

文章编号: 1005- 8893 (2006) 02- 0005- 05

PP/ POE/ BaSO₄ 三元复合体系界面相互作用与 拉伸断裂形态研究¹

孙晓岚¹, 李 震², 郭少云²

(1. 江苏工业学院 江苏江化工设计研究院, 江苏 常州 213164; 2. 高分子材料工程国家重点实验室 四川大学高分子研究所, 四川 成都 610065)

摘要: 设计了 3 种具有不同界面相互作用的 PP/ POE/ BaSO₄三元复合体系, SEM 观察证明三元复合体系中形成了两种形态结构, 即完全分离结构与核壳包覆结构。采用拉伸屈服强度定量表征了界面相互作用的强弱, 研究了界面相互作用对三元复合体系拉伸断裂形态的影响。研究表明, 体系的界面相互作用对其拉伸屈服强度和断裂伸长率具有明显影响。

关键词: 聚丙烯; 三元复合体系; 界面相互作用; 断裂形态

中图分类号: T Q 32

文献标识码: A

Interfacial Interaction and Tensile Fracture Morphology of PP/ POE/ BaSO₄ Ternary Composites

SUN Xiao- lan¹, LI Zhen², GUO Shao- yun²

(1. Jiangsu Jiangong Design and Research Institute of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: Three kinds of polypropylene/ ethylene- octene copolymer/ barium sulfate (PP/ POE/ BaSO₄ ternary composites) with different interfacial interactions were designed. Two families of phase structure were confirmed through SEM i. e. separated morphology and core- shell inclusions. Tensile yield strength was used to quantitatively evaluate the interfacial interactions, which have significant influence on the tensile fracture morphology of the composites.

Key words: PP; ternary composite; interfacial interaction; fracture morphology

为了提高聚丙烯的冲击韧性并扩展其应用领域, 研究人员针对聚丙烯的增韧进行了大量的研究工作。通常, 弹性体的增韧效果较好, 但会导致其刚性及强度的降低。为了在最大程度上寻求刚性与

韧性的平衡, 有关学者对 PP/ 弹性体/ 填料三元复合体系进行了深入的研究^[1- 5]。

聚丙烯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, 尤其是添加组分之间相对分

¹ 收稿日期: 2006- 03- 07

基金项目: 国家重点基础研究项目 (2005CB623800)

作者简介: 孙晓岚 (1970-), 女, 山东淄博人, 工程师。

散情况的影响。组分间的互容性及界面粘合是影响结构与性能的决定因素。PP 三元复合体系通常呈现两种不同的形态^[6~12]：一种是弹性体粒子与填料粒子独立分散在聚丙烯基体中；另一种形态是弹性体包覆填料粒子形成核-壳结构包容物分散在聚丙烯基体中。对聚丙烯三元复合体系的研究发现^[8,9]，当向基体中添加官能化 PP 会生成完全分离结构，而添加官能化弹性体时则会形成完全包覆结构。对于形成完全分离形态的三元复合体系，其模量及拉伸屈服强度要高于形成包覆结构的三元复合体系，但后者的冲击强度要高于前者。

本文以聚丙烯/乙烯-辛烯共聚物/硫酸钡 (PP/POE/BaSO₄) 三元复合体系为研究对象，采用两步法制备工艺首先制备出以 POE 弹性体为载体树脂的填充母料，再将填充母料与聚丙烯共混造粒，得到了 3 种具有不同界面相互作用的三元复合体系，研究了体系的形态结构，采用拉伸屈服强度定量表征了界面相互作用，结合 SEM 观测研究了界面相互作用对三元复合体系断裂形态的影响。

1 实验部分

1.1 原 料

均聚聚丙烯 T30S：齐鲁石化股份有限公司产品。乙烯-辛烯共聚物 (POE) EG8150：美国 DuPont-Dow 公司产品。超细沉淀硫酸钡：上海江沪实业公司产品。马来酸酐 (MAH)：化学纯。过氧化二异丙苯 (DCP)：化学纯。NDZ-201 型单烷氧基焦磷酸酯型钛酸酯偶联剂：南京化工一厂产品。

1.2 共混物的制备

为了保证硫酸钡填料被均匀分散，PP/POE/BaSO₄ 三元复合体系样品均采用两步法工艺制备，首先采用双螺杆挤出机 ($D = 25\text{ mm}$, $L/D = 30$) 制备出高浓度 BaSO₄ 填充母料，填充母料中 BaSO₄ 与 POE 载体树脂的投料比均保持在 80/20 (质量比)，其填料的处理方式与载体树脂的组合见表 1。填充母料再按比例与聚丙烯经双螺杆挤出机熔融共混得到所需要的三元复合体系，挤出机各段温度为 180℃、210℃、210℃、210℃、200℃，螺杆转速 200 r/min。含有与三元复合体系相同 POE 体积分数的 PP/POE 二元复合体系按照上述加工条件共混挤出，作为参比样品。

表 1 BaSO₄ 填充母料的样品编号及填料的表面处理方式

Table 1 Sample code & treating modes of BaSO₄ master-batch

样品编号	w (POE) / %	填料表面处理方式
B0	20	未处理
BN	20	NDZ-201 钛酸酯偶联剂处理
BM	20	马来酸酐、DCP

1.3 试样的制备与测试表征

拉伸性能测试试样按照 GB/T 1040-92 注塑成型。拉伸性能在 Instron 4302 型万能材料试验机上进行测试，拉伸速率 50 mm/min。样条的脆断蚀刻面、拉伸样条按图 1 所示脆断纵断面真空镀银后分别在 HITACHI X-650 扫描电子显微镜下观察蚀刻面、拉伸断口处 (iv区) 和远离断口细颈部位 (Ⅱ区) 的形态结构，加速电压为 20 kV。

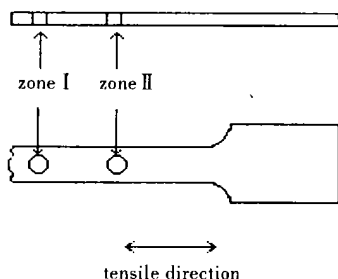


图 1 拉伸断裂样条纵断面示意图

Fig. 1 Schematic diagram of longitudinal section of tensile fracture specimen

2 结果与讨论

2.1 三元复合体系形态结构的表征

图 2 为三元复合体系经蚀刻后的冷冻脆断面的 SEM 照片。由图可见，BaSO₄ 未经任何处理所得到的 PP/B0 体系 (图 2a) 及经过钛酸酯偶联剂处理后所得到的 PP/BN 体系 (图 2b)，在蚀刻脆断面上观察到完全分离结构，蚀刻掉的 POE 以近似小圆洞的形状分散在聚丙烯基体中，而 BaSO₄ 填料则暴露在脆断面上。BaSO₄ 填料由马来酸酐、引发剂进行表面处理，与 POE 经过反应挤出，BaSO₄ 填料与 POE 载体树脂形成了较强的界面粘合，在三元复合体系的蚀刻脆断面上观察到了核-壳包覆结构 (图 2c)，蚀刻掉的 POE 相在聚丙烯基体中呈现不规则形状，这是因为 POE 包覆在 BaSO₄ 填料表面而形成核-壳结构，POE 集中在聚丙烯基体与填料之间的界面上，POE 的形态与填料粒子的无规形态相一致。

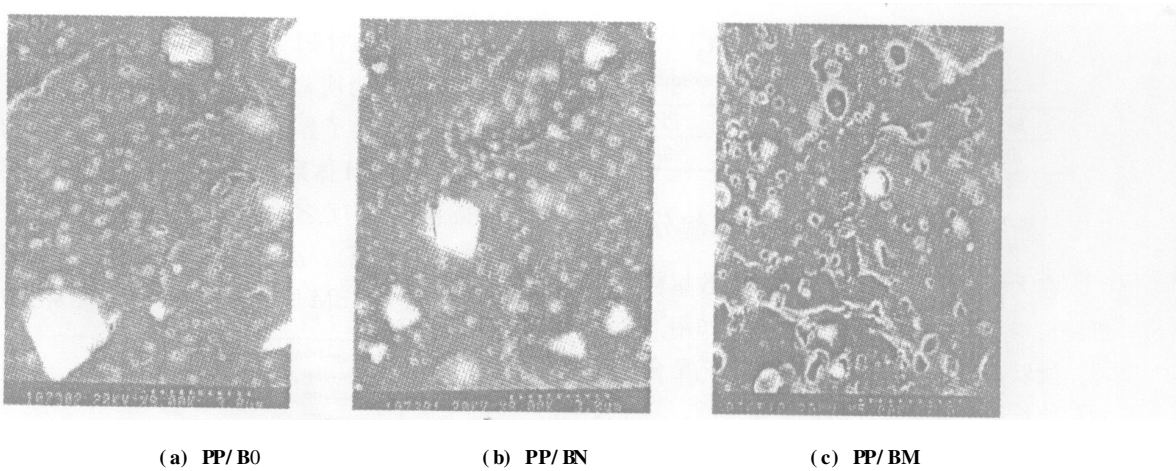


图 2 PP/POE/BaSO₄ (60/8/32) 三元复合体系脆断蚀刻面 SEM 图

Fig 2 SEM micrographs of fractured and etched surfaces of PP/POE/BaSO₄ (60/8/32) ternary composites

2.2 界面相互作用的定量表征

图3为PP/POE二元复合体系、PP/POE/BaSO₄三元复合体系的拉伸屈服强度随POE含量的变化。从图中可以看出，随着POE含量的增加，复合体系的拉伸屈服强度呈现下降趋势。三元复合体系的拉伸屈服强度均低于二元复合体系，在3种界面设计中，采用BM母料制备的PP/BM三元复合体系的拉伸屈服强度值最高。

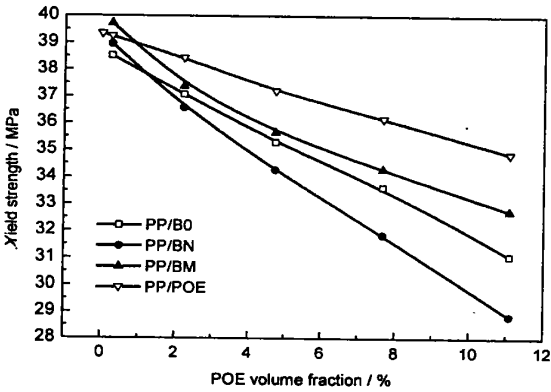


图3 拉伸屈服强度随POE含量的变化

Fig. 3 Yield strength vs. POE volume fraction in PP ternary composites

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]。通常，界面粘接可分为3种情况：弱粘接，部分粘接和强粘接。对于弱粘接的情况，界面层不能传递应力。因此可以假定填充聚合物的拉伸屈服强度取决于扣除填料粒子的因素后所剩余的基体聚合物的有效截面积所能承受的载荷^[13~15]。假设有效截面积与复合体系中填料的体

积分数 ϕ_f 之间是指数关系，则：

$$\sigma_y = \sigma_{y0} (1 - a \phi_f^b) \tag{1}$$

式中 σ_y 和 σ_{y0} 分别是复合体系和基体聚合物的拉伸屈服强度， a 和 b 是与应力集中，界面粘接以及填料粒子的几何因素有关的常数。

考虑到填料粒子的堆砌特征与基体截面积之间的关系，Turcsanyi 和 Pukanszky 等^[7]提出了 σ_y 的另一种表达式：

$$\sigma_y = \sigma_{y0} \frac{1 - \phi_f}{1 + 2.5 \phi_f} \tag{2}$$

随着界面粘接的加强，应力在界面的传递得到改善，式 (2) 可被修改为：

$$\sigma_y = \sigma_{y0} \frac{1 - \phi_f}{1 + 2.5 \phi_f} \exp(B_{\sigma y} \phi_f) \tag{3}$$

式中 $B_{\sigma y}$ 是 1 个与界面相互作用有关的参数。 $B_{\sigma y}$ 值越大，表明界面相互作用越强。因此，式 (1) 可以重新组合为：

$$\ln \left[\frac{\sigma_y}{\sigma_{y0}} \frac{1 + 2.5 \phi_f}{1 - \phi_f} \right] = B_{\sigma y} \phi_f \tag{4}$$

将 $\ln \left[\frac{\sigma_y}{\sigma_{y0}} \frac{1 + 2.5 \phi_f}{1 - \phi_f} \right]$ 对 ϕ_f 作图，其斜率就是表

征界面粘接的参数 $B_{\sigma y}$ 。

表 2 是 PP/POE/BaSO₄ 三元复合体系 $B_{\sigma y}$ 值，从表中可以看出 $B_{\sigma y}$ 值大小次序为 PP/BM > PP/B0 > PP/BN。 $B_{\sigma y}$ 数据表明，采用 BM 母料制备的 PP/BM 三元复合体系中界面相互作用最大，而采用 BN 母料制备的 PP/BN 三元复合体系中，由于实验条件下偶联剂添加量稍大（偶联剂为填料含量的 2%），偶联剂的润滑作用占据主导地位，使得界面相互作用最小，采用 B0 母料制备的 PP/B0 三元复合体系中界面相互作用居中。

表 2 PP 三元复合体系的值
Table 2 Values of PP ternary composites

编号	PP/B0	PP/BN	PP/BM
$B_{0\gamma}$	2.144	1.286	2.630

2.3 断裂伸长率及拉伸断面形貌分析

在大多数情况下，由于绝大多数填料特别是无机填料本身是刚性的，没有在外力作用下变形的可能，所以，填料的引入通常会使填充聚合物体系的断裂伸长率下降。弹性体由于模量低，易于发生形变，聚合物中加入弹性体时，一般会使断裂伸长率增加。由图 4 可见，PP/POE 二元复合体系的断裂伸长率均随着 POE 含量的增加而增加，而对于三元复合体系，由于界面相互作用的不同，使得断裂伸长率呈现不同的变化趋势。

由图 5 可见，对于界面相互作用属于弱粘接的 PP/BN 体系（图 5a、图 5b），在靠近及远离拉伸断口处，BaSO₄ 粒子与聚丙烯之间发生了明显的界面脱粘，聚丙烯基体的形变量大，从而导致断裂伸

长率最大。对 PP/B0 体系，在区域 I（图 5c）中可以看到较为明显的界面脱粘，在区域 ㊦（图 5d）虽然也发生了界面脱粘，但聚丙烯基体的形变较小。PP/BM 体系（图 5e）的拉伸断面形貌与 PP/B0 相似，但在区域 ㊦ PP/BM 体系几乎没有界面脱粘（图 5f），从宏观表现上看，PP/B0 三元复合体系与 PP/BM 的断裂伸长率变化趋势接近。

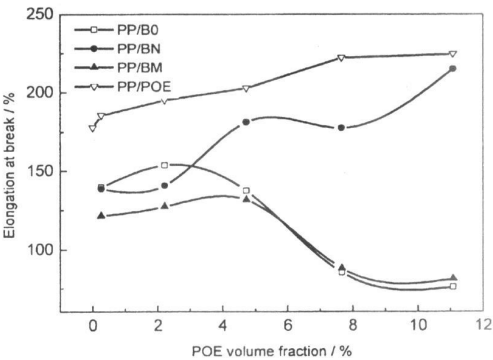


图 4 断裂伸长率随 POE 含量的变化

Fig. 4 Elongation at break vs. POE volume fraction in PP ternary composites

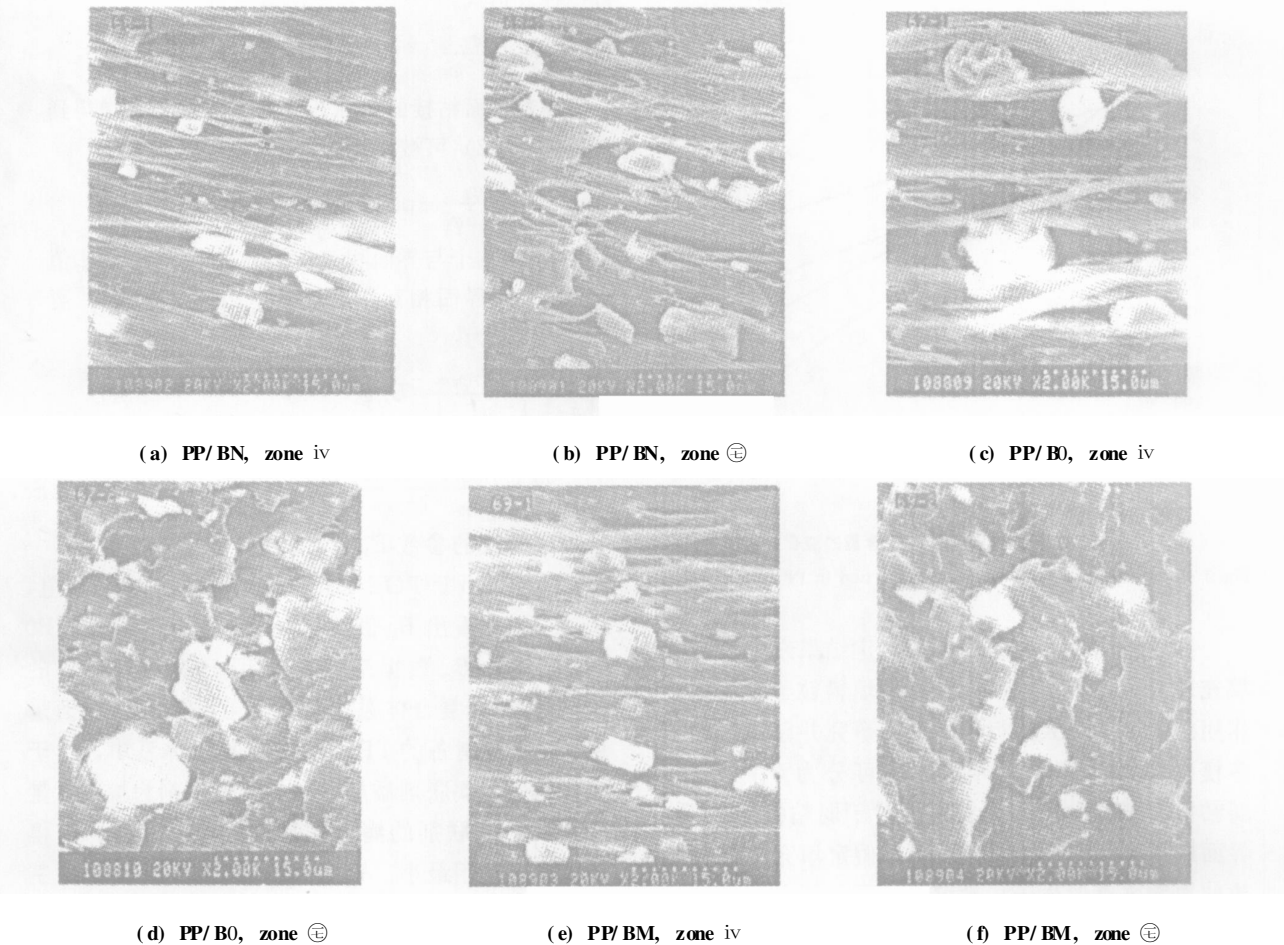


图 5 $w(\text{PP/POE/BaSO}_4) = 60/8/32$ 拉伸断裂样条纵断面 SEM 图 (X2000)

Fig. 5 SEM micrographs (X2000) of longitudinal sections of tensile fracture specimens of PP/POE/BaSO₄ (60/8/32) ternary composites
© 1994-2014 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

3 结 论

¹ PP/BM 三元复合体系中, POE 包覆在 BaSO₄ 填料表面形成核-壳包容物分散在 PP 基体中, POE 与 BaSO₄ 填料之间形成了较强的界面相互作用。④PP/B0 三元复合体系及 PP/BN 三元复合体系, 其形态结构为完全分离结构。在本实验条件下, 偶联剂的界面润滑协同作用, 使得 PP/BN 体系中的界面相互作用低于 PP/B0 体系。④具有核-壳包覆结构的三元复合体系的断裂伸长率小于具有完全分离结构的三元复合体系。完全分离结构中, 较强的界面相互作用不利于 BaSO₄ 粒子与聚丙烯基体发生界面脱粘, 导致聚丙烯基体形变受限。

参考文献:

- [1] Premphet K, Horanont P. Phase Structure and Property Relationships In ternary Polypropylene/Elastomer/Filler Composites: Effect of Elastomer Polarity [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 76 (13): 1929–1939.
- [2] Wen-Yen Chiang, Wen-Der Yang, Bla Puk nszky. Polypropylene Composites. ⑤: Structure-Property Relationships in Two- and Three-Component Polypropylene Composites [J]. Polymer Engineering & Science, 1992, 32 (10): 641–648.
- [3] Bla Puk nszky, T ds F, Jan Kolaik, et al. Ternary Composites of Polypropylene, Elastomer, and Filler: Analysis of Phase Structure Formation [J]. Polymer Composites, 1990, 11 (2): 98–104.
- [4] Stamhuis J E. Mechanical Properties and Morphology of Polypropylene Composites ⑤. Effect of Polar Components in Talc-Filled Polypropylene [J]. Polymer Composites, 1988, 9 (1): 72–77.
- [5] Stamhuis J E. Mechanical Properties and Morphology of Polypropylene Composites. Talc-Filled, Elastomer-Modified Polypropylene [J]. Polymer Composites, 1984, 5 (3): 202–207.
- [6] Chae Hwan Hong, Yong Bum Lee. Tensile Properties and Stress Whitening of Polypropylene/Polyolefin Elastomer/Magnesium Hydroxide Flame Retardant Composites for Cable Insulating Application [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97 (6): 2311–2318.
- [7] Bla Puk nszky, Frans H J, Maurer J- W Boode. Impact Testing of Polypropylene Blends and Composites [J]. Polymer Engineering & Science, 1995, 35 (24): 1962–1971.
- [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 [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 85 (9): 1911–1928.
- [9] Premphet K, Horanont P. Influence of Stearic Acid Treatment of Filler Particles on the Structure and Properties of Ternary-Phase Polypropylene Composites [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74 (14): 3445–3454.
- [10] Zhang Ling, Li Chunzhong, Huang Rui. Toughness Mechanism of Polypropylene/Elastomer/Filler Composites [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2005, 43 (9): 1113–1123.
- [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 [J]. Polymer International, 1999, 48 (11): 1068–1072.
- [12] Yu-Chun Ou, Ting-Tai Guo, Xiao-Ping Fang, et al. Toughening and Reinforcing Polypropylene with Core-Shell Structured Fillers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 74 (10): 2397–2403.
- [13] Zhang Hongjie, Wang Jingwu, Cao Shaokui, et al. Toughened Polypropylene with Balanced Rigidity (I): Preparation and Chemical Structure of Toughening Master Batch [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2000, 11 (7): 334–341.
- [14] Yu Long, Robert A Shanks. PP/Elastomer/Filler Hybrids. ⑤. Morphologies and Fracture [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 62 (4): 639–646.
- [15] Yu Long, Robert A Shanks. PP-Elastomer-Filler Hybrids. iv. Processing, Microstructure, and Mechanical Properties [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 61 (11): 1877–1885.
- [16] Wang J, Tung J F, Ahmad Fuad M Y, et al. Microstructure and Mechanical Properties of Ternary Phase Polypropylene/Elastomer/Magnesium Hydroxide Fire-Retardant Compositions [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 60 (9): 1425–1437.