降低。这充分说明了在材料成本降低基础上综合性能得到提高; 片状云母粉是微发泡 PP 复合材料的理想填料。

关键词: 聚丙烯; 冲击强度; 黏附功; 微发泡; 拉伸强度

微发泡材料具有质轻、比强度高、隔热、隔音好、抗震能力强等优点。但泡孔尺寸较大, 受力时常常成为泡体裂纹的发源地, 降低材料的力学性能^[1~4]。因此, 在降低材料成本的基础上, 如何提高微发泡材料的综合力学性能普遍受到研究者的关注; 添加无机粉体制备泡孔平均直径小、尺寸分布均匀、泡孔密度大的发泡材料成为人们追逐的目标。Marc 等^[5]通过研究高分子材料中的添加剂发现, 当添加剂的尺寸在微米级, 且小于高分子材料中的临界孔隙尺寸时, 能有效地提高材料的力学性能, 微米级泡孔引入基材也能产生同样的效果, 从而达到既降低成本, 又能提高性能的双重效果。国内的酃华兴、刘伟、胡圣飞等^[6]采用马来酸酐改性的聚丙烯(PP)作为基体树脂, 在发泡体系中添加纳米硅酸盐, 研究了纳米硅酸盐对 PP 泡沫材料各项性能的影响。结果表明: 纳米硅酸盐能显著改善 PP 的泡孔形态, 提高 PP 泡沫材料的压缩弹性模量; 当纳米硅酸盐的用量为 4% 时, 泡沫密度、泡孔直径、泡孔密度及泡孔壁厚均较为理想。但是, 未见不同形状无机粉体材料对微发泡材料性能影响的研究报道。

本文以异相成核和填充增强理论为基础, 在 PP 中添加不同形状的无机粉体材料, 从泡孔结构和无机粉体材料的增强机理两个方面; 分析了不同形状无机粉体材料对微发泡 PP 材料微观结构和力学行为的影响机理, 获得了泡孔细小、均匀致密、综合性能优异的微发泡 PP 复合材料。

1 实验部分

1.1 原料与助剂

PP, T30S, 工业级, 北京燕山石化股份有限公司; 发泡母粒, 自制^[7]; 助剂母粒, 自制^[7]; 碱式硫酸镁晶须(10 μm), 上海伟兆实业有限公司; 云母粉(1250 目), 河北京龙矿业有限责任公司; SiO_2 (10 μm), 杭州万景新材料有限公司; 马来酸酐接枝 PP(MPP), 宁波能之光新材料科技有限公司; 己二醇, 济南鲁利化工有限公司; 硅烷偶联剂, 南京曙光偶联剂有限公司。

1.2 样品制备

1.2.1 PP/无机粉体材料母粒的制备 用硅烷偶联剂对不同形状的无机粉体进行改性; 将改性后的无机粉体材料、PP 和相容剂(MPP)按 5:90:5 比例进行混合均匀, 通过 TSE40A 同向双螺杆挤出机进行混

收稿: 2011-02-14; 修回: 2011-05-27;

基金项目: 贵州省自然科学基金项目黔科合 J 字[2009](2010 号), 国家 973 前期项目 2007CB616912;

作者简介: 龚维, 男, 博士, 主要研究方向为高分子结构与性能;

*通讯联系人: 何力, 博士生导师, 主要研究方向为高分子结构与性能, E-mail: prclie@163.com

炼挤出, 制备 PP/无机粉体材料复合体系母粒。挤出机各段温度如下: 一区 175℃、二区 180℃、三区 185℃、四区 190℃、五区 195℃、六区 200℃、七区 205℃、机头 210℃; 螺杆转速为 40r/min。

1.2.2 微发泡 PP 材料的制备 将 PP/无机粉体材料复合体系母粒、发泡母粒、发泡助剂母粒按一定配方, 运用二次开模成型方法^[7]于 CJ80m3v 注射机上制备哑铃型测试试样。

1.3 测试与表征

1.3.1 扫描电子显微镜(SEM)观察 将含有各种无机粉体材料的微发泡样品在液氮温度下深冷 3h 后, 取出迅速冲断, 断口表面喷金后在 KYKY-2800B 扫描电子显微镜下观察并拍照。

1.3.2 泡孔尺寸及泡孔墙厚度的表征 用 Image-pro 图像处理软件对泡孔结构的扫描电子电镜照片进行统计计算, 统计的泡孔个数大于 100 个; 根据基体层厚度 Inter-Distance(ID)^[7]的计算原理, 可用 ID 来定量描述泡孔在基体中的泡孔墙厚度, 由公式(1)和(2)计算所得。

$$ID = R \left[\left(\frac{\pi}{6\nu_f} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right] \quad (1)$$

$$\nu_f = 1 - \frac{\rho_f}{\rho} \quad (2)$$

式中 ID: 基体层厚度; R: 泡孔平均直径; ν_f : 泡孔所占体积分数; ρ_f —发泡样品的密度, g/cm³; ρ —未发泡样品的密度 g/cm³。

1.3.3 DSC 的测试 采用 TA Instruments Q 10DSC 差热扫描量热仪(美国 TA Instruments 公司)。取样 5-8mg, 氮气保护, 快速升温至 200℃, 恒温 5min 以消除热历史。然后以 5℃/min 的降温速率降至室温。

1.3.4 接触角测试 将各种 PP/无机粉体材料复合体系母粒在 JY-82 接触角测定仪上, 测定与几种已知表面张力参数测试液的接触角, 并计算粘台参数。

1.3.5 密度测试 密度测试按 GB1033-86 进行, 将试样在梅特勒-托力多 XS 电子天平进行密度测试, 每次测 5 根试样取平均值。

1.3.6 力学性能测试 采用万能电子试验机(WDW-10C 型, 上海华龙仪器有限公司, 中国上海)按 GB1040—1992 室温下测试微发泡 PP 复合材料的拉伸强度和弯曲强度; 按 GB/T1843—1996 采用悬臂梁冲击试验机(ZBC-4 型, 深圳市新三思计量技术有限公司, 中国深圳)室温下测试微发泡 PP 复合材料的冲击强度。

2 结果与讨论

2.1 PP 复合材料界面黏附功的计算

将不同形状的无机粉体材料填充 PP 材料的压光片用二次去离子水和己二醇测定在上述各个样片上的接触角。每片至少测 5 次, 取平均值。测定结果见表 1。

表 1 25℃时不同 PP 复合体系的接触角

Table 1 contact angle of different PP composite system be Single Fluid Process (25℃)

接触角	二次去离子水/℃	己二醇/℃
PP/ 二氧化硅	92 61	70 92
PP/ 云母粉	49 19	31 79
PP/ MgSO ₄ 晶须	116 64	106 61

根据测得的接触角数据, 常温下润湿液二次去离子水和己二醇的表面自由能分别为 72.8mJ·m⁻²、48.4mJ·m⁻²^[8], 以 $\cos\theta$ 对 $\ln\gamma_{LV}$ 作图得一直线, 外推至 $\cos\theta=1$ 可求得各种 PP/无机粉体材料复合体系的临界表面自由能 γ_c ; 进而根据联立的粘合理论公式^[8], 计算了不同形状无机粉体材料填充 PP 复合材料各组分的表/界面特性参数(见表 2)。

表 2 PP 复合体系 25℃时的表界面数据

Table 2 The data surface/ interface of PP composite system (25 ℃)

试样	临界表面自由能	铺展系数	固-气表面自由能	液-固表面自由能	界面粘附功
	$\gamma_c / (\text{mJ}^\circ\text{m}^{-2})$	(b)	$\gamma_{SV} / (\text{mJ}^\circ\text{m}^{-2})$	$\gamma_{LS} / (\text{mJ}^\circ\text{m}^{-2})$	$W_A / (\text{mJ}^\circ\text{m}^{-2})$
PP/ 二氧化硅	20 866	0 8367	21. 222	48 478	69 488
PP/云母粉	35 368	0 4802	50. 136	34 018	120 368
PP/ MgSO ₄ 晶须	1 901	0 3973	3. 4656	10 583	40 353

表 2 中的界面粘附功为以下 2 2 中的讨论提供了依据。

2 2 无机粉体对微发泡 PP 复合材料力学行为的影响

2 2 1 弯曲强度 由图 1 可见,添加片状云母粉的微发泡材料其弯曲强度最大为 39. 9MPa,添加球状 SiO₂ 的次之为 38. 3MPa,添加针状 MgSO₄ 晶须最小为 32MPa,而纯 PP 未发泡材料的弯曲强度为 35. 63MPa;同相应未发泡的 PP 复合体系比较,不同形状粉体添加到 PP 材料发泡后,同样有弯曲强度减小的趋势;但是加入片状云母粉和球状 SiO₂ 的发泡,其微发泡 PP 复合材料的弯曲强度比纯 PP 还高,说明超微细粉体的加入对 PP 材料的发泡有增强作用,其结果是既降低了材料的成本也提高材料性能。我们认为由于超微细粉体加入到 PP 后,可以使其与基体树脂之间形成牢固的相界面,这些界面能够很好地起到了在分散相和连续相之间传递弯曲应力的作用,因而弯曲强度增加;这一结论可由表 3 中黏附功实验数据来解释,PP/Mica 复合体系相界面黏附功最大为 120. 368mJ·m⁻²,而 PP/SiO₂ 和 PP/MgSO₄ 复合体系相界面黏附功逐渐减小,分别为 69. 488mJ·m⁻²和 40. 353mJ·m⁻²,说明了 PP/Mica 复合体系的相界面较强,在分散相和连续相之间传递弯曲应力的作用较好,因此弯曲强度较高;而 PP/MgSO₄ 复合体系的相界面较弱,传递弯曲应力的作用较差,弯曲强度较低;为图 1 所呈现的规律作了更好的解释。

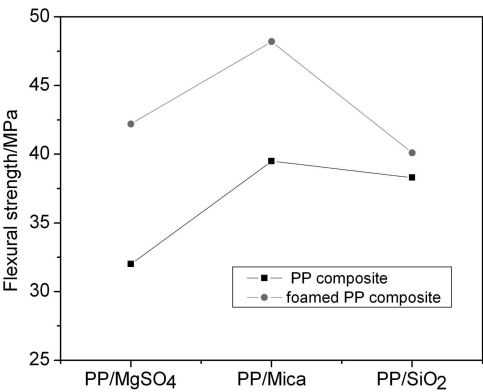


图 1 无机粉体对微发泡 PP 复合体系弯曲强度的影响

Figure 1 Effect of inorganic powder on flexural strength of microcellular PP composites

2 2 2 抗拉强度 从图 2 中看出,对于未发泡的 PP 复合体系,由于粉体添加量较小,其拉伸强度变化不大,维持在 35. 2~36. 0MPa 之间;但 PP 复合体系发泡后,其拉伸强度发生不同比例的下降,以 PP/Mica 复合体系下降最小为 22. 5%,PP/SiO₂ 次之为 28. 25%,PP/MgSO₄ 复合体系下降最严重为 30. 39%;其下降机理在于两方面:一方面与微发泡 PP 复合体系的泡孔墙厚度和结晶度密切相关(见 2 2);另一方面同粉体与 PP 的相容性有关,可从图 3 微观结构照片解释,PP 与 MgSO₄ 的相容性不好,MgSO₄ 与基体结合力不强,容易出现拔出基体的情况(见图(a)中箭头所示),从而使 MgSO₄ 晶须增强效果不明显;对于片状云母粉而言,与 PP 的相容性较好(见图(b)所示),云母粉粒子呈片层状结构,具有较大的径厚比,其复合可起到增强作用;同时,在微发泡 PP/Mica 复合材料中,由于泡孔直径较小,形变时一定的变形量可分散到泡孔中,产生较均匀的形变而不会造成局部应力过度集中,引起裂纹过早产生与发展⁹;因此,拉伸强度下降比例最小。PP/SiO₂ 复合体系由于相容性不好,在 PP 基体树脂中分散不均匀,有部分团聚现象(见图(c)中箭头所示),SiO₂ 没起到骨架作用,不能有效地通过基体树脂把应力转移到 SiO₂ 上,阻止裂纹

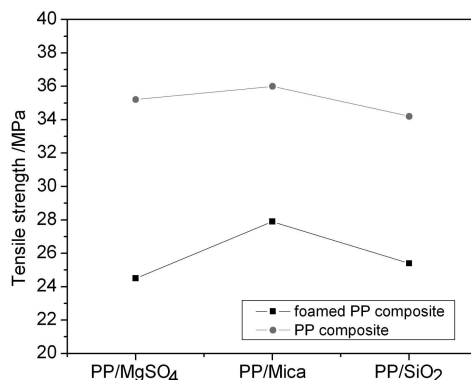


图 2 无机粉体对微发泡 PP 复合体系拉伸强度的影响

Figure 2 Effect of inorganic powder on tensile strength of microcellular PP composites

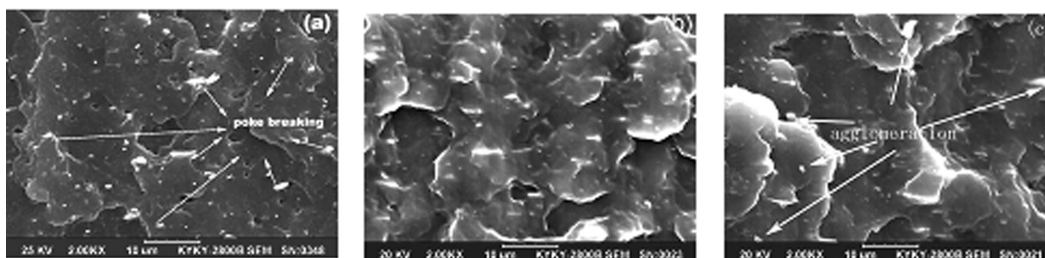


图 3 无机粉体对在 PP 复合体系的分布图

(a) 硫酸镁晶须; (b) 云母粉; (c) 二氧化硅

Figure 3 SEM images of inorganic powder in PP composites (a) MgSO₄ whisker; (b) Mica; (c) SiO₂

扩展; 因此, 复合体系的拉伸强度降低。

2.2.3 冲击强度 图 4 为不同形状的无机粉体材料对微发泡 PP 复合材料冲击强度的影响, 从图中可见, 针状 MgSO₄ 晶须添加到 PP 中发泡后, 其冲击强度下降; 而片状的云母粉和球状的 SiO₂ 都增加, 以 PP/Mica 复合体系提高比例最大为 79%。这主要是由于异相成核效应的作用 PP/Mica 的泡孔直径最小, 变形的产生和发展消耗的能量较大, 泡孔产生的韧性效应较高而导致; 对 PP/MgSO₄ 复合体系而言, 作为分散相的 MgSO₄ 晶须是刚性的, 不能在受到冲击力时变形, 也不能终止裂纹或产生变形吸收冲击能, 虽然该复合材料体系中含有一定量的泡孔终止裂纹或产生变形吸收冲击能, 但刚性效应大于泡孔产生的韧性效应, 从而导致复合材料的脆性增加, 韧性下降; 同时, 从图 5 中 PP 复合体系的 DSC 曲线可知, PP/MgSO₄ 复合体系的结晶度最大为 46%, PP/Mica 复合体系次之为 45%, PP/SiO₂ 复合体系最小为 43%, 表明其分子链排列的紧密程度逐渐降低, 因而韧性逐渐降低; 但由于 PP/Mica 复合体系发泡后较小的泡孔直径, 泡孔的存在会在微孔赤道附近引发大量变形, 变形的产生和发展要消耗大量的能量, 同时变形间应力场相互干扰, 阻止了变形的进一步发展, 从而提高材料的冲击强度; 因此, 表现出较高的冲击强度。

2.3 泡孔结构对力学性能的影响

从图 6 可以看出, 微发泡 PP/MgSO₄ 晶须复合材料的泡孔平均直径最大, PP/SiO₂ 复合体系居中, PP/Mica 复合体系最小达到 22 μm, 细小而均匀的泡孔有助于提高材料的冲击强度, 因此 PP/Mica 复合体系微发泡后冲击强度提高比例较大; 根据图 6 中微发泡 PP 复合材料的泡孔平均直径, 运用基体层厚度 ID 的计算原理, 将相应材料的 ρ_f 和 ρ 数据代入公式 (1)、(2), 得到微发泡 PP 复合体系泡孔墙厚度 (见表 3 所示); 从表 3 可知, 泡孔平均直径越大, 其泡孔墙厚度越大, 相应的体积越大; 这可以根据薄、厚板的体积效应理论^[9]; 大尺寸表现为平面应变状态, 小尺寸表现为平面应力状态。微发泡 PP/Mica 复合体系的泡孔墙厚度最小为 8 581 μm, 受力时有表现平面应力的趋势; 因此, 发泡后拉伸强度下降比例最小, 而冲击强度提高比例较高。

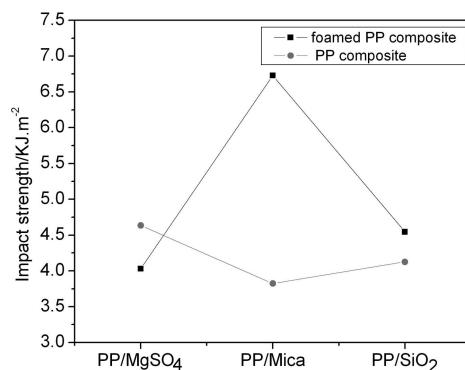


图 4 无机粉体对微发泡 PP 复合体系冲击强度的影响

Figure 4 Effect of inorganic powder on impact strength of PP composites

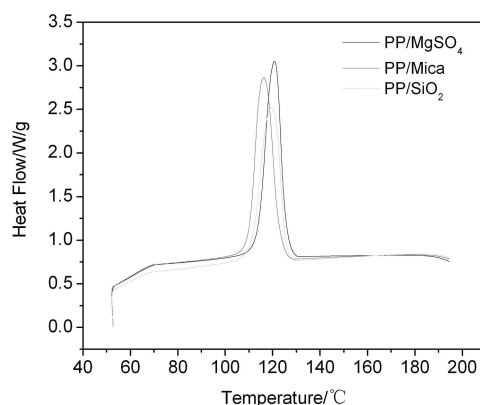


图 5 不同 PP 复合体系的 DSC 曲线

Figure 5 DSC curve of different PP composites

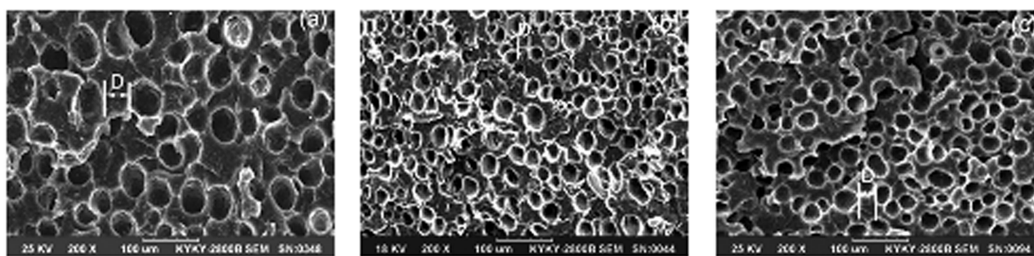


图 6 微发泡 PP 复合体系的电镜图

(a) PP/ 硫酸镁晶须 (b) PP/ 云母粉 (c) PP/ 二氧化硅

Figure 6 SEM images of microcellular PP composites (a) PP/MgSO₄ whisker; (b) PP/Mica; (c) PP/SiO₂

表 3 微发泡 PP 复合体系的平均泡孔墙厚度

Table 3 The data average cell wall thickness of foamed PP composite system

试样	泡孔直径 R/(μm)	发泡材料表观密度 ρ_f (g·cm ⁻³)	未发泡材料表观密度 ρ (g·cm ⁻³)	体积分数 V_f	泡孔墙厚度 ID/μm
PP/MgSO ₄ 晶须	42.12	0.767	0.927	1.446	18.774
PP/ 云母粉	22.10	0.765	0.951	1.478	8.581
PP/ 二氧化硅	24.20	0.816	0.927	1.635	15.370

3 结 论

无机粉体对 PP 材料的发泡具有明显补强作用, PP/云母粉复合体系发泡后冲击强度提高比例达到 79%, 弯曲强度和拉伸强度比纯 PP 未发泡材料的强度还高, 但对比相应的 PP/云母粉复合体系发泡后有所降低。对针状 MgSO_4 和球状 SiO_2 而言, 发泡后片状云母粉的强度下降比例最小, 而针状 MgSO_4 和球状 SiO_2 由于相容性和发泡效果等因素, 发泡后强度下降严重, 不适合 PP 材料的微发泡; PP/云母粉复合体系相容性较好, 泡孔平均直径较小和相界面黏附功较大而使综合力学性能提高, 片状云母粉是 PP 复合材料微发泡的理想填料。

参考文献:

- [1] Rodriguez-Perez M A, Velasco J I, Arcon D, Manza A I, Desaja J A. J Appl Polym Sci, 2007, 75(3), 156~166
- [2] Dubois R, Seemk K, David P. J Cell Plast, 2002, 38(3), 119~161
- [3] Taki K, Murakami T, Ohshima M. Chem Eng Sci, 2008, 63(14), 2643~2655
- [4] Chen L, Blizard K, Strsff R. J cell plast, 2002, 38(2), 139~148
- [5] Jacobs M A. Polym, 2004, 45(2), 7539~7546
- [6] 酃华兴, 刘伟, 胡圣飞, 叶晓丽. 工程塑料应用. 2005, 33(9), 9~12
- [7] 龚维, 何力, 高家诚, 于杰, 何颖. 重庆大学学报(自然科学版). 2009, 32(2), 181~186
- [8] Lee S Y, Hanna M A. J Appl Polym Sci, 2008, 110(7), 2337~2344.
- [9] 杨杰, 李树奎. 材料研究学报, 2009, 23(5), 524~528
- [10] 龚维, 高家诚, 何力, 朱建华, 何颖. 现代塑料加工应用, 2009, 21(6), 59~63

Effect of Inorganic Powder on Mechanical Behavior in Microcellular Foam PP

GONG Wei^{1,2,3}, LIU Ke-jia³, ZHANG Chun², ZHU Jian-hua², HE Li^{2* * *}

(1 Department of Material and Building Engineering Guizhou Normal University, Guiyang 5500014, China;

2 National Engineering Research Center for Compounding and Modification Polymeric Materials, Gui yang

550014, China; 3 School of Materials Science and Engineering, Shanghai Institute of Technology,

Shanghai 200235, China)

Abstract: Modified inorganic powder materials (one-dimensional MgSO_4 whisker, two-dimensional Mica and three-dimensional SiO_2) was added into polypropylene with 5% content. The microcellular foam PP composite was made under the condition of twice-open mold. According to the principle of interfacial adhesion, Liquid-solid interface PP composite system was calculated adhesion work by measurements of the contact angle. Taking heterogeneous nucleation theory and reinforcement effect, mechanical behavior of microcellular foam PP composite was analyzed by inorganic powder material. The results showed that PP/Mica composite system showed the maximum impact strength, which is improved by 79.17%. It is not only to reduce cost and but also to effects enhance. So Mica powder is the best two dimension filler on enhancement in foamed PP composites.

Key words: PP; Impact strength; Adhesion work; Microcellular foam; Tensile strength