

APP-gMAH 对 IPP/CaCO<sub>3</sub> 复合材料微观结构和力学性能的影响

章苏宁

王静江

(上海应用技术学院生物与食品工程系,上海 200233) (辽阳石化化纤公司技术中心,辽阳 111003)

**摘要** 在非隔氧条件下,以溶液法合成无规聚丙烯接枝马来酸酐(APP-gMAH),以其作界面改性剂制得等规聚丙烯(IPP)/APP-gMAH/CaCO<sub>3</sub>复合材料,并对其微观结构和力学性能进行研究。结果表明,加入APP-gMAH后,复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度、断裂伸长率均有所提高;APP-gMAH的加入使CaCO<sub>3</sub>在体系中的分布更均匀;当CaCO<sub>3</sub>质量分数为3%,APP-gMAH接枝率为2.3%、含量为10%时,材料的综合性能较优。

**关键词** 马来酸酐 无规聚丙烯 碳酸钙 等规聚丙烯 力学性能 微观结构

用碳酸钙(CaCO<sub>3</sub>)填充聚丙烯(PP)是PP改性的重要方法<sup>[1]</sup>,它可以有效地提高PP的刚性及其制品的尺寸稳定性,并可使制品的成本大幅降低。但是,CaCO<sub>3</sub>与PP之间的界面相容性较差,当CaCO<sub>3</sub>含量较高时,会引起PP的韧性下降,最终导致制品的使用性能降低<sup>[2]</sup>。目前主要的解决办法是在PP/CaCO<sub>3</sub>复合材料中加入第三组分——偶联剂,其中马来酸酐(MAH)与PP的接枝物为常用的界面改性剂。目前用于接枝的PP以等规PP(IPP)为主<sup>[3~5]</sup>,但其产物的接枝率较低,结晶度和脆性较高,应用受到限制。笔者采用溶液法,在非隔氧条件下,采用MAH对无规PP(APP)进行接枝改性,得到APP-gMAH接枝共聚物,将该接枝物作为IPP/CaCO<sub>3</sub>复合材料的界面改性剂,研究APP-gMAH对复合材料微观结构和力学性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

IPP: T30S 中国石化上海石油化工股份有限公司;

APP: 辽阳石化公司化工三厂;

MAH: 分析纯,沈阳试剂一厂;

过氧化二苯甲酰(BPO): 分析纯,沈阳市东兴试剂厂;

CaCO<sub>3</sub>: 粒径10 μm,上海亿环化工有限公司;

其余试剂和溶剂均为分析纯,市售。

### 1.2 主要仪器、设备

高速混合机: GH-10DQ型,北京市塑料机械厂;

双辊炼胶机: XK-160型,无锡第一橡胶机械厂;

注塑机: 130F2V型,东华机械有限公司;

万能制样机: ZHY-W型,承德材料试验机厂;

冲击试验机: UJ-4型,承德材料试验机厂;

万能试验机: AG-2000A型,日本岛津株式会社;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-6360LV型,日本电子公司。

### 1.3 试样制备

#### (1) APP-gMAH的制备

在反应器中分别加入一定量的APP、MAH及适量的二甲苯,升温至溶解后,加入引发剂BPO,迅速升温至反应温度。待反应结束后,用丙酮将产物沉淀,然后用布氏漏斗吸滤,烘干。将烘干产物用索氏提取器于丙酮中抽提,以除去未反应的单体及引发剂,将经过提纯的产物于40℃下真空干燥至恒重并测定接枝率<sup>[6]</sup>后备用。

#### (2) IPP/APP-gMAH/CaCO<sub>3</sub>的制备

首先将接枝率为2.3%的APP-gMAH与CaCO<sub>3</sub>在高速混合机中混合,然后将经APP-gMAH处理的CaCO<sub>3</sub>与IPP分别以不同比例在双辊炼胶机中于180℃混炼15 min,然后取出冷却,切粒。利用注塑机制备标准试样。

### 1.4 性能测试与表征

拉伸性能按GB/T 1040-1992测试;缺口冲击强度按GB/T 1043-1993测试。

将冲击试样断面在乙酸溶液中刻蚀,表面喷金后利用SEM观察其断面的微观结构。

## 2 结果与讨论

### 2.1 APP-gMAH对IPP/CaCO<sub>3</sub>复合材料力学性能的影响

图1为APP-gMAH对IPP/CaCO<sub>3</sub>复合材料拉伸强度的影响。从图1可看出,对于相同CaCO<sub>3</sub>含

收稿日期: 2006-01-18

量的复合体系,当 APP-g-MAH 含量为 5% 和 10% 时,其拉伸强度较无 APP-g-MAH 体系明显提高。这说明在填充类的聚合物复合材料中,复合材料的拉伸强度除与填料本身的强度有关外,也与填料和聚合物之间的界面粘结力有很大关系。由于 MAH 是极性单体,因而 APP-g-MAH 可以将非极性的 IPP 与无机填料  $\text{CaCO}_3$  有效地连接起来,降低了基体中的缺陷,并使填料粒子与聚合物分子链间产生物理缠结点,从而抑制了分子链的滑动,使拉伸强度提高。当 APP-g-MAH 的含量增加到 15% 时,复合体系的拉伸强度反而有所降低,这是由于 APP-g-MAH 含量增加到一定值后,体系中 APP 含量增加使 IPP 结晶度降低的结果。

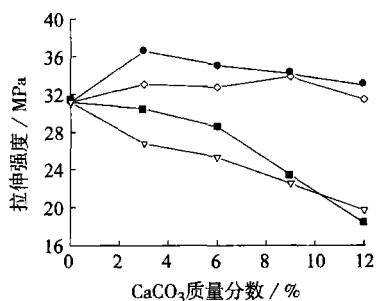


图 1 APP-g-MAH 对 IPP/ $\text{CaCO}_3$  复合材料拉伸强度的影响

APP-g-MAH 对 IPP/ $\text{CaCO}_3$  复合材料断裂伸长率的影响见图 2。由图 2 可看出,对于相同  $\text{CaCO}_3$  含量的复合体系,断裂伸长率随 APP-g-MAH 含量的增加而提高。当  $\text{CaCO}_3$  质量分数为 3%、APP-g-MAH 含量分别为 5%、10% 和 15% 时,体系的断裂伸长率分别为 27.1%、34.9% 和 38.2%。这是因为 APP 的加入大大降低了体系脆性的结果。

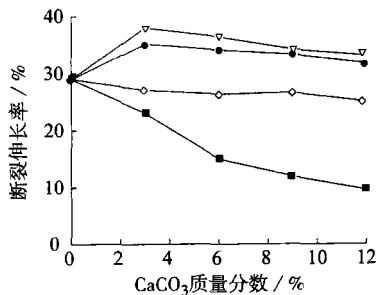


图 2 APP-g-MAH 对 IPP/ $\text{CaCO}_3$  复合材料断裂伸长率的影响

APP-g-MAH 对 IPP/ $\text{CaCO}_3$  复合材料冲击强度的影响见图 3。从图 3 可以看出,加入 APP-g-MAH 后,对于相同  $\text{CaCO}_3$  含量的复合体系,冲击强度随

APP-g-MAH 含量的增加而提高。当  $\text{CaCO}_3$  质量分数为 6%、APP-g-MAH 含量分别为 5%、10% 和 15% 时,体系的冲击强度分别为 4.2、6.3  $\text{kJ/m}^2$  和 7.2  $\text{kJ/m}^2$ 。复合体系的冲击强度之所以增加,一方面是由于 APP-g-MAH 的加入使  $\text{CaCO}_3$  粒子能够更均匀地分散于基体中,材料缺陷减少;另一方面是由于 APP-g-MAH 的桥梁作用使  $\text{CaCO}_3$  粒子与基体的粘结强度提高,当外力作用使粒子周围产生应力集中效应时,粒子不易脱粘,并能产生更多的微裂纹(银纹)吸收能量;再者是 APP-g-MAH 中的 APP 发生塑性冷拉形变,吸收大量冲击能量的结果。

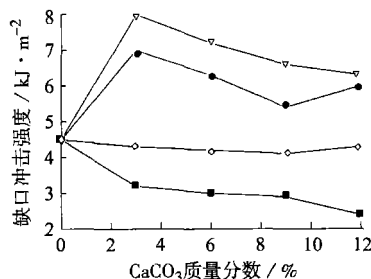


图 3 APP-g-MAH 对 IPP/ $\text{CaCO}_3$  复合材料冲击强度的影响

## 2.2 APP-g-MAH 对 IPP/ $\text{CaCO}_3$ 复合材料微观结构的影响

图 4 是 IPP/ $\text{CaCO}_3$  和 IPP/APP-g-MAH/ $\text{CaCO}_3$  复合材料的 SEM 照片。从图 4a 可以看出,IPP/ $\text{CaCO}_3$  中  $\text{CaCO}_3$  (刻蚀后形成孔洞) 的分布不够均匀,孔洞边缘较为光滑,断面表面亦较为光滑,说明  $\text{CaCO}_3$  与 IPP 的界面相容性不是太好。而加入 APP-g-MAH 后(如图 4b 所示), $\text{CaCO}_3$  的团聚现象明显减少,孔洞边缘及断面表面变得较为粗糙,说明  $\text{CaCO}_3$  与 IPP 的界面相容性得到明显改善,材料的缺陷减少。这证明 APP-g-MAH 在体系中起到了偶联剂的作用。

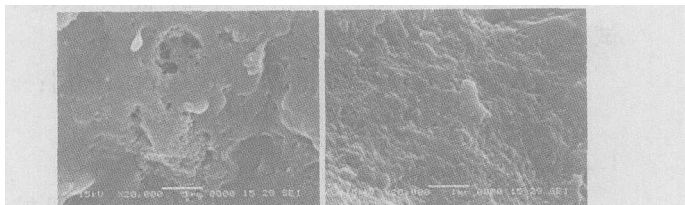


图 4 复合材料的 SEM 照片

## 3 结论

(1) APP-g-MAH 的加入使复合材料的断裂伸长率、冲击强度均有一定程度的提高。但复合材料的

拉伸强度随着 APP-gMAH 含量的增加呈先提高后降低的趋势。

(2) APP-gMAH 在 IPP/CaCO<sub>3</sub> 复合材料中起到了界面改性剂的作用,增加了 IPP 和 CaCO<sub>3</sub> 之间的界面相容性。

(3) CaCO<sub>3</sub> 质量分数为 3%, APP-gMAH 接枝率为 2.3%、含量为 10% 时, IPP/APP-gMAH/CaCO<sub>3</sub> 复合材料的综合性能较优,较 IPP/CaCO<sub>3</sub> 明显提高。

#### 参考文献

1 梁基照,王丽. PP 纳米 CaCO<sub>3</sub> 复合材料的抗冲击性能. 合成树

脂及塑料, 2005, 22(2): 63

- 2 Liang Jizhao Toughening and reinforcing in rigid inorganic particle filled polypropylene: A review. J Appl Polym Sci 2002, 83(1): 547
- 3 吴智华,沈经纬. 马来酸酐和衣康酸与 PP 熔体接枝反应机理的研究. 高分子材料科学与工程, 1996, 12(3): 34
- 4 Ho RM, Su A C, Wu C H, et al. Functionalization of polypropylene via melt mixing. Polymer 1993, 34(15): 3264
- 5 张良均,童身毅,樊庆春,等. 界面改性剂对 PP/滑石粉形态结构和性能影响. 现代塑料加工应用, 2004, 16(6): 34
- 6 章苏宁,娄丽颖,顾明初,等. 马来酸酐溶液法接枝无规聚丙烯的研究. 功能高分子学报, 1999, 12(4): 419

## EFFECT OF APP-gMAH ON MICROSTRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF IPP/CaCO<sub>3</sub> COMPOSITES

Zhang Suning

(Department of Biology and Food Engineering Shanghai Institute of Technology Shanghai 200233 China)

Wang Jingjiang

(Technology Center of Liaoyang Petrochemical Fiber Company Liaoyang 111003 China)

**ABSTRACT** Isotactic polypropylene/CaCO<sub>3</sub> composites were prepared by adding interfacial modifier maleic anhydride grafted atactic polypropylene copolymer (APP-gMAH), which was synthesized by solution grafting copolymerization in the presence of oxygen. The morphology and mechanical properties of this composite were studied. The results showed that the tensile strength, impact strength and elongation at break of this composite were increased by adding APP-gMAH. The results of scanning electron microscope showed that the introduction of APP-gMAH could get more even distribution of the CaCO<sub>3</sub> in composites. When CaCO<sub>3</sub> content was 3% (w t), and APP-gMAH (the grafting ratio was 2.3%) content was 10% (w t), the composite had preferable comprehensive properties.

**KEYWORDS** maleic anhydride atactic polypropylene calcium carbonate isotactic polypropylene mechanical properties microstructure

### 请订阅《2005年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》

#### 优惠销售 2000~2005年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

《2005年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》出版了,共收录论文 100篇,尤其突出了复合材料及其在汽车上的应用,欢迎订阅。中国工程塑料工业协会加工应用专委会配合 2000~2005年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会编辑、出版了 6本《论文集》。尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售。

1. 《论文集》,优惠价为 200元/套,单册价格如下:

《2005年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》论文 100篇,正文 338页,50元/册;

《2004年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100篇,正文 337页,45元/册;

《2003年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 105篇,正文 373页,40元/册;

《2002年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100篇,正文 351页,30元/册;

《2001年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》,

论文 80篇,正文 270页,25元/册;

《2000年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,论文 100篇,正文 339页,20元/册。

2. 论文集光盘版,优惠价为 150元/套。

本光盘除收录上述 6本《论文集》的全部内容外,还包括约 1300人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者,请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款:

收款单位:山东济南市 108信箱杂志社

邮编:250031

电话:(0531) 85878223 85878057 85878278

传真:(0531) 85947355 85878224

银行汇款:

户名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行八一分理处

帐号:1602001209014424079