

两种核-壳结构复合微球对聚丙烯的改性研究

Modification of Polypropylene by Two Kinds of Core/Shell Composite Microspheres

赵彦生, 马德鹏, 吴凤龙, 陈 凯, 刘永梅, 魏 华, 吴永新

(太原理工大学 化学化工学院, 太原 030024)

ZHAO Yansheng, MA Depeng, WU Fenglong,

CHEN Kai, LIU Yongmei, WEI Hua, WU Yongxin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan

University of Technology, Taiyuan 030024, China)

摘要: 以吸附自组装和共缩聚法制备的 PS/MCM-41-g-MPS 和 P(St-MPS)/MCM-41 两种具有不同界面作用的“核-壳”结构复合微球为填料, 对聚丙烯(Polypropylene, PP)进行改性, 研究了复合微球种类及用量对 PP 力学与结晶性能的影响。结果表明: 两种复合微球的添加均可以显著提高 PP 的力学性能, 在复合微球 PS/MCM-41-g-MPS 和 P(St-MPS)/MCM-41 的添加量均为 2% (质量分数, 下同) 时, 两种 PP 复合材料的拉伸强度分别比纯 PP 提高了 12% 和 13%; 而添加量为 4% 时, 两种复合材料的冲击强度分别提高了 68% 和 63%, 复合微球的添加也促进了 β 晶的形成; 但由于两种复合微球核-壳界面作用的不同, 对 PP 力学及结晶性能的改善作用具有一定的差异; SEM 测试表明, 核-壳粒子界面作用不同, 直接影响其在基体中的分散及增韧增强效果。

关键词: 核-壳结构复合微球; 改性; 聚丙烯; 性能

中图分类号: TQ327.8 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2011)01-0072-04

Abstract: Two kinds of core-shell composite microspheres with different interfacial interaction, polystyrene/MCM-41-g-methacryloxypropyltrimethoxysilane (PS/MCM-41-g-MPS) and poly(styrene-g-methacryloxypropyltrimethoxysilane) / MCM-41 [P(St-MPS) / MCM-41], were added into polypropylene (PP) to improve its properties. The composite microspheres were prepared by using adsorption self-assembly method and co-condensation synthesis method, respectively. The effects of composite microspheres and their loading amount on the mechanical properties and crystallinity of PP composites were investigated. The results show that two kinds of composite microspheres can significantly improve the mechanical properties of PP. The tensile strength of two kinds of PP composites increases 12% and 13% of pure PP when the content of composite microspheres PS/MCM-41-g-MPS and P(St-MPS)/MCM-41 are 2% mass fraction; the impact strength reaches the maximum when the composite microspheres are 4% mass fraction, increases by 68% and 63%, respectively. The addition of composite microspheres also promote the formation of β crystal. However, there are some differences in mechanical properties and crystallinity of PP composites because the interfacial interaction of two composite microspheres added is different. SEM shows that core-shell interfacial interaction also directly affects their dispersion in the matrix and the toughening and reinforcing effect.

Key words: core-shell composite microsphere; modification; polypropylene; property

聚丙烯在五大通用塑料中, 发展历史虽短, 却是世界塑料工业发展最快的品种之一, 其产量与产能均呈稳步递增态势, 然而聚丙烯韧性及强度较低的缺点却限制了它的应用。单纯橡胶/弹性体增韧或刚性粒子增强的方法都存在着一些缺点。橡胶/弹性体增韧聚丙烯(Polypropylene, PP), 虽然冲击韧性得到了很大

提高, 但橡胶或弹性体的加入, 往往会导致聚丙烯的强度和模量损失太多。刚性粒子的加入能达到增强的效果, 但在增强的同时却降低了材料的韧性^[1]。

1969 年, Matonis 等^[2]提出了“核-壳”结构理论模型, 指出将低模量的弹性体层所包覆的高模量刚性粒子均匀分散在聚合物基体中, 有可能设计得到

比基体树脂具有更高韧性和更高刚性的新型聚合物基复合材料。

本工作在“核壳”结构理论上并结合分子筛具有空阔的孔道体系和较大的比表面积的性质,合成出两种具有不同核壳界面结构的复合微球 PS/MCM-41-g-MPS 和 P(St-MPS)/MCM-41,并添加到聚丙烯中,研究复合微球对 PP 复合材料性能的影响,以及由于两种复合微球的不同界面作用而引起的复合材料的性能差异。

1 实验

1.1 主要原料

聚丙烯(PP),辽阳石化分公司烯烃厂;核壳复合微球,实验室自制;十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)和正硅酸乙酯(TEOS),分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心; γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(MPS),分析纯,湖北德邦化工新材料有限公司。

1.2 设备与仪器

TE-34 型双螺杆挤出机;JPH80 型注塑机;CMT4204 型电子万能拉力试验机;XCJ-40 型冲击试验机;Rigaku D max 2500 型 X 射线衍射仪;100CX 型扫描电镜。

1.3 实验步骤

1.3.1 复合微球的制备

两种复合微球 PS/MCM-41-g-MPS(A) 和 P(St-MPS)/MCM-41(B) 分别采用吸附自组装法^[3]和共缩聚法制备^[4,5]。前者是在含有 PS 微球的无皂乳液体系中以 CTAB 为模板剂,TEOS 和 MPS 为共硅源合成的,其中 MPS 除作共硅源外还是该复合微球的表面处理剂;后者是在含有 P(St-MPS) 微球的无皂乳液体系中以 CTAB 为模板剂,TEOS 为硅源合成的。

1.3.2 复合微球改性 PP 材料的制备

把干燥的 PP、助剂和复合微球加入到高混机中混合 15min 后,放入双螺杆挤出机中熔融共混,挤出、造粒,用注塑机注塑成标准测试样条,以供测试。本工作将添加了复合微球 A 的 PP 复合材料记为 PPA,添加了复合微球 B 的 PP 复合材料记为 PPB。

1.4 分析测试

1.4.1 力学性能测试

拉伸性能测试按照 GB/T 1040—1992 进行;弯曲性能测试按照 GB/T 9341—1988 进行;冲击性能测试按照 GB/T 1043—1993 进行。

1.4.2 XRD 测试

设定 Cu 靶,工作电压 40kV,工作电流 100mA,扫

描速率 $2(^{\circ})/\text{min}$,扫描角度 2θ 为 $10^{\circ}\sim 30^{\circ}$ 。

1.4.3 SEM 测试

用扫描电子显微镜(100CX 型)观察复合材料冲击断面的微观形态。

2 结果与讨论

2.1 PP 复合材料的力学性能

图 1~3 分别是 PPA 和 PPB 的拉伸、冲击和弯曲强度与复合微球种类及含量之间的关系曲线。可以看出,两种复合微球的添加均可以显著提高 PP 的拉伸、冲击和弯曲性能。随着复合微球添加量的增加,PPA 和 PPB 的力学性能均呈现先升高后降低的趋势。产生这种现象的原因是具有核壳结构的复合微球的壳层是分子筛 MCM-41,具有规则的介孔孔道结构,在熔融共混过程中,PP 分子链能够进入 MCM-41 的孔道中,使复合微球与基体之间产生较强的界面黏结力,可以承载较高的应力,进而提高了材料的力学性能;但随着微球用量的继续增加,由于复合微球在基体中会出现团聚现象,使力学性能有所降低。PPA 和 PPB 的拉伸强度在复合微球含量为 2% (质量分数,下同) 时达到最大(图 1),分别为 40.29、40.77MPa;PPA 和 PPB 的冲击强度(图 2)是在复合微球含量为 4% 时达到最大,分别为 12.05、11.72kJ/m²,比纯 PP 分别提高了 68% 和 63%;PPA 的弯曲强度在复合微球 A 含量为 8% 时最高,为 40.52MPa,PPB 在微球含量为 4% 时最大弯曲强度为 45.94MPa,比纯 PP 分别提高了 26% 和 43%。

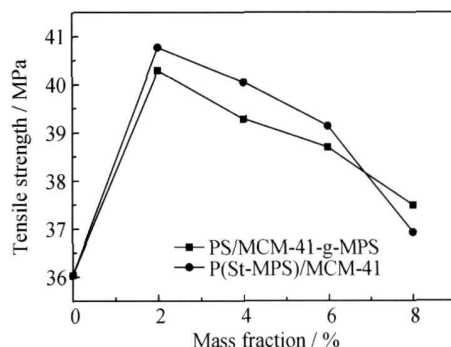


图 1 PP 复合材料的拉伸强度与复合微球及其含量的关系

Fig. 1 Tensile strength of PP composites with different content of composite microspheres

从图 1~3 中还可以看出, A 和 B 两种复合微球在改善 PP 的力学性能上存在一定的差异。PPA 的冲击性能稍好于 PPB,而在拉伸和弯曲性能方面,PPB 要好一些。这主要是由于两种复合微球的核壳之间

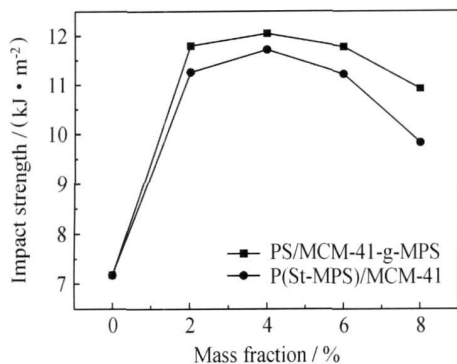


图 2 PP 复合材料的冲击强度与复合微球及其含量的关系

Fig. 2 Impact strength of PP composites with different content of composite microspheres

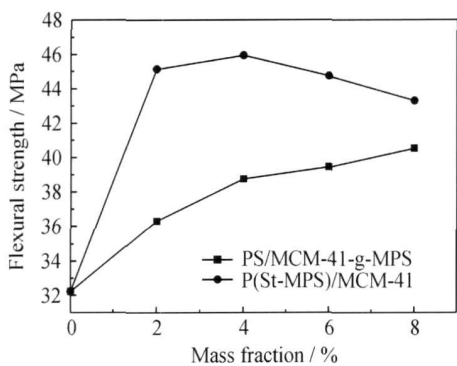


图 3 PP 复合材料的弯曲强度与复合微球及其含量的关系

Fig. 3 Flexural strength of PP composites with different content of composite microspheres

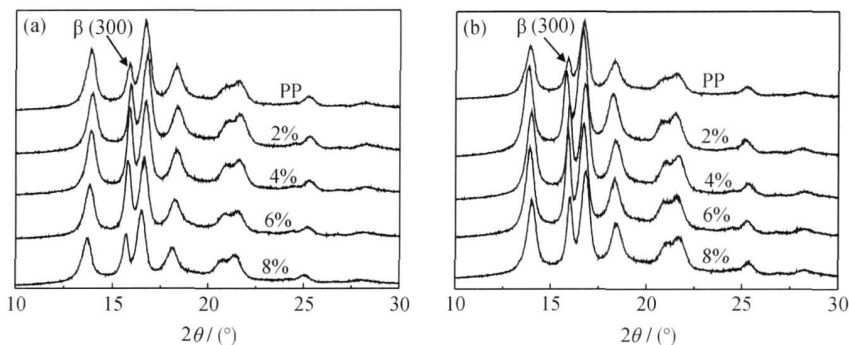


图 4 PPA(a) 与 PPB(b) 的 XRD 图

Fig. 4 The XRD spectra of PPA (a) and PPB (b)

式中: $H_{\beta(300)}$ 是 $\beta(300)$ 晶面衍射峰强度; $H_{\alpha(110)}$, $H_{\alpha(040)}$ 和 $H_{\alpha(130)}$ 是三个 α 晶面的衍射峰强度。计算出的 β 晶含量如图 5 所示。

由图 5 可以看出, 随着复合微球含量的增加, β 晶含量先升高后降低。在微球含量为 4% 时达到最大值。其中 PPA 体系为 30.77%, PPB 体系为 28.76%, 均比纯 PP 高出 50% 左右, 由此表明复合微球能够起

具有不同的界面作用。存在于复合微球 B 的核壳之间的 MPS, 所含有的双键与 St 由于发生共聚反应而链接在一起, 其无机端则是合成壳层 MCM-41 的共硅源, 因此核壳之间是以化学键相链接的, 界面黏结力大。而复合微球 A 的核壳间由于没有化学作用, 核壳界面作用较弱, 黏结力较小。当受到外力作用时, PPB 因为黏结力大, 核壳之间不容易发生剥离, 而 PPA 则容易发生核壳间的剥离, 产生一些微小的空穴(图 4)。这些空穴的产生可以吸收能量, 还可以引发银纹吸收能量, 从而提高材料的韧性^[6], 因此 PPA 的冲击强度好于 PPB。但微球 B 的这种强的核壳界面作用, 由于可承载更大的应力, 进而增强了复合材料抵抗变形的能力, 因此 PPB 的拉伸及弯曲性能要比 PPA 好。

2.2 PP 复合材料的 XRD 分析

图 4(a), (b) 分别是 PPA 和 PPB 的 XRD 图。在 2θ 为 13.8° , 16.7° 和 18.3° 处分别出现了 $\alpha(110)$, $\alpha(040)$ 和 $\alpha(130)$ 晶面的衍射峰, 在 15.8° 处出现了 $\beta(300)$ 晶面的衍射峰。

由图 4 可以看出两种复合微球的加入, 使 $\beta(300)$ 晶面的衍射峰得到了不同程度的增强, 其 β 晶含量 K_{β} 可由式(1)计算^[7]:

$$K_{\beta} = \frac{H_{\beta(300)}}{H_{\alpha(110)} + H_{\alpha(040)} + H_{\alpha(130)} + H_{\beta(300)}} \times 100\% \quad (1)$$

到 β 晶型成核剂的作用, 促进了 β 晶的形成。 β 晶结构疏松, 结晶不完全, 球晶之间没有明显的界面, 在相邻球晶边界处, 片晶互相交错, 并且在 β 晶的多孔结晶区域中存在大量的连续分子链连接形成的扩展型链段, 这种形态使得 β 晶的材料在破坏时可吸收较多能量, 显示出较好的韧性^[8]。因此复合材料的冲击性能得到了明显增强, 这与力学性能的测试结果相一致。

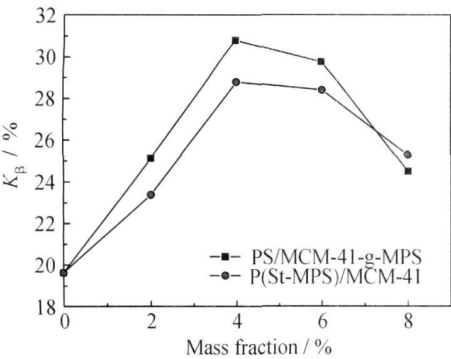


图5 PP复合材料的 K_{β} 与复合微球及其含量的关系
Fig. 5 K_{β} of PP composites with different content of composite microspheres

2.3 PP复合材料的SEM分析

图6是PPA和PPB冲击断面的SEM形貌图。可以看出,当添加复合微球的量较少时(图6(a),(c)),复合微球可以均匀地分散在基体中;当添加量较多时(图6(b),(d)),两种粒子在基体中出现了不同程度的团聚现象,其中B的团聚现象明显高于A。这是由于复合微球A表面的MPS起到了增容作用,改善了微球在PP基体中的分散性。

比较图6(a),(c)还可以明显看到,PPA和PPB的断面结构具有一定的差异。PPA断面上存在一些微小的空穴,而PPB的断面上几乎没有。这种断面结构的差异是由于两种微球自身结构的差异造成的。当

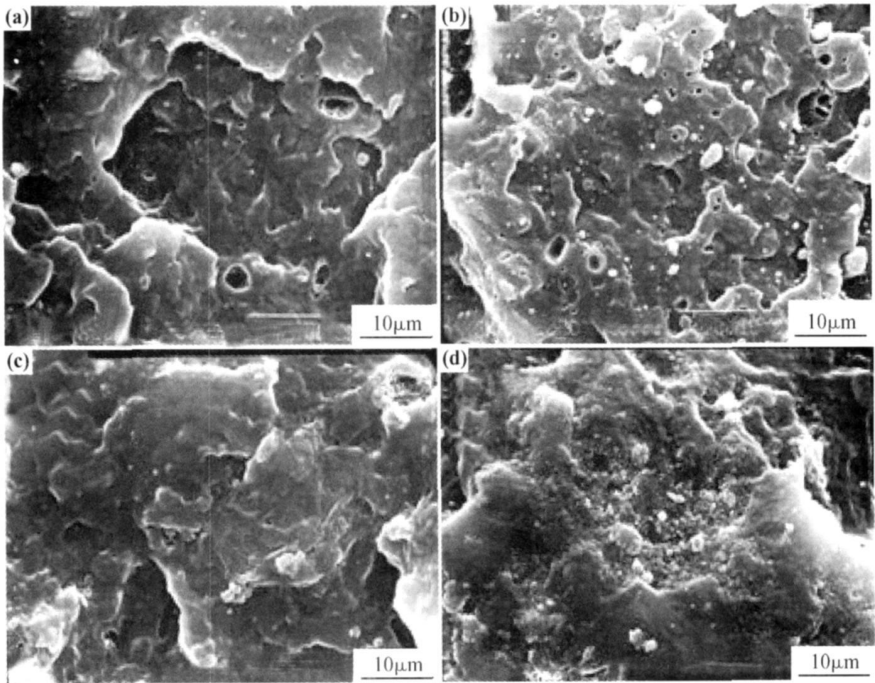


图6 PP复合材料的SEM形貌 (a) 4% PPA; (b) 8% PPA; (c) 4% PPB; (d) 8% PPB
Fig. 6 The SEM micrographs of PP composites (a) 4% PPA; (b) 8% PPA; (c) 4% PPB; (d) 8% PPB

材料受到冲击时,复合微球A的核壳间由于界面作用较弱,容易剥离而产生空穴;而复合微球B的核壳之间由于以化学键相链接,剥离困难不易产生空穴。空穴增韧机理^[9]认为,空穴化会导致材料应力状态的转变,从而引发剪切屈服,阻止裂纹进一步扩展,消耗大量能量,使材料的韧性得以提高,这是PPA的冲击性能好于PPB的一个重要原因。

3 结论

(1) 两种复合微球的添加均能够明显改善PP复合材料的力学性能。在PS/MCM-41-g-MPS和P(St-MPS)/MCM-41复合微球添加量为2%时,两种复合

材料的拉伸强度分别达到40.29 MPa和40.77 MPa,比纯PP提高了12%和13%;当添加量均为4%时,冲击强度提高到12.05 kJ/m²和11.72 kJ/m²,此时弯曲强度也分别提高了26%和43%。

(2) 由于两种复合微球的核壳之间具有不同的界面作用,在改善PP复合材料的力学性能方面产生了一定的差异。核壳界面作用强有利于拉伸和弯曲性能的提高,而核壳界面作用弱则有利于冲击性能的提高。

(3) 两种复合微球的加入能够起到β晶成核剂的作用,促进β晶的形成,提高PP的β晶含量。两种复合微球的添加量均为4%时,PP复合材料的β晶含量比纯PP提高了50%左右。
(下转第80页)

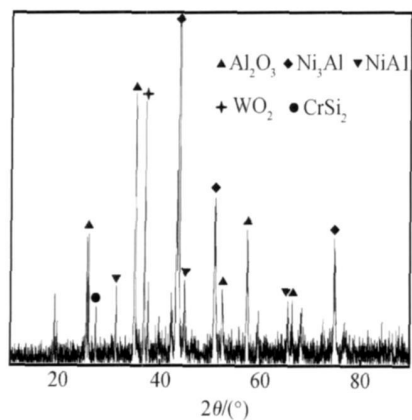


图 7 AlYSi 涂层 1100℃, 2000h 氧化后 X 射线衍射图

Fig. 7 XRD pattern of AlYSi coatings at 1100℃ for 2000h

3 结论

(1) 采用电弧离子镀技术在镍基高温合金 K465 上制备 AlYSi 沉积扩散型涂层。在 1100℃ 高温氧化实验条件下, 无涂层合金氧化寿命为 1300h, 有涂层合金氧化寿命大于 2000h, 涂层显著提高了合金的氧化寿命。

(2) 涂层在氧化过程中表面形成了 Al_2O_3 保护膜, 对合金提供保护, 随着氧化时间的延长, 氧化膜会发生剥落。

(3) AlYSi 涂层主要由 β -NiAl 相组成, 随着氧化时间的延长, Al 元素不断消耗, β -NiAl 相发生退化, 转

变成 γ' - Ni_3Al 相, 抗氧化能力下降。

参考文献

- [1] 杨世伟, 王永贵, 姜艳, 等. K4104 合金渗 Al 涂层抗高温氧化性能研究[J]. 热加工工艺, 2005, (10): 38-40.
- [2] 刘培生. 铝化物高温防护涂层的现状[J]. 稀有金属材料与工程, 2003, (9): 681-685.
- [3] 杨忠林, 莫龙生, 余霞飞, 等. 铝-硅涂层防护性能的研究[J]. 中国腐蚀与防护学报, 1981, 1(4): 28-37.
- [4] POMEORY M J. Coatings for gas turbine materials and long term stability issues[J]. Materials and Design, 2005, 26(3): 223-231.
- [5] 郭殿品, 张尊礼, 张凡云, 等. 耐热扩散涂层在燃气轮机上的应用现状及趋势[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2005, 17(1): 59-62.
- [6] PINT B A, MARTIN J R, HOBBS L W. The oxidation mechanism of θ Al_2O_3 scales[J]. Solid State Ionics, 1995, 78(1): 99-107.
- [7] 李美栓, 张亚明. 活性元素对合金高温氧化的作用机制[J]. 腐蚀科学与防护技术, 2001, 13(6): 333-337.
- [8] LI M J, SUN X F, GUAN H R. Cyclic oxidation behavior of palladium modified aluminide coating [J]. Surface and Coatings Technology, 2003, 167(1): 106-111.

收稿日期: 2009-11-11; 修订日期: 2010-11-13

作者简介: 张鹏飞(1980—), 男, 硕士, 主要从事高温腐蚀与防护的研究, 联系地址: 北京 81 信箱 5 分箱(100095), E-mail: zhangpf621@163.com

(上接第 75 页)

参考文献

- [1] YANG H, ZHANG Q, GUO M, et al. Study on the phase structures and toughening mechanism in PP/EPDM/ SiO_2 ternary composites[J]. Polymer, 2006, 47(6): 2106-2115.
- [2] MATONIS V A, SMALL N C. A macroscopic analysis of composites containing layered spherical inclusions [J]. Polymer Engineering and Science, 1969, 9(2): 90-99.
- [3] ZHAO Y S, WANG H, LIU Y M, et al. Hollow MCM-41 microspheres derived from P(St MMA)/MCM-41 core/shell composite particles [J]. Materials letters, 2008, 62(27): 4254-4256.
- [4] 赵彦生, 陈凯, 刘永梅, 等. 共缩聚法制备功能化 P(St-MPS)/MCM-41 核壳复合微球[J]. 微细加工技术, 2008, (6): 34-36.
- [5] ZHAO Y S, CHEN K, LIU Y M, et al. A facile method to synthesize hollow MCM-41 microspheres via P(St-MPS)/MCM-41 core/shell composite microspheres[J]. Chemistry Letters, 2009, 38(1): 66-67.

- [6] 孟季茹, 梁国正, 秦华宇, 等. 刚性粒子增韧增强聚合物的研究概况[J]. 塑料, 2002, 31(2): 47-50.
- [7] JONES A T, AIZLEWOOD J M, BECKETT D R. Crystalline forms of isotactic polypropylene [J]. Die Makromolekulare Chemie, 1964, 75(1): 134-158.
- [8] RAAB M, KOTEK J, BALDRAN J. Toughness profile in injection molded polypropylene: the effect of the β -modification [J]. Applied Polymer Science, 1998, 69(11): 2255-2259.
- [9] YEE A F, PEARSON R A. Toughening mechanisms in elastomer modified epoxies: part 1 mechanical studies [J]. Journal of Materials Science, 1986, 21(7): 2462-2474.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50573053)

收稿日期: 2010-01-06; 修订日期: 2010-11-15

作者简介: 赵彦生(1962—), 男, 教授, 博士, 主要从事高分子材料的合成及改性方面的研究, 联系地址: 山西省太原市迎泽西大街 79 号, 太原理工大学化学化工学院(030024), E-mail: zhaoyansheng@tyut.edu.cn