

硅灰石填充 β -聚丙烯基复合材料的增强增韧

丁茜¹, 章自寿², 罗建新¹, 麦堪成^{2,*}

(1. 湖南工学院 材料与化学工程学院, 衡阳 421002; 2. 中山大学 化学与化学工程学院, 材料科学研究所, 聚合物基复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广东省高性能树脂基复合材料重点实验室, 广州 510275)

摘 要: 为了获得高韧性硅灰石填充 β -聚丙烯基(W/ β -PP)复合材料, 采用负载庚二酸钙的硅灰石(β -W)填充聚丙烯(PP)制备。研究了 W/ β -PP 复合材料中 β -W 的 β 成核作用, 并对比了硅灰石和 β -W 填充 PP 基复合材料的力学性能。结果表明: 硅灰石填充聚丙烯(W/PP)复合材料主要形成 α -晶, 而 β -W 对 PP 结晶具有强的 β -成核作用; W/PP 复合材料的缺口冲击强度低于 β -聚丙烯(β -PP), 硅灰石与 PP 的 β -晶之间存在协同增韧作用, 导致 W/ β -PP 复合材料的缺口冲击强度高于 β -PP; 随着 β -W 含量的增加, W/ β -PP 复合材料的缺口冲击强度先增大后减小, 在其质量分数为 5% 时达到最大值, 同时硅灰石的增强作用可以提高 β -PP 的刚性。

关键词: 硅灰石; β -聚丙烯; β -成核作用; 增强; 增韧

中图分类号: TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2016)09-2061-06

无机填料增强聚丙烯(PP)^[1-3]和弹性体增韧 PP^[4-6]都有研究, 但采用高韧性 β -聚丙烯(β -PP)^[7-8]作为基体制备高韧性填充 PP 复合材料以及通过刚性填料提高 β -PP 刚性的报道不多^[9-10]。目前, 制备填充 β -PP 复合材料通常将 PP、填料和 β -成核剂直接混合或者将填料加入 β -PP 基体中。由于大多数无机填料对 PP 结晶具有强的 α -成核作用, 与 β -成核剂存在竞争作用, 降低 β -成核剂的 β -成核作用, 导致无机填料填充 PP 复合材料的 β -晶含量明显降低, 甚至无 β -晶出现^[11-14]。

已有研究表明硅灰石(W)填充聚丙烯(W/PP)复合材料中 PP 主要形成 α -晶, 韧性不高。为获得高韧性的硅灰石填充 PP 复合材料, 本文采用负载庚二酸钙的硅灰石(β -W)^[15]为填料制备了硅灰石填充 β -PP 复合材料, 考察了 β -W 对 PP 注塑样品结晶的 β -成核作用, 对比研究了 W 和 β -W 对 PP 力学性能的影响及其增强增韧作用。

1 实验材料及方法

1.1 实验原料

采用的实验原料为: 等规 PP, HP500N, 熔体

流动速率 MFR 12 g/10 min, 中国壳牌石化有限公司; 针状硅灰石, 调兵山兴源超细增强材料有限公司; 庚二酸, 分析纯, 上海虹生实业有限公司; 丙酮, 分析纯, 广东光华化学试剂厂。

1.2 样品制备

1.2.1 负载庚二酸钙的硅灰石制备

将一定量 W 加入一定浓度的庚二酸丙酮溶液中, 在室温下搅拌至丙酮完全挥发, 真空干燥 24 h, 制得负载庚二酸钙的硅灰石 W₁₀₀ 和 W₁₀₀₀, 其中 W₁₀₀ 和 W₁₀₀₀ 分别表示硅灰石/庚二酸的质量比为 100/1 和 1000/1 时制得的负载庚二酸钙的硅灰石。假定 W₁₀₀ 中庚二酸与硅灰石完全反应, 则生成庚二酸钙的理论最大质量分数约为 1.24%。

1.2.2 硅灰石填充 PP 复合材料的制备

先将 PP 分别与 W、W₁₀₀ 和 W₁₀₀₀ 均匀混合(配方组成见表 1), 再使用加压式密炼机在 190 °C 下混炼 10 min, 制备 W 和 β -W 填充 PP 复合材料。采用相同方法制备质量分数为 0.1% 庚二酸钙成核 PP(β -PP)。

1.2.3 力学测试样条制备

采用 Y-350 型立式注塑机制备拉伸、弯曲和缺

收稿日期: 2015-09-17; 录用日期: 2015-10-21; 网络出版时间: 2015-11-13 11:26

网络出版地址: www.cnki.net/kcms/detail/11.1801.TB.20151113.1126.002.html

基金项目: 国家自然科学基金(51173208, 51373202)

通讯作者: 麦堪成, 教授, 博士生导师, 研究方向为高性能化树脂基复合材料。 E-mail: cesmkc@mail.sysu.edu.cn

引用格式: 丁茜, 章自寿, 罗建新, 等. 硅灰石填充 β -聚丙烯基复合材料的增强增韧[J]. 复合材料学报, 2016, 33(9): 2061-2066.

DING Q, ZHANG Z S, LUO J X, et al. Reinforcement and toughening of wollastonite filled β -polypropylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2016, 33(9): 2061-2066 (in Chinese).

表 1 复合材料的配方组成
Table 1 Proportions of composites

Sample	Mass fraction/%			
	PP	Wollastonite	W ₁₀₀	W ₁₀₀₀
1W/99PP	99	1	0	0
5W/95PP	95	5	0	0
10W/90PP	90	10	0	0
1W ₁₀₀₀ /99PP	99	0	0	1
5W ₁₀₀₀ /95PP	95	0	0	5
10W ₁₀₀₀ /90PP	90	0	0	10
1W ₁₀₀ /99PP	99	0	1	0
5W ₁₀₀ /95PP	95	0	5	0
10W ₁₀₀ /90PP	90	0	10	0

口冲击样条，注射温度为 200 ℃，注射压力为 35 MPa。

1.3 性能测试

在氮气氛围下，采用美国 TA 公司 Q-20 型差示扫描量热仪(DSC)对力学测试样条的熔融特性进行表征，约 5 mg 样品以 10 ℃/min 升温至 220 ℃。

采用日本 Rigaku 公司 D/max 2200vpc 型粉末 X 射线衍射仪在常温下对冲击样条的结晶形态进行表征。管压为 40 kV，管流为 20 mA，Cu Kα-射线，扫描速率为 4 (°)/min，扫描角度范围为 5°~40°。根据 Turner-Jones 公式^[16]计算 β-晶含量 K_β 。

$$K_\beta = \frac{H_\beta(300)}{H_\alpha(110) + H_\alpha(040) + H_\alpha(130) + H_\beta(300)}$$

式中： $H_\beta(300)$ 为 β-晶型衍射峰(300)的强度； $H_\alpha(110)$ 、 $H_\alpha(040)$ 、 $H_\alpha(130)$ 分别为 α-晶型的 3 个最强衍射峰(110)、(040)和(130)的强度。

采用 CMT6103 型微控万能试验机，分别按照 GB/T 16421—1996^[17] 和 GB/T 9341—2000^[18] 标准测试拉伸和弯曲性能。XJJ-5 型简支梁冲击实验机根据 GB/T 1043—93^[19] 标准测试缺口冲击性能。

采用 Hitachi S4800 扫描电子显微镜观察冲击断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 硅灰石填充 PP 复合材料的 β-成核作用

图 1 为 PP、β-PP、W 和 β-W 填充 PP 复合材料的 DSC 曲线和 XRD 谱图。从图 1(a)中可见，PP 和硅灰石填充 PP 复合材料均在 165 ℃附近出现一个强的熔融峰，归结于 α-晶的熔融。表明硅灰石加入并未改变 PP 晶型和熔融特性，仅形成 α-晶。相

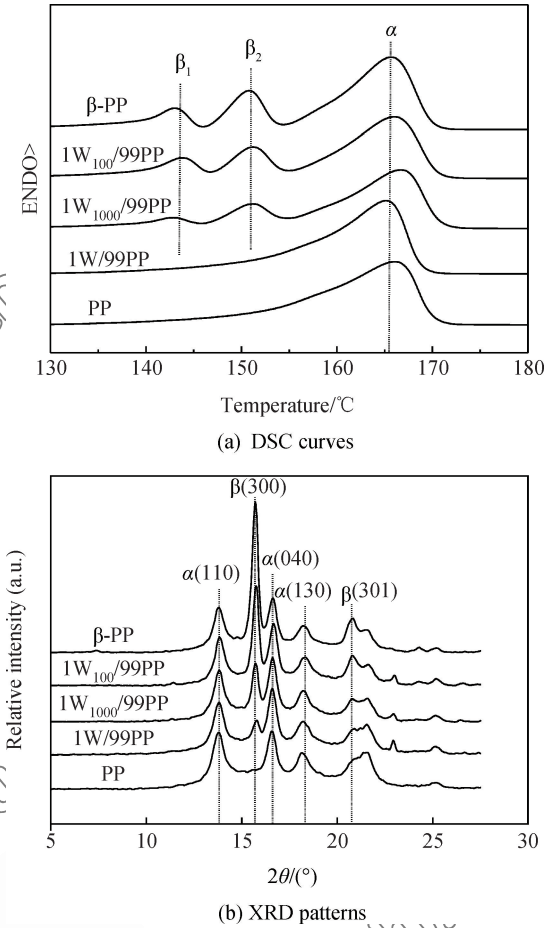


图 1 PP、β-PP、W 和 β-W 填充 PP 复合材料的 DSC 曲线和 XRD 谱图
Fig. 1 DSC curves and XRD patterns of PP, β-PP, W and β-W filled PP composites

比于 PP 和硅灰石填充 PP 复合材料，W₁₀₀ 和 W₁₀₀₀ 填充 PP 复合材料如同 β-PP 在熔融过程均出现 3 个熔融峰，分别对应于 PP 的 β₁-、β₂-和 α-晶的熔融^[8]。同时观察到 W₁₀₀ 填充 PP 复合材料中 β-晶熔融峰强度高于 W₁₀₀₀ 填充 PP 复合材料，说明负载庚二酸钙的硅灰石诱导 PP 形成 β-晶含量与硅灰石/庚二酸的质量比有关。

从图 1(b)中可见，β-PP、W 和 β-W 填充 PP 复合材料在 2θ=16.0° 附近出现 β 晶型(300)晶面衍射峰，β-晶含量为 β-PP > W₁₀₀/PP > W₁₀₀₀/PP > W/PP。由表 2 PP、β-PP、W 和 β-W 填充 PP 复合材料的 DSC 和 XRD 数据可知，β-PP 的 β-晶含量为 60%，W₁₀₀ 填充 PP 复合材料为 32%，但 1% W₁₀₀ 填充 PP 复合材料中庚二酸钙(质量分数为 0.012 4%)远低于 β-PP 中庚二酸钙用量(0.1%)，说明 W₁₀₀ 对 PP 结晶具有强的 β-成核作用。

表 2 PP、 β -PP、W 和 β -W 填充 PP 复合材料的 DSC 和 XRD 数据

Table 2 DSC and XRD data of PP, β -PP, W and β -W filled PP composites

Sample	$T_m^{\beta_1}/^{\circ}\text{C}$	$T_m^{\beta_2}/^{\circ}\text{C}$	$T_m^{\alpha}/^{\circ}\text{C}$	$K_{\beta}/\%$
PP	—	—	166.1	0
β -PP	142.5	150.3	165.2	60
1W/99PP	—	—	165.2	6
1W ₁₀₀ /99PP	142.7	151.1	166.7	16
1W ₁₀₀ /99PP	143.8	151.2	166.0	32

Notes: $T_m^{\beta_1}$, $T_m^{\beta_2}$ and T_m^{α} are β_1 , β_2 and α crystal melting peak temperature of sample, respectively; K_{β} is β -phase content of sample.

2.2 硅灰石填充 PP 复合材料的力学性能

图 2 为 PP、 β -PP、W 和 β -W 填充 PP 复合材料的缺口冲击强度(1、5 和 10 为填料的质量分数)。可见, 硅灰石/PP 复合材料的缺口冲击强度虽不及 β -PP, 但相比于 PP 有所提高。说明刚性粒子硅灰石具有的增韧作用低于 β -晶型 PP。W₁₀₀/PP 和 W₁₀₀₀/PP 复合材料的缺口冲击强度均在填充量为

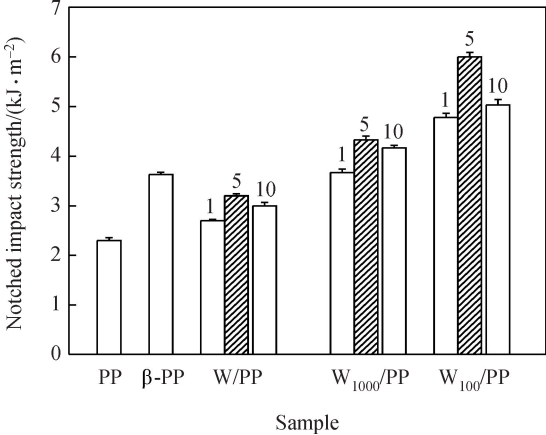


图 2 PP、 β -PP、W 和 β -W 填充 PP 复合材料的缺口冲击强度(1、5 和 10 为填料的质量分数)

Fig. 2 Notched impact strength of PP, β -PP, W and β -W filled PP composites (1, 5 and 10 are mass fraction of fillers)

5% 时达到最大值, 分别为 4.34 kJ/m² 和 6.01 kJ/m², 高于 5% 的硅灰石填充 PP 复合材料(3.21 kJ/m²)和 β -PP(3.60 kJ/m²)。根据 β -晶含量结果, 1% W₁₀₀填充 PP 复合材料的 β -晶含量仅为 β -PP 的一半, 但其缺口冲击强度为 4.78 kJ/m² 明显高于 β -PP, 表明硅灰石填充 β -PP 复合材料中存在协同增韧作用。

另外比较可见, 相同填充量的 W₁₀₀ 填充 PP 复合材料的缺口冲击强度高于 W₁₀₀₀ 填充 PP 复合材料, 表明负载庚二酸钙的硅灰石填充 PP 复合材料的冲击韧性还与填料的 β -成核作用高低和 β -晶含量有关。

表 3 为 PP、 β -PP、W 和 β -W 填充 PP 复合材料的拉伸和弯曲性能。发现 β -PP 的拉伸和弯曲性能低于 PP, 归因于 β -晶自身的软化作用。硅灰石的加入提高了 PP 的拉伸和弯曲模量, 对拉伸和弯曲强度影响不大。W/PP 复合材料的拉伸和弯曲模量随着硅灰石含量增加而提高, 归结于硅灰石具有的刚性增强作用。

W₁₀₀ 填充 PP 复合材料拉伸和弯曲性能明显高于 β -PP, 尤其高填充量的 W₁₀₀ 填充 PP 复合材料, 拉伸和弯曲模量高于 PP, 归结于硅灰石的增强作用。但 W₁₀₀ 填充 PP 复合材料拉伸模量和弯曲性能低于 W/PP 复合材料, 归结于 W₁₀₀ 填充 PP 复合材料形成 β -晶的影响。但随着 W₁₀₀ 用量增加, 硅灰石增强作用逐渐提高, 导致 W₁₀₀ 填充 PP 复合材料的拉伸模量逐渐增加。

值得指出的是, 虽然 W₁₀₀ 填充 PP 复合材料拉伸强度随 W₁₀₀ 用量增加而逐渐降低, 但高于相同填充量的硅灰石填充 PP 复合材料。认为硅灰石表面形成的庚二酸钙起到分散剂和界面改性剂作用, 有利于硅灰石在 PP 基体中分散和改善两者界面的相互作用, 更好地发挥硅灰石的增强作用。

表 3 PP、 β -PP、W 和 β -W 填充 PP 复合材料的拉伸和弯曲性能

Table 3 Tensile and flexural properties of PP, β -PP, W and β -W filled PP composites

Sample	Tensile modulus/MPa	Tensile strength/MPa	Flexural modulus/MPa	Flexural strength/MPa
PP	1 047.4±15.0	36.4±0.5	1 198.1±9.2	37.8±0.1
β -PP	873.4±6.4	34.2±0.2	1 174.8±21.0	26.1±0.9
1W/99PP	1 057.2±18.0	34.5±0.5	1 281.6±5.9	39.5±0.2
5W/95PP	1 124.5±17.0	34.5±0.5	1 382.1±14.0	39.7±0.5
10W/90PP	1 210.7±15.0	34.8±0.4	1 587.3±12.0	40.4±0.6
1W ₁₀₀ /99PP	945.5±13.0	37.4±0.6	1 141.9±26.0	33.3±0.1
5W ₁₀₀ /95PP	1 014.3±8.3	36.3±0.5	1 342.0±13.0	33.8±0.1
10W ₁₀₀ /90PP	1 142.6±17.0	35.0±0.4	1 615.6±10.0	36.9±0.2

2.3 硅灰石填充 PP 复合材料的断裂形态

图 3 为 PP 和 β -PP 的冲击断面 SEM 照片。相比于 PP, β -PP 在冲击过程中产生更多的塑性形变, 从而导致 β -PP 高的冲击强度。图 4 为硅灰石填充 PP 复合材料的冲击断面 SEM 照片。可见硅灰石在基体内定向排列, 但硅灰石与 PP 基体界面结合不良。图 5 为 W_{100} 填充 PP 复合材料的冲击断面

SEM 照片。相比于硅灰石填充 PP 复合材料出现更为明显的塑性形变, 与 β -晶 PP 形成有关。图 6 为 W 和 W_{100} 填充 PP 复合材料的冲击断面 SEM 照片。发现 W_{100} 填充 PP 复合材料中硅灰石牢牢镶嵌在 PP 基体内, 表明硅灰石表面负载庚二酸钙能改善硅灰石与 PP 界面黏结, 界面作用较硅灰石填充 PP 复合材料的强。

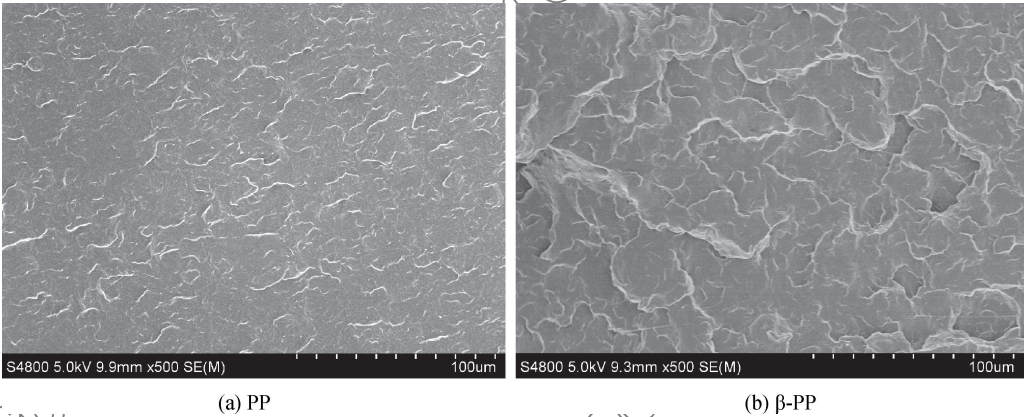


图 3 PP 和 β -PP 的冲击断面 SEM 照片
Fig. 3 SEM photographs of impact fracture surface of PP and β -PP

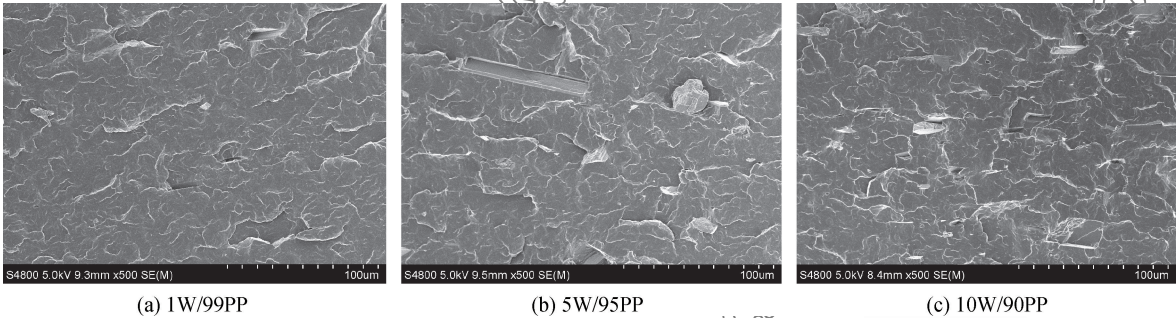


图 4 硅灰石填充 PP 复合材料的冲击断面 SEM 照片
Fig. 4 SEM photographs of impact fracture surface of wollastonite filled PP composites

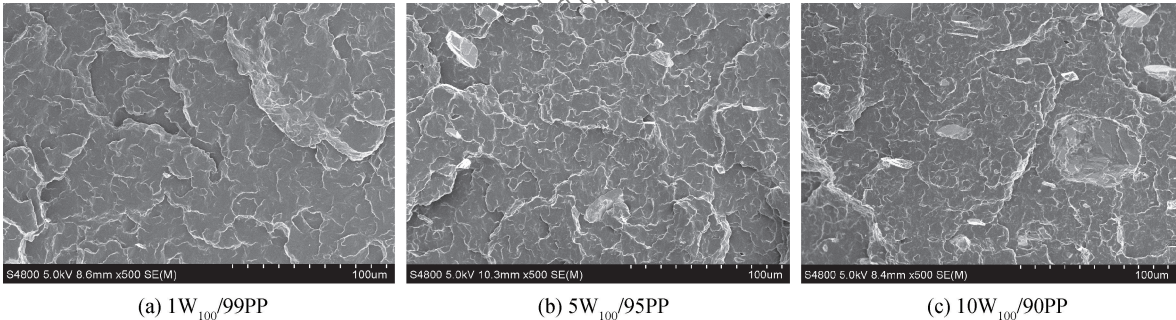
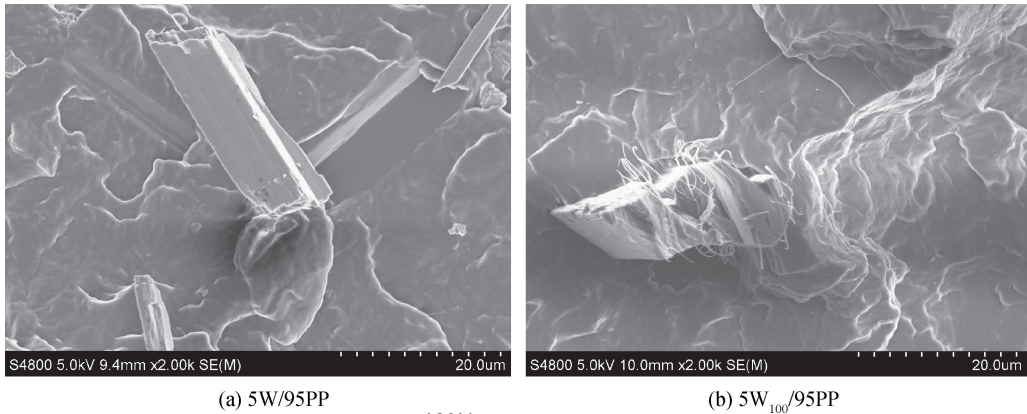


图 5 W_{100} 填充 PP 复合材料的冲击断面 SEM 照片
Fig. 5 SEM photographs of impact fracture surfaces of W_{100} filled PP composites



(a) 5W/95PP

(b) 5W₁₀₀/95PP图6 W和W₁₀₀填充PP复合材料的冲击断面SEM照片Fig. 6 SEM photographs of impact fracture surface of W and W₁₀₀ filled PP composites

3 结 论

(1) 硅灰石填充聚丙烯(W/PP)复合材料形成 α -晶, 负载庚二酸钙的硅灰石填充聚丙烯(W/ β -PP)复合材料中 β -晶和 α -晶共存。

(2) W/ β -PP复合材料的缺口冲击强度明显高于W/PP复合材料和 β -聚丙烯(β -PP), 说明硅灰石与 β -晶型PP存在协同增韧作用。硅灰石和负载庚二酸钙的硅灰石填充聚丙烯复合材料的缺口冲击强度均在填料质量分数为5%时达到最大值, 且与填料是否具有 β -成核作用及其高低有关。

(3) W/ β -PP复合材料的拉伸和弯曲模量明显高于PP和 β -PP, 归结于硅灰石的增强作用, 拉伸强度高于W/PP复合材料, 认为硅灰石表面形成庚二酸钙起到分散剂和界面改性剂作用, 有利于硅灰石在PP基体中分散和改善两者的界面相互作用, 从而获得高性能的W/ β -PP复合材料。

参考文献:

[1] 容敏智, 章明秋, 郑永祥, 等. 纳米SiO₂增韧增强聚丙烯的界面效应与逾渗行为[J]. 复合材料学报, 2002, 19(1): 1-4.
RONG M Z, ZHANG M Q, ZHENG Y X, et al. Interfacial effects and percolation behavior in silica nanoparticles filled polypropylene composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2002, 19(1): 1-4 (in Chinese).

[2] 季光明, 陶杰, 汪涛, 等. 纳米TiO₂填充改性PP的力学性能研究[J]. 复合材料学报, 2005, 22(5): 100-106.
JI G M, TAO J, WANG T, et al. Investigation on the mechanical properties of nano-TiO₂/PP composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2005, 22(5): 100-106 (in Chinese).

[3] 郑艳红, 蔡楚江, 沈志刚, 等. 微纳米SiO₂/PP复合材料增

强增韧的实验研究[J]. 复合材料学报, 2007, 24(6): 19-25.
ZHENG Y H, CAI C J, SHEN Z G, et al. Toughening and strengthening of micro- and nano-SiO₂/PP composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2007, 24(6): 19-25 (in Chinese).

[4] BALKAN O, DEMIRER H. Mechanical properties of glass bead- and wollastonite-filled isotactic-PP composites modified with thermoplastic elastomers [J]. Polymer Composites, 2010, 31(7): 1285-1308.

[5] ZHANG L, LI C, HUANG R. Toughness mechanism in polypropylene composites: Polypropylene toughened with elastomer and calcium carbonate [J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2004, 42(9): 1656-1662.

[6] CHEN X, YU J, LUO Z, et al. Study on mechanical properties and phase morphology of polypropylene/polyolefin elastomer/magnesium hydroxide ternary composites [J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(5): 657-663.

[7] PAPAGEORGIOUAB D G, CHRISSAFISB K, BIKIARISC D N. β -nucleated polypropylene: Processing, properties and nanocomposites [J]. Polymer Reviews, 2015, 55(4): 596-629.

[8] VARGA J. β -modification of isotactic polypropylene: Preparation, structure, processing, properties, and application [J]. Journal of Macromolecular Science Part B, 2002, 41(4): 1121-1171.

[9] ZHANG Z, WANG C, MENG Y, et al. Synergistic effects of toughening of nano-CaCO₃ and toughness of β -polypropylene [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2012, 43(1): 189-197.

[10] DING Q, ZHANG Z, DAI X, et al. Crystalline morphology and mechanical properties of isotactic polypropylene composites filled by wollastonite with β -nucleating surface [J]. Polymer Composites, 2014, 35(8): 1445-1452.

[11] PAPAGEORGIOU D G, FILIPPOUSI M, PAVLIDOU E,

- et al. Effect of clay modification on structure property relationships and thermal degradation kinetics of β -polypropylene/clay composite materials[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 122(1): 393-406.
- [12] KANG J, HE J, CHEN Z, et al. Effects of β -nucleating agent and crystallization conditions on the crystallization behavior and polymorphic composition of isotactic polypropylene/multi-walled carbon nanotubes composites[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2015, 26(1): 32-40.
- [13] CHEN C, ZHANG Z, DING Q, et al. Influence of different β -nucleating agent on crystallization behavior, morphology, and melting characteristic of multiwalled carbon nanotube-filled isotactic polypropylene nanocomposites[J]. *Polymer Composites*, 2015, 36(4): 635-643.
- [14] WU H, LI X, CHEN J, et al. Reinforcement and toughening of polypropylene/organic montmorillonite nanocomposite using β -nucleating agent and annealing[J]. *Composites Part B: Engineering*, 2013, 44(1): 439-445.
- [15] DING Q, ZHANG Z, WANG C, et al. Preparation and characterization of wollastonite with a β -nucleating surface and its filled isotactic polypropylene composites[J]. *Journal of Materials Science*, 2013, 48(15): 5225-5235.
- [16] TURNER-JONES A, AIZLEWOOD J, BECKETT D. Crystalline forms of isotactic polypropylene[J]. *Die Makromolekulare Chemie*, 1964, 75(1): 134-158.
- [17] 全国塑料标准化技术委员会物理力学试验方法分会. 塑料拉伸性能小试样试验方法: GB/T 16421—1996[S]. 北京: 中国标准出版社, 1996.
- Test Method for Plastic Branch of National Technical Committee of Standardization for Physical Mechanics. *Plastics—Determination of tensile properties by use of small specimens*: GB/T 16421—1996[S]. Beijing: Standards Press of China, 1996 (in Chinese).
- [18] 全国塑料标准化技术委员会塑料树脂产品分会. 塑料弯曲性能试验方法: GB/T 9341—2000[S]. 北京: 中国标准出版社, 2000.
- The National Standardization Technical Committee Plastic Resin Product Branch. *Plastics—Determination of flexural properties*: GB/T 9341—2000[S]. Beijing: Standards Press of China, 2000 (in Chinese).
- [19] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 硬质塑料简支梁冲击试验方法: GB/T 1043—93[S]. 北京: 中国标准出版社, 1993.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. *Plastics—Determination of charpy impact strength of rigid materials*: GB/T 1043—93[S]. Beijing: Standards Press of China, 1993 (in Chinese).

Reinforcement and toughening of wollastonite filled β -polypropylene composites

DING Qian¹, ZHANG Zishou², LUO Jianxin¹, MAI Kancheng²,

(1. Department of Materials and Chemical Engineering, Hunan Institute of Technology, Hengyang 421002, China;

2. Key Laboratory of High Performance Polymer Based Composites of Guangdong Province, Key Laboratory of Polymeric Composites and Functional Materials of Ministry of Education, Materials Science Institute, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: In order to obtain wollastonite filled β -polypropylene (W/ β -PP) composites with high toughness, calcium pimelate-supported wollastonite (β -W) was used to fill polypropylene (PP). The β -nucleating effect of β -W in W/ β -PP composites was investigated, and mechanical properties of wollastonite and β -W filled PP composites were compared. The results show that wollastonite filled polypropylene (W/PP) composites mainly form α -crystal, while β -W has strong β -nucleating effect for PP crystallization. The notched impact strength of W/PP composites is lower than that of β -polypropylene (β -PP), and the synergistic effect of toughening between wollastonite and β -crystal results in higher notched impact strength of W/ β -PP composites compare with β -PP. The notched impact strength of W/ β -PP composites increase firstly and then decrease with the increase of the β -W content and reaches to the maximum at the mass fraction of 5%. In addition, the reinforcement of wollastonite enhances the stiffness of β -PP.

Keywords: wollastonite; β -polypropylene; β -nucleating effect; reinforcement; toughening