

无机刚性粒子及其级配共混增强增韧聚丙烯的研究

材料加工工程 专业

研究生：杨 坤

指导教师：李光宪 教授

摘 要

聚丙烯作为一种常见的热塑性塑料，由于其良好的加工性，较高的力学性能，易回收和低成本等特点，使其在包装、日常消费用品和汽车配件等方面得到广泛的应用。但由于其模量小，缺口敏感性强，冲击强度低，特别是低温和高应变速率下的冲击强度低，PP作为工程塑料的应用受到限制。因此，如何提高PP的冲击强度和模量受到人们的极大关注。

无机刚性粒子加入聚丙烯中能够降低材料的成本，但所得复合材料的某些力学性能往往降低，包括屈服强度和冲击强度。如何用无机刚性粒子增强增韧聚丙烯是人们关心的一个课题。影响无机刚性粒子增强增韧聚丙烯的因素很多，本论文分别选用四种粒径的碳酸钙(CC25、CC4、CC1.8和CC0.07，平均粒径分别为25 μm 、4 μm 、1.8 μm 和0.07 μm)和四种粒径的玻璃微珠(GB15、GB10、GB5和GB2.5，平均粒径分别为15 μm 、10 μm 、5 μm 和2.5 μm)，两种类型的聚丙烯(等规均聚聚丙烯(PP1)和无规共聚聚丙烯(PP2))及由这两种聚丙烯按不同比例共混所得的三种共混聚丙烯(共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比)，PP3)、共混聚丙烯(F401:K8003=3:1(质量比)，PP4)和共混聚丙烯(F401:K8003=1:3(质量比)，PP5))，研究了聚丙烯基体韧性、无机刚性粒子形状和粒径大小对聚丙烯增强增韧的影响。同时，把四种粒径碳酸钙中的纳米碳酸钙与另三种微米碳酸钙级配共混(共混碳酸钙(CC25:CC0.07=1:1(质量比)，CC25/CC0.07)、共混碳酸钙(CC4:CC0.07=1:1(质量比)，CC4/CC0.07)和共混碳酸钙(CC1.8:CC0.07=1:1(质量比)，CC1.8/CC0.07))，纳米碳酸钙与四种粒径的玻璃微珠级配共混(共混玻璃微珠与纳米碳酸钙(GB15:CC0.07=1:1(质量比)，GB15/CC0.07)、共混玻璃微珠与纳

米碳酸钙(GB10:CC0.07=1:1(质量比), GB10/CC0.07)、共混玻璃微珠与纳米碳酸钙(GB5:CC0.07=1:1(质量比), GB5/CC0.07)和共混玻璃微珠与纳米碳酸钙(GB2.5:CC0.07=1:1(质量比), GB2.5/CC0.07))制成共混粒子。将所制得的共混粒子加入聚丙烯中, 研究无机刚性粒子级配共混是否真的能够产生协同效应增强增韧聚丙烯, 以及在何种情况下才能产生协同效应。通过实验得出以下一些主要结论:

1. 聚丙烯基体的韧性和碳酸钙的粒径大小是影响碳酸钙增强增韧聚丙烯的两个主要因素。不管何种韧性的聚丙烯基体, 四种粒径的碳酸钙中, 纳米碳酸钙CC0.07对聚丙烯的增韧效果最好, 其增韧机理主要是CC0.07在裂纹扩展过程中起的销钉作用。对于同一种聚丙烯基体, 当粒子添加量一样时, 填充三种微米碳酸钙(CC25、CC4和CC1.8)的复合材料的屈服强度、弯曲强度和模量相差不大, 但都大于填充纳米碳酸钙CC0.07的复合材料。只有在PP1基体中, 添加10wt%的CC0.07能够实现PP1的同时增强增韧。
2. 聚丙烯基体的韧性和玻璃微珠的粒径大小是影响玻璃微珠增强增韧聚丙烯的两个主要因素。对于实验所用的五种聚丙烯基体, 当玻璃微珠添加量合适时, GB2.5、GB5和GB10能够增韧等规聚丙烯(PP1), GB2.5和GB5能够增韧无规共聚聚丙烯(PP2)。GB2.5对这两种聚丙烯的增韧机理主要是GB2.5在裂纹扩展过程中起的销钉作用。但对于三种共混聚丙烯(PP3、PP4和PP5), 四种粒径的玻璃微珠(GB15、GB10、GB5和GB2.5)对其都不产生增韧作用。对于同一种聚丙烯基体, 当粒子添加量一定时, 添加粒径越小的玻璃微珠的复合材料的冲击强度越高, 但玻璃微珠的粒径大小对复合材料的弯曲强度和模量的影响很小。对于PP1基体, 当粒子含量在10-30wt%之间时, GB2.5能够实现同时增强增韧PP1。添加20wt%的GB5也能够同时增强增韧PP1。而对于PP2基体, 10wt%GB2.5和GB5的加入能够同时增强增韧PP2。
3. 聚丙烯基体的韧性和用于碳酸钙级配共混的碳酸钙的粒径大小是影响共混碳酸钙增强增韧聚丙烯的两个主要因素。填充共混碳酸钙的复合材料的屈服强度、冲击强度、弯曲强度和模量介于分别填充单独碳酸钙的复合材料的性能之间。即在该实验中, 共混碳酸钙并不能产生协同效应。但填充共混碳酸钙的复合材料的综合力学性能好于填充单独碳酸钙的复合材料。对于实验所用的五种聚丙烯基体, 当共混粒子添加量合适时, 三种共混碳酸钙(CC25/CC0.07、CC4/CC0.07

和 CC1.8/CC0.07)均能增韧等规均聚聚丙烯(PP1)和无规共聚聚丙烯(PP2)。而对于三种共混聚丙烯(PP3、PP4 和 PP5)，三种共混碳酸钙对其都不产生增韧作用。共混碳酸钙增韧聚丙烯的机理主要是共混粒子中微米碳酸钙周围基体的空穴化作用和纳米碳酸钙在裂纹扩展过程中的销钉作用。当聚丙烯基体的韧性较小时，微米碳酸钙周围基体的空穴化作用是共混碳酸钙增韧聚丙烯过程中的主要因素，而当聚丙烯基体的韧性足够大时，纳米碳酸钙在裂纹扩展过程中的销钉作用是主要因素。对于同一种聚丙烯基体，当共混粒子添加量一定时，共混粒子中的微米粒子的粒径越小，复合材料的冲击强度越好，但共混粒子中的微米粒子的粒径大小对弯曲强度和模量的影响较小。只有在 PP1 基体中，添加 10wt% 的 CC25/CC0.07 能够实现 PP1 的同时增强增韧。

4. 聚丙烯基体的韧性和用于纳米碳酸钙与玻璃微珠级配共混的纳米碳酸钙和玻璃微珠的粒径大小是影响共混玻璃微珠与纳米碳酸钙增强增韧聚丙烯的两个主要因素。填充共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的复合材料的屈服强度、冲击强度、弯曲强度和模量介于分别填充单独玻璃微珠与纳米碳酸钙的复合材料的性能之间。即在该实验中，共混玻璃微珠与纳米碳酸钙并不能产生协同效应。但填充共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的复合材料的综合力学性能好于填充单独玻璃微珠与纳米碳酸钙的复合材料。对于实验所用的五种聚丙烯基体，当共混粒子添加量合适时，四种共混玻璃微珠与纳米碳酸钙(GB15/CC0.07、GB10/CC0.07、GB5/CC0.07 和 GB2.5/CC0.07)均能增韧等规均聚聚丙烯(PP1)，GB10/CC0.07、GB5/CC0.07 和 GB2.5/CC0.07 能增韧无规共聚聚丙烯(PP2)。而对于三种共混聚丙烯(PP3、PP4 和 PP5)，四种共混粒子对其都不产生增韧作用。共混玻璃微珠与纳米碳酸钙增韧聚丙烯的机理主要是共混粒子中微米玻璃微珠周围基体的空穴化作用和纳米碳酸钙在裂纹扩展过程中的销钉作用。当聚丙烯基体的韧性较小或玻璃微珠粒径较大时，玻璃微珠周围基体的空穴化作用是共混粒子增韧聚丙烯过程中的主要因素；而当聚丙烯基体的韧性足够大且玻璃微珠的粒径足够小时，纳米碳酸钙在裂纹扩展过程中的销钉作用是主要因素。对于同一种聚丙烯基体，当共混粒子添加量一定时，共混粒子中的玻璃微珠的粒径越小，复合材料的冲击强度越好，但共混粒子中的玻璃微珠的粒径大小对弯曲强度和模量的影响较小。只有在 PP1 基体中，当共混粒子的加入量小于 20wt% 时，GB2.5/CC0.07 能够实现 PP1 的同时增强增韧，而添加 10wt% 的 GB5/CC0.07 也

能够实现 PP1 的同时增强增韧。

关键词：聚丙烯，无机刚性粒子，碳酸钙，玻璃微珠，共混粒子，增强增韧，增韧机理，协同效应

Study on polypropylene toughened and reinforced by inorganic single-filler and hybrid-filler

Major: Material Processing Engineering

Postgraduate: Kun Yang Supervisor: Guangxian Li

Abstract:

Polypropylene (PP) as one of the most important commodity polymers is widely used in technical applications. Because of its good processability, relatively high mechanical properties, great recyclability, and low cost, PP has found a wide range of applications in the household goods, packaging, and automobiles. However, owing to its low modulus, high notch sensitivity, and poor impact resistance, especially under extreme conditions such as low temperatures or high strain rates, the usefulness of PP as an engineering thermoplastic is still limited. So, the challenge of increasing the impact toughness and modulus of PP has provoked considerable interest.

Addition of inorganic filler into PP could reduce the cost, but some mechanical properties of the PP composites usually decreased, including the yield strength and impact strength. The challenge how to reinforce and toughen the PP using inorganic filler had provoked extensive interest. A lot of factors could influence the mechanical properties of the PP composites filled with inorganic fillers. In this paper, one sort of calcium carbonate particles with four different average particle sizes was used. The calcium carbonate particles used were with average particle sizes of 25 μm (CC25), 4 μm (CC4), 1.8 μm (CC1.8) and 0.07 μm (CC0.07) respectively. Another sort of glass bead particles with four different average particle sizes was also used. The glass bead particles used were with average particle sizes of 15 μm (GB15), 10 μm (GB10), 5 μm

(GB5) and 2.5 μ m (GB2.5) respectively. Five types of PP with different intrinsic toughness were used as the matrix of the composites. PP1 was a commercial grade of isotactic polypropylene (F401, homopolymer). PP2 was a propylene-ethylene copolymer (K8003). Three types of polypropylene mixtures used were PP3 (F401:K8003 =1:1, weight ratio), PP4 (F401:K8003 =3:1, weight ratio) and PP5 (F401:K8003 =1:3, weight ratio) respectively. The influence of the intrinsic toughness of PP matrix and the particle shape or size of inorganic filler on the mechanical properties of the PP composites filled with inorganic fillers was studied. Three types of calcium carbonate hybrid-filler particles used were CC25/CC0.07 (CC25:CC0.07=1:1, weight ratio), CC4/CC0.07 (CC4:CC0.07=1:1, weight ratio) and CC1.8/CC0.07 (CC1.8:CC0.07=1:1, weight ratio) respectively. Another four types of glass bead and calcium carbonate hybrid-filler particles used were GB15/CC0.07 (GB15:CC0.07=1:1, weight ratio), GB10/CC0.07 (GB10:CC0.07=1:1, weight ratio), GB5/CC0.07 (GB5:CC0.07=1:1, weight ratio) and GB2.5/CC0.07 (GB2.5:CC0.07=1:1, weight ratio) respectively. Incorporating the calcium carbonate or glass bead and calcium carbonate hybrid-filler particles into the PP matrix to find whether a synergistic hybridization effect of the hybrid-filler particles existed, and when the synergistic hybridization effect occurred.

In this paper, some results were obtained, which were showed below:

1. The intrinsic toughness of PP matrix and the particle size of calcium carbonate were two important factors on the determination of mechanical properties of the composites. No matter what type of PP used, for all four calcium carbonate particles, CC0.07 had the best toughening effect to improve the impact strength of PP matrix, and the major toughening mechanism was the pinning effect introduced by CC0.07. For the same type of PP, under the condition of same filler content, the yield strength, the flexural strength and modulus of the PP composites filled with CC25, CC4 or CC1.8 could be regarded as the same, And larger than those of the composites filled with CC0.07. Only in the PP1 matrix, the addition of 10wt% CC0.07 could reinforce and toughen PP1 simultaneously.
2. The intrinsic toughness of PP matrix and the particle size of glass bead were two

important factors on the determination of mechanical properties of the composites. For the five types of PP with different intrinsic toughness used, at the condition of appropriate filler content, GB2.5, GB5 or GB10 could toughen PP1 to improve the impact strength of PP1 matrix, and GB2.5 or GB5 could toughen PP2 to improve the impact strength of PP2 matrix. The major toughening mechanism of GB2.5 was the pinning effect introduced by GB2.5. But for the other three types of PP mixtures (PP3, PP4 and PP5), GB15, GB10, GB5 or GB2.5 could not toughen PP mixture. For the same type of PP matrix, under the condition of same filler content, the smaller the glass bead was, the better the impact strength of the composite was. But the particle size of glass bead influenced the flexural strength and modulus of the composites little. For the PP1 matrix, when the filler content was in the 10-30wt%, GB2.5 could reinforce and toughen PP1 simultaneously. And the addition of 20wt% GB5 could also reinforce and toughen PP1 simultaneously. For the PP2 matrix, incorporating 10wt% GB2.5 or GB5 could reinforce and toughen PP2 simultaneously.

3. The intrinsic toughness of PP matrix and the particle size of calcium carbonate hybrid-filler were two important factors on the determination of mechanical properties of the composites. Under the condition of same hybrid-filler content, the yield strength, impact strength, flexural strength and modulus of the composites filled with calcium carbonate hybrid-filler (CC25/CC0.07, CC4/CC0.07 or CC1.8/CC0.07) were between those of the composites filled with two corresponding macro-sized (CC25, CC4 or CC1.8) or nano-sized (CC0.07) calcium carbonate single-filler. Implying that the synergistic hybridization effect of calcium carbonate hybrid-filler did not exist, but the general mechanical properties of the composites filled with calcium carbonate hybrid-filler were better than those of the composites filled with two corresponding macro-sized or nano-sized calcium carbonate single-filler. For the five types of PP with different intrinsic toughness used, at the condition of appropriate hybrid-filler content, CC25/CC0.07, CC4/CC0.07 or CC1.8/CC0.07 could toughen PP1 and PP2 to improve the impact strength of respective PP matrix. But for the other three types of PP mixtures (PP3, PP4 and PP5), CC25/CC0.07, CC4/CC0.07 or CC1.8/CC0.07 could not toughen PP mixture.

The major toughening mechanisms of calcium carbonate hybrid-filler were the cavitation of the matrix caused by corresponding micro-sized calcium carbonate single-filler and the pinning effect introduced by corresponding nano-sized calcium carbonate single-filler. When the intrinsic toughness of PP matrix was large enough, the major factor to toughen PP was the pinning effect introduced by corresponding nano-sized calcium carbonate single-filler, otherwise the major factor to toughen PP was the cavitation of the matrix caused by corresponding micro-sized calcium carbonate single-filler. For the same type of PP matrix, under the condition of same hybrid-filler content, the smaller the corresponding micro-sized calcium carbonate single-filler was, the better the impact strength of the composite was. But the particle size of corresponding micro-sized calcium carbonate single-filler influenced the flexural strength and modulus of the composites little. Only in the PP1 matrix, the addition of 10wt% CC25/CC0.07 could reinforce and toughen PP1 simultaneously.

4. The intrinsic toughness of PP matrix and the particle size of glass bead and calcium carbonate hybrid-filler were two important factors on the determination of mechanical properties of the composites. Under the condition of same hybrid-filler content, the yield strength, impact strength, flexural strength and modulus of the composites filled with glass bead and calcium carbonate hybrid-filler (GB15/CC0.07, GB10/CC0.07, GB5/CC0.07 or GB2.5/CC0.07) were between those of the composites filled with two corresponding macro-sized glass bead (GB15, GB10, GB5 or GB2.5) or nano-sized calcium carbonate (CC0.07) single-filler. Implying that the synergistic hybridization effect of glass bead and calcium carbonate hybrid-filler did not exist, but the general mechanical properties of the composites filled with glass bead and calcium carbonate hybrid-filler were better than those of the composites filled with two corresponding macro-sized glass bead or nano-sized calcium carbonate single-filler. For the five types of PP with different intrinsic toughness used, at the condition of appropriate hybrid-filler content, GB15/CC0.07, GB10/CC0.07, GB5/CC0.07 or GB2.5/CC0.07 could toughen PP1 to improve the impact strength of PP1 matrix, and GB10/CC0.07, GB5/CC0.07 or GB2.5/CC0.07 could toughen PP2 to improve the impact strength of PP2 matrix. But for the other

three types of PP mixtures (PP3, PP4 and PP5), GB15/CC0.07, GB10/CC0.07, GB5/CC0.07 or GB2.5/CC0.07 could not toughen PP mixture. The major toughening mechanisms of glass bead and calcium carbonate hybrid-filler were the cavitation of the matrix caused by corresponding micro-sized glass bead single-filler and the pinning effect introduced by corresponding nano-sized calcium carbonate single-filler. When the intrinsic toughness of PP matrix was large enough, and the corresponding micro-sized glass bead was smaller enough, the major factor to toughen PP was the pinning effect introduced by corresponding nano-sized calcium carbonate single-filler, otherwise the major factor to toughen PP was the cavitation of the matrix caused by corresponding micro-sized glass bead single-filler. For the same type of PP matrix, under the condition of same hybrid-filler content, the smaller the corresponding micro-sized glass bead single-filler was, the better the impact strength of the composite was. But the particle size of corresponding micro-sized glass bead single-filler influenced the flexural strength and modulus of the composites little. Only in the PP1 matrix, when the hybrid-filler content was lower than 20wt%, GB2.5/CC0.07 could reinforce and toughen PP1 simultaneously. And the addition of 10wt% GB5/CC0.07 could also reinforce and toughen PP1 simultaneously.

Keywords: Polypropylene (PP); inorganic filler; calcium carbonate; glass bead; hybrid-filler; reinforce and toughen; toughening mechanism; synergistic hybridization effect

1 前言

1.1 聚丙烯的生产应用概况

聚丙烯(PP)作为一种热塑性聚合物,其力学性能高,耐酸、碱及化学药品性突出,同时其生产成本比其它热塑性聚合物更低。因此,PP被广泛用于生产编织制品、注塑制品、薄膜和纤维等。编织制品是PP的第一大消费领域,主要用于粮食、化肥、水泥的包装,其次是糖、盐、蔬菜及其它工业上的包装。注塑制品是PP的第二大消费领域,主要应用于硬包装、消费用品、汽车配件及医疗制品等。在这些应用中,PP将替代传统材料如木材、玻璃和金属等。薄膜是PP的第三大消费领域,主要用途有快餐食品包装、压敏带背衬和标签带等。纤维是PP的第四大消费领域,主要是服装用纤维,产业用丙纶^[1]。

目前我国PP生产企业有70多家,2001年PP产量超过10万t的企业有8家,全国PP的总产量为322.5万t。上海石化公司2001年PP产量达24.73万t,占全国总产量的7.7%;燕山石化公司2001年PP产量为22.84万t,占全国7.1%;扬子石化公司2001年PP产量为20.32万t,占全国6.3%。2002年PP产量超过10万t的企业达到10家,全国PP的总产量为374.17万t。2003年PP产量超过10万t的企业还是为10家,全国PP的总产量为426.8万t。到了2004年,我国主要PP生产企业的生产能力发生了变化,按生产能力大小排列已变为:扬子石化公司、燕山石化公司、上海石化公司、茂名石化公司、广州石化公司、大连石化公司、金陵石化公司、九江石化总厂。其中扬子石化公司的生产能力达到40万t/a,燕山石化公司的生产能力达到38万t/a,而九江石化总厂的生产能力也已达到11万t/a^[1]。

据美国《化学周刊》报道,全球PP的生产能力已经从2001年的3620万t/a增长到2003年的4040万t/a,增长了11.6%。巴塞尔公司在PP业界仍占据头号地位,其在全球的PP总生产能力为580万t/a。其它大型PP生产厂家还有BP公司,总生产能力为260万t/a;埃克森美孚公司,总生产能力为210万t/a;阿托菲纳公司;总生产能力为210万t/a;Sabic公司,总生产能力为160万t/a;

北欧化工公司，总生产能力为 140 万 t/a。实际上，全球 PP 市场的供需情况全都供过于求。2000 年全球 PP 的总产量为 3090.9 万 t，市场需求量则为 2990.9 万 t。2002 年全球 PP 的总产量为 3800 万 t，市场需求量则为 3316.3 万 t。2003 年全球 PP 的总产量为 3592.1 万 t，市场需求量则为 3492.1 万 t^[1]。

就全球而言，PP 消费需求增长最快的地区集中在中国、中东和非洲。国际知名咨询公司休斯敦 P.T.A.在最新公布的《聚丙烯需求年度报告》中称，中国对 PP 的需求量将很快超过美国成为世界第一大消费国。1995 年我国成为仅次于美国和日本的世界第三大 PP 市场，PP 表观消费量突破 200 万 t 达到 212.9 万 t。2000 年迅速增长到 466.5 万 t，比 1995 年增长 1.2 倍。2001 年 PP 的表观消费量首次突破 500 万 t，达到 530.3 万 t，成为仅次于美国的世界第二大 PP 消费国。6 年前我国 PP 的需求量仅为美国 PP 需求量的 60%，至 2003 年 8 月，这个指标已增至 95%。据预测，今后 4 年我国 PP 需求增长速度将是美国的 2 倍，到 2007 年我国 PP 的需求量将比美国的需求量高出 20%。国内 PP 的产量与市场需求量如表 1-1 所示^[1]。由表 1-1 可知，近年来 PP 国内市场需求量均远大于国内总产量。这说明 PP 国内市场需求旺盛，未来数年的市场缺口需要采用进口的方式加以弥补。

表 1-1 国内 PP 生产的产量、市场需求量及预测 万 t/a

年份	2000	2001	2002	2003	2005	2010
产量	303.5	322.5	374.2	426.8	564.8	1051.1
市场需求量	466.5	530.3	580.4	671.3	849.8	1548.0

1.2 无机刚性粒子增强增韧聚丙烯的研究进展

聚丙烯作为一种常见的热塑性塑料，由于其良好的加工性，较高的力学性能，易回收和低成本等特点，使其在包装、日常消费用品和汽车配件等方面得到广泛的应用。但由于其模量小，缺口敏感性强，冲击强度低，特别是低温和高应变速率下的冲击强度低，PP 作为工程塑料的应用受到限制。因此，如何提高 PP 的冲击强度和模量受到人们的极大关注。通常增加 PP 的韧性是通过加入弹性体，但弹性体的加入往往使 PP 韧性增加的同时其他一些性能降低，如刚度、硬

度等。因而人们尝试用无机刚性粒子[RIF]增加 PP 的力学性能。加入 RIF 能提高材料的多项力学性能和热力学性能,包括刚度、抗蠕变性、热变形温度、收缩率等;但另一方面,RIF 的存在往往使材料的拉伸强度和韧性降低^[2-7]。RIF 对材料力学性能的影响主要依赖于无机刚性粒子的形状、粒径大小、粒子团聚体大小、粒子表面特征和聚合物基体的性能。通常情况下,要使 RIF 增韧 PP,必须满足一个前提条件,即 PP 基体应有足够的韧性。除此之外,还要满足两个重要条件:(1)粒子分散均匀,避免形成能够引发裂纹的大的粒子团聚体;(2)粒子必须与聚合物基体发生脱粘,从而使粒子周围能够发生无阻碍的塑性变形^[8]。下面介绍 RIF 增韧聚合物的机理及其影响因素。

1.2.1 无机刚性粒子增韧聚合物的机理及其影响因素

一般认为无机刚性粒子的增韧机理为:(1)聚合物受力变形时,RIF 的存在产生应力集中效应,引发其周围的基体屈服(空穴化、银纹、剪切带)。这种基体的屈服将吸收大量变形功,产生增韧作用;(2)当裂纹遇到 RIF 时会产生钉扎-攀越或钉扎-裂纹二次引发效应,使裂纹扩展的阻力增大,消耗变形功,从而阻碍裂纹的扩展^[9];(3)两相界面的部分受力脱粘而形成空穴化,使裂纹钝化而不致发展成破坏性开裂。

影响无机刚性粒子增韧的主要因素包括:(1)基体韧性;(2)界面粘结性;(3)粒子大小及用量;(4)粒间基带厚度;(5)分散相模量

(1)基体韧性

RIF 对聚合物的增韧是通过促进基体发生屈服和塑性变形吸收能量来实现的,因而要求基体有一定的初始韧性,即具有一定的塑性变形能力。因此,一般而言,聚合物基体的初始韧性越大,则增韧的效果越明显。例如用 CaCO_3 增韧 HDPE 的研究指出,HDPE 基体的韧性越好, CaCO_3 粒子的增韧效果越明显。当基体韧性小于某一值时, CaCO_3 粒子对基体几乎无增韧作用^[10]。同时,要得到良好的增韧效果,至少应满足被增韧基体具有一定的强度及一定的强韧比。

(2)界面粘结性

为了在无机刚性粒子赤道面上产生强应力,必须使基体与粒子界面有适当的界面粘合以满足应力传递。对于 RIF 而言,对其进行表面处理,表面处理剂在

基体与填料之间形成一个弹性过渡层，可有效传递和松弛界面上的应力，更好地吸收与分散外界冲击能，从而提高体系韧性^[11]。通过加入相容剂改善 RIF-聚合物的界面粘结使体系韧性提高是 RIF 增韧的一个有效途径。

(3) 粒子大小及用量

一般使用的大粒径粒子易在基体内形成缺陷，尽管能提高体系硬度和刚度，却损害了强度和韧性。如无机常规填料增韧改性体系，在其模量、硬度及热变形温度等升高的同时，拉伸强度与冲击强度的下降幅度与其粒度大小有关，粒度越小，下降幅度越平缓。随着粒子粒度变细，粒子的比表面能增大，非配对原子增多，与聚合物发生物理和化学结合的可能性增大，粒子与基体之间接触界面增大，材料在受到冲击时会产生更多的微裂纹和塑性变形，从而吸收更多的冲击能，具有增强增韧的可能^[12]。但粒度过小，颗粒间作用过强也不利于增韧。为此，需用偶联剂处理填料表面，改善界面粘结，保证填料在基体中均匀分散。

RIF 的加入量存在一最佳值，如果填充量太小，分散浓度过低，则吸收的塑性形变能将会很小，这时承担和分散应力的主要是基体，因而起不到明显的增韧作用。随着粒子含量增大，共混体系的冲击强度不断提高。但当填料加入量达到某一临界值时，粒子之间过于接近，材料受冲击时产生微裂纹和塑性变形太大，几乎发展成为宏观应力开裂，使冲击性能下降。

(4) 粒间基带厚度

当粒间基带厚度小于临界基带厚度时，在相对小的应力下，基体产生空穴化以及大量的局部银纹，强迫基体塑性变形的三维张力能够通过空穴化而释放，围绕一个粒子周围的应力场已不再是简单的增加，而是明显地相互作用。这就导致基体屈服的增强，扩大了粒子间基体的塑性变形，从而使体系得到增韧。

(5) 分散相模量

模量是影响共混合金断裂方式，乃至韧性的重要因素。当分散相的模量比较小，分散相在静压作用下发生屈服形变所需的力非常小，此时冲击能量的消耗主要由基体来承担。随着分散相模量的增加，共混合金受力变形过程中，基体除了本身产生大量的银纹和形成屈服剪切带吸收能量以外，对分散相要产生静水压应力，分散相被迫发生形变而吸收大量的能量。而对于模量较大的 RIF 而言，即使有静水压应力的作用，仍达不到屈服应力，故往往发生脆性断裂。因

此，只有当分散相的屈服应力与分散相和基体间的界面粘结接近，分散相能随着基体形变而被迫形变，分散相方可吸收大量的能量而起到较好的增韧作用。

影响无机刚性粒子增韧体系冲击强度的因素较多，不止以上几种，而且各种因素的影响也不是孤立地起作用的，它们相互间有一定的依赖性和联系。因此，我们在研究增韧效果的影响因素时不能只考虑单独的几个因素，而应整体分析，尽量做到面面俱到。

碳酸钙和玻璃微珠是最常用的增强增韧 PP 的无机刚性粒子，本文应用碳酸钙和玻璃微珠增强增韧 PP。下面分别介绍碳酸钙和玻璃微珠增强增韧 PP 的研究进展。

1.2.2 碳酸钙增强增韧聚丙烯的研究进展

碳酸钙产品分为重质碳酸钙和轻质碳酸钙。重质碳酸钙简称重钙，英文简称为 GCC，是用机械方法直接粉碎天然的方解石、石灰石、白垩、贝壳等制得。由于重质碳酸钙的沉降体积比轻质碳酸钙的沉降体积小，所以称之为重质碳酸钙。目前工业生产重质碳酸钙主要有二种工艺，一种是干法，一种是湿法。干法生产的产品，其质量一般不能达到造纸行业面涂的质量要求，产品可广泛用于橡胶、塑料、涂料等行业。而湿法工艺可生产用于造纸行业的合格产品，但由于产品干燥工艺复杂，一般产品是以浆状出售给造纸厂，因而受到运输条件的限制，只能是在大型纸浆厂附近建设。干法工艺与湿法相比可生产出成本较低，用途广泛的产品。轻质碳酸钙简称轻钙，又称沉淀碳酸钙，英文简称为 PCC，是将石灰石等原料煅烧生成石灰（主要成分为氧化钙）和二氧化碳，再加水消化石灰生成石灰乳（主要成分为氢氧化钙），然后再通入二氧化碳碳化石灰乳生成碳酸钙沉淀，最后经脱水、干燥和粉碎而制得。或者先用碳酸钠和氯化钙进行复分解反应生成碳酸钙沉淀，然后经脱水、干燥和粉碎而制得。

应用碳酸钙增强增韧聚丙烯的研究很多。最初，人们研究用微米级碳酸钙对 PP 进行增强增韧。李怀栋等^[13]研究 CaCO_3 粒子对聚丙烯材料力学性能的影响发现，采用平均粒径在 $1.0\mu\text{m}$ 左右并经端恶唑啉聚醚、烷氧焦磷酸酯型钛酸酯等复合处理的 CaCO_3 增韧 PP，可使均聚 PP、共聚 PP 的缺口冲击强度提高至 2.5-3 倍，弯曲模量提高至 1.2-1.4 倍。端恶唑啉聚醚等复合偶联助剂在 CaCO_3 表面的

作用及其弹性包覆层的形成是加强界面相的粘结、缓冲基体成型收缩应力、减少界面处微裂缝形成和提高材料缺口冲击强度的关键。Feng 等^[2]研究发现用三价镧化合物表面改性碳酸钙填充 PP, 使 PP 的冲击强度大幅度提高, 但其拉伸强度降低。Leong 等^[4]比较高岭土, 滑石, 碳酸钙填充 PP 的力学性能得出, 碳酸钙的加入能使 PP 的冲击强度升高, 但拉伸强度降低。Ansari 等^[14]发现轻质碳酸钙(PCC)的加入能同时提高 PP 的冲击强度和屈服强度, 冲击强度提高 1 倍, 屈服强度提高 20wt%, 并且用硬脂酸处理过的 PCC 效果更好。Wang 等^[15]发现用钛酸酯偶联剂处理的碳酸钙能显著提高 PP 的冲击强度。Zebarjad 等^[7]研究碳酸钙粒子对 PP 变形和断裂机理的影响发现, 碳酸钙的加入使材料的屈服强度, 断裂生长率和断裂韧性减小, 杨氏模量提高; PP/ CaCO₃ 的主要变形和断裂机理是产生了银纹破坏区, 通过重复出现的空穴化而扩展。

随着纳米级碳酸钙的出现, 人们发现, 用纳米碳酸钙能同时增强增韧 PP, 且增韧效果比微米级碳酸钙更好, 为此, 用纳米碳酸钙增强增韧 PP 也得到了大量的研究。冯筱晴等^[16]用磷酸酯表面活性剂改性纳米碳酸钙填充 PP, 发现改性 CaCO₃ 的加入提高了聚丙烯的冲击韧性, 降低了拉伸强度。李远等^[17]研究了不同的分散剂对 PP/纳米 CaCO₃ 体系的分散效果, 以及加工工艺条件对该体系的影响。结果表明, 超分散剂 CH-1A 对纳米 CaCO₃ 有显著的分散作用, 使体系的冲击强度有了大幅度提高。胡圣飞等^[18]研究了不同形态纳米 CaCO₃ 改性 PP 复合材料的力学性能及其对 PP 球晶形态的影响。结果表明, 纳米 CaCO₃ 形态不同, 复合材料力学性能不一样。立方纳米 CaCO₃ 有利于改善复合材料的冲击性能, 而纤维状纳米 CaCO₃ 则能明显改善材料的拉伸性能。纳米 CaCO₃ 能使 PP 球晶明显的细化, 并能促进 β 晶型的生成。胡圣飞等^[19]还比较了纳米及微米 CaCO₃ 对聚丙烯力学性能的影响, 探讨了纳米 CaCO₃ 增强增韧 PP 的机理。结果发现, 纳米 CaCO₃ 改性 PP 的力学性能优于微米 CaCO₃, 纳米 CaCO₃ 用量为 10-12 份时, 改性 PP 的综合性能较好。纳米 CaCO₃ 改性 PP 力学性能的提高可用“开关模型”解释并与 β 晶的形成有关。郭涛等^[20]研究聚丙烯/镧化合物改性超细碳酸钙复合材料发现, 镧化合物改性超细碳酸钙能使 PP 的冲击强度提高 3 倍以上, 高于未改性超细碳酸钙填充 PP 的冲击强度, 但拉伸强度降低。任显诚等^[21,22]通过熔融共混法制备了 PP/纳米 CaCO₃ 复合材料。力学性能测试表明, 纳米 CaCO₃ 在低含量下(0.5%-5%) 可以使聚丙烯冲击强度提高 3-4 倍, 同时保

持其拉伸强度和刚度。通过对填充复合材料的冲击断面观察及断口损伤分析证明了材料的增韧是由于基体发生了大面积屈服所致。

通过进一步的研究,人们发现并非所有的微米级碳酸钙对 PP 的增韧效果都低于纳米级碳酸钙对 PP 的增韧效果。碳酸钙对 PP 的增韧效果受到粒子大小的影响。Thio 等^[8]研究了用碳酸钙填充聚丙烯的变形和断裂机理。他们选用了三种碳酸钙粒子,平均粒径分别为 0.07、0.7 和 3.5 μm ,粒子的体积填充量从 0.05 到 0.30。实验得出,粒子的加入使杨氏模量升高,屈服强度降低,并且杨氏模量和屈服强度不受粒径大小的影响;断裂伸长率随粒子的加入先升高后降低;三种粒子中,0.7 μm 的粒子增韧效果最好,使 PP 的冲击强度增加了 3 倍,另外两种粒子对 PP 的冲击强度影响很小。这说明能否增韧 PP 与所选用的粒子大小有很大的关系。作者认为该实验中的增韧机理主要是粒子-基体发生脱粘后粒间基带的塑性变形,同时还有裂纹遇到粒子时产生钉扎-攀越效应,使裂纹扩展的阻力增大,消耗变形功的贡献。0.07 和 3.5 μm 的粒子未能增韧基体主要归因于粒子在基体中的分散不好。

Supaphol 等^[6]用硬脂酸和石蜡表面改性三种粒径(1.9 μm , 2.8 μm , 10.5 μm)的碳酸钙填充 PP 发现,随着碳酸钙含量的增加,PP 复合材料的拉伸强度降低,杨氏模量升高。三种粒径中,只有 1.9 μm 的碳酸钙能使 PP 的冲击强度增加,说明碳酸钙的粒子大小对能否增韧 PP 有影响。Zuiderduin 等^[23]用了四种碳酸钙粒子(0.07-1.9 μm)填充 PP,研究粒径大小对 PP 增强增韧的影响。实验发现,粒子的加入使得复合材料的杨氏模量升高,屈服强度降低,并且杨氏模量和屈服强度受粒径大小影响很小。屈服强度的降低是由于粒子与基体的界面粘结差,发生脱粘所致。四种碳酸钙粒子都能使 PP 的冲击强度升高,其中效果最好的是用硬脂酸处理过的 0.7 μm 的粒子。由实验结果,他们提出了增韧机理。在高应变时,粒子与基体发生脱粘,导致应力状态发生改变,聚合物基体的银纹化被阻止,大量的塑性变形发生,从而使冲击强度增加。Zuiderduin 等得出的结论与 Thio 等的结论类似。Zuiderduin 等同时发现了一个有趣的现象,即聚合物基体分子量的大小对增韧也有很大的影响。

1.2.3 玻璃微珠增强增韧聚丙烯的研究进展

玻璃微珠是一种新型的硅酸盐材料，包括实心 and 空心两种。通常将粒径为 0.5-5mm 的玻璃珠称为细珠，粒径在 0.4mm 以下的称为微珠。微珠呈球状，成分多与钠钙玻璃相似，具有许多优良性质。实心玻璃微珠的成型方法包括一次成型法（熔液法）和二次成型法（粉末法）等。而空心玻璃微珠的成型通常采用硼硅酸钠水溶胶喷雾干燥一次成珠工艺^[24]。

粉煤灰玻璃微珠是近年来常用于塑料填充改性的新型功能性无机填充材料。微珠根据不同的来源有多种，粉煤灰玻璃微珠是粉煤灰中提取出的一种轻质微型球状物质，它的主要成分是二氧化硅，还含有多种金属氧化物。粉煤灰玻璃微珠有耐高温、导热系数小等优点，用于填充塑料不仅可增加材料的耐磨、抗压、阻燃等性能，而且，它特殊的球形表面还可提高材料的加工流动性。另外，它表面光泽度好，可增加制品的表面光泽，减少表面的污垢吸附^[25]。

粉煤灰空心玻璃微珠形态为球形，颜色为灰色，是一种粒度较好的球壳体。粉煤灰空心玻璃微珠并不完全是通常认为的完全空心球壳体，而是存在着许多具有子母珠或复珠结构的微球。粉煤灰空心玻璃微珠通常分为漂珠和沉珠两类。所谓漂珠是指密度小于 1g/cm^3 ，能漂浮在水中的粉煤灰空心玻璃微珠；沉珠是指密度大于 1g/cm^3 ，在水中沉淀的粉煤灰空心玻璃微珠^[26]。本论文应用的玻璃微珠便是粉煤灰空心玻璃微珠。

玻璃微珠被广泛用于 PP 的增强增韧。史炜等^[27]采用玻璃微珠(GB)改性聚丙烯 PP，研究了玻璃微珠的用量、粒径及复合材料加工方法对材料的力学性能的影响。结果表明，随着 GB 用量的增加，单、双螺杆挤出 GB/PP 复合材料的拉伸模量、弯曲强度和模量均呈线性增长的趋势，而屈服强度则有小幅下降；断裂应变在低含量时有所提高，然后迅速下降；单、双螺杆挤出材料的冲击强度均有所提高，并在一定范围内随 GB 用量的增加而增大，且单螺杆挤出材料的冲击强度略高于双螺杆挤出材料。GB 粒径对 GB/PP 复合材料的韧性有较大影响。

梁基照等^[28]研究了玻璃微珠填充聚丙烯中玻璃微珠含量及粒径大小对复合材料力学性能的影响。结果发现，填充体系随着微珠体积分数的增加，拉伸弹性模量和冲击强度呈非线性函数形式增长，而拉伸屈服强度则相反；在相同条

件下,小粒径微珠填充体系的拉伸弹性模量和拉伸屈服强度稍高于大粒径微珠填充体系;在微珠体积分数为 0-20%的范围内,复合材料的冲击强度为纯聚丙烯的 1.4 倍。

郑玉婴等^[29]研究了加入 DL-411-DF 偶联剂及 EVA 改性剂后,PP-粉煤灰玻璃微珠复合体系的力学性能的变化。通过扫描电镜及力学性能分析测试表明,使用 DL-411-DF 偶联剂对微珠有良好润湿包覆作用,增加了微珠和 PP 之间的亲和力。EVA 和 DL-411-DF 共用于微珠-PP 体系,使缺口冲击性能提高,具有较大的实用价值。

沈志刚等^[30]研究了空心微珠含量、粒径及改性剂对聚丙烯复合材料性能的影响。研究表明,当空心微珠填充量在 0-30% (质量分数) 之间时,空心微珠/聚丙烯复合材料的常温和低温下的缺口冲击强度、拉伸性能、弯曲性能都显著提高。当加入改性剂后,提高得更加显著。空心微珠含量为 20% 时材料的性能提高到实验中的最大值,弹性模量提高了 83%。空心微珠填充聚丙烯不仅能提高聚丙烯材料的力学性能和热性能,而且可以降低聚丙烯复合材料的成本。

Meddad 等^[31]提出一种模型,用于解释玻璃微珠填充的聚合物复合材料中,粒子与基体间的脱粘现象。选用 PP 为基体,发现在等应变速率拉伸测试时,复合材料刚度的损失是由两种机理引起的:粒子与基体的脱粘和基体的粘弹性软化。由该模型得到的应力应变曲线与实验所得应力应变曲线一致。

Liang 等^[32]研究了硅烷偶联剂表面处理玻璃微珠和玻璃微珠含量对 PP 复合材料冲击性能的影响。复合材料的冲击断裂能随加入的玻璃微珠体积分数的增加而增大;玻璃微珠的表面处理对复合材料的冲击断裂能影响不大;当玻璃微珠含量为 10% 时发生脆-韧转变(BDT)现象。同时,在前人的工作基础上,他们提出一种用于热塑性塑料-刚性粒子共混物的修正后的逾渗模型。发现对于该复合材料,在冲击性能上所表现出的 BDT 现象可以被认为是一种逾渗过程。

Liang 等^[33]还研究玻璃微珠填充量和玻璃微珠表面处理对 PP/玻璃微珠复合材料拉伸性能的影响发现,当玻璃微珠体积分数在 0-30% 时,复合材料的杨氏模量随玻璃微珠体积分数的增加而非线性增大,但拉伸屈服强度和拉伸断裂应力却随玻璃微珠体积分数的增加而减小。用硅烷偶联剂处理过的玻璃微珠填充的 PP 复合材料的杨氏模量和拉伸断裂应力比未处理的玻璃微珠填充的 PP 复合材料的高。

Yuan 等^[34]选用两种类型的 PP 做实验, PP1 能够生成 β 晶, 而 PP2 不能生成 β 晶。实验发现, 当玻璃微珠的添加量小于 6wt% 时, PP1 中存在的 β 晶含量会随玻璃微珠添加量的增加而增大。众所周知, 聚合物的刚度会随加入的刚性粒子的增加而增大, 并且 β 晶的刚度比 α 晶的刚度小。这一竞争相互作用使得 PP1/玻璃微珠的拉伸模量在玻璃微珠的含量小于 6wt% 时随玻璃微珠含量的增加而减小; 当玻璃微珠含量大于 6wt% 后, 复合材料的拉伸模量随玻璃微珠含量的增加而增大。但对于 PP2 而言, 由于不存在 β 晶, PP2/玻璃微珠的拉伸模量会随玻璃微珠含量的增加而一直增大。

1.3 无机刚性粒子级配共混增强增韧聚丙烯的研究进展

为了得到综合性能更好的 PP 复合材料, 有人提出利用无机刚性粒子级配共混的协同效应增强增韧聚丙烯的新思路。章峻等^[35]将粒径分别为 325mesh 和 1500mesh 的 CaCO_3 粒子按照不同比例进行级配共混, 并以 30% (质量) 的填充比例填充聚丙烯。发现通过合理的粒径级配共混填充, 可以有效地降低 PP 填充体系的剪切粘度, 并可使材料的拉伸和冲击性能得到提高。利用 XRD 和 DSC 等手段研究了 CaCO_3 颗粒级配共混填充对聚丙烯的结晶形态、结晶过程的影响, 发现合理的粒径级配共混填充可有效地促进 PP 的 β 晶的生成和结晶重排的发生, 并运用最大密堆积等理论对上述实验结果逐一进行了解释。

Tang 等^[36]选用两种粒径的碳酸钙, 纳米碳酸钙 (平均粒径 $0.06\mu\text{m}$) 和微米碳酸钙 (平均粒径 $12\mu\text{m}$) 与蒙脱土共混填充 PP, 制成复合材料。发现纳米碳酸钙与蒙脱土共混加入 PP 后所得复合材料的拉伸性能和冲击性能高于单独用蒙脱土的 PP 复合材料的相应性能, 但微米碳酸钙与蒙脱土共混制得的 PP 复合材料性能与单独用蒙脱土的 PP 复合材料的性能相差不大。

陈德良等^[37]采用硅灰石(W)、滑石(T)、重晶石(B)、碳酸钙(C)、石英(Q)与纳米氧化铝(N)等无机粒子共混, 超细并表面处理制得无机组合粒子(CIPs); CIPs 与聚丙烯 PP 混合, 挤出并注射成型制备 CIPs/PP 复合材料标准试件, 并按相应国标检测材料性能。结果表明, 无机组合粒子填充 PP 材料的综合性能明显高于相应单一粒子填充的 PP 材料; 纳米氧化铝的添加降低了熔体粘度, 改善了填充体系的流变性能, 实现了聚丙烯塑料的同时增强增韧。

Leong 等^[38]比较用碳酸钙与滑石按不同比例级配共混填充 PP 与单独用碳酸钙或滑石填充 PP 所得材料的力学性能发现, 碳酸钙与滑石级配共混能够产生协同效应。当 PP/滑石/碳酸钙的质量比为 70:15:15 时, 复合材料的弯曲强度和冲击强度最高, 这可由级配共混粒子好的成核性能解释。Leong 等^[39]还比较了滑石/碳酸钙级配共混制得的 PP 复合材料与滑石或碳酸钙制得的 PP 复合材料在自然环境下的降解情况。发现暴露于自然环境下 6 个月后, 单独的碳酸钙或滑石填充 PP 制得的复合材料的力学性能大幅度降低, 这是由于严重的物理和化学降解所致。而用级配共混粒子制得的复合材料虽然有一定程度的表面降解, 但力学性能保持很好。由此认为级配共混粒子的协同效应增强了复合材料抵抗外界环境降解的能力。

Kundu 等^[40]用方解石(平均粒径 1.1 μm)与沸石(平均粒径 2-3 μm)共混填充聚丙烯, 发现在相同的刚性粒子含量下, 其杨氏模量和拉伸强度高于单独填充方解石的 PP 复合材料, 但冲击强度低于单独填充方解石的 PP 复合材料。Silva 等^[41]把碳酸钙和滑石共混后一起加入聚丙烯中, 发现当无机填料的加入量相等时, 添加共混碳酸钙与滑石的复合材料的冲击强度优于单独填充碳酸钙或滑石的复合材料, 而屈服强度相差不大。

1.4 本论文的研究目的和意义

无机刚性粒子加入聚丙烯中能够降低材料的成本, 但所得复合材料的某些力学性能往往降低, 包括屈服强度和冲击强度。如何用无机刚性粒子增强增韧聚丙烯是人们关心的一个课题。影响无机刚性粒子增强增韧聚丙烯的因素很多, 本论文分别选用四种粒径的碳酸钙和四种粒径的玻璃微珠, 两种类型的聚丙烯及由这两种聚丙烯按不同比例共混所得的三种共混聚丙烯, 研究了聚丙烯基体韧性、无机刚性粒子形状和粒径大小对聚丙烯增强增韧的影响。重点探讨了同一粒径的碳酸钙或玻璃微珠在不同韧性的聚丙烯基体中的增韧机理有何不同, 以及在何种聚丙烯基体中, 何种用量的何种粒子能够同时增强增韧聚丙烯。除此之外, 把四种粒径碳酸钙中的纳米碳酸钙与另三种微米碳酸钙级配共混, 纳米碳酸钙与四种粒径的玻璃微珠级配共混制成共混粒子。将所制得的共混粒子加入聚丙烯中, 研究无机刚性粒子级配共混是否真的能够产生协同效应增强增韧聚丙烯, 以及在何种情况下才能产生协同效应。并且初步探讨了在不同韧性

的聚丙烯基体中，共混粒子增韧聚丙烯的机理。

参考文献

- [1] 韩飞, 聚丙烯的国内外生产现状和市场预测[J], 工程塑料应用 2005, 33(4): 63-66
- [2] Feng J C, Chen M C, Assessment of efficacy of trivalent lanthanum complex as surface modifier of calcium carbonate[J], J. Appl. Polym. Sci., 2001, 82: 1339-1345
- [3] Kim H, Kim K J, Comonomer effect on the mechanical and morphological behavior on the calcite-filled PP, CoPP, and TerPP[J], J. Appl. Polym. Sci., 2002, 86: 2041-2053
- [4] Leong Y W, Comparison of the mechanical properties and interfacial interactions between talc, kaolin, and calcium carbonate filled polypropylene composites[J], J. Appl. Polym. Sci., 2004, 91: 3315-3326
- [5] Sirisinha K, Kawko K, Crosslinkable polypropylene composites made by the introduction of silane moieties[J], J. Appl. Polym. Sci., 2005, 97: 1476-1483
- [6] Supaphol P, Harnsiri W, Effects of calcium carbonate and its purity on crystallization and melting behavior, mechanical properties, and processability of syndiotactic polypropylene[J], J. Appl. Polym. Sci., 2004, 92: 201-212
- [7] Zebarjad S M, Tahani M, Influence of filler particles on deformation and fracture mechanism of isotactic polypropylene[J], J. Mater. Pro. Technol., 2004, 155-156: 1459-1464
- [8] Thio Y S, Argon A S, Toughening of isotactic polypropylene with CaCO₃ particles[J], Polymer, 2002, 43: 3661-3674
- [9] 李凤岭, 王建民, 侯斌等, 刚性粒子增韧聚氯乙烯的研究现状[J], 现代塑料加工与应用, 1999, 11(2): 47-50
- [10] 傅强, 沈九匹, 王贵恒, 碳酸钙刚性粒子增韧HDPE的影响因素[J], 高分子材料科学与工程, 1992, 8(1): 107-112
- [11] 欧玉春, 刚性粒子填充聚合物的增强增韧与界面相结构[J], 高分子材料科学与工程, 1998, 14(2): 12-15
- [12] 吕彦梅, 唐华杰, 侯馨, 刚性增韧材料[J], 塑料科技, 1999, 1: 33-37
- [13] 李怀栋, 张云灿, CaCO₃粒子及其增韧母料对聚丙烯材料力学性能的影响[J], 中国塑料, 2003, 17(5): 44-49
- [14] Ansari D M, Price G, Correlation of the material properties of calcium carbonate filled polypropylene with the filler surface energies[J], J. Appl. Polym. Sci., 2003, 88: 1951-1954
- [15] Wang Y, Lee W C, Interfacial interactions in calcium carbonate-polypropylene composites. 2: Effect of compounding on the dispersion and the impact properties of surface-modified composites[J], Polym. Compos., 2004, 25: 451-460
- [16] 冯筱晴, 刘俊康, ADDP 改性纳米碳酸钙及其在 PP 塑料中的应用[J], 江南大学学报(自然科学版), 2003, 2(5): 502-504

- [17] 李远, 陈建国, PP/纳米 CaCO_3 分散体系的研究[J], 塑料工业, 2001, 29(1): 16-20
- [18] 胡圣飞, 酃华兴, 不同形态纳米级 CaCO_3 改性 PP 研究[J], 现代塑料加工应用, 2004, 16(6): 12-14
- [19] 胡圣飞, 酃华兴, 纳米 CaCO_3 增韧增强 PP 研究[J], 工程塑料应用, 2004, 32(9): 19-22
- [20] 郭涛, 王炼石, 聚丙烯/钨化合物改性超细碳酸钙复合材料的研究[J], 中国塑料, 2004, 18(7): 23-27
- [21] 任显诚, 白兰英, 纳米 CaCO_3 增强增韧聚丙烯的研究[J], 化学世界, 2000, 2: 83-87
- [22] 任显诚, 白兰英, 纳米级 CaCO_3 粒子增韧增强聚丙烯的研究[J], 中国塑料, 2000, 14(1): 22-26
- [23] Zuiderduin W C J, Westzaan C, Toughening of polypropylene with calcium carbonate particles[J], Polymer, 2003, 44: 261-275
- [24] 杨伟, 史炜, 玻璃微珠填充改性聚合物研究进展[J], 高分子通报, 2004, 5: 1-9
- [25] 曹民干, 陶梦山, 粉煤灰玻璃微珠对超高分子量聚乙烯性能的影响[J], 塑料, 2004, 33(2): 76-79
- [26] 全北平, 徐宏, 粉煤灰空心微珠的研究与应用进展[J], IM&P化工矿物与加工, 2003, 11: 31-33
- [27] 史炜, 杨伟, 玻璃微珠改性 PP 和 LLDPE 力学性能的比较研究[J], 塑料工业, 2004, 32(9): 39-41
- [28] 梁基照, 伍健东, 玻璃微珠填充聚丙烯复合材料的力学性能[J], 工程塑料应用, 1998, 26(3): 18-21
- [29] 郑玉婴, 粉煤灰玻璃微珠在聚丙烯塑料中的应用[J], 福州大学学报(自然科学版), 1998, 26(2): 87-90
- [30] 沈志刚, 王明珠, 空心微珠填充聚丙烯复合材料的研究[J], 中国塑料, 2001, 15(8): 32-35
- [31] Meddad A, Fisa B, A model for filler-matrix debonding in glass-bead-filled viscoelastic polymers[J], J. Appl. Polym. Sci., 1997, 65: 2013-2024
- [32] Liang, J Z, Li R K Y, Brittle-ductile transition in polypropylene filled with glass beads[J], Polymer, 1999, 40: 3191-3195
- [33] Liang J Z, Li R K Y, Effect of filler content and surface treatment on the tensile properties of glass-bead-filled polypropylene composites[J], Polymer International, 2000, 49: 170-174
- [34] Yuan Q, Jiang W, Competing effect between filled glass bead and induced beta crystal on the tensile properties of polypropylene/glass bead blends[J], J. Appl. Polym. Sci., 2005, 96: 1729-1733
- [35] 章峻, 成江, CaCO_3 颗粒级配填充对 PP 性能和结构的影响[J], 高分子材料科学与工程, 2003, 19(1): 184-191
- [36] Tang Y, Hu Y, Investigation into poly(propylene)/montmorillonite/calcium carbonate nanocomposites[J], Macromol. Mater. Eng., 2004, 289: 191-197
- [37] 陈德良, 杨华明, 无机组合粒子/聚丙烯复合材料的制备与协同效应[J], 高分子材料科学与工程, 2003, 19(6): 220-223

- [38] Leong Y W, Ishak Z A M, Mechanical and thermal properties of talc and calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites[J], J. Appl. Polym. Sci., 2004, 91: 3327-3336
- [39] Leong Y W, Bakar M B A, Characterization of talc/calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites weathered in a natural environment[J], Polym. Degrad. Stabil., 2004, 83: 411-422
- [40] P.P. Kundu, D.S. Lee, Advances in Polymer Technology 23 (2004) 230
- [41] A.L.N. Silva, M.C.G Rocha, Polymer Testing 21 (2002) 57

2 碳酸钙填充改性聚丙烯的结构与性能

本实验选用四种粒径的碳酸钙，两种韧性的聚丙烯以及由这两种聚丙烯按不同质量比共混制得的三种韧性不同的共混聚丙烯，研究碳酸钙的粒径大小及聚丙烯基体的韧性对碳酸钙填充改性聚丙烯的结构与性能的影响。

2.1 试验部分

2.1.1 原材料

所选用的原材料如表 2-1 所示

表 2-1 原材料及其牌号、产地

原材料	牌号及编号	产地
等规均聚聚丙烯	F401 (PP1)	甘肃兰港石化有限公司
无规共聚聚丙烯	K8003 (PP2)	扬子石油化工股份有限公司
共混聚丙烯	F401:K8003=1:1 (质量比) (PP3)	自制
共混聚丙烯	F401:K8003=3:1 (质量比) (PP4)	自制
共混聚丙烯	F401:K8003=1:3 (质量比) (PP5)	自制
重质碳酸钙(平均粒径 25 μm)	CC25	四川省宝兴县微纳粉体有限公司
重质碳酸钙(平均粒径 4 μm)	CC4	宝兴县科华碳酸钙厂
轻质碳酸钙(平均粒径 1.8 μm)	CC1.8	都江堰钙品股份有限公司
纳米碳酸钙(平均粒径 0.07 μm)	CC0.07	Solvay Advanced Functional Minerals
γ -氨基丙基三乙氧基硅烷	KH550	盖州市恒达化工有限责任公司

2.1.2 实验设备

实验所用设备如表 2-2 所示。

表 2-2 实验仪器、型号及生产厂家

仪器设备名称及型号	产地
SHR-10A 高速混合机	张家港市曙光机械厂
TSSJ-25 同向旋转双螺杆挤出机	化工部晨光塑料机械研究所
PS40E5ASE 型注塑机	日精树脂工业株式会社
XQZ-1 型缺口制样机	承德市金建检测仪器制造厂
UJ-40 型悬臂梁冲击实验机	河北省承德市材料实验机厂
AG-10TA 型电子万能测试实验机	日本 Shimadzu 公司
INSTRON-4302 型电子万能测试实验机	美国 INSTRON 公司
JSM-5900LV 型扫描电子显微镜	日本 JEOL 公司
NETZSCH DSC-204 型差示扫描量热仪	德国 NETZSCH 公司
BX51 型偏光显微镜	日本 OLYMPUS 公司
LTS350 型冷热台	英国 LINKAM 公司

2.1.3 试样制备

实验所用的四种碳酸钙粒子均用 1wt% 的硅烷偶联剂 KH550 在高速混合机里进行表面处理。先称取所需用量的碳酸钙和 KH550。按丙酮与 KH550 的体积比为 5:1，将所称得的 KH550 溶于丙酮中，配制成 KH550 硅烷偶联剂丙酮溶液。把碳酸钙与制得的 KH550 丙酮溶液同时倒入高速混合机中，在 2000rpm 的速度下混合 10min。所得的经过 KH550 表面处理后的碳酸钙粒子置于 80℃ 烘箱中干燥 5 小时后备用。

将聚丙烯与表面处理后的碳酸钙按设定比例进行配料。配好的物料在同向旋转双螺杆挤出机中进行挤出造粒，挤出温度由料筒至机头依次为：180℃、190℃、220℃、220℃、230℃、220℃，螺杆转速为 140rpm。挤出切粒得到的粒料经 80℃ 烘箱干燥 3 小时后进行注射成型。注射温度由加料段到喷嘴依次为：210℃、235℃、245℃、240℃。

2.1.4 力学性能测试

将注射成型所得的哑铃形样条(150mm×10mm×4mm)于室温下放置 24 小时之后，按照 GB1040-2 在 Shimadzu AG-10TA 或 Instron-4302 型电子万能测试实验机上进行拉伸实验，拉伸速率为 50mm/min。

将注射成型所得的弯曲样条(80mm×10mm×4mm)于室温下放置 24 小时之后，

按照 GB9341 在 Shimadzu AG-10TA 或 Instron-4302 型电子万能测试实验机上进行三点弯曲实验，弯曲速率为 2mm/min。

冲击强度测试试样(63.5mm×10mm×4mm)先在 XQZ-1 缺口制样机上于试样中部铣成 2mm 缺口。制备好的试样在室温下放置 24 小时后，按 GB1843 在 UJ-40 型悬臂梁冲击实验机上进行冲击性能测试，冲击速率为 3.5m/s。

最终所取的各力学性能值为五根样条测试值的平均值。

2.1.5 形态结构分析

冲断试样断面真空镀银后，用 JSM-5900LV 型扫描电子显微镜(SEM)观察断面结构，加速测试电压为 20KV。

2.1.6 结晶行为与形态分析

从注射样条中部取少量样品放于玻片上，在热台上压制成薄的膜。将样品膜放于 LTS350 型冷热台上，用 BX51 型偏光显微镜观察其结晶行为。样品膜先快速升温到 200℃，停留 10 分钟消除热历史，然后以 10℃/min 的速率降温至 50℃，同时记录下结晶过程中的图像变化。

采用 NETZSCH DSC-204 型差示扫描量热仪测试材料的结晶行为。从注射样条中部取大约 5mg 样品，在氮气气氛下从 50℃快速升温至 200℃，在此温度停留 5 分钟以消除热历史。然后以 10℃/min 的速率降温至 50℃，同时记录下结晶曲线。在 50℃保持 5 分钟后，样品再以 10℃/min 的速率升温至 200℃，并记录下熔融曲线。

绝对结晶度 X_c 由熔融曲线算出，用下式计算：

$$X_c = \{ \Delta H_m / [(1-\phi)\Delta H_f] \} \times 100\%$$

ΔH_m —测试所得结晶样品的熔融热焓

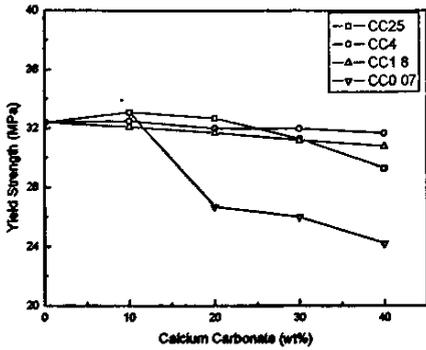
ΔH_f —绝对结晶度为 100%的聚丙烯的理想熔融热焓，209 J/g^[1]

ϕ —加入填料的质量分数

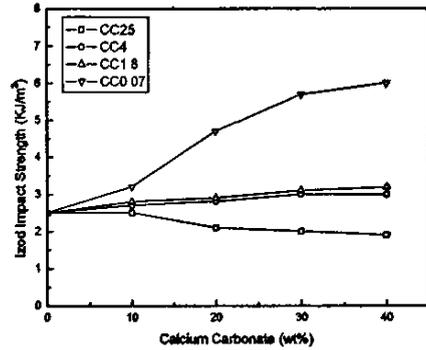
2.2 结果与讨论

图 2-1 是等规均聚聚丙烯(PP1)填充四种粒径碳酸钙的力学性能。从图 2-1(a) 看出，对于四种粒径的碳酸钙，当其添加量少于 10wt%时，复合材料的屈服强

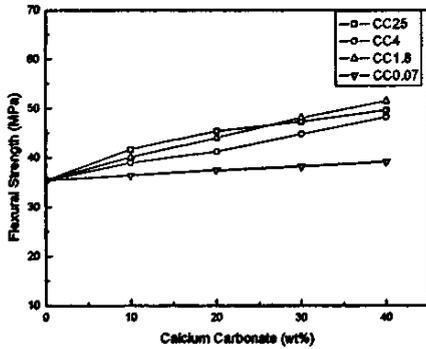
度等于或大于纯 PP1。添加量大于 10wt% 后，屈服强度开始降低，特别是添加 CC0.07 的复合材料的屈服强度降低明显，而添加 CC25、CC4 和 CC1.8 的复合材料的屈服强度降低较小。这一结论与 Thio 和 Zuiderduin^[2,3] 所得类似。同时考虑到所测数据的多分散性，可以认为添加 CC25、CC4 和 CC1.8 的复合材料的屈服强度相差不大，这与 Supaphol^[4] 得到的结论一致。



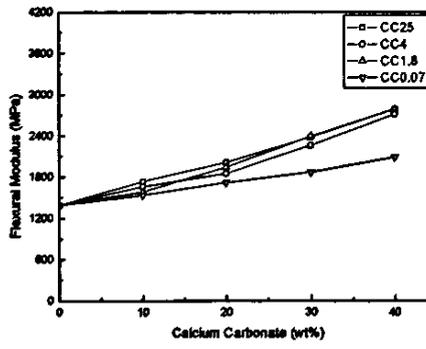
(a)



(b)



(c)



(d)

图 2-1 等规均聚聚丙烯(PP1)填充四种粒径碳酸钙的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

由图 2-1(b) 得出，为了增加复合材料的冲击强度，CC0.07 的效果最好。添加 CC0.07 的复合材料的冲击强度随粒子添加量的增加而大副增大。CC4 和 CC1.8

的加入使复合材料的冲击强度缓慢增加。而对于 CC25, 当粒子添加量小于 10wt% 时, 复合材料的冲击强度保持不变, 然后随添加量的加大而降低。

图 2-1(c)和(d)表明, 不管何种粒径的碳酸钙, 复合材料的弯曲强度和模量都随碳酸钙加入量的增加而增大。且添加 CC25、CC4 和 CC1.8 的复合材料的弯曲强度和模量相差不大, 但都大于添加 CC0.07 的复合材料。

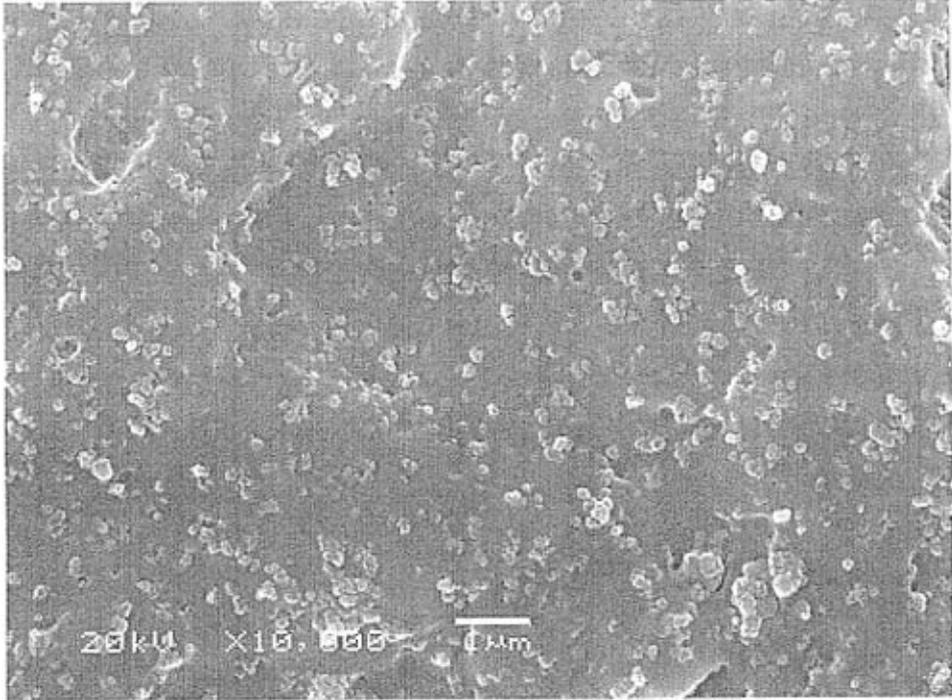


图 2-2 填充 30wt%CC0.07 的等规均聚聚丙烯(PP1)纳米复合材料的冲断断面电镜图

由于 CC0.07 对复合材料的冲击性能增加效果最好, 因此用 SEM 观察了添加 CC0.07 的复合材料的冲断断面。图 2-2 是填充 30wt%CC0.07 的等规均聚聚丙烯 (PP1) 纳米复合材料的冲断断面电镜图。由图可以看出, 该冲断断面较平整, 是典型的脆性断裂面。虽然 CC0.07 的添加量很高, 但纳米粒子的分散较好, 只有少量的团聚体存在。由于纳米粒子与 PP1 基体的界面粘结性很好, 冲断时主要是通过树脂基体面断裂的。这两点说明纳米粒子在高湿机里用 KH550 硅烷偶联剂处理达到了效果。良好的纳米粒子分散和纳米粒子与树脂基体间高的界面相互作用使纳米粒子在裂纹扩展过程中能够更好的起到销钉作用, 产生钉扎-攀越

或钉扎-裂纹二次引发效应,使裂纹扩展的阻力增大,消耗变形功,从而阻碍裂纹的扩展^[5-8],使冲击强度升高。由于仍然存在少量的纳米粒子团聚体,虽然复合材料的冲击强度受这些团聚体的影响较小,但其屈服强度受到较大的影响。当填充纳米粒子 CC0.07 的复合材料受到拉伸应力时,由于有少量的团聚体存在,使得裂纹更易于在团聚体内部引发,从而使材料失效^[9],屈服强度降低。

由于用于拉伸、弯曲和冲击的试样都是通过注射成型的。试样的注射成型是一个非等温结晶过程,这一过程对材料的力学性能影响很大。因此用偏光显微镜观察了材料的非等温结晶过程。图 2-3 是等规均聚聚丙烯(PP1)和添加 30wt% CC0.07 的 PP1 纳米复合材料的偏光显微照片。可以看出,纯 PP1 结晶得到的是球晶,球晶直径为 100 μm 或更大。当 30wt%CC0.07 加入后,球晶被扭曲,晶粒变小,不能再观察到清晰的球晶结构,。晶粒变小是添加 30wt%CC0.07 的 PP1 复合材料冲击强度大于纯 PP1 的另一原因。由此说明,CC0.07 的加入影响了 PP1 的结晶过程和所得晶粒的大小。这是由于 CC0.07 的成核作用,得到了大量的晶核,从而在有限的空间长出许多晶体,晶体间发生碰撞而使所得晶粒变小。因此,当 CC0.07 的含量高时,不可能得到完美的球晶,大量的晶核中心还会引发更多的晶体缺陷^[10]。

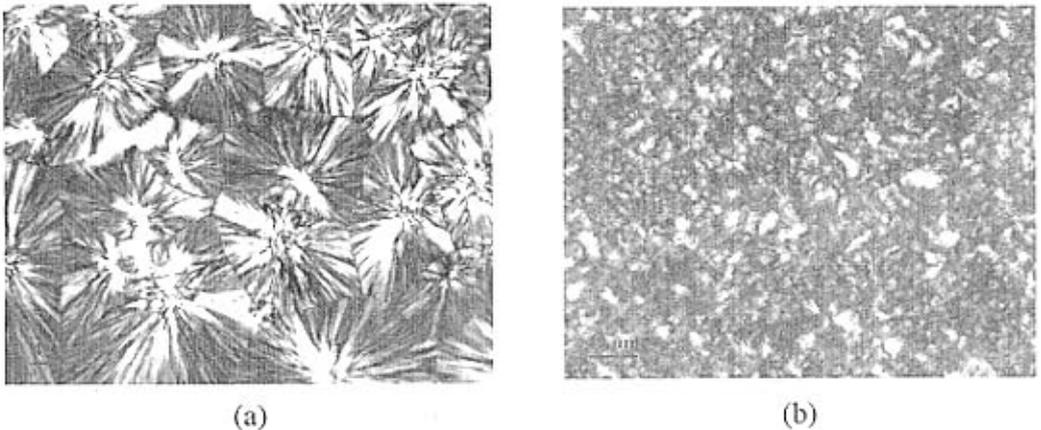


图 2-3 (a) 纯等规均聚聚丙烯(PP1)的偏光显微照片 (b) 添加 30wt%CC0.07 的 PP1 纳米复合材料的偏光显微照片

纯等规均聚聚丙烯(PP1)和添加 30wt%CC0.07 的 PP1 纳米复合材料的结晶与熔融曲线示于图 2-4, 其结晶与熔融数据分别列于表 2-3 和表 2-4 中。很明显,

粒子的加入分别使结晶起始温度(T_c^{on}), 结晶峰温度(T_c^p)和结晶完成温度(T_c^f)提高。这是纳米粒子的成核效应所致^[11,12]。当 30wt%CC0.07 加入 PP1 后, 复合材料的结晶峰半高宽($\Delta T_c^{1/2}$)变小, 低于纯 PP1。这说明添加 30wt%CC0.07 能使

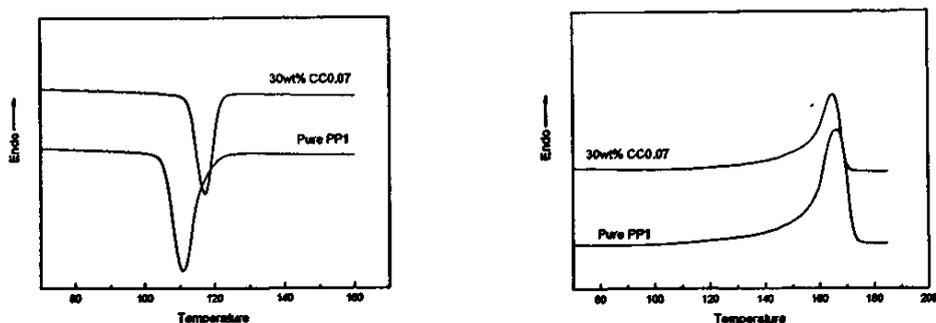


图 2-4 纯等规均聚聚丙烯(PP1)和添加 30wt%CC0.07 的 PP1 纳米复合材料的结晶与熔融曲线

表 2-3 纯等规均聚聚丙烯(PP1)与 PP1 纳米复合材料的 DSC 结晶数据

Sample	T_c^{on} (°C)	T_c^p (°C)	T_c^f (°C)	ΔH_c (J/g)	$\Delta T_c^{1/2}$ (°C)
Pure PP1	116.7	111	105.4	111	6.8
30wt% CC0.07	121.5	117.3	112.5	71.4	5.4

T_c^{on} , 结晶起始温度; T_c^p , 结晶峰温度; T_c^f , 结晶完成温度; ΔH_c , 结晶放热焓; $\Delta T_c^{1/2}$, 结晶峰半高宽。

表 2-4 纯等规均聚聚丙烯(PP1)与 PP1 纳米复合材料的 DSC 熔融数据

Sample	T_m^{on} (°C)	T_m^p (°C)	T_m^f (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
Pure PP1	154.5	166.7	173.5	116.8	55.9
30wt% CC0.07	155.8	165	169.9	67.9	46.4

T_m^{on} , 熔融起始温度; T_m^p , 熔融峰温度; T_m^f , 熔融完成温度; ΔH_m , 熔融吸收热焓; X_c , 绝对结晶度。

PP1 结晶所得晶粒的尺寸分布变窄^[13]。纯 PP1 的熔融峰温度(T_m^p)为 166.7°C, 意味着纯 PP1 结晶生成 α 晶。当 30wt%CC0.07 加入后, T_m^p 略有减小, 但仍为 α 晶。 T_m^p 变小, T_c^p 增大使得复合材料的过冷度 ΔT ($T_m^p - T_c^p$) 降低。一般地, ΔT

越小, 结晶温度越接近熔点, 结晶诱导期越短, 越容易结晶, 结晶速率越大。由此说明, 纳米碳酸钙在一定程度上起到了异相成核的作用, 有利于 PP1 的结晶, 提高了结晶速率^[14,15]。加入 30wt%CC0.07 后, 复合材料的绝对结晶度小于纯 PP1。绝对结晶度的减小是复合材料屈服强度小于纯 PP1 的又一原因。

在此, 我们还初步研究了纯 PP1 及复合材料的非等温结晶动力学。在任意结晶温度时的相对结晶度 X_t 可用下式计算:

$$X_t = \int_{T_0}^T (dH_c / dT) / \int_{T_0}^{T_\infty} (dH_c / dT) dT$$

其中 T_0 是开始结晶时的温度, T_∞ 是结晶完成时的温度。

因此, 纯 PP1 及复合材料的相对结晶度 X_t 与温度的关系如图 2-5 所示。用 DSC 研究聚合物非等温结晶的方法很多, 如 Ozawa 法^[16], Ziabicki 理论方法^[17], Mandelkern 法^[18]等。为了方便, 本文采用的是修正 Avrami 方程的 Jeziorny 法^[19]。

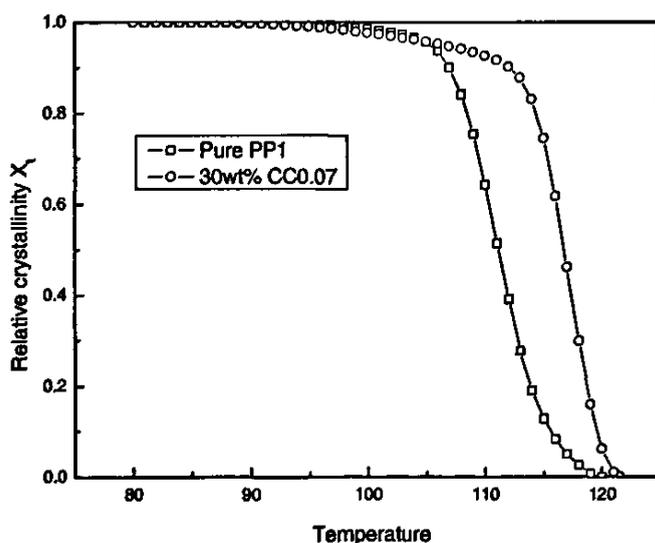


图 2-5 纯 PP1 及复合材料的相对结晶度 X_t 与温度的关系曲线

用 Avrami 方程处理结晶过程, 有如下关系:

$$1 - X_t = \exp(-Z_t t^n)$$

式中 X_t 是在结晶时间 t 时的相对结晶度; n 是 Avrami 指数, 它反应的是高聚物

结晶成核和生长机理； Z_t 是结晶速率常数，与结晶温度有关；对 Avrami 方程两边取对数可得：

$$\ln[-\ln(1-X_t)] = \ln Z_t + n \ln t$$

应用于非等温结晶过程时需要利用公式 $t=(T_0-T)/\phi$ 进行时温转化， t 是结晶时间， T_0 为结晶起始温度， T 为结晶温度， ϕ 是降温速率。图 2-6 为纯 PP1 及复合材料的相对结晶度 X_t 与时间 t 的关系，由此图可知结晶一半时所需时间 $t_{1/2}$ 列于表 2-5。图 2-7 是纯 PP1 及复合材料的 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 与 $\ln t$ 的曲线。由直线斜率和截距可分别求出 n 和 $\ln Z_t$ ， Z_t 是复合速率常数，包含结晶和增长两个方面，对于非等温结晶过程，采用 Jeziorny 的方法用公式 $\ln Z_c = \ln Z_t / \phi$ 进行转化，结果列于表 2-5。由表 2-5 看出，添加 30wt% CC0.07 后，Avrami 指数 n 变小，复合速率常数 Z_t 增大，转化后的复合速率常数 Z_c 变化不大，结晶一半时所需时间 $t_{1/2}$ 变小。

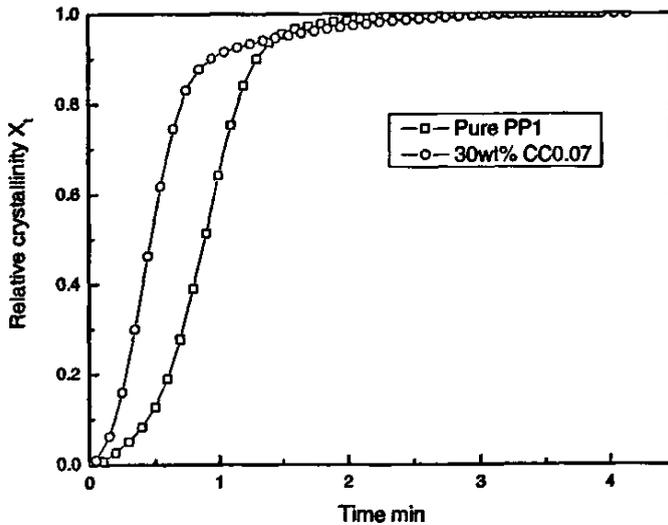


图 2-6 纯 PP1 及复合材料的相对结晶度 X_t 与时间的关系曲线

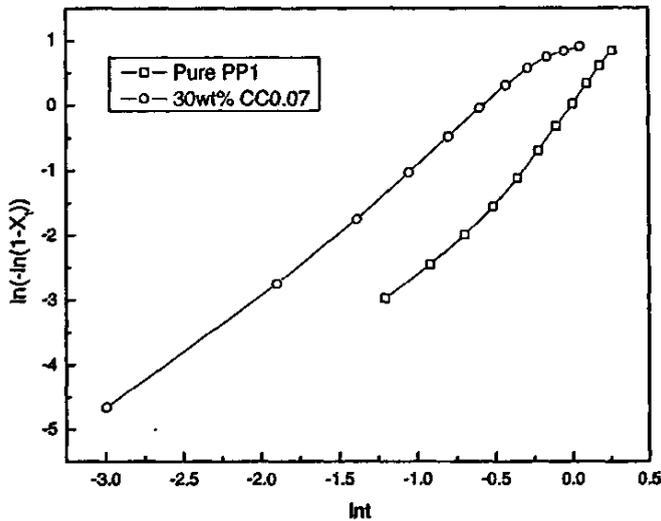
图 2-7 纯 PP1 及复合材料的 $\ln[-\ln(1-X_t)] \sim \ln t$ 曲线

表 2-5 纯等规均聚聚丙烯(PP1)及复合材料非等温结晶的动力学参数

Sample	n	Z_t	Z_c	$t_{1/2}$ (min)
Pure PP1	2.72	1.02	1.00	0.89
30wt% CC0.07	1.91	2.74	1.11	0.47

图 2-8 是无规共聚聚丙烯(PP2)填充四种粒径碳酸钙的力学性能。当 CC25 和 CC4 加入 PP2 后,复合材料的屈服强度变化不大。CC1.8 的加入使复合材料的屈服强度略有降低,而 CC0.07 的加入使复合材料的屈服强度下降幅度较大。复合材料的冲击强度随 CC25 和 CC4 的加入大副降低,并且两种复合材料的冲击强度相差不大。对于 CC1.8,当加入量小于 10wt% 时,冲击强度升高,而后随 CC1.8 的加入而降低。CC0.07 的加入使复合材料的冲击强度先升高,然后保持不变,直到粒子添加量大于 30wt% 后才降低。不管添加的是何种粒径的粒子,复合材料的弯曲强度和模量都随粒子的加入而增大,并且考虑到所测数据的波动性,添加纳米粒子 CC0.07 的复合材料的弯曲强度和模量小于添加微米粒子(CC25、CC4 和 CC1.8)的复合材料。

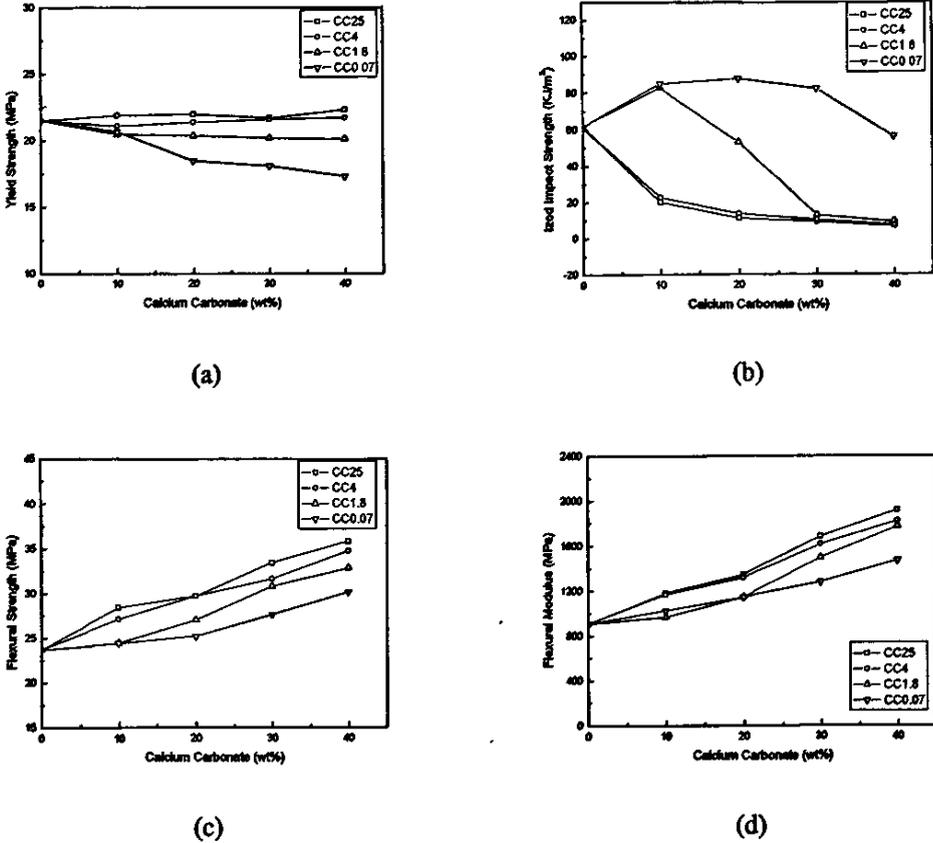


图 2-8 无规共聚聚丙烯(PP2)填充四种粒径碳酸钙的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

图 2-9 是填充 30wt%CC0.07 的无规共聚聚丙烯(PP2)纳米复合材料的冲断断面电镜图。由图看出, 该冲断断面很粗糙, 呈现出层状结构, 是典型的韧性断裂面。纳米粒子 CC0.07 的分散较好, CC0.07 与 PP2 基体的界面粘结性很好。冲断断面上有明显的剪切带出现, 如箭头所示。这是由于 PP2 基体本身的韧性很好, 良好的纳米粒子分散及纳米粒子与树脂基体间高的界面相互作用使得 PP2 基体发生了大的塑性变形所致。同时, 分散良好的 CC0.07 和 CC0.07 与基体间强的界面粘结性使 CC0.07 在裂纹扩展过程中能够更好的起到销钉作用, 产生钉扎-攀越或钉扎-裂纹二次引发效应, 使裂纹扩展的阻力增大, 消耗变形功, 从而阻碍裂纹的扩展^[5-8], 使冲击强度升高。

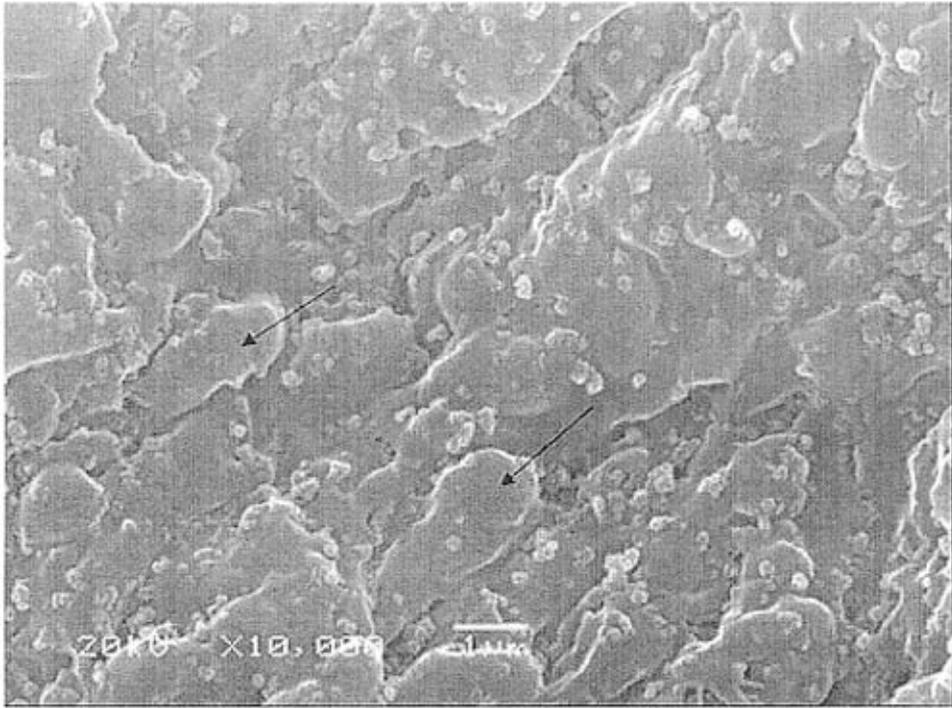


图 2-9 填充 30wt%CC0.07 的无规共聚聚丙烯(PP2)纳米复合材料的冲断断面电镜图

为了解释为何添加 CC25 和 CC4 的 PP2 复合材料的冲击强度几乎一样,用 SEM 观察了添加 30wt%CC25 的 PP2 复合材料的冲断断面,示于图 2-10。如图 2-10(a)所示,该冲断断面较粗糙,但仍是脆性断裂面。冲击实验后,部分碳酸钙粒子已从冲断断面上脱落,同时存在于断面上的碳酸钙粒子变小了,平均粒径大约为 $4\mu\text{m}$,远小于原粒子的平均粒径 $25\mu\text{m}$ 。因此,添加 CC25 和 CC4 的复合材料的冲击强度几乎一样。碳酸钙粒子变小是由于当 CC25 与 PP2 基体在同向旋转双螺杆挤出机中共混时,CC25 受到强的剪切力作用而破碎变小。但对于 CC4 和 CC1.8 等较小的粒子,双螺杆挤出机产生的剪切力还不足以使这种较小的粒子破碎变小。对于添加 CC25 的 PP2 复合材料,尽管 CC25 粒子在双螺杆挤出机中共混时破碎变小,但其粒径仍然较大,在冲击实验时会引发大量的裂纹^[20],使冲击强度减小。为了更清楚的理解添加 30wt%CC25 的 PP2 复合材料冲击强度降低的原因,图 2-10(b)显示了放大倍数 5000 倍下添加 30wt%CC25 的 PP2 复合材料的冲断断面。很明显,虽然冲击实验后少量碳酸钙粒子从 PP2 基体脱离,在冲断断面上留下少量的空洞。但可以看到经过高混机处理后的碳

酸钙粒子与 PP2 基体间存在较好的界面粘结力，碳酸钙粒子与树脂基体间的脱粘很小，如箭头所示，因此粒子周围不可能发生大的塑性变形^[20]，复合材料冲击强度减小。

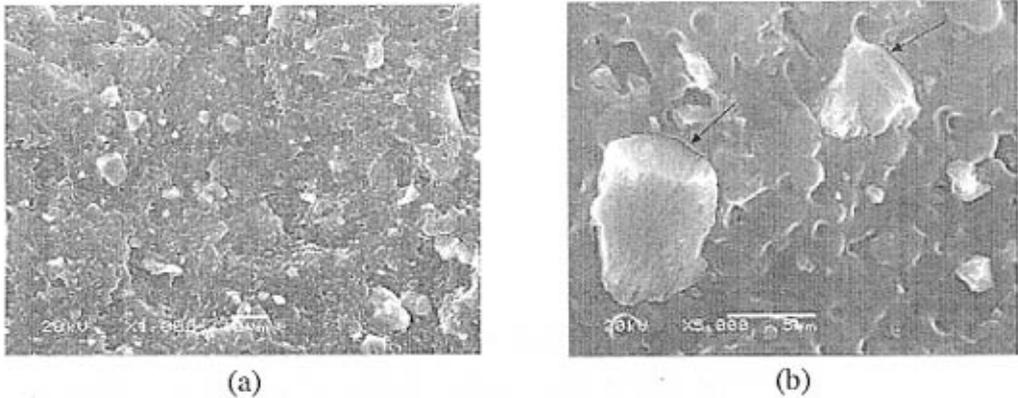


图 2-10 添加 30wt%CC25 的无规共聚聚丙烯(PP2)复合材料的冲断断面 (a) 放大倍数 1000x (b) 放大倍数 5000x

图 2-11 是纯无规共聚聚丙烯(PP2)和添加 30wt%CC0.07 的 PP2 纳米复合材料的偏光显微照片。与 PP1 基体的结论类似，纯 PP2 结晶得到的也是球晶，但球晶直径比纯 PP1 所得球晶直径小，约为 80 μm 。当 30wt%CC0.07 加入后，球

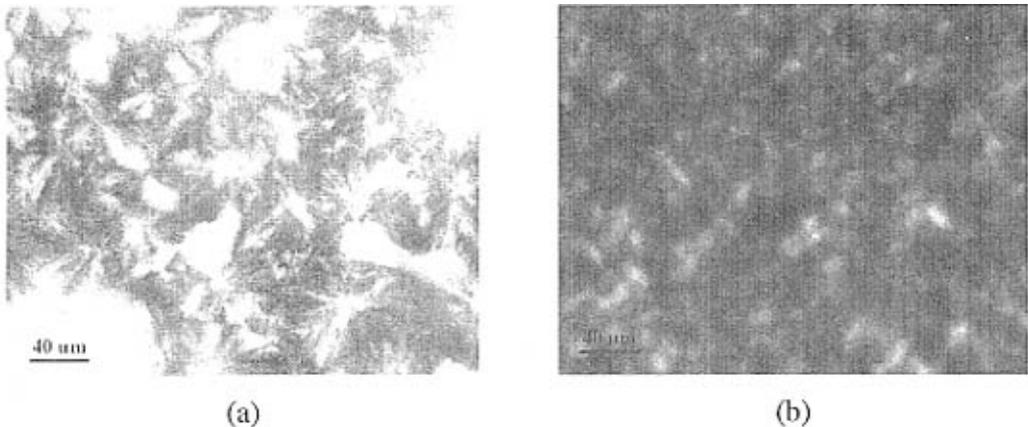


图 2-11 (a) 纯无规共聚聚丙烯(PP2)的偏光显微照片 (b) 添加 30wt%CC0.07 的 PP2 纳米复合材料的偏光显微照片

晶发生扭曲,晶粒变小,不能再观察到清晰的球晶结构。晶粒变小也是添加 30wt% CC0.07 的 PP2 复合材料冲击强度大于纯 PP2 的一个原因。同样可以得出, CC0.07 的加入影响了 PP2 的结晶过程和所得晶粒的大小。这是由于 CC0.07 的成核作用,得到了大量的晶核,从而在有限的空间长出许多晶体,晶体间发生碰撞而使所得晶粒变小。因此,当 CC0.07 的含量高时,不可能得到完美的球晶,大量的晶核中心还会引发更多的晶体缺陷^[10]。

纯无规共聚聚丙烯(PP2)和添加 30wt% CC0.07 的 PP2 纳米复合材料的结晶与熔融曲线示于图 2-12,其结晶与熔融数据分别列于表 2-6 和表 2-7 中。与 PP1 基体一样,粒子的加入分别使 PP2 复合材料的结晶起始温度(T_c^{on}),结晶峰温度(T_c^p)和结晶完成温度(T_c^f)提高。这是纳米粒子的成核效应所致^[11,12]。但当 30wt% CC0.07 加入 PP2 后,复合材料的结晶峰半高宽($\Delta T_c^{1/2}$)保持不变。这说明添加 30wt% CC0.07 未改变 PP2 结晶所得晶粒的尺寸分布。纯 PP2 的熔融峰温度(T_m^p)

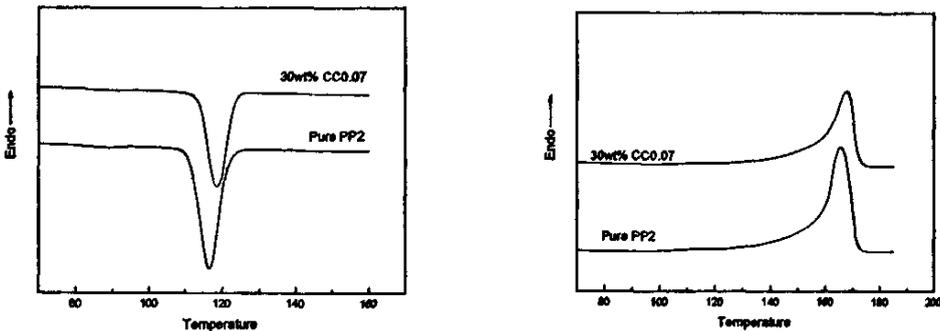


图 2-12 纯无规共聚聚丙烯(PP2)和添加 30wt% CC0.07 的 PP2 纳米复合材料的结晶与熔融曲线

表 2-6 纯无规共聚聚丙烯(PP2)与 PP2 纳米复合材料的 DSC 结晶数据

Sample	T_c^{on} (°C)	T_c^p (°C)	T_c^f (°C)	ΔH_c (J/g)	$\Delta T_c^{1/2}$ (°C)
Pure PP2	121.6	116.4	111.2	85.5	5.9
30wt% CC0.07	123.3	118.5	113.8	66.4	5.8

T_c^{on} , 结晶起始温度; T_c^p , 结晶峰温度; T_c^f , 结晶完成温度; ΔH_c , 结晶放热焓; $\Delta T_c^{1/2}$, 结晶峰半高宽。

表 2-7 纯无规共聚聚丙烯(PP2)与 PP2 纳米复合材料的 DSC 熔融数据

Sample	T_m^{on} (°C)	T_m^p (°C)	T_m^f (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
Pure PP2	158.2	166.0	171.8	91.6	43.8
30wt% CC0.07	158.1	168.0	172.4	63.9	43.7

T_m^{on} , 熔融起始温度; T_m^p , 熔融峰温度; T_m^f , 熔融完成温度; ΔH_m , 熔融吸收热焓; X_c , 绝对结晶度。

为 166.0°C, 意味着纯 PP2 结晶亦生成 α 晶。当 30wt%CC0.07 加入后, T_m^p 升高, 但仍为 α 晶。 T_m^p 升高, T_c^p 也增大, 使得复合材料的过冷度 ΔT ($T_m^p - T_c^p$) 保持不变。加入 30wt%CC0.07 后, 复合材料的绝对结晶度也与纯 PP2 一样。

同样用修正 Avrami 方程的 Jeziorny 法^[19]研究了纯无规共聚聚丙烯(PP2)及复合材料的非等温结晶动力学。表 2-8 是纯 PP2 及复合材料非等温结晶的动力学参数。由表得出, 添加 30wt% CC0.07 后, Avrami 指数 n 变小, 复合速率常数 Z_1 增大, 转化后的复合速率常数 Z_c 变化不大, 结晶一半时所需时间 $t_{1/2}$ 略有减小。

表 2-8 纯无规共聚聚丙烯(PP2)及复合材料非等温结晶的动力学参数

Sample	n	Z_1	Z_c	$t_{1/2}$ (min)
Pure PP2	2.18	2.41	1.09	0.57
30wt% CC0.07	1.91	2.72	1.11	0.48

图 2-13 是共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)填充四种粒径碳酸钙的力学性能。随着四种碳酸钙粒子的分别加入, 复合材料的屈服强度下降, 且 CC0.07 的加入使屈服强度下降最快。四种粒径的碳酸钙中, CC0.07 的加入使复合材料的冲击强度先大副升高, 当粒子加入量超过 30wt%后, 冲击强度降低, 但仍远高于纯 PP3。CC1.8 的加入使复合材料的冲击强度先保持不变, 当粒子加入量超过 20wt%后, 冲击强度开始降低。而 CC4 和 CC25 的加入使复合材料的冲击强度缓慢降低, 且两种复合材料的冲击强度相差不大。对于弯曲强度和模量, 四种粒子的加入均使其增加, 并且考虑到所测数据的波动性可得, 三种微米碳酸钙比纳米碳酸钙效果更好。

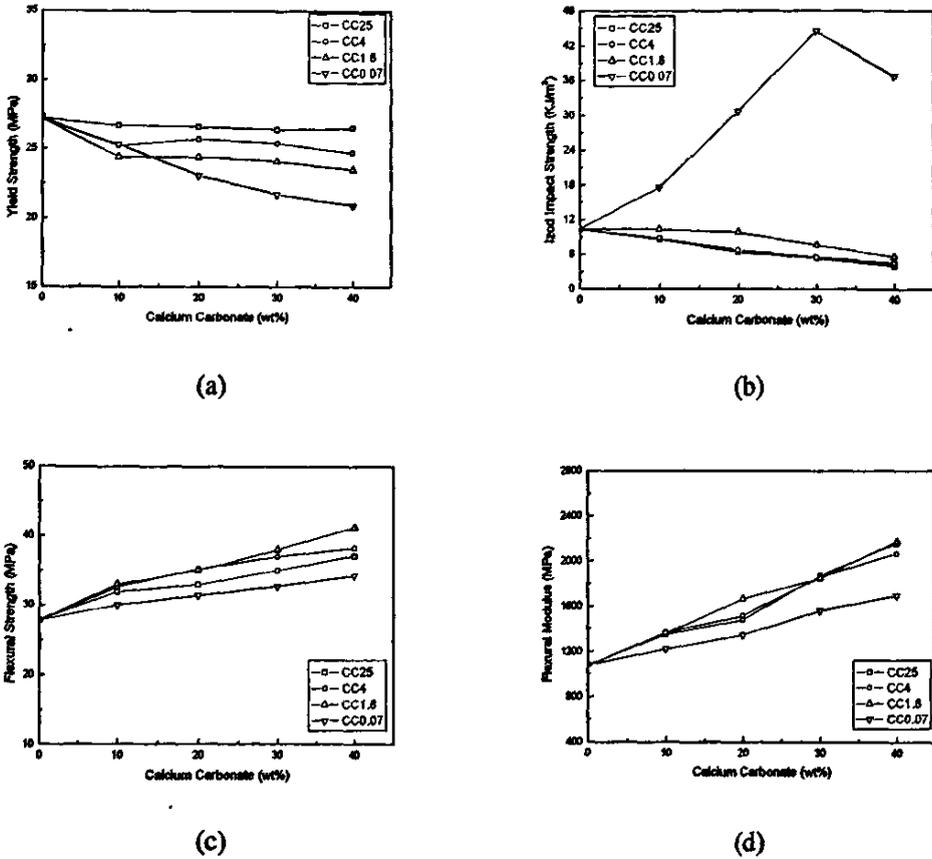


图 2-13 共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)填充四种粒径碳酸钙的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

图 2-14 是填充 30wt%CC0.07 的共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3) 纳米复合材料的冲断断面电镜图。如图可见, 该冲断断面较粗糙, 出现层状结构, 是韧性断裂面。与 PP1 和 PP2 纳米复合材料所得结论一致, 纳米粒子 CC0.07 的分散较好, CC0.07 与 PP3 基体的界面粘结性很好。良好的纳米粒子分散和纳米粒子与树脂基体间强的界面相互作用使 CC0.07 在裂纹扩展过程中能够更好的起到销钉作用, 产生钉扎-攀越或钉扎-裂纹二次引发效应, 使裂纹扩展的阻力增大, 消耗变形功, 从而阻碍裂纹的扩展^[5-8], 使冲击强度升高。

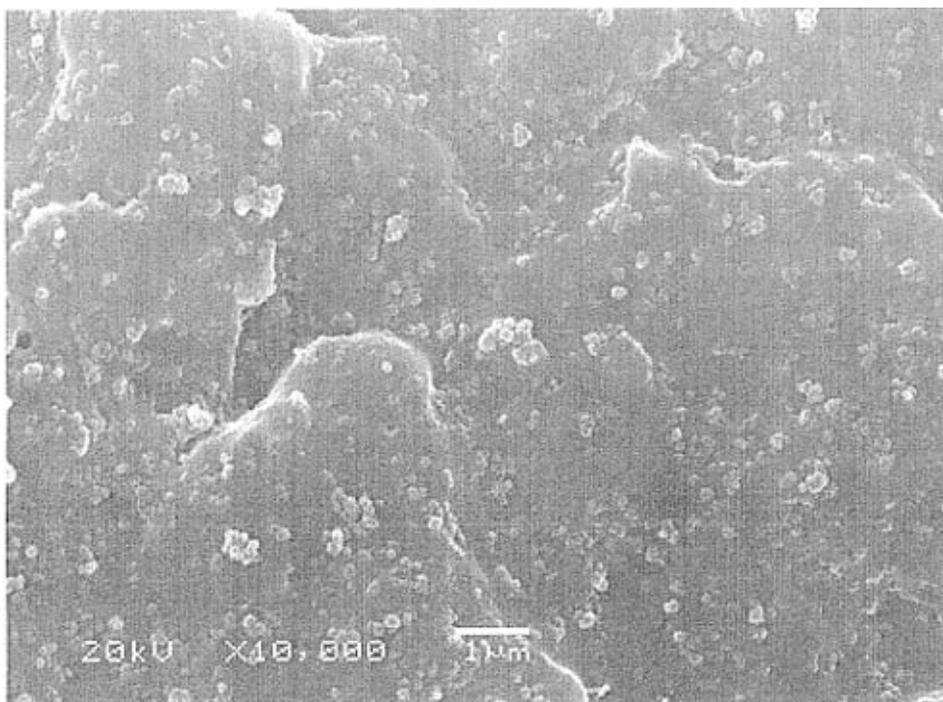


图 2-14 填充 30wt%CC0.07 的共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)纳米复合材料的冲断断面电镜图

图 2-15 是纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)和添加 30wt%CC0.07

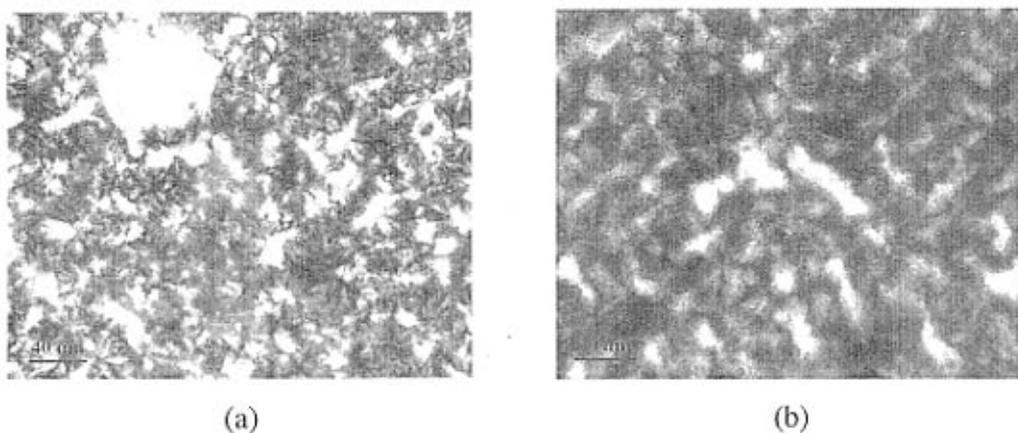


图 2-15 (a) 纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)的偏光显微照片 (b) 添加 30wt% CC0.07 的 PP3 纳米复合材料的偏光显微照片

的 PP3 纳米复合材料的偏光显微照片。与 PP1 和 PP2 基体的结论类似, 纯 PP3 结晶得到的也是球晶, 但由于 PP3 是两种聚丙烯的共混物, 因此所得球晶直径较小, 约为 $40\mu\text{m}$ 。同样, 30wt%CC0.07 的加入使球晶发生扭曲, 晶粒变小, 从而不能再观察到清晰的球晶结构。晶粒的变小也是 30wt%CC0.07 的 PP3 复合材料冲击强度大于纯 PP3 的一个原因。

纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)和添加 30wt%CC0.07 的 PP3 纳米复合材料的结晶与熔融曲线示于图 2-16, 其结晶与熔融数据分别列于表 2-9 和表 2-10 中。粒子的加入分别使结晶起始温度(T_c^{on}), 结晶峰温度(T_c^{p})和结晶完成温度(T_c^{f})提高。这是纳米粒子的成核效应所致^[11,12]。添加 30wt%CC0.07 后, 复合材料的结晶峰半高宽($\Delta T_c^{1/2}$)变小, 说明添加 30wt%CC0.07 能使 PP3 结晶所得晶粒的尺寸分布变窄^[13]。纯 PP3 的熔融峰温度(T_m^{p})为 166.7°C , 为 α 晶型。当添加 30wt%CC0.07 后, T_m^{p} 略有减小, 但仍为 α 晶。 T_m^{p} 减小, T_c^{p} 增大使得

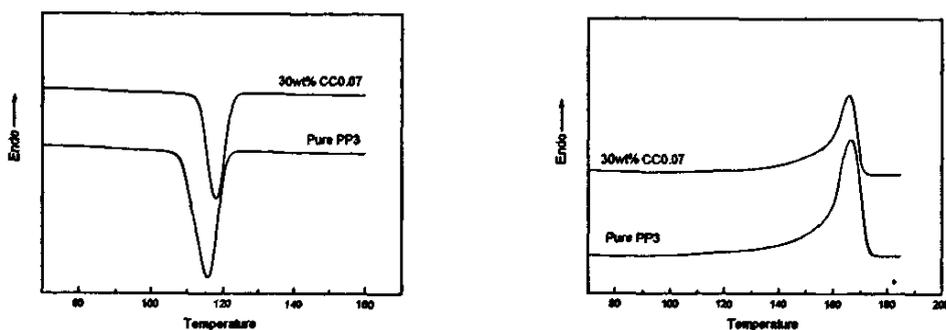


图 2-16 纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)和添加 30wt%CC0.07 的 PP3 纳米复合材料的结晶与熔融曲线

表 2-9 共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)与 PP3 纳米复合材料的 DSC 结晶数据

Sample	T_c^{on} ($^\circ\text{C}$)	T_c^{p} ($^\circ\text{C}$)	T_c^{f} ($^\circ\text{C}$)	ΔH_c (J/g)	$\Delta T_c^{1/2}$ ($^\circ\text{C}$)
Pure PP3	120.8	115.9	108.3	109.1	7.2
30wt% CC0.07	122.5	118.1	113.6	72.1	5.4

T_c^{on} , 结晶起始温度; T_c^{p} , 结晶峰温度; T_c^{f} , 结晶完成温度; ΔH_c , 结晶放热焓; $\Delta T_c^{1/2}$, 结晶峰半高宽。

表 2-10 共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)与 PP3 纳米复合材料的 DSC 熔融数据

Sample	T_m^{on} (°C)	T_m^p (°C)	T_m^f (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
Pure PP3	157.5	166.7	172.8	111.1	53.2
30wt% CC0.07	156.9	166.1	170.7	67.2	46.0

T_m^{on} , 熔融起始温度; T_m^p , 熔融峰温度; T_m^f , 熔融完成温度; ΔH_m , 熔融吸收热焓; X_c , 绝对结晶度。

复合材料的过冷度 ΔT ($T_m^p - T_c^p$)降低。 ΔT 越小, 结晶温度越接近熔点, 结晶诱导期越短, 越容易结晶, 结晶速率越大。这说明对于 PP3 基体, CC0.07 在一定程度上起到了异相成核的作用, 有利于 PP3 的结晶, 提高了结晶速率^[14,15]。30wt% CC0.07 的加入使复合材料的绝对结晶度小于纯 PP3。绝对结晶度的减小是复合材料屈服强度变小的一个原因。

用修正 Avrami 方程的 Jeziorny 法^[19]研究了纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)及复合材料的非等温结晶动力学。表 2-11 是纯 PP3 及复合材料非等温结晶的动力学参数。由表得出, 添加 30wt% CC0.07 后, Avrami 指数 n 变大, 复合速率常数 Z_k 增大, 而转化后的复合速率常数 Z_c 变化不大, 结晶一半时所需时间 $t_{1/2}$ 略有减小。

表 2-11 纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)及复合材料非等温结晶的动力学参数

Sample	n	Z_k	Z_c	$t_{1/2}$ (min)
Pure PP3	1.77	1.99	1.07	0.55
30wt% CC0.07	1.99	2.79	1.11	0.48

图 2-17 是共混聚丙烯(F401:K8003=3:1(质量比), PP4)填充四种粒径碳酸钙的力学性能。CC25 和 CC4 的加入使复合材料的屈服强度先分别升高或保持不变, 当粒子添加量大于 10wt%后, 屈服强度开始减小。CC1.8 和 CC0.07 的加入使复合材料的屈服强度降低。考虑到所测数据的波动性可得, 添加 CC0.07 的复合材料的屈服强度最小。四种粒径的碳酸钙中, 只有 CC0.07 能提高复合材料的冲击强度。CC0.07 的加入使复合材料的冲击强度先大副升高, 当粒子加入量超过 30wt%后, 冲击强度降低, 但仍远高于纯 PP4。其它三种碳酸钙粒子的加入均使复合材料的冲击强度缓慢降低, 且三种复合材料的冲击强度相差不大。弯曲

强度和模量均随四种粒子的加入而分别增加, 并且微米碳酸钙比纳米碳酸钙效果更好。

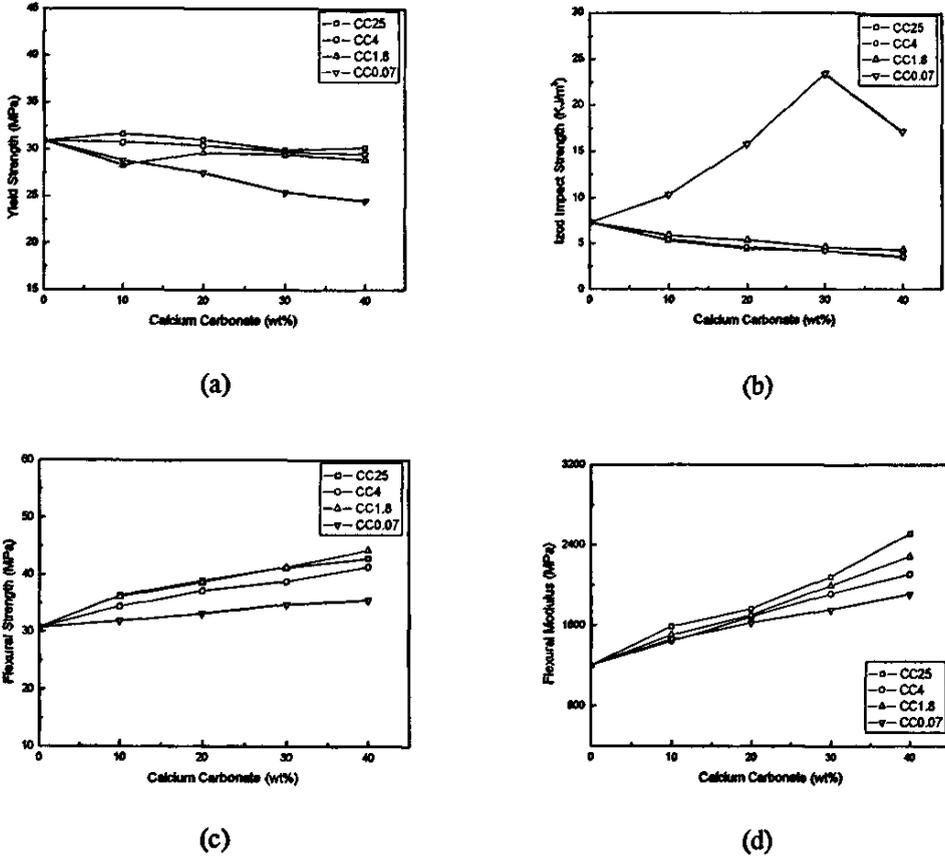


图 2-17 共混聚丙烯(F401:K8003=3:1(质量比), PP4)填充四种粒径碳酸钙的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

图 2-18 是共混聚丙烯(F401:K8003=1:4(质量比), PP5)填充四种粒径碳酸钙的力学性能。CC25、CC4 和 CC1.8 的加入使 PP5 复合材料的屈服强度略有升高或保持不变, 而 CC0.07 的加入使屈服强度降低。同样, 四种碳酸钙中, 只有 CC0.07 能提高复合材料的冲击强度。CC0.07 的加入使复合材料的冲击强度先大副升高, 当粒子加入量超过 20wt%后, 冲击强度开始降低。其它三种碳酸钙粒子的加入均使复合材料的冲击强度降低, 且三种复合材料中, 添加 CC1.8 的复合材料的冲击强度稍好, 另两种复合材料的冲击强度相差不大。弯曲强度和模量均随四

种粒子的加入而分别增加，并且微米碳酸钙比纳米效果更好。

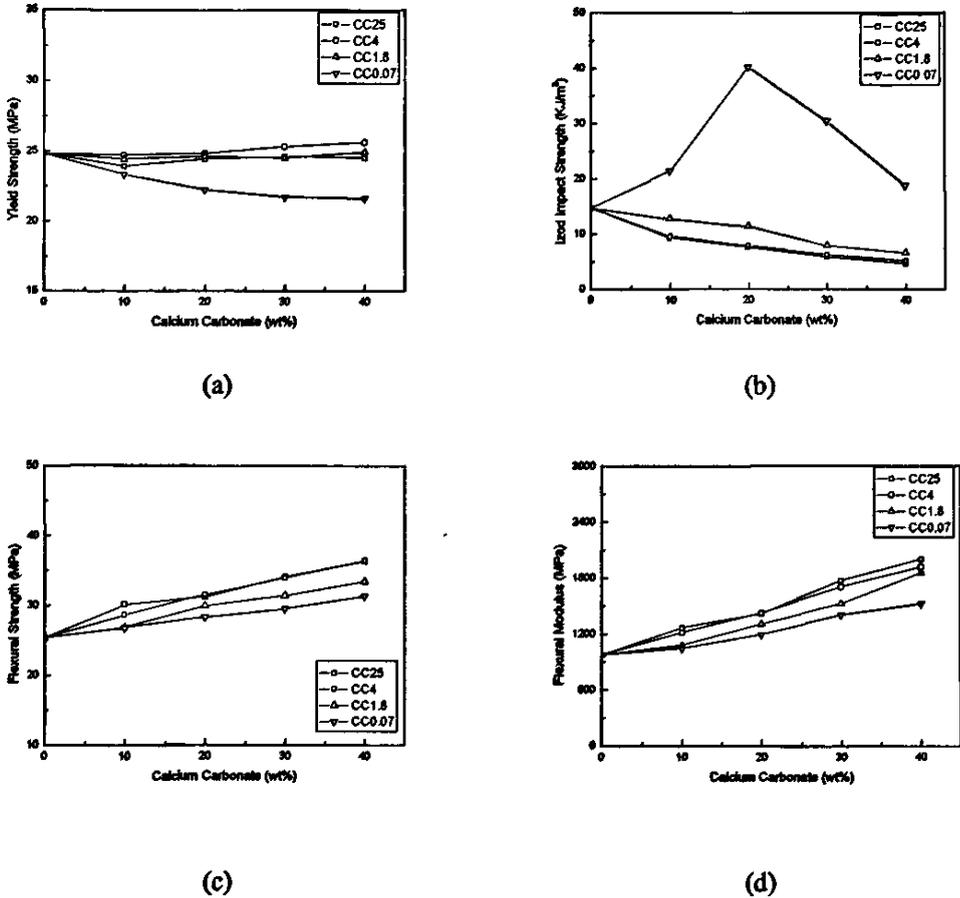


图 2-18 共混聚丙烯(F401:K8003=1:4(质量比), PP5)填充四种粒径碳酸钙的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

2.3 本章小结

本章研究碳酸钙填充改性聚丙烯体系发现，聚丙烯基体的韧性和碳酸钙的粒径大小是影响碳酸钙增强增韧聚丙烯的两个主要因素。不管何种韧性的聚丙烯基体，四种粒径的碳酸钙中，纳米碳酸钙 CC0.07 对聚丙烯的增韧效果最好，其增韧机理主要是 CC0.07 在裂纹扩展过程中起的销钉作用。对于同一种聚丙烯基体，当粒子添加量一样时，填充三种微米碳酸钙(CC25、CC4 和 CC1.8)的复合

材料的屈服强度、弯曲强度和模量相差不大，但都大于填充纳米碳酸钙 CC0.07 的复合材料。只有在 PP1 基体中，添加 10wt% 的 CC0.07 能够实现 PP1 的同时增强增韧。

参考文献

- [1] F. Avalos, M. Arroyo, *Polymer* 37 (1996) 5681
- [2] Y.S. Thio, A.S. Argon, *Polymer* 43 (2002) 3661
- [3] W.C. Zuiderduin, C. Westzaan, *Polymer* 44 (2003) 261
- [4] P. Supaphol, W. Harnsiri, *J. Appl. Polym. Sci.* 92 (2004) 201
- [5] 李凤岭, 王建民, 侯斌等, 刚性粒子增韧聚氯乙烯的研究现状[J], *现代塑料加工与应用*, 1999, 11(2): 47-50
- [6] R.P. Singh, M. Zhang, D. Chan, *J. Mater. Sci.* 37 (2002) 781
- [7] D.M. Ansari, G.J. Price, *J. Appl. Polym. Sci.* 88 (2003) 1951
- [8] H.R. Wen, M.Q. Zhang, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 3475
- [9] E. Fekete, G.H. Michler, *J. Macromol. Sci. Phys.* B38 (1999) 885
- [10] J.S. Ma, S.M. Zhang, Z.N. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.* 83 (2002) 1978
- [11] Z.D. Lin, Z.Z. Huang, *J Appl Polym Sci* 91 (2004) 2443
- [12] P. Supaphol, W. Harnsiri, *J Appl Polym Sci* 92 (2004) 201
- [13] 黄珍珍, 林志丹, 蔡泽伟等, AA 改性纳米 CaCO₃/聚丙烯的结晶与熔融行为[J], *中山大学学报(自然科学版)*, 2003, 42(6): 40-43
- [14] W.L. Qiu, K.C. Mai, *J Appl Polym Sci* 77 (2000) 2974
- [15] 杨伟, 史炜, 杨鸣波等, 玻璃微珠改性聚丙烯的熔融、结晶与形态[J], *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(2): 249-252
- [16] Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization[J]. *Polymer*, 1971, 12(3): 150-156
- [17] Ziabicki A. Theoretical analysis of oriented and non-isothermal crystallization II: Extension of the Kolmogoroff-Avrami-Evans theory onto processes with variable rates and mechanisms[J]. *Colloid and Polymer Science*, 1974, 252(6): 433-438
- [18] Mandelberrn L. Crystallization of polymers[M]. New York: McGraw-Hill Press, 1964, 254-257
- [19] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly (ethylene terphthalate) determined by DSC[J]. *Polymer*, 1978, 19(10): 1142-1149
- [20] Y.S. Thio, A.S. Argon, *Polymer* 43 (2002) 3661

3 玻璃微珠填充改性聚丙烯的结构与性能

本实验选用四种粒径的玻璃微珠，两种韧性的聚丙烯以及由这两种聚丙烯按不同质量比共混制得的三种韧性不同的共混聚丙烯，研究玻璃微珠的粒径大小及聚丙烯基体的韧性对玻璃微珠填充改性聚丙烯的结构与性能的影响。

3.1 试验部分

3.1.1 原材料

所用的原材料如表 3-1 所示

表 3-1 原材料及其牌号、产地

原材料	牌号及编号	产地
等规均聚聚丙烯	F401 (PP1)	甘肃兰港石化有限公司
无规共聚聚丙烯	K8003 (PP2)	扬子石油化工股份有限公司
共混聚丙烯	F401:K8003=1:1 (质量比) (PP3)	自制
共混聚丙烯	F401:K8003=3:1 (质量比) (PP4)	自制
共混聚丙烯	F401:K8003=1:3 (质量比) (PP5)	自制
5000 目空心玻璃微珠(平均粒径 2.5 μm)	GB2.5	上海正美亚纳米超细材料制造有限公司
2500 目空心玻璃微珠(平均粒径 5 μm)	GB5	上海正美亚纳米超细材料制造有限公司
1250 目空心玻璃微珠(平均粒径 10 μm)	GB10	上海正美亚纳米超细材料制造有限公司
800 目空心玻璃微珠(平均粒径 15 μm)	GB15	上海正美亚纳米超细材料制造有限公司
γ -氨基三乙氧基硅烷	KH550	盖州市恒达化工有限责任公司

3.1.2 实验设备

所用实验设备如前表 2-2 所示。

3.1.3 试样制备

实验所用的四种玻璃微珠粒子均用 1wt% 的硅烷偶联剂 KH550 在高速混合机里进行表面处理。先称取所需用量的玻璃微珠和 KH550。按丙酮与 KH550 的体积比为 5:1，将所称得的 KH550 溶于丙酮中，配制成 KH550 硅烷偶联剂丙酮溶液。把玻璃微珠与制得的 KH550 丙酮溶液同时倒入高速混合机中，在 2000rpm 的速度下混合 10min。所得的经过 KH550 表面处理后的玻璃微珠粒子置于 80℃ 烘箱中干燥 5 小时后备用。

将聚丙烯与表面处理后的玻璃微珠按设定比例进行配料。配好的物料在同向旋转双螺杆挤出机中进行挤出造粒，挤出温度由料筒至机头依次为：180℃、190℃、220℃、220℃、230℃、220℃，螺杆转速为 140rpm。挤出切粒得到的粒料经 80℃ 烘箱干燥 3 小时后进行注射成型。注射温度由加料段到喷嘴依次为：210℃、235℃、245℃、240℃。

3.1.4 力学性能测试

见 2.1.4 力学性能测试方法。

3.1.5 形态结构分析

见 2.1.5 形态结构分析方法。

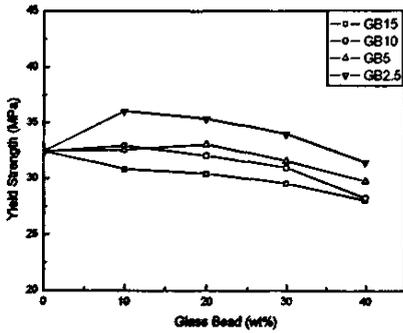
3.1.6 结晶行为与形态分析

见 2.1.6 结晶行为与形态分析方法。

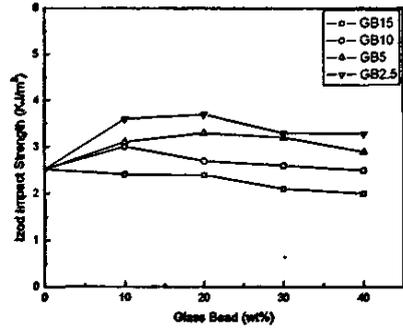
3.2 结果与讨论

图 3-1 是等规均聚聚丙烯(PP1)填充四种粒径玻璃微珠的力学性能。复合材料的屈服强度随 GB2.5 的加入先升高，直到 GB2.5 的加入量超过 10wt% 后屈服强度开始降低。GB5 的加入使复合材料的屈服强度先略有上升，当粒子添加量超过 20wt% 后，屈服强度开始下降。而 GB10 与 GB15 的加入使复合材料的屈服

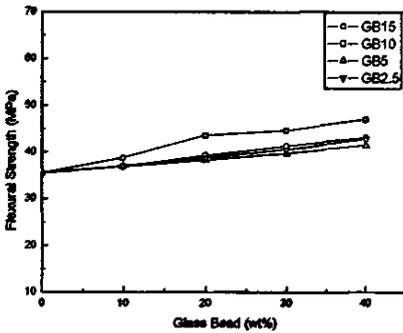
强度降低。大多数实验结果得出玻璃微珠的加入会降低复合材料的屈服强度^[1-8]，但仍有部分实验得出玻璃微珠的加入会提高复合材料的屈服强度，这主要取决于所用玻璃微珠的粒径大小和玻璃微珠与聚合物基体的界面粘结力大小^[9,10]。考虑到所得测试数据的波动性，在相同的玻璃微珠含量下，微珠粒径小的复合材料的屈服强度高于微珠粒径大的，这一结论与梁基照等^[1,9]所得结论一



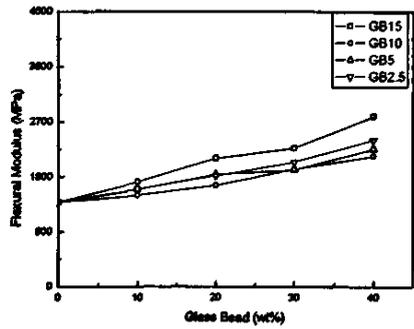
(a)



(b)



(c)



(d)

图 3-1 等规均聚聚丙烯(PP1)填充四种粒径玻璃微珠的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

致。产生这种现象的原因主要归因于小粒径微珠在混合过程中不容易发生积聚现象，因而在基体中的分散相对较均匀。另外微珠的粒径越小，对基体造成的损伤程度越低，且与基体之间界面的粘结越好，因此屈服强度相应较高^[6]。GB2.5

和 GB5 的加入使复合材料的冲击强度先升高,当粒子添加量大于 20wt%后,冲击强度开始降低,但仍高于纯 PP1。GB10 的加入使复合材料的冲击强度先升高,当粒子加入量大于 10wt%后,冲击强度开始降低,最后所得复合材料的冲击强度与纯 PP1 一样。而 GB15 的加入使复合材料的冲击强度缓慢下降,但降低幅度不大。从图还可得,玻璃微珠含量一定时,微珠的粒径越小,所得复合材料的冲击强度越高。复合材料的弯曲强度和模量随四种玻璃微珠的加入而分别升高,其中 GB15 的效果最好,其它三种玻璃微珠的效果差别不大。

由于在四种粒径的玻璃微珠中,GB2.5 的增韧效果最好,因此用 SEM 观察了添加 GB2.5 的复合材料的冲断断面。图 3-2 是添加 10wt%GB2.5 的等规均聚丙烯(PP1)复合材料的冲断断面。由图 3-2 (a)可见,该冲断断面很平整,是典型的脆性断裂面。同时可看到在冲断断面上出现许多拉长的细丝。这些细丝的出现被认为是由于经过硅烷偶联剂在高混机里处理过的 GB2.5 与 PP1 基体的界面粘结力很强。当进行冲击实验时,大的外力作用使玻璃微珠脱离基体而拉伸基体产生细丝。在这一过程中将吸收大量的能量而使冲击强度升高。除此之外,由于 GB2.5 与 PP1 基体间强的界面相互作用使得 GB2.5 周围产生大量的银纹,同时 GB2.5 在裂纹扩展过程中能够起到销钉作用,产生钉扎-攀越或钉扎-裂纹二次引发效应,使裂纹扩展的阻力增大,消耗变形功,从而阻碍裂纹的扩展^[11],使冲击强度升高。GB2.5 与 PP1 基体间好的界面粘结可由图 3-2 (b)看出。

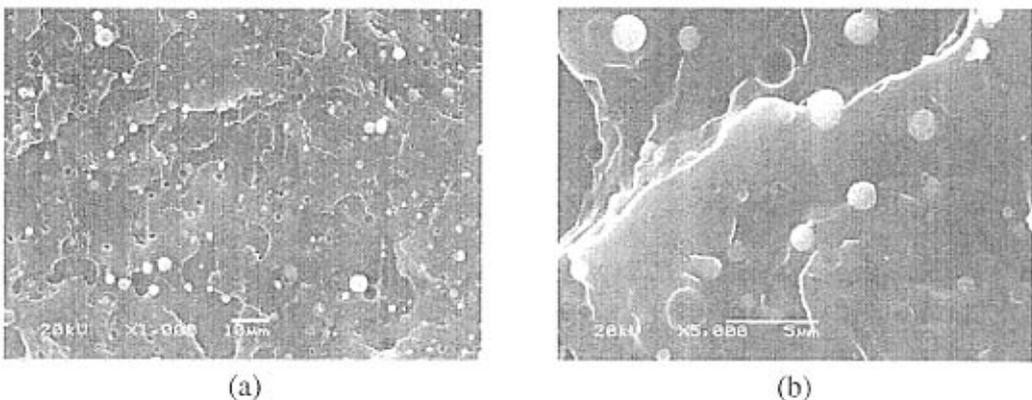


图 3-2 添加 10wt%GB2.5 的等规均聚丙烯(PP1)复合材料的冲断断面 (a) 放大倍数 1000x (b) 放大倍数 5000x

图 3-3 是纯等规均聚丙烯(PP1)和添加 10wt%GB2.5 的 PP1 复合材料的偏

光显微照片。可以看出，纯 PP1 结晶得到的球晶直径为 $100\mu\text{m}$ 或更大。当 $10\text{wt}\% \text{GB2.5}$ 加入后，球晶结构仍能被观察到，但晶粒变小了，直径约为 $80\mu\text{m}$ 。晶粒变小是添加 $10\text{wt}\% \text{GB2.5}$ 的 PP1 复合材料冲击强度大于纯 PP1 的另一原因。从而可以得出，GB2.5 的加入对 PP1 结晶所得晶粒的大小有一定的影响。由于 GB2.5 的成核作用，得到了大量的晶核，从而在有限的空间长出许多晶体，晶体生长过程中发生碰撞而使得到的晶粒变小。

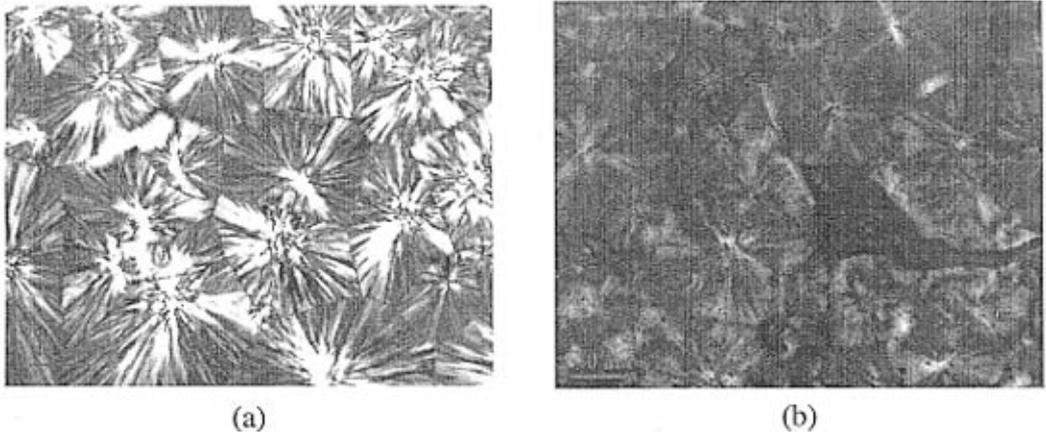


图 3-3 (a) 纯等规聚丙烯(PP1)的偏光显微照片 (b) 添加 $10\text{wt}\% \text{GB2.5}$ 的 PP1 复合材料的偏光显微照片

纯等规聚丙烯(PP1)和添加 $10\text{wt}\% \text{GB2.5}$ 的 PP1 复合材料的结晶与熔融曲线示于图 3-4，其结晶与熔融数据分别列于表 3-2 和表 3-3 中。很明显，GB2.5 的加入分别使结晶起始温度(T_c^{on})，结晶峰温度(T_c^{p})和结晶完成温度(T_c^{f})提高。这是粒子的成核效应所致^[12,13]。当 $10\text{wt}\% \text{GB2.5}$ 加入 PP1 后，复合材料的结晶峰半高宽($\Delta T_c^{1/2}$)略有增加，高于纯 PP1。这说明添加 $10\text{wt}\% \text{GB2.5}$ 使 PP1 结晶所得晶粒的尺寸分布变宽^[14]。纯 PP1 的熔融峰温度(T_m^{p})为 166.7°C ，为 α 晶。当 $10\text{wt}\% \text{GB2.5}$ 加入后，出现两个熔融峰，其中主要的一个熔融峰温度 T_m^{p} 为 166.6°C ，与纯 PP1 的 T_m^{p} 一致。表明添加 $10\text{wt}\% \text{GB2.5}$ 的复合材料结晶所得晶型主要为 α 晶。另一个小的熔融峰温度 T_m^{p} 为 130.2°C ，这不是 β 晶的熔融温度， β 晶的熔融温度为 150°C 左右^[8,15,16]。因此，这一熔融峰只能是晶片厚度较薄的 α 晶的熔融峰^[14]。主熔融峰的 T_m^{p} 不变，而 T_c^{p} 增大使得复合材料的过冷度 ΔT ($T_m^{\text{p}} - T_c^{\text{p}}$)降低。 ΔT 越小，结晶温度越接近熔点，结晶诱导期越短，越容易结晶，

结晶速率越大。这说明, GB2.5在一定程度上起到了异相成核的作用, 有利于PP1的结晶, 提高了结晶速率^[14,17,18]。加入 10wt%GB2.5 后, 复合材料的绝对结晶度与纯 PP1 的相差不大。

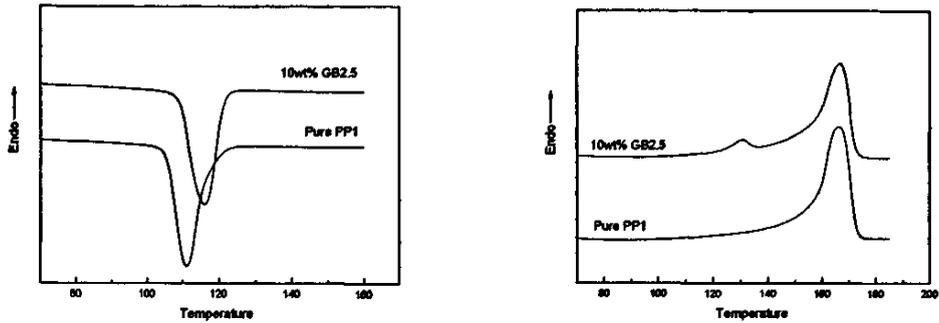


图 3-4 纯等规均聚聚丙烯(PP1)和添加 10wt%GB2.5 的 PP1 复合材料的结晶与熔融曲线

表 3-2 纯等规均聚聚丙烯(PP1)与 PP1 复合材料的 DSC 结晶数据

Sample	T_c^{on} (°C)	T_c^p (°C)	T_c^f (°C)	ΔH_c (J/g)	$\Delta T_c^{1/2}$ (°C)
Pure PP1	116.7	111	105.4	111	6.8
10wt% GB2.5	121.3	115.9	109.0	106.9	7.6

T_c^{on} , 结晶起始温度; T_c^p , 结晶峰温度; T_c^f , 结晶完成温度; ΔH_c , 结晶放热焓; $\Delta T_c^{1/2}$, 结晶峰半高宽。

表 3-3 纯等规均聚聚丙烯(PP1)与 PP1 复合材料的 DSC 熔融数据

Sample	T_m^{on} (°C)	T_m^p (°C)	T_m^f (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
Pure PP1	154.5	166.7	173.5	116.8	55.9
10wt% GB2.5	154.6	130.2 and 166.6	172.3	105.7	56.2

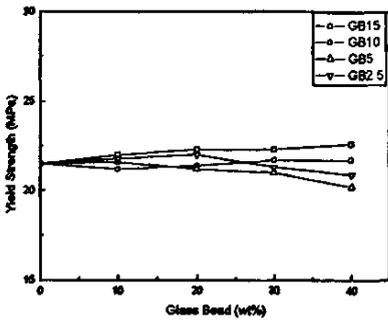
T_m^{on} , 熔融起始温度; T_m^p , 熔融峰温度; T_m^f , 熔融完成温度; ΔH_m , 熔融吸收热焓; X_c , 绝对结晶度。

用修正 Avrami 方程的 Jeziorny 法^[19]研究了纯等规均聚聚丙烯(PP1)及复合材料的非等温结晶动力学。表 3-4 是纯 PP1 及复合材料非等温结晶的动力学参数。由表得出, 添加 10wt%GB2.5 后, Avrami 指数 n 变小, 复合速率常数 Z_t 变大, 转化后的复合速率常数 Z_c 变化不大, 略有增加, 结晶一半时所需时间 $t_{1/2}$ 减小。

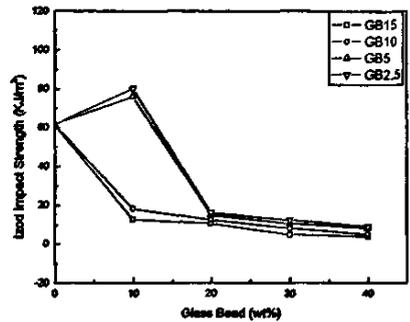
表 3-4 纯等规聚丙烯(PP1)及复合材料非等温结晶的动力学参数

Sample	n	Z_t	Z_c	$t_{1/2}$ (min)
Pure PP1	2.72	1.02	1.00	0.89
10wt% GB2.5	2.25	1.88	1.17	0.64

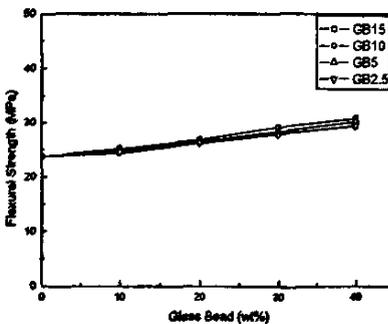
图 3-5 是无规共聚聚丙烯(PP2)填充四种粒径玻璃微珠的力学性能。GB15 的加入使复合材料的屈服强度缓慢增加,但上升幅度很小。而 GB10, GB5, GB2.5



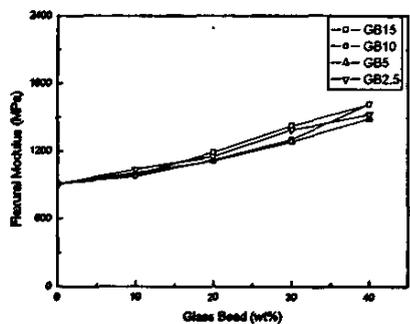
(a)



(b)



(c)



(d)

图 3-5 无规共聚聚丙烯(PP2)填充四种粒径玻璃微珠的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

的加入对复合材料屈服强度的影响较小。当 GB5 和 GB2.5 的添加量小于 10wt%

时,复合材料的冲击强度随粒子加入量的增加而变大,超过 10wt%后,冲击强度开始降低。GB10 与 GB15 的加入只能使复合材料的冲击强度大副减小。同样可得,当玻璃微珠的加入量相同时,粒径越小的玻璃微珠所得复合材料的冲击强度越大。不管哪种粒径的玻璃微珠,复合材料的弯曲强度和模量均随粒子加入量的增加而分别增大,并且玻璃微珠的粒径大小对弯曲强度和模量的影响较小。

图 3-6 是添加 10wt%GB2.5 的无规共聚聚丙烯(PP2)复合材料的冲断断面。从 1000 倍的照片上可以清楚的看到,复合材料的冲断断面非常粗糙,PP2 基体发生了大的塑性变形,呈现出层状结构,是典型的韧性断裂面,因此冲击强度很高(80KJ/m²)。在 5000 倍的电镜照片上可以看到,GB2.5 与 PP2 基体间的界面相互作用很好,使得冲击实验时 GB2.5 周围容易产生大量的银纹而使基体发白,吸收能量。同时 GB2.5 在裂纹扩展过程中能够起到销钉作用,产生钉扎-攀越或钉扎-裂纹二次引发效应,使裂纹扩展的阻力增大,消耗变形功,从而阻碍裂纹的扩展^[11],使冲击强度升高。

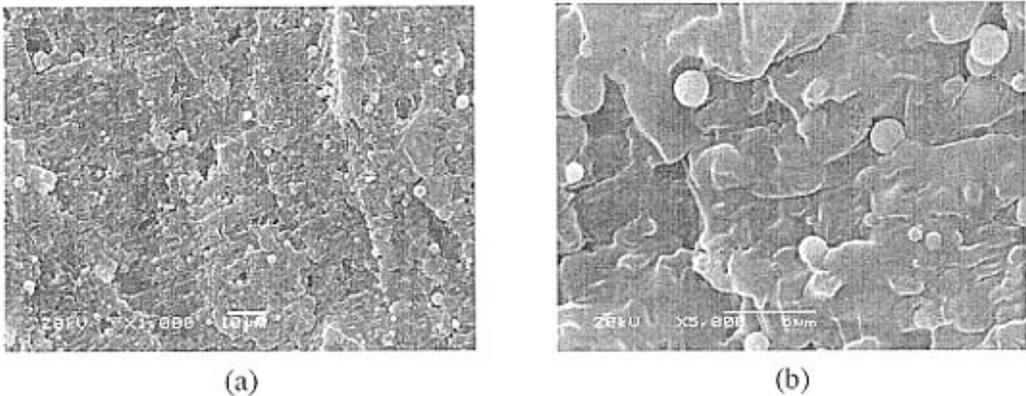


图 3-6 添加 10wt%GB2.5 的无规共聚聚丙烯(PP2)复合材料的冲断断面 (a) 放大倍数 1000× (b) 放大倍数 5000×

图 3-7 是添加 20wt%GB15 的无规共聚聚丙烯(PP2)复合材料的冲断断面。从图 3-7(a) 可以看出,虽然该冲断断面较粗糙,但 PP2 基体未发生大的塑性变形,因此其冲击强度低于添加 10wt%GB2.5 的 PP2 复合材料,甚至低于纯 PP2。这主要是由于所加入的玻璃微珠粒径过大所致。在冲击实验时,大粒径的玻璃微珠会引发大量的裂纹使冲击强度减小。同时可以看出,玻璃微珠的粒径略有减

小, 平均粒径约为 $10\mu\text{m}$, 小于原料的平均粒径 $15\mu\text{m}$ 。这是由于当 GB15 与 PP2 基体在同向旋转双螺杆挤出机中共混时, GB15 受到强的剪切力作用而破碎变小。图 3-7(b)表明玻璃微珠与 PP2 基体间的结合较好, 在玻璃微珠表面能够清晰的看到硅烷偶联剂处理过的痕迹。

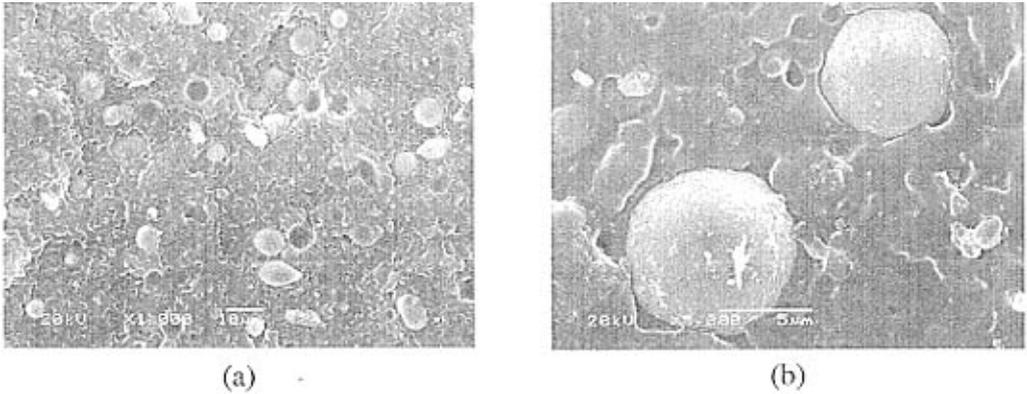


图 3-7 添加 20wt%GB15 的无规共聚聚丙烯(PP2)复合材料的冲断断面 (a) 放大倍数 1000 \times (b) 放大倍数 5000 \times

图 3-8 是纯无规共聚聚丙烯(PP2)和添加 10wt%GB2.5 的 PP2 复合材料的偏光显微照片。由图可得, 纯 PP2 结晶得到的球晶直径约为 $80\mu\text{m}$ 。当 10wt%GB2.5 加入后, 由于有 GB2.5 的存在, 偏光显微照片变暗, 但仍能观察到球晶结构,

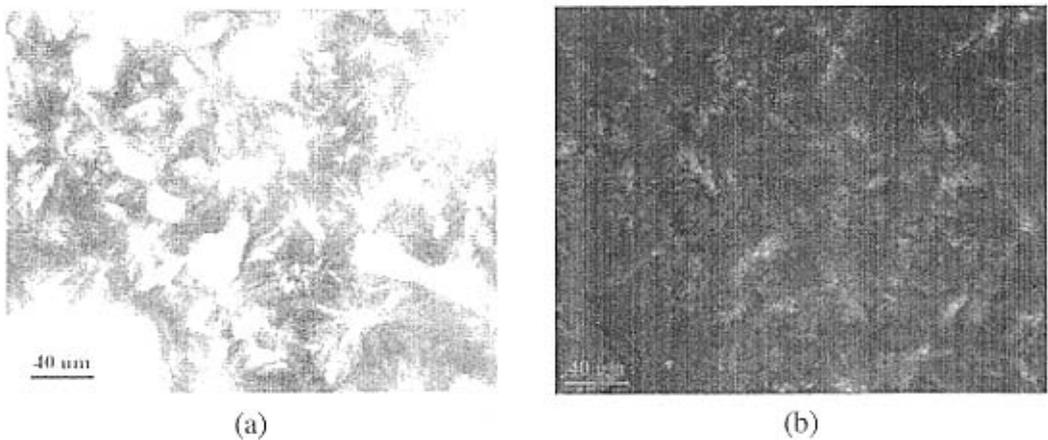


图 3-8 (a) 纯无规共聚聚丙烯(PP2)的偏光显微照片 (b) 添加 10wt%GB2.5 的 PP2 复合材料的偏光显微照片

晶粒变小,直径约为 $40\mu\text{m}$ 。晶粒变小也是添加 $10\text{wt}\%\text{GB2.5}$ 的 PP2 复合材料冲击强度大于纯 PP2 的一个原因。由此说明, GB2.5 的加入对 PP2 结晶所得晶粒的大小有一定的影响。由于 GB2.5 的成核作用,得到了大量的晶核,从而在有限的空间长出许多晶体,晶体生长过程中发生碰撞而使得到的晶粒变小。

纯无规共聚聚丙烯(PP2)和添加 $10\text{wt}\%\text{GB2.5}$ 的 PP2 复合材料的结晶与熔融曲线示于图 3-9,其结晶与熔融数据分别列于表 3-5 和表 3-6 中。很明显, GB2.5 的加入分别使结晶起始温度(T_c^{on}), 结晶峰温度(T_c^p)和结晶完成温度(T_c^f)提高。这是 GB2.5 粒子的成核效应所致^[12,13]。当 $10\text{wt}\%\text{GB2.5}$ 加入 PP2 后,复合材料的结晶峰半高宽($\Delta T_c^{1/2}$)变化不大。说明添加 $10\text{wt}\%\text{GB2.5}$ 对 PP2 结晶所得晶粒的尺寸分布影响较小^[14]。纯 PP2 的熔融峰温度(T_m^p)为 166.0°C , 为 α 晶。当 $10\text{wt}\%\text{GB2.5}$ 加入后,复合材料的熔融峰温度 T_m^p 为 168.4°C , 高于纯 PP2, 但仍为 α 晶。复合材料的 T_m^p 和 T_c^p 增大的幅度差不多,使得过冷度 ΔT ($T_m^p - T_c^p$) 变化很小。因此, $10\text{wt}\%\text{GB2.5}$ 的加入对 PP2 结晶速率影响不大。同时可得,加入 $10\text{wt}\%\text{GB2.5}$ 后,复合材料的绝对结晶度与纯 PP2 相差不多。

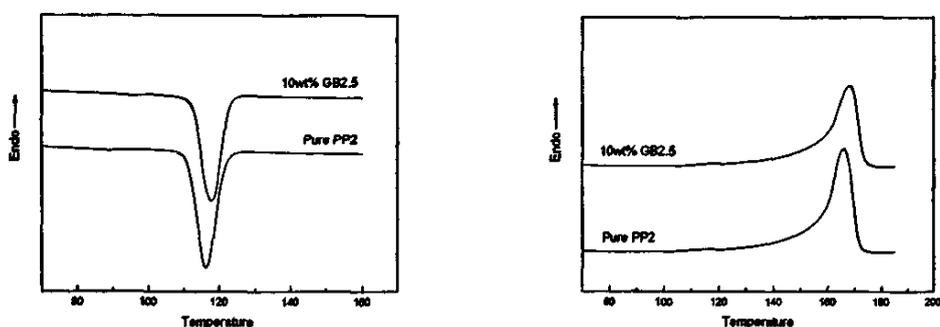


图 3-9 纯无规共聚聚丙烯(PP2)和添加 $10\text{wt}\%\text{GB2.5}$ 的 PP2 复合材料的结晶与熔融曲线

表 3-5 纯无规共聚聚丙烯(PP2)与 PP2 复合材料的 DSC 结晶数据

Sample	T_c^{on} ($^\circ\text{C}$)	T_c^p ($^\circ\text{C}$)	T_c^f ($^\circ\text{C}$)	ΔH_c (J/g)	$\Delta T_c^{1/2}$ ($^\circ\text{C}$)
Pure PP2	121.6	116.4	111.2	85.5	5.9
$10\text{wt}\%\text{GB2.5}$	122.7	118.0	112.8	82.7	6.1

T_c^{on} , 结晶起始温度; T_c^p , 结晶峰温度; T_c^f , 结晶完成温度; ΔH_c , 结晶放热焓; $\Delta T_c^{1/2}$, 结晶峰半高宽。

表 3-6 纯无规共聚聚丙烯(PP2)与 PP2 复合材料的 DSC 熔融数据

Sample	T_m^{on} (°C)	T_m^p (°C)	T_m^f (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
Pure PP2	158.2	166.0	171.8	91.6	43.8
10wt% GB2.5	156.9	168.4	173.4	79.8	42.4

T_m^{on} , 熔融起始温度; T_m^p , 熔融峰温度; T_m^f , 熔融完成温度; ΔH_m , 熔融吸收热焓; X_c , 绝对结晶度。

用修正 Avrami 方程的 Jeziorny 法^[19]研究了纯无规共聚聚丙烯(PP2)及复合材料的非等温结晶动力学。表 3-7 是纯 PP2 及复合材料非等温结晶的动力学参数。由表得出, 添加 10wt%GB2.5 后, Avrami 指数 n 变小, 复合速率常数 Z_t , 转化后的复合速率常数 Z_c 和结晶一半时所需时间 $t_{1/2}$ 变化不大。

表 3-7 纯无规共聚聚丙烯(PP2)及复合材料非等温结晶的动力学参数

Sample	n	Z_t	Z_c	$t_{1/2}$ (min)
Pure PP2	2.18	2.41	1.09	0.57
10wt% GB2.5	1.80	2.29	1.09	0.52

图 3-10 是共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)填充四种粒径玻璃微珠的力学性能。GB2.5 的加入使复合材料的屈服强度先略有增加, 当 GB2.5 的加入量超过 10wt%后, 屈服强度开始降低。GB15, GB10, GB5 的加入均使复合材料的屈服强度缓慢降低, 但降低幅度很小。复合材料的冲击强度随 GB2.5 的加入先保持不变, 当粒子添加量大于 10wt%后, 冲击强度开始减小。而 GB15, GB10, GB5 的加入均使复合材料的冲击强度降低。由图可得, 当玻璃微珠含量相等时, 添加粒径越小的玻璃微珠的复合材料的冲击强度越大。同样, 四种粒径的玻璃微珠均使复合材料的弯曲强度和模量随粒子加入量的增加而分别增大, 并且玻璃微珠的粒径对弯曲强度和模量的影响很小。

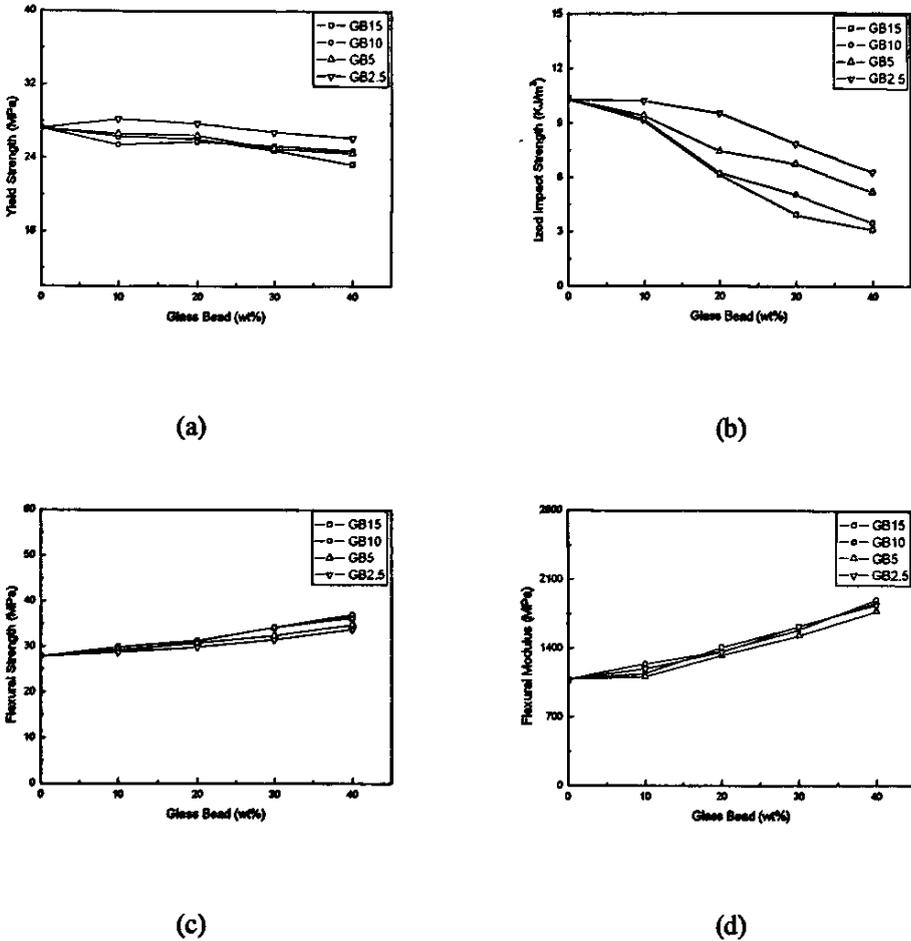


图 3-10 共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)填充四种粒径玻璃微珠的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

图 3-11 是添加 10wt%GB2.5 的共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)复合材料的冲断断面。从 1000 倍的照片上可以清楚的看到, 复合材料的冲断断面较平整, 是脆性断裂面, 因此冲击强度不高(10.2KJ/m²)。在 5000 倍的电镜照片上可以看到, 冲击实验后, GB2.5 与 PP3 基体间的界面粘结性还是很好, 这是复合材料屈服强度升高的原因, 但冲击强度未发生变化。说明在该体系中, GB2.5 在裂纹扩展过程中起到的销钉作用还不足以使复合材料的冲击强度升高。

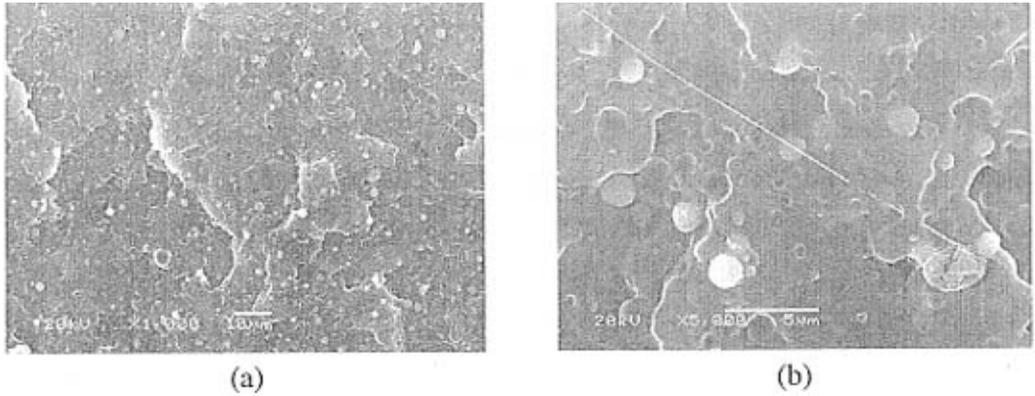


图 3-11 添加 10wt%GB2.5 的共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)复合材料的冲断断面 (a) 放大倍数 1000× (b) 放大倍数 5000×

图 3-12 是纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)和添加 10wt%GB2.5 的 PP3 复合材料的偏光显微照片。PP3 结晶得到球晶直径较小, 约为 $40\mu\text{m}$ 。当 10wt%GB2.5 加入后, 从图 3-12 (b) 可看到一个大的直径约为 $100\mu\text{m}$ 的球晶, 这是等规均聚聚丙烯结晶所得。其余大部分球晶的直径约为 $40\mu\text{m}$ 。这说明由于 PP3 是共混聚丙烯, 所得晶粒大小主要受用于共混的两种聚丙烯的影响, 添加 10wt%GB2.5 对 PP3 结晶的影响很小。

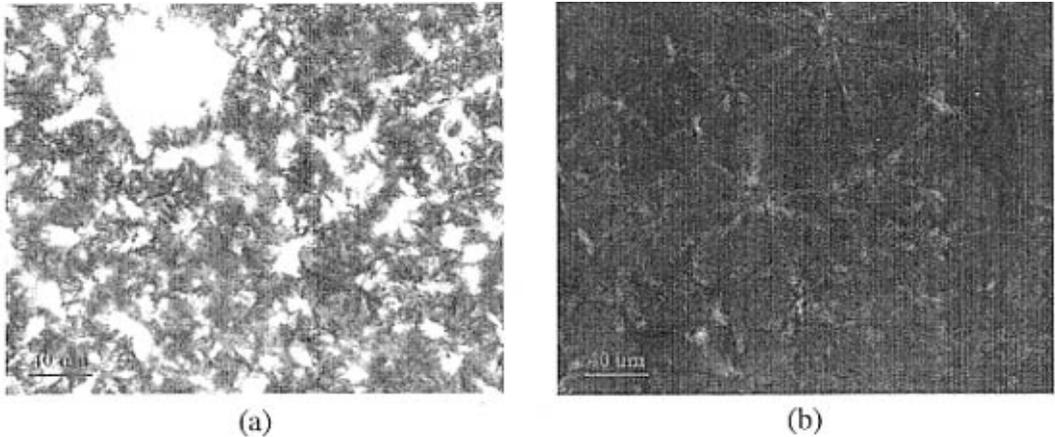


图 3-12 (a) 纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)的偏光显微照片 (b) 添加 10wt% GB2.5 的 PP3 复合材料的偏光显微照片

纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)和添加 10wt%GB2.5 的 PP3 复

合材料的结晶与熔融曲线示于图 3-13, 其结晶与熔融数据分别列于表 3-8 和表 3-9 中。GB2.5 的加入使结晶起始温度(T_c^{on}), 结晶峰温度(T_c^p)略有升高, 使结晶完成温度(T_c^f)提高较大。当 10wt%GB2.5 加入 PP3 后, 复合材料的结晶峰半高宽($\Delta T_c^{1/2}$)变小。说明添加 10wt%GB2.5 使 PP3 结晶所得晶粒的尺寸分布变窄^[14]。纯 PP3 的熔融峰温度(T_m^p)为 166.7°C, 为 α 晶。当 10wt%GB2.5 加入后, 复合材料的熔融峰温度 T_m^p 降低, 为 165.2°C, 但仍为 α 晶。复合材料的 T_m^p 降低, T_c^p 增大使其过冷度 ΔT ($T_m^p - T_c^p$) 变小。 ΔT 越小, 结晶温度越接近熔点, 结晶诱导期越短, 越容易结晶, 结晶速率越大。这说明, GB2.5 在一定程度上起到了异

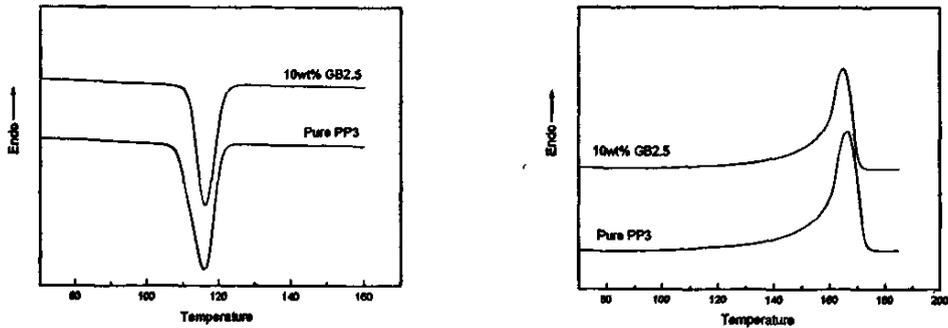


图 3-13 纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)和添加 10wt%GB2.5 的 PP3 复合材料的结晶与熔融曲线

表 3-8 纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)与 PP3 复合材料的 DSC 结晶数据

Sample	T_c^{on} (°C)	T_c^p (°C)	T_c^f (°C)	ΔH_c (J/g)	$\Delta T_c^{1/2}$ (°C)
Pure PP3	120.8	115.9	108.3	109.1	7.2
10wt% GB2.5	121.4	116.2	111.8	87.4	5.6

T_c^{on} , 结晶起始温度; T_c^p , 结晶峰温度; T_c^f , 结晶完成温度; ΔH_c , 结晶放热焓; $\Delta T_c^{1/2}$, 结晶峰半高宽。

表 3-9 纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)与 PP3 复合材料的 DSC 熔融数据

Sample	T_m^{on} (°C)	T_m^p (°C)	T_m^f (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
Pure PP3	157.5	166.7	172.8	111.1	53.2
10wt% GB2.5	157.1	165.2	170.5	85.9	45.7

T_m^{on} , 熔融起始温度; T_m^p , 熔融峰温度; T_m^f , 熔融完成温度; ΔH_m , 熔融吸收热焓; X_c , 绝对结晶度。

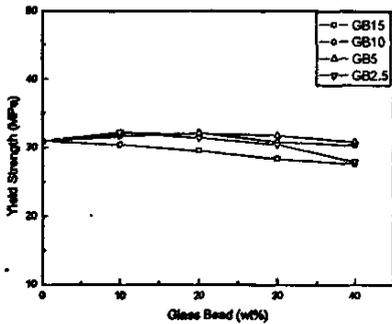
相成核的作用, 有利于 PP3 的结晶, 提高了结晶速率^[14,15]。加入 10wt%GB2.5 后, 复合材料的绝对结晶度小于纯 PP3。

用修正 Avrami 方程的 Jeziorny 法^[19]研究了纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)及复合材料的非等温结晶动力学。表 3-10 是纯 PP3 及复合材料非等温结晶的动力学参数。由表得出, 添加 10wt%GB2.5 后, Avrami 指数 n 和复合速率常数 Z_t 变大, 转化后的复合速率常数 Z_c 变化不大, 结晶一半时所需时间 $t_{1/2}$ 略有减小。

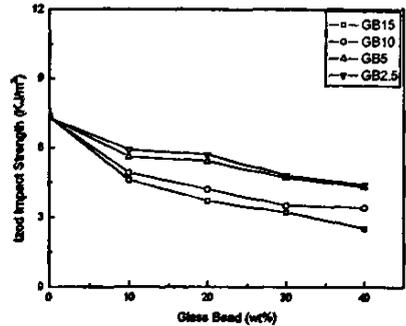
表 3-10 纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)及复合材料非等温结晶的动力学参数

Sample	n	Z_t	Z_c	$t_{1/2}$ (min)
Pure PP3	1.77	1.99	1.07	0.55
10wt% GB2.5	1.98	2.32	1.09	0.48

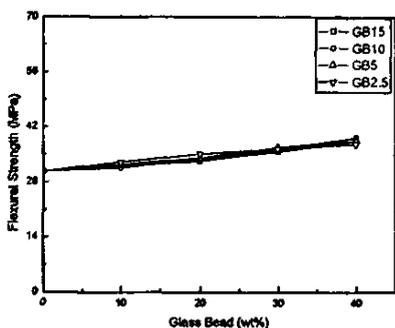
图 3-14 是共混聚丙烯(F401:K8003=3:1(质量比), PP4)填充四种粒径玻璃微珠的力学性能。从图可得, GB10, GB5, GB2.5 的加入均使复合材料的屈服强度先略有增加, 当玻璃微珠加入量超过 20wt%后, 屈服强度开始降低, 但降低幅度很小。GB15 的加入使复合材料的屈服强度缓慢降低, 同样降低幅度较小。复合材料的冲击强度随四种粒径玻璃微珠的加入而分别降低, 且玻璃微珠粒径越小, 冲击强度降低幅度越低。四种粒径的玻璃微珠均使复合材料的弯曲强度和



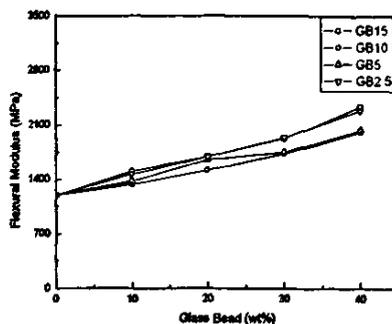
(a)



(b)



(c)

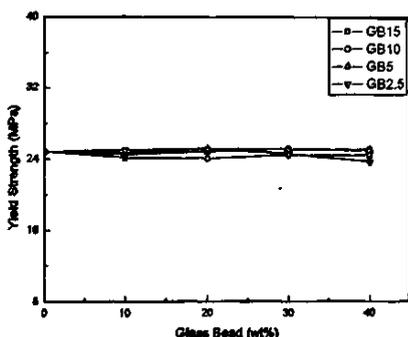


(d)

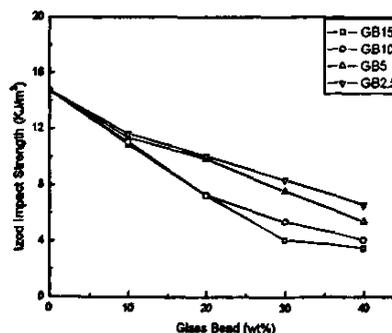
图 3-14 共混聚丙烯(F401:K8003=3:1(质量比), PP4)填充四种粒径玻璃微珠的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

模量随粒子加入量的增加而分别增大，且玻璃微珠的粒径对弯曲强度和模量的影响很小。

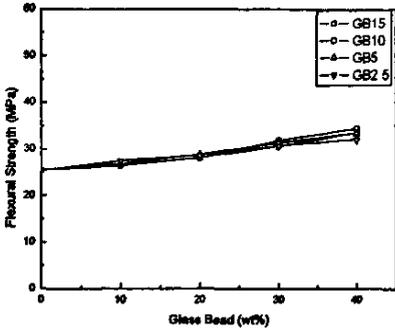
图 3-15 是共混聚丙烯(F401:K8003=1:3(质量比), PP5)填充四种粒径玻璃微珠的力学性能。从图可以看出，四种粒径玻璃微珠的加入对复合材料的屈服强度影响很小。与 PP3 及 PP4 基体所得结论类似，复合材料的冲击强度随四种粒径玻璃微珠的加入而分别降低，且玻璃微珠粒径越小，冲击强度降低幅度越低。四种粒径的玻璃微珠均使复合材料的弯曲强度和模量随粒子添加量的增加而分别增大，且玻璃微珠的粒径对弯曲强度和模量的影响很小。



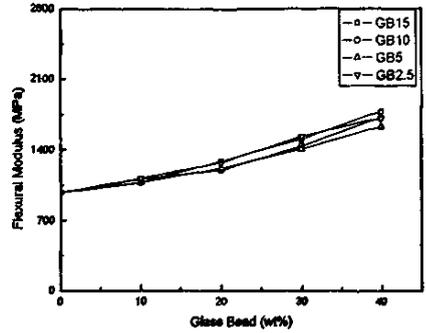
(a)



(b)



(c)



(d)

图 3-15 共混聚丙烯(F401:K8003=1:3(质量比),PP5)填充四种粒径玻璃微珠的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

3.3 本章小结

本章研究玻璃微珠填充改性聚丙烯体系发现,聚丙烯基体的韧性和玻璃微珠的粒径大小是影响玻璃微珠增强增韧聚丙烯的两个主要因素。对于实验所用的五种聚丙烯基体,当玻璃微珠添加量合适时,GB2.5、GB5和GB10能够增韧等规均聚聚丙烯(PP1),GB2.5和GB5能够增韧无规共聚聚丙烯(PP2)。GB2.5对这两种聚丙烯的增韧机理主要是GB2.5在裂纹扩展过程中起的销钉作用。但对于三种共混聚丙烯(PP3、PP4和PP5),四种粒径的玻璃微珠(GB15、GB10、GB5和GB2.5)对其都不产生增韧作用。对于同一种聚丙烯基体,当粒子添加量一定时,添加粒径越小的玻璃微珠的复合材料的冲击强度越高,但玻璃微珠的粒径大小对复合材料的弯曲强度和模量的影响很小。对于PP1基体,当粒子含量在10-30wt%之间时,GB2.5能够实现同时增强增韧PP1。添加20wt%的GB5也能够同时增强增韧PP1。而对于PP2基体,10wt%GB2.5和GB5的加入能够同时增强增韧PP2。

参考文献

[1] 梁基照, 伍健东, 玻璃微珠填充聚丙烯复合材料的力学性能[J], 工程塑料应用, 1998,

26(3): 18-21

[2] 郑玉婴, 粉煤灰玻璃微珠在聚丙烯塑料中的应用[J], 福州大学学报(自然科学版), 1998, 26(2): 87-90

[3] Yuan Q, Jiang W, The mechanical and thermal behaviors of glass bead filled polypropylene[J], Polym. Adv. Technol., 2004, 15: 409-413

[4] Liang J Z, Li R K Y, Mechanical Properties and Morphology of Glass Bead-Filled Polypropylene Composites[J], Polym. Compos., 1998, 19: 698-703

[5] Berglund L A, Failure Mechanisms in Polypropylene With Glass Beads[J], Polym. Compos., 1997, 18: 1-8

[6] Dubnikova I L, Berezina S M, Effect of Rigid Particle Size on the Toughness of Filled Polypropylene[J], J. Appl. Polym. Sci., 2004, 94: 1917-1926

[7] Liang J Z, Li R K Y, Effect of filler content and surface treatment on the tensile properties of glass-bead-filled polypropylene composites[J], Polym. Int., 2000, 49: 170-174

[8] Yuan Q, Jiang W, Competing effect between filled glass bead and induced beta crystal on the tensile properties of polypropylene/glass bead blends[J], J. Appl. Polym. Sci., 2005, 96: 1729-1733

[9] 沈志刚, 王明珠, 空心微珠填充聚丙烯复合材料的研究[J], 中国塑料, 2001, 15(8): 32-35

[10] Han C D, Shete P, Effects of Coupling Agents on the Rheological Properties, Processability, and Mechanical Properties of Filled Polypropylene[J], Polym. Eng. Sci., 1981, 21: 196-204

[11] Liang J Z, Li R K Y, Brittle-ductile transition in polypropylene filled with glass beads[J], Polymer, 1999, 40: 3191-3195

[12] Z.D. Lin, Z.Z. Huang, J Appl Polym Sci 91 (2004) 2443

[13] P. Supaphol, W. Harnsiri, J Appl Polym Sci 92 (2004) 201

[14] 杨伟, 史炜, 杨鸣波, 玻璃微珠改性聚丙烯的熔融、结晶与形态[J], 高分子材料科学与工程, 2005, 21(2): 249-252

[15] Yuan Q, Jiang W, Effects of Filler Size and Heat Treatment on the Crystallization Behavior of Glass Bead-Filled Polypropylene[J], J. Polym. Sci: Polym. Phys, 2005, 43: 306-313

[16] Labour T, Gauthier C, Influence of the β crystalline phase on the mechanical properties of unfilled and CaCO_3 -filled polypropylene. I. Structural and mechanical characterisation[J], Polymer, 2001, 42: 7127-7135

[17] Ansari D M, Price G, Correlation of the material properties of calcium carbonate filled polypropylene with the filler surface energies[J], J. Appl. Polym. Sci., 2003, 88: 1951-1954

[18] Wang Y, Lee W C, Interfacial interactions in calcium carbonate-polypropylene composites. 2: Effect of compounding on the dispersion and the impact properties of surface-modified composites[J], Polym. Compos., 2004, 25: 451-460

[19] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate) determined by DSC[J]. Polymer, 1978, 19(10): 1142-1149

4 碳酸钙级配共混填充改性聚丙烯的结构与性能

本实验选用四种粒径的碳酸钙，两种韧性的聚丙烯以及由这两种聚丙烯按不同质量比共混制得的三种韧性不同的共混聚丙烯，研究三种微米级的碳酸钙分别与纳米级碳酸钙级配共混及聚丙烯基体的韧性对共混碳酸钙填充改性聚丙烯的结构与性能的影响。

4.1 试验部分

4.1.1 原材料

所用的原材料如表 4-1 所示

4.1.2 实验设备

所用实验设备如前表 2-2 所示。

4.1.3 试样制备

实验所用的四种碳酸钙粒子均用 1wt% 的硅烷偶联剂 KH550 在高速混合机里进行表面处理。先称取所需用量的碳酸钙和 KH550。按丙酮与 KH550 的体积比为 5:1，将所称得的 KH550 溶于丙酮中，配制成 KH550 硅烷偶联剂丙酮溶液。把碳酸钙与制得的 KH550 丙酮溶液同时倒入高速混合机中，在 2000rpm 的速度下混合 10min。所得的经过 KH550 表面处理后的碳酸钙粒子置于 80℃ 烘箱中干燥 5 小时后备用。

将表面处理后的碳酸钙共混制得的共混碳酸钙与聚丙烯按设定比例进行配料。配好的物料在同向旋转双螺杆挤出机上进行挤出造粒，挤出温度由料筒至机头依次为：180℃、190℃、220℃、220℃、230℃、220℃，螺杆转速为 140rpm。挤出切粒得到的粒料经 80℃ 烘箱干燥 3 小时后进行注射成型。注射温度由加料段到喷嘴依次为：210℃、235℃、245℃、240℃。

表 4-1 原材料及其牌号、产地

原材料	牌号及编号	产地
等规均聚丙烯	F401 (PP1)	甘肃兰港石化有限公司
无规共聚聚丙烯	K8003 (PP2)	扬子石油化工股份有限公司
共混聚丙烯	F401:K8003=1:1 (质量比) (PP3)	自制
共混聚丙烯	F401:K8003=3:1 (质量比) (PP4)	自制
共混聚丙烯	F401:K8003=1:3 (质量比) (PP5)	自制
重质碳酸钙(平均粒径 25 μm)	CC25	四川省宝兴县微纳粉体有限公司
重质碳酸钙(平均粒径 4 μm)	CC4	宝兴县科华碳酸钙厂
轻质碳酸钙(平均粒径 1.8 μm)	CC1.8	都江堰钙品股份有限公司
纳米碳酸钙(平均粒径 0.07 μm)	CC0.07	Solvay Advanced Functional Minerals
共混碳酸钙	CC25:CC0.07=1:1 (质量比) (CC25/CC0.07)	自制
共混碳酸钙	CC4:CC0.07=1:1 (质量比) (CC4/CC0.07)	自制
共混碳酸钙	CC1.8:CC0.07=1:1 (质量比) (CC1.8/CC0.07)	自制
γ -氨基丙基三乙氧基硅烷	KH550	盖州市恒达化工有限责任公司

4.1.4 力学性能测试

见 2.1.4 力学性能测试方法。

4.1.5 形态结构分析

见 2.1.5 形态结构分析方法。

4.1.6 结晶行为与形态分析

见 2.1.6 结晶行为与形态分析方法。

4.2 结果与讨论

图 4-1 是等规均聚聚丙烯(PP1)填充两种粒径碳酸钙及共混碳酸钙的力学性能。可以看到, 填充共混碳酸钙的复合材料的屈服强度、冲击强度、弯曲强度和模量介于分别填充单独碳酸钙的复合材料的性能之间。由此说明, 在该实验中, 共混碳酸钙并不能产生如章峻等^[1]所得的协同效应, 但填充共混碳酸钙的复合材料的综合力学性能好于填充单独碳酸钙的复合材料。由图还可得, 对于 PP1 基体, PP1/CC25/CC0.07 的屈服强度更靠近 PP1/CC0.07, 而冲击强度、弯

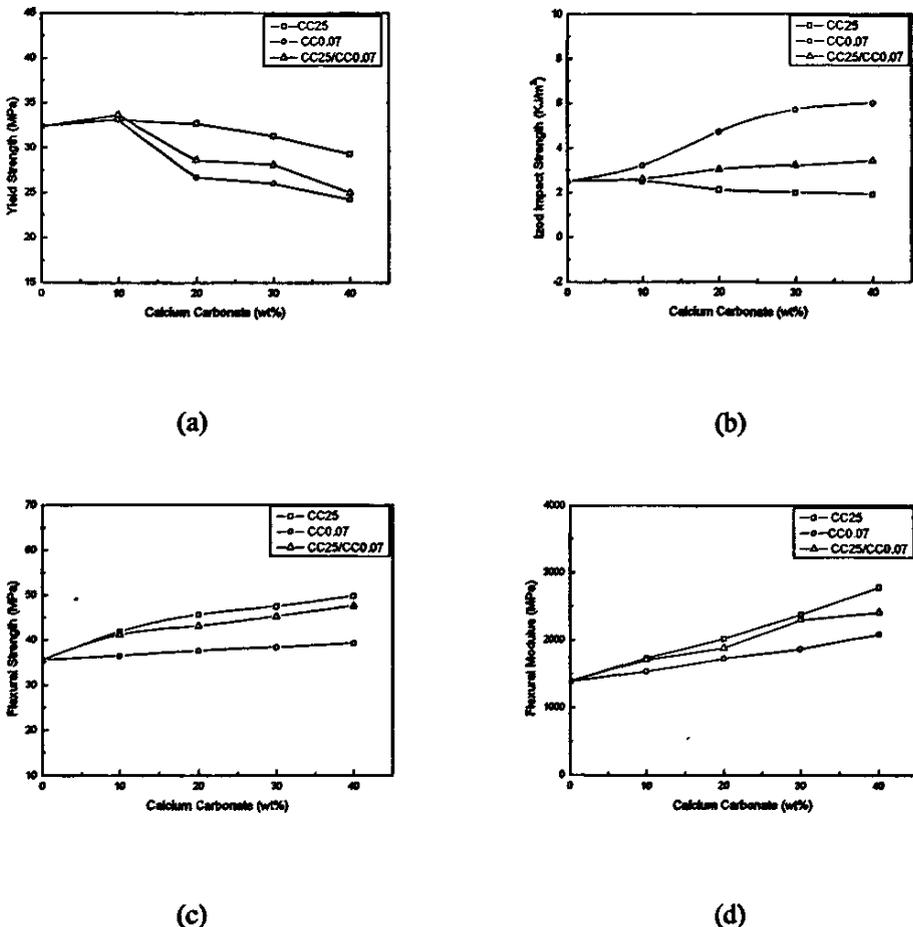
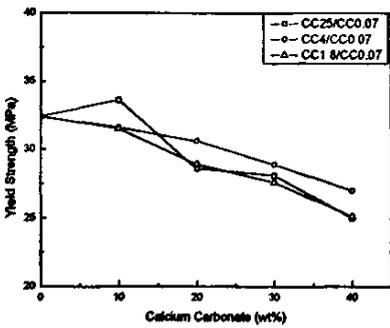


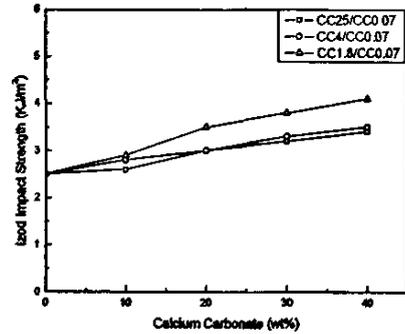
图 4-1 等规均聚聚丙烯(PP1)填充两种粒径碳酸钙及共混碳酸钙的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

曲强度和模量则更靠近 PP1/CC25。这意味着 PP1/CC25/CC0.07 的屈服强度主要由所加入的 CC0.07 决定，冲击强度、弯曲强度和模量由 CC25 决定。

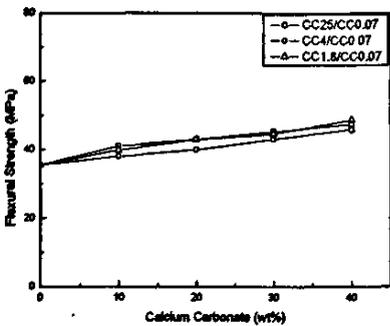
图 4-2 是等规均聚聚丙烯(PP1)填充三种共混碳酸钙的力学性能。由图可得，共混碳酸钙 CC25/CC0.07 的加入使复合材料的屈服强度先升高，当共混粒子添加量超过 10wt%后，屈服强度开始降低。而 CC4/CC0.07 与 CC1.8/CC0.07 的加入使屈服强度降低。复合材料的冲击强度、弯曲强度和模量均随三种共混碳酸钙的加入而分别增加，且共混粒子中的微米粒子粒径越小，冲击强度增加的效果越好。但共混粒子中的微米粒子的粒径大小对弯曲强度和模量的影响较小。



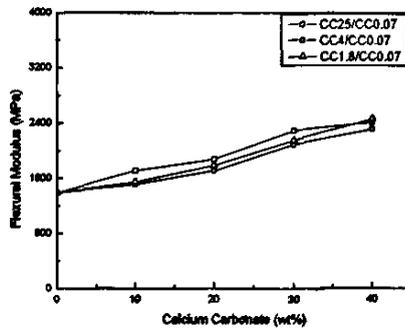
(a)



(b)



(c)



(d)

图 4-2 等规均聚聚丙烯(PP1)填充三种共混碳酸钙的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

为了研究共混碳酸钙增韧聚丙烯的机理，用 SEM 观察了添加共混碳酸钙的复合材料的冲断断面。图 4-3 是填充 20wt%CC25/CC0.07 的等规均聚丙烯(PP1)复合材料的冲断断面电镜图。由图 4-3 (a) 可看出，该冲断断面很平整，是典型的脆性断裂面。同时可看到，碳酸钙 CC25 粒子变小了，平均粒径约为 $10\mu\text{m}$ ，小于原粒子的平均粒径 $25\mu\text{m}$ 。这是由于当 CC25 与 PP1 基体在同向旋转双螺杆挤出机中共混时，CC25 受到强的剪切力作用而破碎变小。同时，冲击实验后，部分变小的微米碳酸钙粒子从基体脱粘，在有的粒子周围出现空穴，甚至在冲断断面上留下了少量的空洞。这会使复合材料的冲击强度降低。另一方面，在冲断断面上可看到一些拉长的细丝。这些细丝的出现是由于经过硅烷偶联剂在高混机里处理过的 CC0.07 与 PP1 基体的界面粘结力很强。当进行冲击实验时，大的外力作用使少许 CC0.07 脱离基体而拉伸基体产生细丝。在这一过程中将吸收大量的能量而使冲击强度升高。除此之外，从图 4-3(b)可以清晰的看到纳米粒子在基体中分散良好，与基体间的界面粘结性强。良好的 CC0.07 分散及 CC0.07 与 PP1 基体间高的界面相互作用使得 CC0.07 在裂纹扩展过程中能够更好的起到销钉作用，产生钉扎-攀越或钉扎-裂纹二次引发效应，使裂纹扩展的阻力增大，消耗变形功，从而阻碍裂纹的扩展^[2]，使冲击强度升高。微米粒子周围基体的空穴化和纳米粒子的销钉作用使得 PP1/CC25/CC0.07 的冲击强度介于 PP1/CC0.07 和 PP1/CC25 之间。由此可得结论，共混碳酸钙 CC25/CC0.07 增韧 PP1 的机理主要是 CC25 周围基体的空穴化和 CC0.07 的销钉作用。

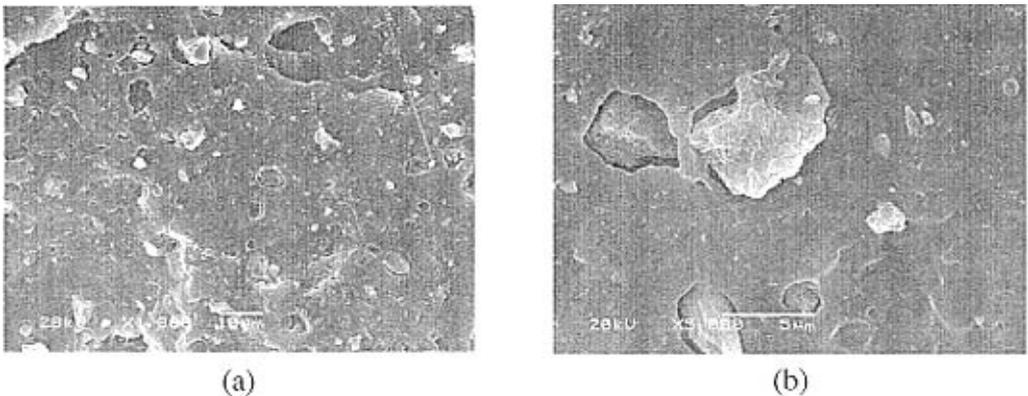


图 4-3 添加 20wt%CC25/CC0.07 的等规均聚丙烯(PP1)复合材料的冲断断面 (a) 放大倍数 1000 \times (b) 放大倍数 5000 \times

图 4-4 是填充 20wt%CC1.8/CC0.07 的等规均聚聚丙烯(PP1)复合材料的冲断断面电镜图。从图 4-4 (a) 可看出, 该冲断断面很平整, 是典型的脆性断裂面。少量微米粒子 CC1.8 周围出现空穴, 但没有添加 CC25/CC0.07 时 CC25 周围基体的空穴化严重。这是由于 CC1.8 的平均粒径比 CC25 破碎后的平均粒径还小, 因此与 PP1 基体的结合性更好。因此, 在共混碳酸钙含量相等的情况下, PP1/CC1.8/CC0.07 的冲击强度高于 PP1/CC25/CC0.07。图 4-4 (b) 表明纳米粒子 CC0.07 在基体中也有良好的分散及与基体间强的界面相互作用, 即 CC0.07 在裂纹扩展过程中能够起到销钉作用。由此可得, CC1.8 周围基体的空穴化和 CC0.07 的销钉作用是共混碳酸钙 CC1.8/CC0.07 增韧 PP1 的机理。

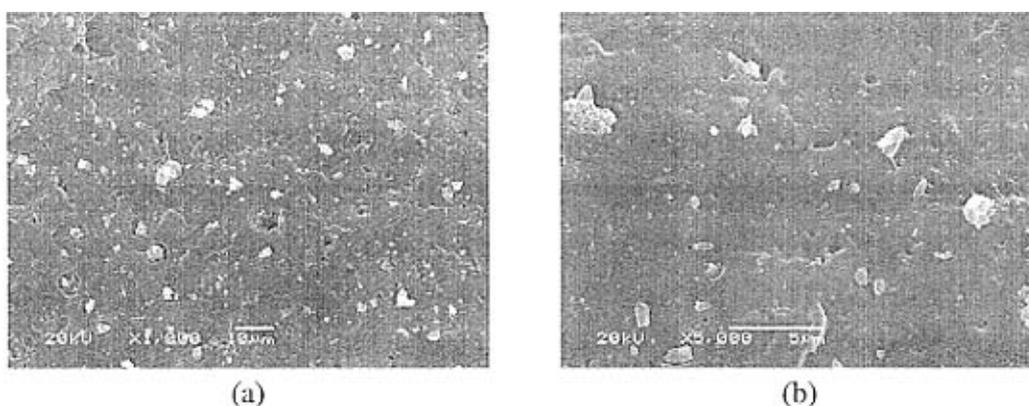


图 4-4 添加 20wt%CC1.8/CC0.07 的等规均聚聚丙烯(PP1)复合材料的冲断断面 (a) 放大倍数 1000x (b) 放大倍数 5000x

图 4-5 是纯等规均聚聚丙烯(PP1), 添加 20wt%CC25/CC0.07 和 CC1.8/CC0.07 的 PP1 复合材料的偏光显微照片。由图可得, 20wt% CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 加入后, 球晶被扭曲, 晶粒变小, 不能再观察到清晰的球晶结构。晶粒变小是添加 20wt%CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 的 PP1 复合材料冲击强度大于纯 PP1 的另一原因。由此可得, CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 的加入会影响 PP1 的结晶过程和得到的晶粒大小。这是由于 CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 的成核作用, 得到了大量的晶核, 从而在有限的空间长出许多晶体, 晶体生长过程中发生碰撞而使所得晶粒变小。因此, 当 CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 的含量高时, 不可能得到完美的球晶, 大量的晶核中心还会引发更多的晶体缺陷^[3]。

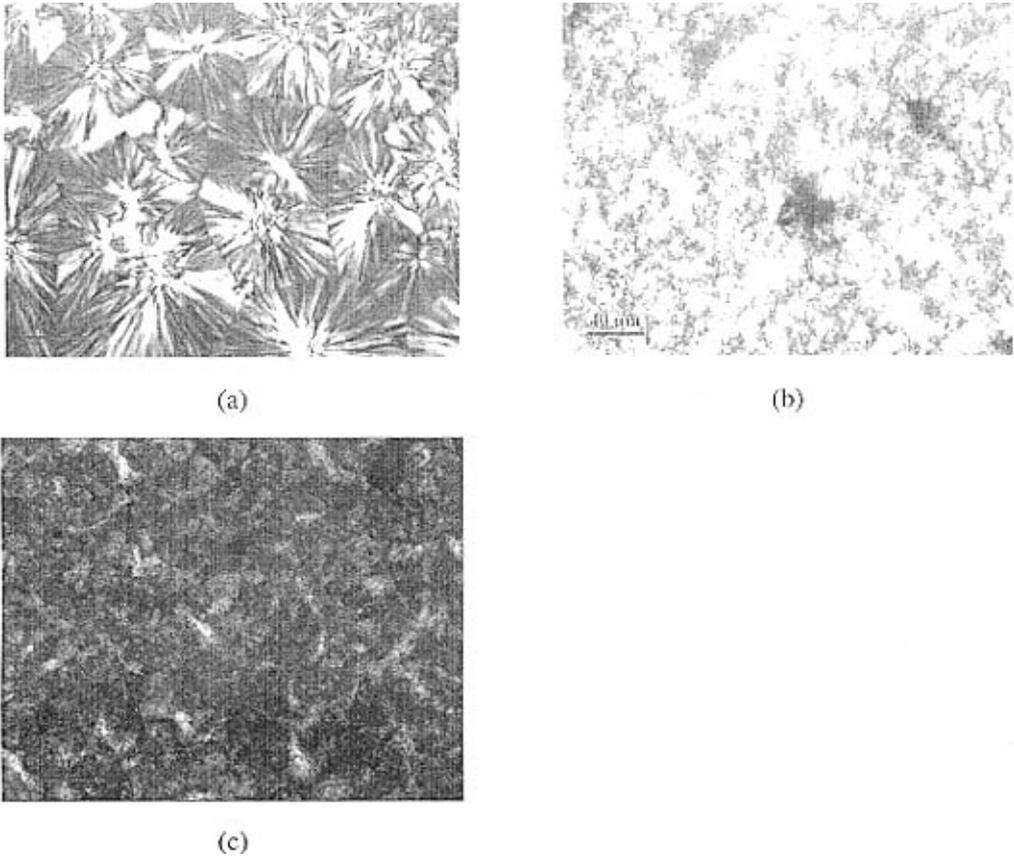


图 4-5 (a) 纯等规均聚聚丙烯(PP1)的偏光显微照片 (b) 添加 20wt%CC25/CC0.07 的 PP1 复合材料的偏光显微照片 (c) 添加 20wt%CC1.8/CC0.07 的 PP1 复合材料的偏光显微照片

纯等规均聚聚丙烯(PP1)和添加 20wt%CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 的 PP1 复合材料的结晶与熔融曲线示于图 4-6, 其结晶与熔融数据分别列于表 4-2 和表 4-3 中。很明显, CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 的加入分别使结晶起始温度(T_c^m), 结晶峰温度(T_c^p)和结晶完成温度(T_c^f)提高, 且 CC1.8/CC0.07 的加入使三项温度升高的幅度更大。这是粒子的成核效应所致^[4,5]。当 20wt%CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 加入 PP1 后, 复合材料的结晶峰半高宽($\Delta T_c^{1/2}$)略有降低, 且添加两种共混碳酸钙 CC25/CC0.07 与 CC1.8/CC0.07 的复合材料的结晶峰半高宽($\Delta T_c^{1/2}$)相差不大。这说明添加 20wt%CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 能使 PP1 结晶所得晶粒的尺寸分布变窄^[6]。纯 PP1 的熔融峰温度(T_m^p)为 166.7°C, 为 α 晶。当 20wt%CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 加入后, T_m^p 略有减小, 但仍为 α 晶。

T_m^P 减小, T_c^P 增大使得复合材料的过冷度 $\Delta T (T_m^P - T_c^P)$ 降低。 ΔT 越小, 结晶温度越接近熔点, 结晶诱导期越短, 越容易结晶, 结晶速率越大。这说明, CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 在一定程度上起到了异相成核的作用, 有利于 PP1 的结晶, 提高了结晶速率^[7,8]。同时还可得出, 添加 20wt% CC1.8/CC0.07 的复合材料的过冷度 ΔT 低于添加 20wt% CC25/CC0.07 的复合材料, 即 CC1.8/CC0.07 的加入使 PP1 更容易结晶, 结晶速率更大。加入 20wt% CC25/CC0.07 的复合材料的绝对结晶度与纯 PP1 相差不大, 而加入 20wt% CC1.8/CC0.07 的复合材料的绝对结晶度小于纯 PP1。绝对结晶度的减小是复合材料屈服强度变小的一个原因。

用修正 Avrami 方程的 Jeziorny 法^[9]研究了纯等规聚丙烯(PP1)及复合材料的非等温结晶动力学。表 4-4 是纯 PP1 及复合材料非等温结晶的动力学参数。由表得出, 添加 20wt% CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 后, Avrami 指数 n 变小, 复合速率常数 Z_c 变大, 转化后的复合速率常数 Z_c 变化不大, 结晶一半时所需时

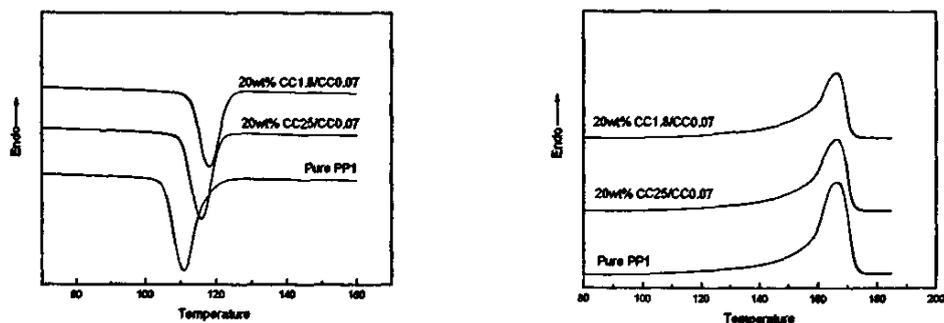


图 4-6 纯等规聚丙烯(PP1)和添加 20wt% CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 的 PP1 复合材料的结晶与熔融曲线

表 4-2 纯等规聚丙烯(PP1)与 PP1 复合材料的 DSC 结晶数据

Sample	T_c^{on} (°C)	T_c^P (°C)	T_c^f (°C)	ΔH_c (J/g)	$\Delta T_c^{1/2}$ (°C)
Pure PP1	116.7	111	105.4	111	6.8
20wt%CC25/CC0.07	121.2	115.9	108.7	92.7	6.5
20wt%CC1.8/CC0.07	123.4	118.2	112.8	82.3	6.4

T_c^{on} , 结晶起始温度; T_c^P , 结晶峰温度; T_c^f , 结晶完成温度; ΔH_c , 结晶放热焓; $\Delta T_c^{1/2}$, 结晶峰半高宽。

表 4-3 纯等规均聚聚丙烯(PP1)与 PP1 复合材料的 DSC 熔融数据

Sample	T_m^{on} (°C)	T_m^p (°C)	T_m^f (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
Pure PP1	154.5	166.7	173.5	116.8	55.9
20wt%CC25/CC0.07	154.3	166.4	171.9	94.4	56.5
20wt%CC1.8/CC0.07	155.8	166.3	171.2	82.9	49.6

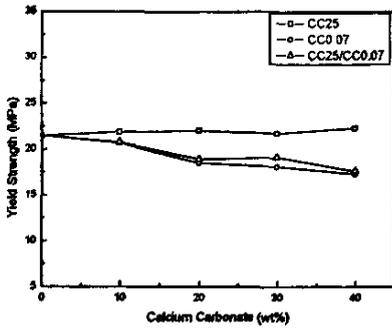
T_m^{on} , 熔融起始温度; T_m^p , 熔融峰温度; T_m^f , 熔融完成温度; ΔH_m , 熔融吸收热焓; X_c , 绝对结晶度。

间 $t_{1/2}$ 减小。同时可得出, 当共混碳酸钙的加入量为 20wt% 时, 添加 CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 的复合材料非等温结晶的动力学参数相差不大。

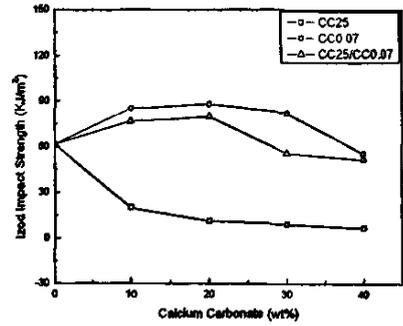
表 4-4 纯等规均聚聚丙烯(PP1)及复合材料非等温结晶的动力学参数

Sample	n	Z_t	Z_c	$t_{1/2}$ (min)
Pure PP1	2.72	1.02	1.00	0.89
20wt%CC25/CC0.07	1.93	2.19	1.08	0.55
20wt%CC1.8/CC0.07	1.87	1.95	1.07	0.58

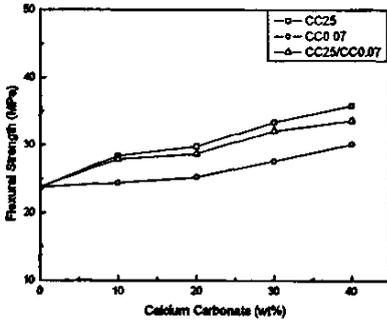
图 4-7 是无规共聚聚丙烯(PP2)填充两种粒径碳酸钙及共混碳酸钙的力学性能。可以看到, 与 PP1 基体类似, 填充共混碳酸钙的复合材料的屈服强度、冲击强度、弯曲强度和模量介于分别填充单独碳酸钙的复合材料的性能之间。说明在该实验中, 共混碳酸钙也不能产生如章峻等^[1]所得的协同效应。但同样可得, 填充共混碳酸钙的复合材料的综合力学性能优于填充单独碳酸钙的复合材料。由图还可看出, 与 PP1 基体稍有不同, PP2/CC25/CC0.07 的屈服强度和冲击强度更靠近 PP2/CC0.07, 而弯曲强度和模量则更靠近 PP2/CC25。这意味着 PP2/CC25/CC0.07 的屈服强度和冲击强度主要由所加入的 CC0.07 决定, 弯曲强度和模量由 CC25 决定。PP1/CC25/CC0.07 的冲击强度主要由所加入的 CC25 决定, 而 PP2/CC25/CC0.07 的冲击强度主要由所加入的 CC0.07 决定。这可能是由于 PP1 与 PP2 基体自身的韧性不同, PP1 为 2.5KJ/m², PP2 为 61.6KJ/m², 因此在冲击实验中, 共混碳酸钙 CC25/CC0.07 增韧聚丙烯时起主要作用的因素有所不同。



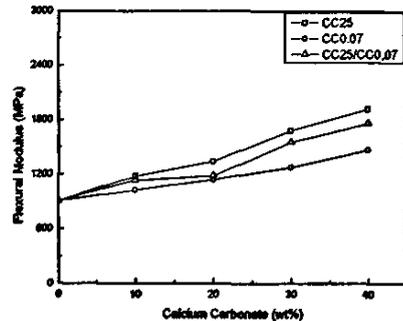
(a)



(b)



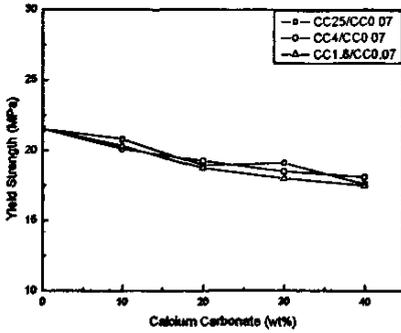
(c)



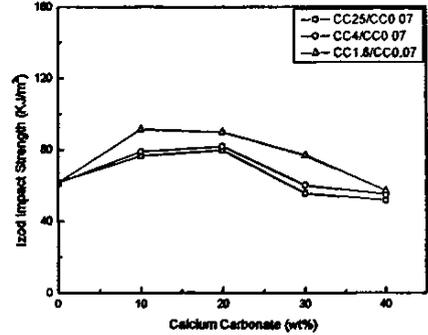
(d)

图 4-7 无规共聚聚丙烯(PP2)填充两种粒径碳酸钙及共混碳酸钙的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

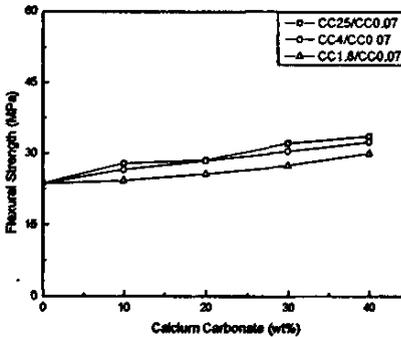
图 4-8 是无规共聚聚丙烯(PP2)填充三种共混碳酸钙的力学性能。由图可得，与 PP1 基体不同，对于 PP2 基体，共混碳酸钙 CC25/CC0.07、CC4/CC0.07 与 CC1.8/CC0.07 的加入使复合材料的屈服强度降低，且添加三种共混碳酸钙的复合材料的屈服强度相差不大，即共混粒子中的微米粒子的粒径大小对复合材料的屈服强度影响较小。复合材料的冲击强度均随三种共混碳酸钙的加入而先分别升高，当共混粒子加入量大于 20wt%后，冲击强度开始降低。同时可得，在相等的共混粒子添加量下，共混粒子中的微米粒子的粒径越小，复合材料的冲击强度越好。复合材料的弯曲强度和模量均随三种共混碳酸钙的加入而分别增加，且共混粒子中的微米粒子的粒径大小对弯曲强度和模量的影响较小。



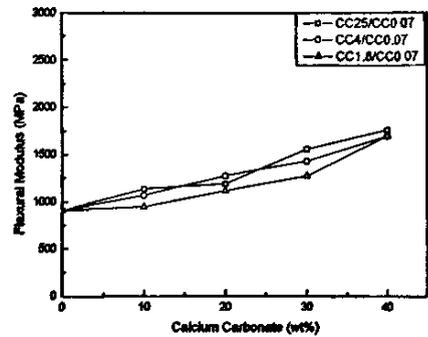
(a)



(b)



(c)



(d)

图 4-8 无规共聚聚丙烯(PP2)填充三种共混碳酸钙的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

图 4-9 是填充 20wt%CC25/CC0.07 的无规共聚聚丙烯(PP2)复合材料的冲断断面电镜图。从图 4-9 (a) 可看出, 该冲断断面很粗糙, PP2 基体发生了大的塑性变形, 呈现出层状结构, 是典型的韧性断裂面。同时可在冲断断面上观察到破碎变小的微米碳酸钙粒子 CC25 周围出现了空穴, 这会使复合材料的冲击强度降低。为了进一步说明与 PP1 基体的不同, PP2/CC25/CC0.07 的冲击强度主要由所加入的 CC0.07 决定, 用 SEM 在放大倍数 5000× 下观察了该复合材料的冲断断面, 如图 4-9 (b)所示。可以看出, 由于 PP2 基体的韧性很好, 同时纳米粒子 CC0.07 在基体中分散良好, 与基体间有强的界面粘结性。分散良好的纳米

粒子和纳米粒子与基体间强的界面相互作用使 CC0.07 能够更好的起到销钉作用,从而使得 PP2 基体发生了大的塑性变形,冲击强度升高。此时,纳米粒子的销钉作用在增韧 PP2 基体的过程中起到了主要的作用,由此可得 PP2/CC25/CC0.07 的冲击强度主要由所加入的 CC0.07 决定。而对于 PP1/CC25/CC0.07 复合材料,由于 PP1 基体本身的韧性不好,破碎变小的微米粒子 CC25 周围基体的空穴化在增韧 PP1 基体的过程中起到了主要的作用,因此 PP1/CC25/CC0.07 的冲击强度主要由所加入的 CC25 决定。同样,在图 4-9(b)上可看到破碎变小的微米粒子 CC25 脱粘于 PP2 基体而产生空穴。微米粒子 CC25 周围基体的空穴化和纳米粒子 CC0.07 的销钉作用使得 PP2/CC25/CC0.07 的冲击强度介于 PP2/CC0.07 和 PP2/CC25 之间,即共混碳酸钙 CC25/CC0.07 增韧 PP2 的机理主要是 CC25 周围基体的空穴化和 CC0.07 的销钉作用。

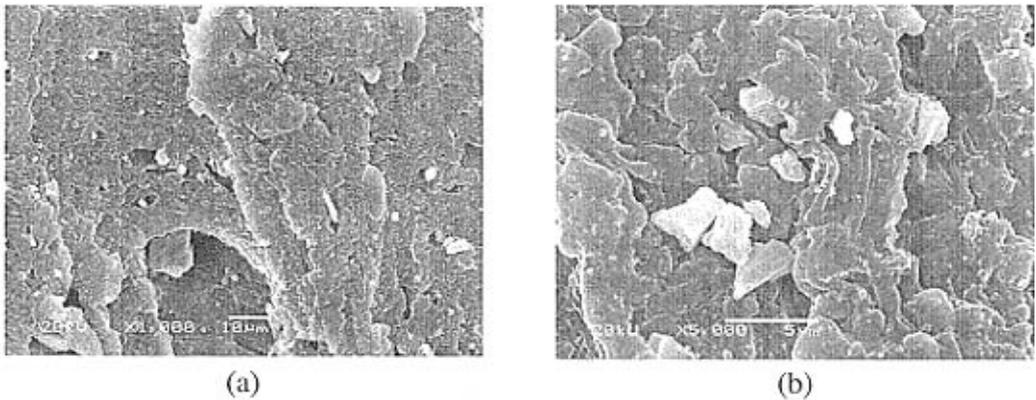


图 4-9 添加 20wt%CC25/CC0.07 的无规共聚聚丙烯(PP2)复合材料的冲断断面 (a) 放大倍数 1000 \times (b) 放大倍数 5000 \times

图 4-10 是填充 20wt%CC1.8/CC0.07 的无规共聚聚丙烯(PP2)复合材料的冲断断面电镜图。从图 4-10(a)可看出,该冲断断面非常粗糙,PP2 基体发生了大的塑性变形,呈现出层状结构,是典型的韧性断裂面。少量微米粒子 CC1.8 周围出现空穴,但没有添加 CC25/CC0.07 时 CC25 周围基体的空穴化严重。这是由于 CC1.8 的平均粒径比 CC25 破碎变小后的平均粒径还小,因此与 PP2 基体的结合性更好。这也是为什么在共混碳酸钙含量相等的情况下,PP2/CC1.8/CC0.07 的冲击强度高于 PP2/CC25/CC0.07 的原因。从图 4-10(b)看到,纳米粒子 CC0.07 在基体中分散良好,与基体间有强的界面粘结性,即 CC0.07 能够起到销钉作用,

使 PP2 基体发生大的塑性变形。因此，共混碳酸钙 CC1.8/CC0.07 增韧 PP2 的机理主要是 CC1.8 周围基体的空穴化和 CC0.07 的销钉作用。

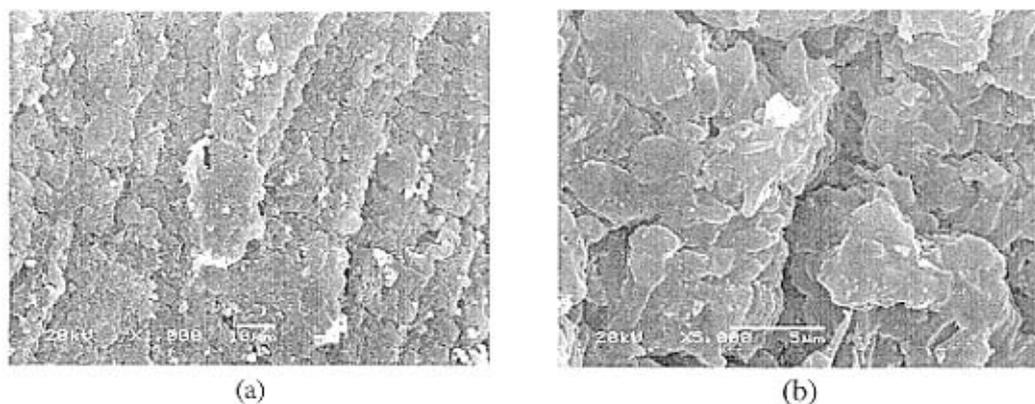
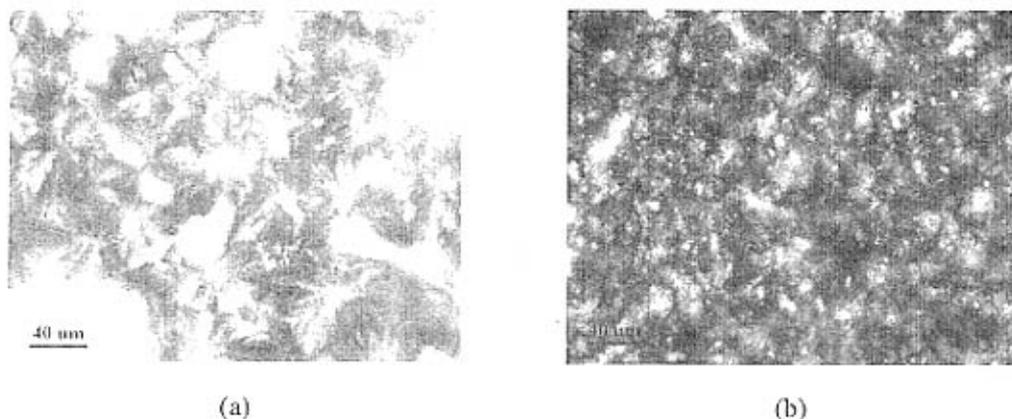
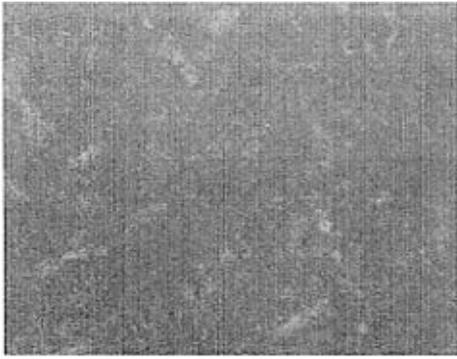


图 4-10 添加 20wt%CC1.8/CC0.07 的无规共聚聚丙烯(PP2)复合材料的冲断断面 (a) 放大倍数 1000× (b) 放大倍数 5000×

图 4-11 是纯无规共聚聚丙烯(PP2)，添加 20wt% CC25/CC0.07 和 CC1.8/CC0.07 的 PP2 复合材料的偏光显微照片。与 PP1 基体类似，20wt% CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 加入后，球晶发生扭曲，晶粒变小，不能再观察到清晰的球晶结构。晶粒变小是添加 20wt%CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 的 PP2 复合材料冲击强度增大的另一原因。因此，CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 的加入也会影响 PP2 的结晶过程和得到的晶粒大小。这是由于 CC25/CC0.07 或





(c)

图 4-11 (a) 纯无规共聚聚丙烯(PP2)的偏光显微照片 (b) 添加 20wt%CC25/CC0.07 的 PP2 复合材料的偏光显微照片 (c) 添加 20wt%CC1.8/CC0.07 的 PP2 复合材料的偏光显微照片

CC1.8/CC0.07 的成核作用，得到了大量的晶核，从而在有限的空间长出许多晶体，晶体生长过程中发生碰撞而使所得晶粒变小。当 CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 的含量高时，不可能得到完美的球晶，大量的晶核中心还会引发更多的晶体缺陷^[3]。

纯无规共聚聚丙烯(PP2)和添加 20wt%CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 的 PP2 复合材料的结晶与熔融曲线示于图 4-12，其结晶与熔融数据分别列于表 4-5 和表 4-6 中。很明显，CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 的加入分别使结晶起始温度(T_c^m)，结晶峰温度(T_c^p)和结晶完成温度(T_c^f)提高，且 CC1.8/CC0.07 的加入使三项温度升高的幅度略大。这是粒子的成核效应所致^[4,5]。当 20wt%CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 加入 PP2 后，复合材料的结晶峰半高宽($\Delta T_c^{1/2}$)略有降低，且添加两种共混碳酸钙 CC25/CC0.07 与 CC1.8/CC0.07 的复合材料的结晶峰半高宽($\Delta T_c^{1/2}$)相差不大。这说明添加 20wt%CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 能使 PP2 结晶所得晶粒的尺寸分布变窄^[6]。纯 PP2 的熔融峰温度(T_m^p)为 166.0℃，为 α 晶。当 20wt%CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 加入后， T_m^p 略有增大，但仍为 α 晶。 T_c^p 增大的幅度大于 T_m^p 使得复合材料的过冷度 ΔT ($T_m^p - T_c^p$) 降低。 ΔT 越小，结晶温度越接近熔点，结晶诱导期越短，越容易结晶，结晶速率越大。这说明，CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 在一定程度上起到了异相成核的作用，有利于 PP2 的结晶，提高了结晶速率^[7,8]。同时也可得出，添加 20wt%CC1.8/CC0.07 的复合材料的过冷度 ΔT 低于添加 20wt%CC25/CC0.07 的复合材料，即 CC1.8/CC0.07 的加入使 PP2 更容易结晶，结晶速率更大。这一结论与 PP1 基体

类似。加入 20wt%CC25/CC0.07 的复合材料的绝对结晶度与纯 PP1 相差不大，略有升高，而加入 20wt%CC1.8/CC0.07 的复合材料的绝对结晶度大于纯 PP2。

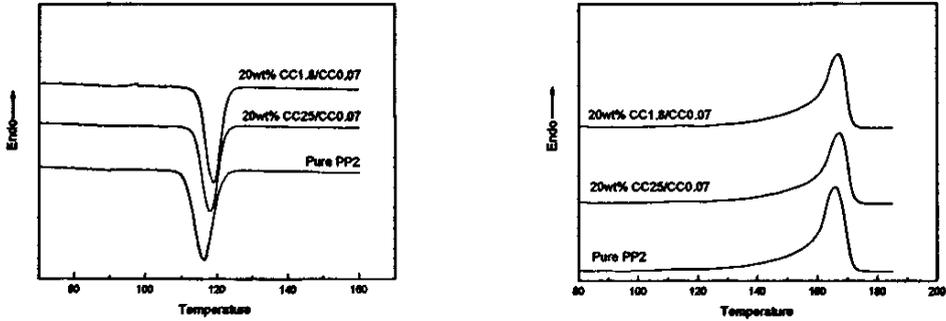


图 4-12 纯无规共聚聚丙烯(PP2)和添加 20wt%CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 的 PP2 复合材料的结晶与熔融曲线

表 4-5 纯无规共聚聚丙烯(PP2)与 PP2 复合材料的 DSC 结晶数据

Sample	T_c^{on} (°C)	T_c^p (°C)	T_c^f (°C)	ΔH_c (J/g)	$\Delta T_c^{1/2}$ (°C)
Pure PP2	121.6	116.4	111.2	85.5	5.9
20wt%CC25/CC0.07	122.6	118.3	113.9	72.4	5.3
20wt%CC1.8/CC0.07	123.3	119.2	114.9	79.5	5.1

T_c^{on} , 结晶起始温度; T_c^p , 结晶峰温度; T_c^f , 结晶完成温度; ΔH_c , 结晶放热焓; $\Delta T_c^{1/2}$, 结晶峰半高宽。

表 4-6 纯无规共聚聚丙烯(PP2)与 PP2 复合材料的 DSC 熔融数据

Sample	T_m^{on} (°C)	T_m^p (°C)	T_m^f (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
Pure PP2	158.2	166.0	171.8	91.6	43.8
20wt%CC25/CC0.07	158.9	167.4	172.0	74.7	44.7
20wt%CC1.8/CC0.07	158.6	166.9	171.5	78.3	46.8

T_m^{on} , 熔融起始温度; T_m^p , 熔融峰温度; T_m^f , 熔融完成温度; ΔH_m , 熔融吸收热焓; X_c , 绝对结晶度。

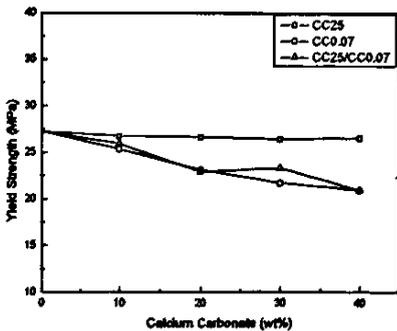
用修正 Avrami 方程的 Jeziorny 法^[9]研究了纯无规共聚聚丙烯(PP2)及复合材料的非等温结晶动力学。表 4-7 是纯 PP2 及复合材料非等温结晶的动力学参数。由表得出，添加 20wt%CC25/CC0.07 后，Avrami 指数 n 变化不大，而添加 20wt

%CC1.8/CC0.07 使 Avrami 指数 n 变小。20wt%CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 的加入使得复合速率常数 Z_t 变大, 转化后的复合速率常数 Z_c 变化不大, 结晶一半时所需时间 $t_{1/2}$ 略有减小。同时可得出, 当共混碳酸钙的加入量为 20wt% 时, 除 Avrami 指数 n 以外, 添加 CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 的复合材料非等温结晶的动力学其它参数相差不大。

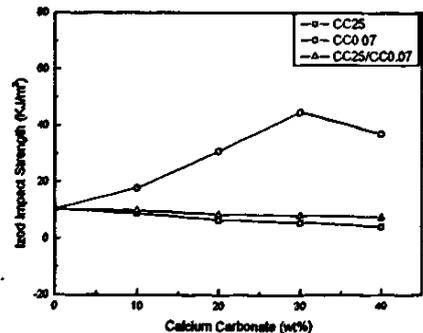
表 4-7 无规共聚聚丙烯(PP2)及复合材料非等温结晶的动力学参数

Sample	n	Z_t	Z_c	$t_{1/2}$ (min)
Pure PP2	2.18	2.41	1.09	0.57
20wt%CC25/CC0.07	2.26	3.13	1.12	0.50
20wt%CC1.8/CC0.07	1.92	3.04	1.12	0.46

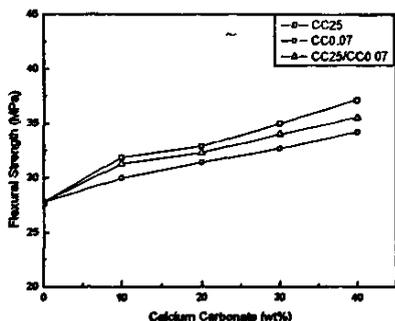
图 4-13 是共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)填充两种粒径碳酸钙及共混碳酸钙的力学性能。可以看到, 填充共混碳酸钙的复合材料的屈服强度、冲击强度、弯曲强度和模量还是介于分别填充单独碳酸钙的复合材料的性能之间。由此说明, 对于 PP3 基体, 共混碳酸钙照样不能产生如章峻等^[1]所得的协同效应, 不过填充共混碳酸钙的复合材料的综合力学性能还是好于填充单独碳酸钙的复合材料。对于 PP3 基体, PP3/CC25/CC0.07 的屈服强度更靠近 PP3/CC0.07, 而冲击强度、弯曲强度和模量则更靠近 PP3/CC25。该结论与 PP1 基体类似。这意味着 PP3/CC25/CC0.07 的屈服强度主要由所加入的 CC0.07 决定, 冲击强度、弯曲强度和模量由 CC25 决定。PP3/CC25/CC0.07 的冲击强度主要由



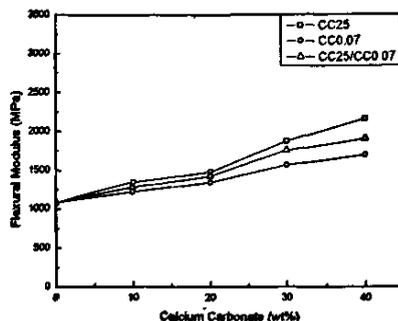
(a)



(b)



(c)

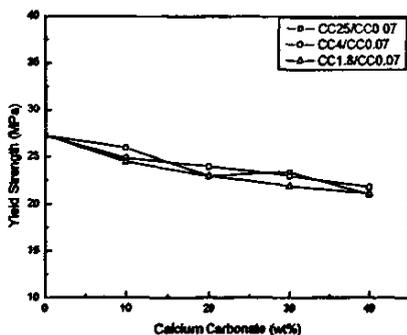


(d)

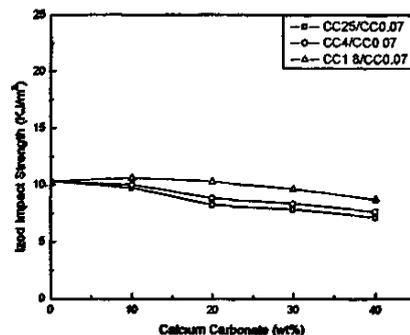
图 4-13 共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)填充两种粒径碳酸钙及共混碳酸钙的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

所加入的 CC25 决定应该是由于 PP3 基体本身的韧性不高 (10.3KJ/m^2), 与 PP1 更接近 (2.5KJ/m^2), 因此微米粒子 CC25 周围基体的空穴化在增韧 PP3 基体的过程中起到了主要作用。

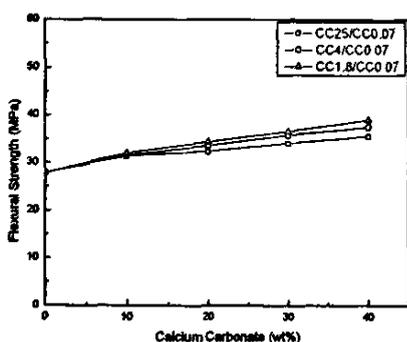
图 4-14 是共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)填充三种共混碳酸钙的力学性能。由图可得, 与 PP2 基体类似, 共混碳酸钙 CC25/CC0.07、CC4/CC0.07 与 CC1.8/CC0.07 的加入使屈服强度降低, 且添加三种共混碳酸钙的复合材料的屈服强度相差不大, 即共混粒子中的微米粒子的粒径大小对复合材料的屈服强度影响较小。复合材料的冲击强度先随 CC1.8/CC0.07 的加入而保持不变, 当共



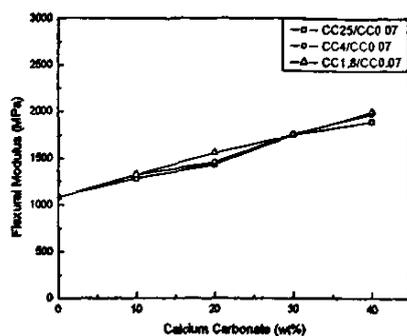
(a)



(b)



(c)



(d)

图 4-14 共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)填充三种共混碳酸钙的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

混粒子的添加量大于 20wt%后, 冲击强度开始降低。而对于 CC25/CC0.07 和 CC4/CC0.07, 复合材料的冲击强度先随共混粒子的加入而保持不变, 但当共混粒子的添加量大于 10wt%后, 冲击强度也开始降低。同样, 在相等的共混粒子含量下, 共混粒子中的微米粒子的粒径越小, 复合材料的冲击强度越好。复合材料的弯曲强度和模量均随三种共混碳酸钙的加入而分别升高, 且共混粒子中的微米粒子的粒径大小对弯曲强度和模量的影响很小。

图 4-15 是填充 20wt%CC25/CC0.07 的共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)复合材料的冲断断面电镜图。由图 4-15(a)可看出, 该冲断断面较平整, 比图 4-3 (a)所示断面粗糙, 比图 4-9 (a)所示断面平整, 仍认为是脆性断裂面。这与其冲击强度在添加 20wt%CC25/CC0.07 的 PP1 和 PP2 复合材料之间相对应。同样可看到, 冲击实验后, 部分变小的微米碳酸钙粒子从基体脱粘, 在有的粒子周围出现空穴, 甚至在冲断断面上留下了少量的空洞。这会使复合材料的冲击强度降低。从图 4-15(b)可看到, 纳米粒子 CC0.07 在基体中分散良好, CC0.07 与 PP3 基体间的界面粘结性强, 因此 CC0.07 在裂纹扩展过程中能够更好的起到销钉作用, 产生钉扎-攀越或钉扎-裂纹二次引发效应, 使裂纹扩展的阻力增大, 消耗变形功, 从而阻碍裂纹的扩展^[2], 使冲击强度升高。微米粒子周围基体的空穴化和纳米粒子的销钉作用使得 PP3/CC25/CC0.07 的冲击强度介于 PP3/CC0.07 和 PP3/CC25 之间。由此可得结论, 共混碳酸钙 CC25/CC0.07 增韧

PP3 的机理主要是 CC25 周围基体的空穴化和 CC0.07 的销钉作用。

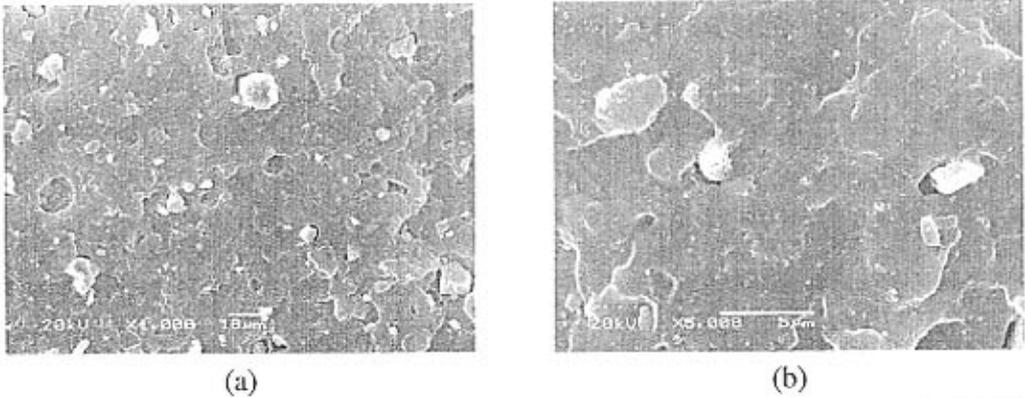


图 4-15 添加 20wt%CC25/CC0.07 的共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)复合材料的冲断断面 (a) 放大倍数 1000× (b) 放大倍数 5000×

图 4-16 是填充 20wt%CC1.8/CC0.07 的共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)复合材料的冲断断面电镜图。从 4-16 (a)可看出, 填充 20wt%CC1.8/CC0.07 的 PP3 复合材料的冲断断面比填充 20wt%CC25/CC0.07 的 PP3 复合材料的冲断断面粗糙, 但仍为脆性断裂。这也是填充 20wt%CC1.8/CC0.07 的 PP3 复合材料的冲击强度高于填充 20wt%CC25/CC0.07 的 PP3 复合材料的原因。从图 4-16(a) 上还是可看到少量微米粒子 CC1.8 周围出现空穴。图 4-16(b)表明, 除了部分微

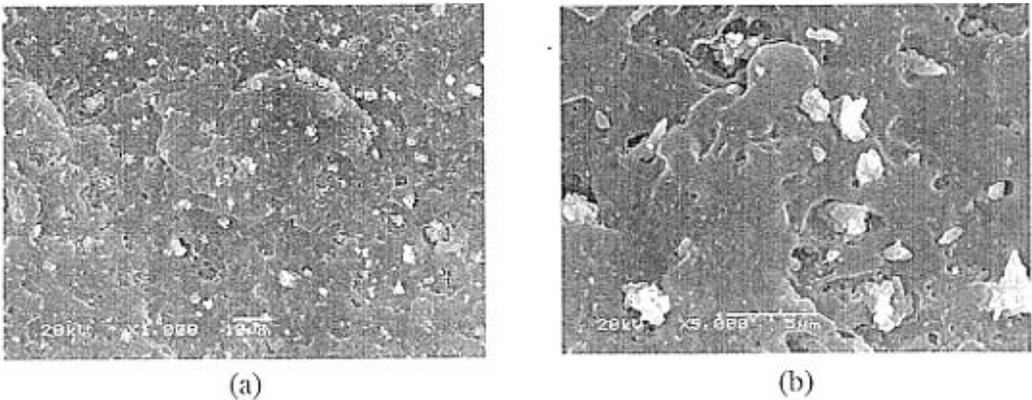


图 4-16 添加 20wt%CC1.8/CC0.07 的共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)复合材料的冲断断面 (a) 放大倍数 1000× (b) 放大倍数 5000×

米粒子 CC1.8 周围出现空穴外, 纳米粒子 CC0.07 在基体中的分散良好, 与基体间有强的界面相互作用, 从而可更好的发挥 CC0.07 的销钉作用。因此, 共混碳酸钙 CC1.8/CC0.07 增韧 PP3 的机理主要是 CC1.8 周围基体的空穴化和 CC0.07 的销钉作用。

图 4-17 是纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3), 添加 20wt% CC25/CC0.07 和 CC1.8/CC0.07 的 PP3 复合材料的偏光显微照片。由图可得, 20wt% CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07d 的加入, 使球晶被扭曲, 晶粒变小, 清晰的球晶结构不能再被观察到,。由此可得结论, CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 的

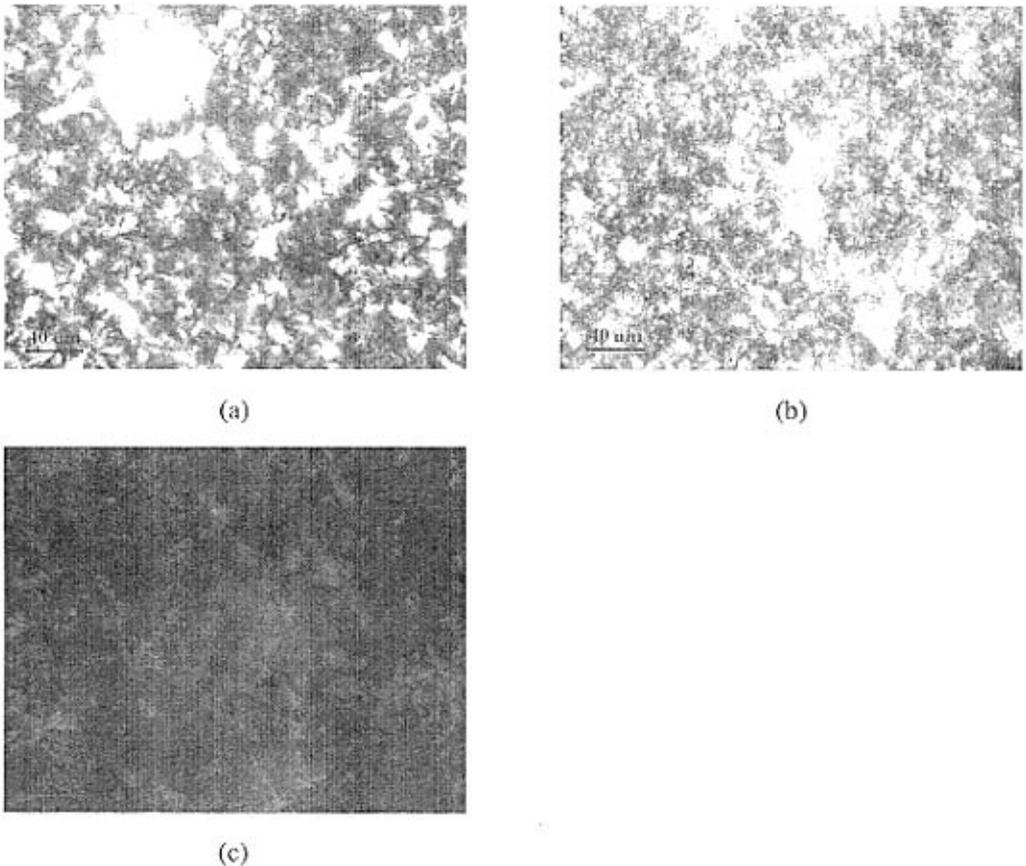


图 4-17 (a) 纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)的偏光显微照片 (b) 添加 20wt% CC25/CC0.07 的 PP3 复合材料的偏光显微照片 (c) 添加 20wt%CC1.8/CC0.07 的 PP3 复合材料的偏光显微照片

加入会影响 PP3 的结晶过程和得到的晶粒大小。这是由于 CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 的成核作用, 得到了大量的晶核, 从而在有限的空间长出许多晶体, 晶体生长过程中发生碰撞而使所得晶粒变小。因此, 当 CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 的含量高时, 不可能得到完美的球晶, 大量的晶核中心还会引发更多的晶体缺陷^[3]。

纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)和添加 20wt%CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 的 PP3 复合材料的结晶与熔融曲线示于图 4-18, 其结晶与熔融数据分别列于表 4-8 和表 4-9 中。很明显, CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 的加入分别使结晶起始温度(T_c^{on}), 结晶峰温度(T_c^p)和结晶完成温度(T_c^f)提高, 但与 PP1 和 PP2 基体有点差别, CC25/CC0.07 的加入使三项温度升高的幅度较大。这是粒子的成核效应所致^[4,5]。当 20wt%CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 加入 PP3 后, 复合材料的结晶峰半高宽($\Delta T_c^{1/2}$)变小, 且添加共混碳酸钙 CC25/CC0.07 的复合

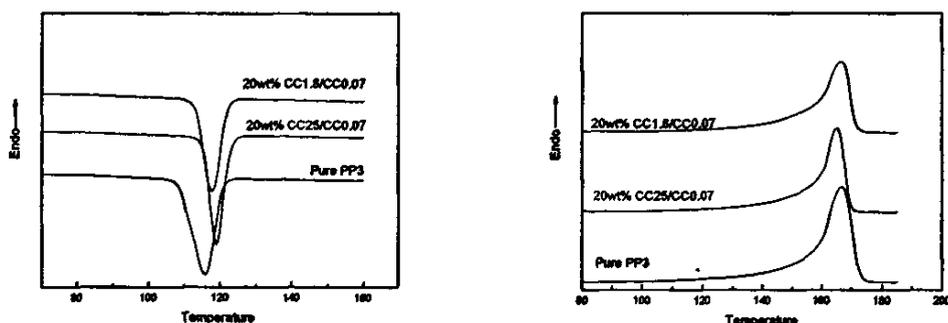


图 4-18 纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)和添加 20wt%CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 的 PP3 复合材料的结晶与熔融曲线

表 4-8 纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)与 PP3 复合材料的 DSC 结晶数据

Sample	T_c^{on} (°C)	T_c^p (°C)	T_c^f (°C)	ΔH_c (J/g)	$\Delta T_c^{1/2}$ (°C)
Pure PP3	120.8	115.9	108.3	109.1	7.2
20wt%CC25/CC0.07	123.0	119.0	115.4	83.7	4.4
20wt%CC1.8/CC0.07	122.0	117.8	113.2	82.9	5.4

T_c^{on} , 结晶起始温度; T_c^p , 结晶峰温度; T_c^f , 结晶完成温度; ΔH_c , 结晶放热焓; $\Delta T_c^{1/2}$, 结晶峰半高宽。

表 4-9 纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)与 PP3 复合材料的 DSC 熔融数据

Sample	T_m^{on} (°C)	T_m^p (°C)	T_m^f (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
Pure PP3	157.5	166.7	172.8	111.1	53.2
20wt%CC25/CC0.07	158.3	165.2	169.5	81.4	48.7
20wt%CC1.8/CC0.07	157.0	166.5	171.3	82.3	49.3

T_m^{on} , 熔融起始温度; T_m^p , 熔融峰温度; T_m^f , 熔融完成温度; ΔH_m , 熔融吸收热焓; X_c , 绝对结晶度。

材料的结晶峰半高宽小于添加 CC1.8/CC0.07 的复合材料。这说明添加 20wt% CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 能使 PP3 结晶所得晶粒的尺寸分布变窄^[6], 且 CC25/CC0.07 的效果更好。纯 PP3 的熔融峰温度(T_m^p)为 166.7°C, 为 α 晶。当 20wt%CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 加入后, T_m^p 略有减小, 但仍为 α 晶。 T_c^p 增大, T_m^p 减小使得复合材料的过冷度 ΔT ($T_m^p - T_c^p$) 降低。 ΔT 越小, 结晶温度越接近熔点, 结晶诱导期越短, 越容易结晶, 结晶速率越大。这说明, CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 在一定程度上起到了异相成核的作用, 有利于 PP3 的结晶, 提高了结晶速率^[7,8]。同时还可得出, 添加 20wt%CC25/CC0.07 的复合材料的过冷度 ΔT 小于添加 20wt% CC1.8/CC0.07 的复合材料, 即 CC25/CC0.07 的加入使 PP3 更容易结晶, 结晶速率更大。这一结论与 PP1 和 PP2 基体有所不同。加入 20wt%CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 的复合材料的绝对结晶度小于纯 PP1, 这也是其屈服强度降低的一个原因。

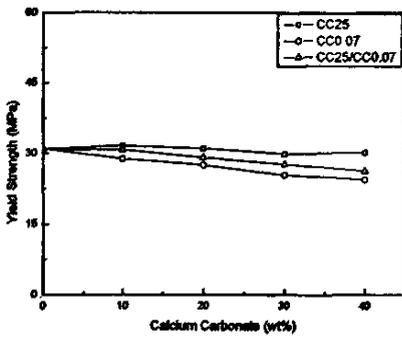
用修正 Avrami 方程的 Jeziorny 法^[9]研究了纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)及复合材料的非等温结晶动力学。表 4-10 是纯 PP3 及复合材料非等温结晶的动力学参数。由表得出, 添加 20wt%CC25/CC0.07 后, Avrami 指数 n 变大, 而添加 20wt%CC1.8/CC0.07 不改变 Avrami 指数 n 的大小。20wt% CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 的加入使复合速率常数 Z_k 变大, 转化后的复合速

表 4-10 共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)及复合材料非等温结晶的动力学参数

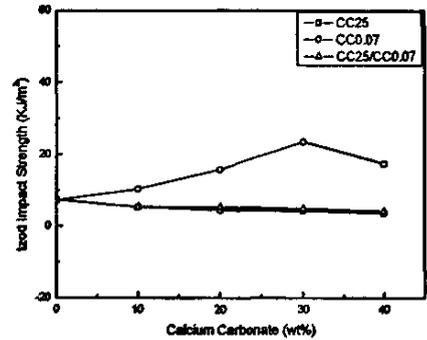
Sample	n	Z_k	Z_c	$t_{1/2}$ (min)
Pure PP3	1.77	1.99	1.07	0.55
20wt%CC25/CC0.07	2.04	2.94	1.11	0.47
20wt%CC1.8/CC0.07	1.77	2.84	1.11	0.44

率常数 Z_c 变化不大, 结晶一半时所需时间 $t_{1/2}$ 略有减小。同时可得出, 当共混碳酸钙的加入量为 20wt% 时, 除 Avrami 指数 n 以外, 添加 CC25/CC0.07 或 CC1.8/CC0.07 的复合材料非等温结晶的动力学其它参数相差不大。

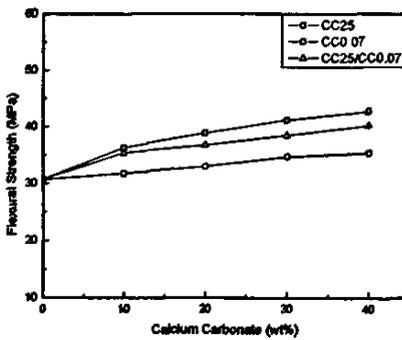
图 4-19 是共混聚丙烯(F401:K8003=3:1(质量比), PP4)填充两种粒径碳酸钙及共混碳酸钙的力学性能。可以看到, 填充共混碳酸钙的复合材料的屈服强度、冲击强度、弯曲强度和模量还是介于分别填充单独碳酸钙的复合材料的性能之间。由此说明, 对于 PP4 基体, 共混碳酸钙照样不能产生如章峻等^[1]所得的协同效应, 不过填充共混碳酸钙的复合材料的综合力学性能还是好于填充单独碳



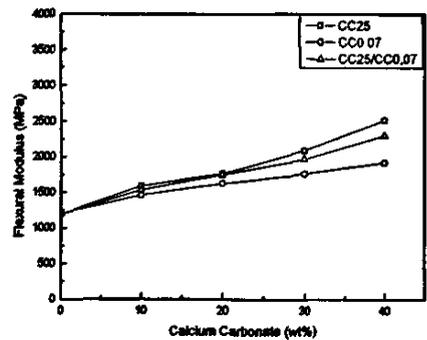
(a)



(b)



(c)



(d)

图 4-19 共混聚丙烯(F401:K8003=3:1(质量比), PP4)填充两种粒径碳酸钙及共混碳酸钙的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

酸钙的复合材料。与 PP3 基体类似，对于 PP4 基体，PP4/CC25/CC0.07 的屈服强度更靠近 PP4/CC0.07，而冲击强度、弯曲强度和模量则更靠近 PP4/CC25。这意味着 PP4/CC25/CC0.07 的屈服强度主要由所加入的 CC0.07 决定，冲击强度、弯曲强度和模量由 CC25 决定。

图 4-20 是共混聚丙烯(F401:K8003=3:1(质量比), PP4)填充三种共混碳酸钙

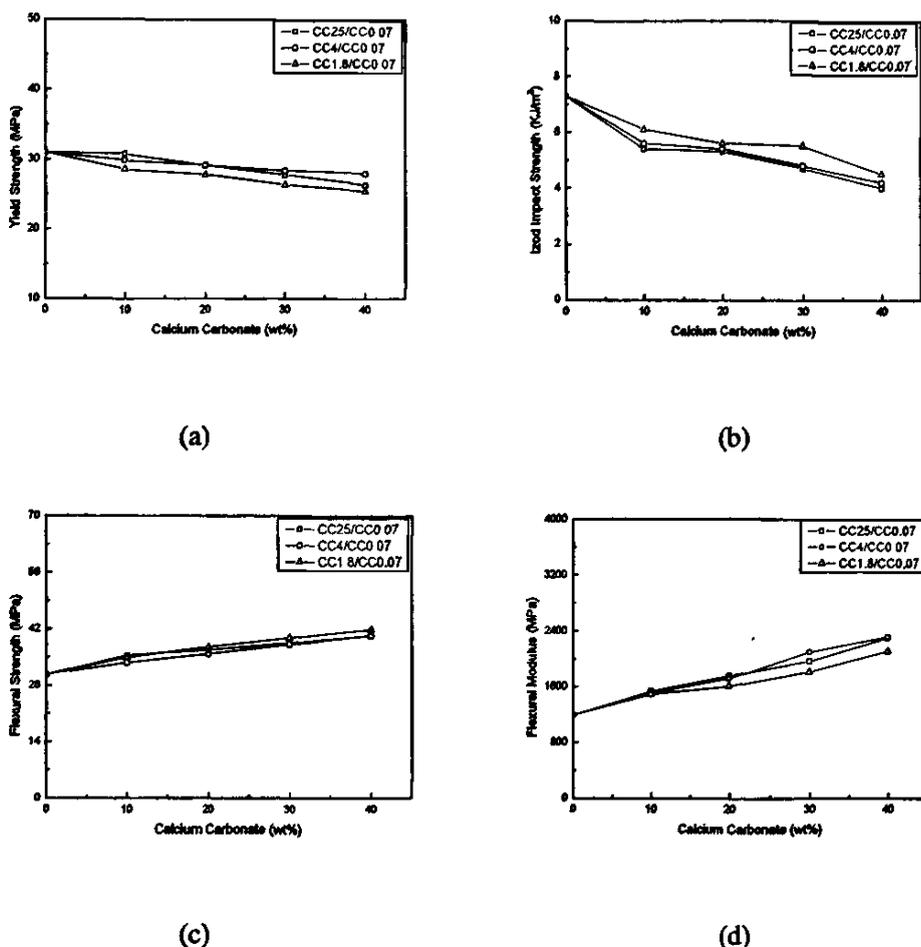
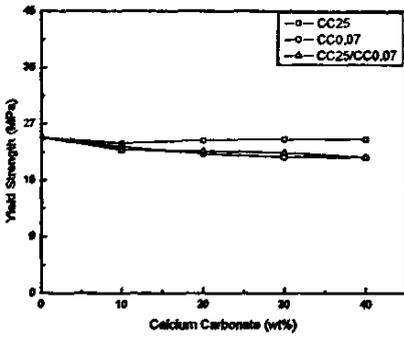


图 4-20 共混聚丙烯(F401:K8003=3:1(质量比), PP4)填充三种共混碳酸钙的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

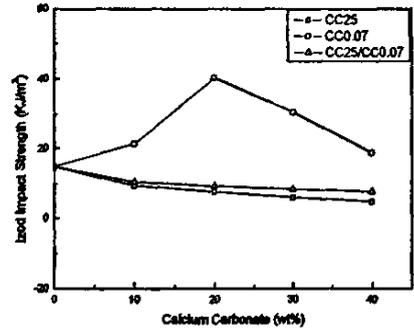
的力学性能。由图可得，与 PP3 基体类似，共混碳酸钙 CC25/CC0.07、CC4/CC0.07 与 CC1.8/CC0.07 的加入使复合材料的屈服强度降低，且添加三种共混碳酸钙的复合材料的屈服强度相差不大，即共混粒子中的微米粒子的粒径大小对复合材

料的屈服强度影响较小。复合材料的冲击强度随三种共混碳酸钙的加入而分别降低，且当共混粒子添加量相等时，共混粒子中的微米粒子的粒径越小，复合材料的冲击强度越高。复合材料的弯曲强度和模量均随三种共混碳酸钙的加入而分别增大，且共混粒子中的微米粒子的粒径大小对弯曲强度和模量的影响较小。

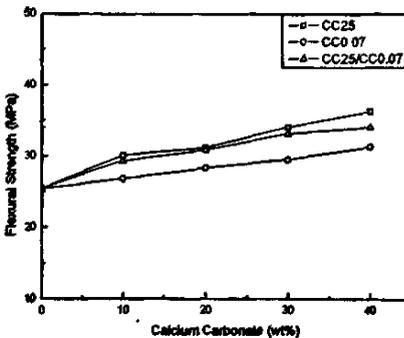
图 4-21 是共混聚丙烯(F401:K8003=1:3(质量比), PP5)填充两种粒径碳酸钙及共混碳酸钙的力学性能。同样可得，填充共混碳酸钙的复合材料的屈服强度、冲击强度、弯曲强度和模量介于分别填充单独碳酸钙的复合材料性能之间。



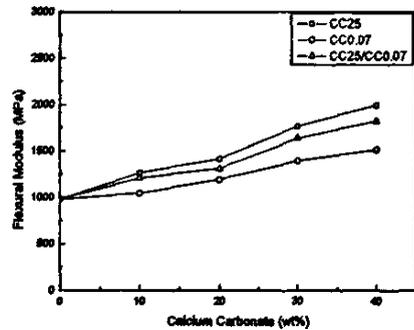
(a)



(b)



(c)

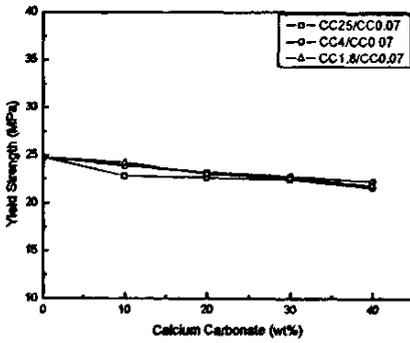


(d)

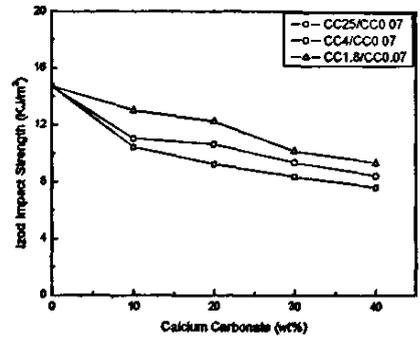
图 4-21 共混聚丙烯(F401:K8003=1:3(质量比), PP5)填充两种粒径碳酸钙及共混碳酸钙的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

即对于 PP5 基体, 共混碳酸钙不能产生如章峻等^[1]所得的协同效应, 但填充共混碳酸钙的复合材料的综合力学性能好于填充单独碳酸钙的复合材料。PP5/CC25/CC0.07 的屈服强度更靠近 PP5/CC0.07, 而冲击强度、弯曲强度和模量则更靠近 PP5/CC25。这意味着 PP5/CC25/CC0.07 的屈服强度主要由所加入的 CC0.07 决定, 冲击强度、弯曲强度和模量由 CC25 决定。

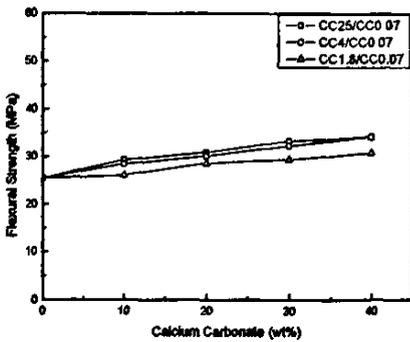
图 4-22 是共混聚丙烯(F401:K8003=1:3(质量比), PP5)填充三种共混碳酸钙的力学性能。由图可得, 与 PP3 和 PP4 基体类似, 共混碳酸钙 CC25/CC0.07、CC4/CC0.07 与 CC1.8/CC0.07 的加入使屈服强度降低, 且添加三种共混碳酸钙



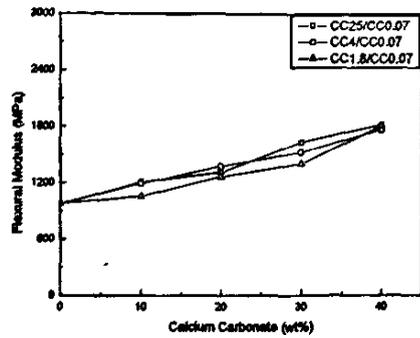
(a)



(b)



(c)



(d)

图 4-22 共混聚丙烯(F401:K8003=1:3(质量比), PP5)填充三种共混碳酸钙的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

的复合材料的屈服强度相差不大，即共混粒子中的微米粒子的粒径大小对复合材料的屈服强度影响较小。复合材料的冲击强度随三种共混碳酸钙的加入而分别减小，且当共混粒子添加量相等时，共混粒子中的微米粒子的粒径越小，复合材料的冲击强度越好。复合材料的弯曲强度和模量均随三种共混碳酸钙的加入而分别增加，且共混粒子中的微米粒子的粒径大小对弯曲强度和模量的影响较小。

4.3 本章小结

本章研究碳酸钙级配共混填充改性聚丙烯体系发现，聚丙烯基体的韧性和用于碳酸钙级配共混的碳酸钙的粒径大小是影响共混碳酸钙增强增韧聚丙烯的两个主要因素。实验发现，填充共混碳酸钙的复合材料的屈服强度、冲击强度、弯曲强度和模量介于分别填充单独碳酸钙的复合材料的性能之间。即在该实验中，共混碳酸钙并不能产生协同效应。但填充共混碳酸钙的复合材料的综合力学性能好于填充单独碳酸钙的复合材料。对于实验所用的五种聚丙烯基体，当共混粒子添加量合适时，三种共混碳酸钙(CC25/CC0.07、CC4/CC0.07 和 CC1.8/CC0.07)均能增韧等规均聚聚丙烯(PP1)和无规共聚聚丙烯(PP2)。而对于三种共混聚丙烯(PP3、PP4 和 PP5)，三种共混碳酸钙对其都不产生增韧作用。共混碳酸钙增韧聚丙烯的机理主要是共混粒子中微米碳酸钙周围基体的空穴化作用和纳米碳酸钙在裂纹扩展过程中的销钉作用。且当聚丙烯基体的韧性较小时，微米碳酸钙周围基体的空穴化作用是共混碳酸钙增韧聚丙烯过程中的主要因素，而当聚丙烯基体的韧性足够大时，纳米碳酸钙在裂纹扩展过程中的销钉作用是主要因素。对于同一种聚丙烯基体，当共混粒子添加量一定时，共混粒子中的微米粒子的粒径越小，复合材料的冲击强度越好，但共混粒子中的微米粒子的粒径大小对弯曲强度和模量的影响较小。只有在 PP1 基体中，添加 10wt% 的 CC25/CC0.07 能够实现 PP1 的同时增强增韧。

参考文献

[1] 章峻, 成江, CaCO₃ 颗粒级配填充对 PP 性能和结构的影响[J], 高分子材料科学与工程, 2003, 19(1): 184-191

- [2] Liang J Z, Li R K Y, Brittle-ductile transition in polypropylene filled with glass beads[J], *Polymer*, 1999, 40: 3191-3195
- [3] J.S. Ma, S.M. Zhang, Z.N. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.* 83 (2002) 1978
- [4] Z.D. Lin, Z.Z. Huang, *J Appl Polym Sci* 91 (2004) 2443
- [5] P. Supaphol, W. Harnsiri, *J Appl Polym Sci* 92 (2004) 201
- [6] 黄珍珍, 林志丹, 蔡泽伟等, AA 改性纳米 CaCO_3 /聚丙烯的结晶与熔融行为[J], *中山大学学报(自然科学版)*, 2003, 42(6): 40-43
- [7] W.L. Qiu, K.C. Mai, *J Appl Polym Sci* 77 (2000) 2974
- [8] 杨伟, 史伟, 杨鸣波等, 玻璃微珠改性聚丙烯的熔融、结晶与形态[J], *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(2): 249-252
- [9] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly (ethylene terphthalate) determined by DSC[J]. *Polymer*, 1978, 19(10): 1142-1149

5 纳米碳酸钙与玻璃微珠级配共混填充改性聚丙烯的结构与性能

第 4 章只选用了一种类型的无机刚性粒子即碳酸钙,研究了三种微米级的碳酸钙分别与纳米级碳酸钙级配共混及聚丙烯基体的韧性对共混碳酸钙填充改性聚丙烯的结构与性能的影响。本章考虑用两种类型的无机刚性粒子,玻璃微珠与碳酸钙。选用了一种纳米碳酸钙,四种粒径的微米玻璃微珠,两种不同韧性的聚丙烯以及由这两种聚丙烯按不同质量比共混制得的三种韧性不同的共混聚丙烯,研究纳米碳酸钙分别与四种粒径的微米玻璃微珠级配共混及聚丙烯基体的韧性对共混玻璃微珠与纳米碳酸钙填充改性聚丙烯的结构与性能的影响。

5.1 试验部分

5.1.1 原材料

所用的原材料如表 5-1 所示

表 5-1 原材料及其牌号、产地

原材料	牌号及编号	产地
等规均聚聚丙烯	F401 (PP1)	甘肃兰港石化有限公司
无规共聚聚丙烯	K8003 (PP2)	扬子石油化工股份有限公司
共混聚丙烯	F401:K8003=1:1 (质量比) (PP3)	自制
共混聚丙烯	F401:K8003=3:1 (质量比) (PP4)	自制
共混聚丙烯	F401:K8003=1:3 (质量比) (PP5)	自制
5000 目空心玻璃微珠(平均 粒径 2.5 μm)	GB2.5	上海正美亚纳米超细材料制造有限公司
2500 目空心玻璃微珠(平均 粒径 5 μm)	GB5	上海正美亚纳米超细材料制造有限公司
1250 目空心玻璃微珠(平均	GB10	上海正美亚纳米超细材料制造有限公司

粒径 10 μm)		
800 目空心玻璃微珠(平均粒 径 15 μm)	GB15	上海正美亚纳米超细材料制造有限公司
纳米碳酸钙(平均粒 径 0.07 μm)	CC0.07	Solvay Advanced Functional Minerals
共混玻璃微珠与纳米碳酸钙	GB2.5:CC0.07=1:1 (质量比) (GB2.5/CC0.07)	自制
共混玻璃微珠与纳米碳酸钙	GB5:CC0.07=1:1 (质量比) (GB5/CC0.07)	自制
共混玻璃微珠与纳米碳酸钙	GB10:CC0.07=1:1 (质量比) (GB10/CC0.07)	自制
共混玻璃微珠与纳米碳酸钙	GB15:CC0.07=1:1 (质量比) (GB15/CC0.07)	自制
γ -氨丙基三乙氧基硅烷	KH550	盖州市恒达化工有限责任公司

5.1.2 实验设备

所用实验设备如前表 2-2 所示。

5.1.3 试样制备

实验所用的四种玻璃微珠和纳米碳酸钙粒子均用 1wt% 的硅烷偶联剂 KH550 在高速混合机里进行表面处理。先称取所需用量的 KH550, 玻璃微珠或纳米碳酸钙。按丙酮与 KH550 的体积比为 5:1, 将所称得的 KH550 溶于丙酮中, 配制成 KH550 硅烷偶联剂丙酮溶液。把玻璃微珠或纳米碳酸钙与制得的 KH550 丙酮溶液同时倒入高速混合机中, 在 2000rpm 的速度下混合 10min。所得的经过 KH550 表面处理后的玻璃微珠或纳米碳酸钙粒子置于 80 $^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 5 小时后备用。

将聚丙烯与表面处理后的共混玻璃微珠与纳米碳酸钙按设定比例进行配料。配好的物料在同向旋转双螺杆挤出机中进行挤出造粒, 挤出温度由料筒至机头依次为: 180 $^{\circ}\text{C}$ 、190 $^{\circ}\text{C}$ 、220 $^{\circ}\text{C}$ 、220 $^{\circ}\text{C}$ 、230 $^{\circ}\text{C}$ 、220 $^{\circ}\text{C}$, 螺杆转速为 140rpm。

挤出切粒得到的粒料经 80℃烘箱干燥 3 小时后进行注射成型。注射温度由加料段到喷嘴依次为：210℃、235℃、245℃、240℃。

5.1.4 力学性能测试

见 2.1.4 力学性能测试方法。

5.1.5 形态结构分析

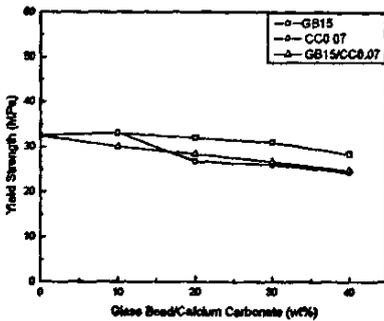
见 2.1.5 形态结构分析方法。

5.1.6 结晶行为与形态分析

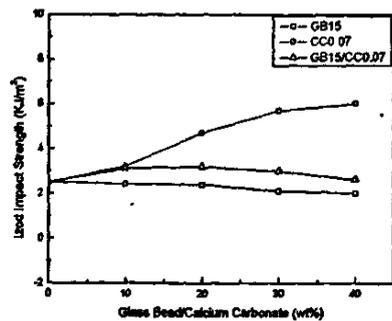
见 2.1.6 结晶行为与形态分析方法。

5.2 结果与讨论

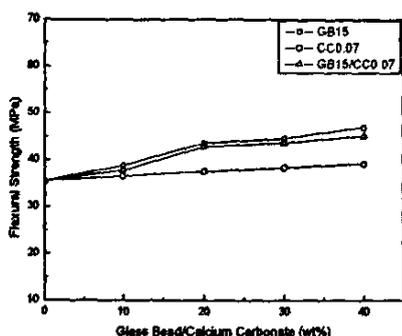
图 5-1 是等规均聚聚丙烯(PP1)填充玻璃微珠、纳米碳酸钙及共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的力学性能。可以看到，与共混碳酸钙填充 PP1 的结论类似，填充共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的复合材料的屈服强度、冲击强度、弯曲强度和模量介于分别填充单独玻璃微珠和纳米碳酸钙的复合材料的性能之间。该结论与 Leong^[1]和 Silva 等^[2]所得结论不同。Leong 和 Silva 发现共混碳酸钙与滑石增韧聚丙烯比单独填充碳酸钙或滑石的效果更好，即共混碳酸钙与滑石产生了协同效应。在本实验中，共混玻璃微珠与纳米碳酸钙未出现协同效应，但填充共混



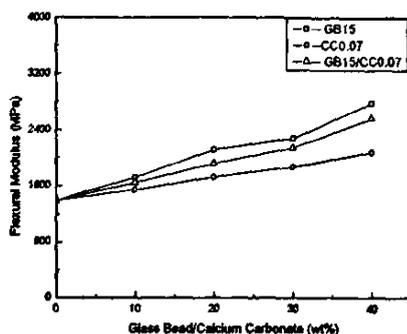
(a)



(b)



(c)

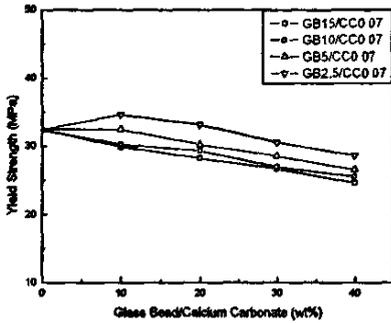


(d)

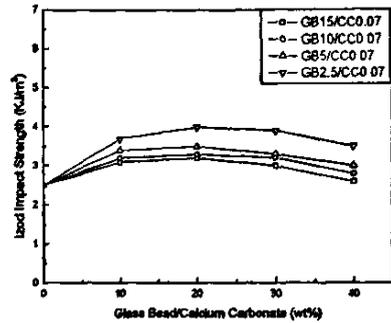
图 5-1 等规均聚聚丙烯(PP1)填充玻璃微珠、纳米碳酸钙及共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

玻璃微珠与纳米碳酸钙的复合材料的综合力学性能好于填充单独玻璃微珠或纳米碳酸钙的复合材料, 这一结论与陈德良等^[3]所得结论类似。陈德良用硅灰石与碳酸钙等无机粒子共混填充 PP 也发现无机组合粒子填充 PP 材料的综合性能明显高于相应单一粒子填充的 PP 材料。由图还可得, PP1/GB15/CC0.07 的屈服强度更靠近 PP1/CC0.07, 而冲击强度、弯曲强度和模量则更靠近 PP1/GB15。这意味着 PP1/GB15/CC0.07 的屈服强度主要由所加入的 CC0.07 决定, 冲击强度、弯曲强度和模量由 GB15 决定。这一结论也与共混碳酸钙填充 PP1 的结论类似。

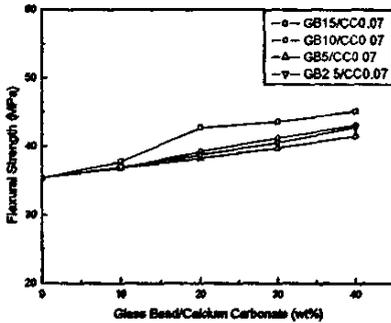
图 5-2 是等规均聚聚丙烯(PP1)填充四种共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的力学性能。由图可得, 共混玻璃微珠与纳米碳酸钙 GB2.5/CC0.07 和 GB5/CC0.07 的加入使复合材料的屈服强度先升高, 当共混粒子的添加量超过 10wt% 后, 屈服强度开始降低。而 GB10/CC0.07 与 GB15/CC0.07 的加入使复合材料的屈服强度降低。复合材料的冲击强度均随四种共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的加入而先分别增加, 当共混粒子的添加量超过 20wt% 后, 冲击强度开始减小, 但仍大于纯 PP1。由图 5-2(a)和(b)可得, 共混粒子中的玻璃微珠的粒径越小, 复合材料的屈服强度和冲击强度越高。复合材料的弯曲强度和模量均随四种共混粒子的加入而分别增大, 且共混粒子中的玻璃微珠的粒径大小对弯曲强度和模量的影响相对较小。



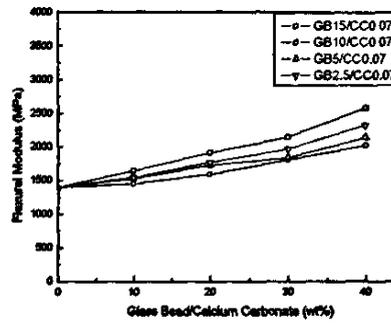
(a)



(b)



(c)



(d)

图 5-2 等规均聚聚丙烯(PP1)填充四种共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

用 SEM 观察了添加共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的复合材料的冲断断面, 图 5-3 是填充 20wt%GB15/CC0.07 的等规均聚聚丙烯(PP1)复合材料的冲断断面电镜图。由图 5-3(a)可看出, 该冲断断面很平整, 是典型的脆性断裂面。同时可看到, 冲击实验后, 部分 GB15 从基体脱粘, 在 GB15 周围出现空穴, 甚至由于一些 GB15 脱离 PP1 基体而在冲断断面上留下空洞。这会使复合材料的冲击强度降低。另一方面, 从图 5-3(b)可以清晰的看到纳米碳酸钙 CC0.07 在基体中良好的分散及与基体间强的界面粘结性。由于 CC0.07 良好的分散及与 PP1 基体间强的界面相互作用使得 CC0.07 在裂纹扩展过程中能够更好的起到销钉作用, 产生钉扎-攀越或钉扎-裂纹二次引发效应, 使裂纹扩展的阻力增大, 消耗变形功,

从而阻碍裂纹的扩展^[4]，使冲击强度升高。玻璃微珠周围基体的空穴化和纳米粒子的销钉作用使得 PP1/GB15/CC0.07 的冲击强度介于 PP1/CC0.07 和 PP1/GB15 之间。由此得出结论，共混粒子 GB15/CC0.07 增韧 PP1 的机理主要是玻璃微珠 GB15 周围基体的空穴化和纳米粒子 CC0.07 的销钉作用。

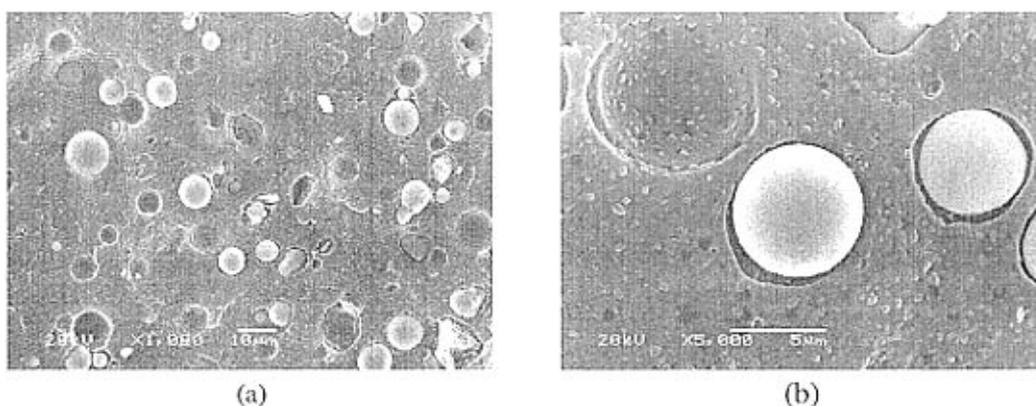


图 5-3 添加 20wt%GB15/CC0.07 的等规均聚聚丙烯(PP1)复合材料的冲断断面 (a) 放大倍数 1000× (b) 放大倍数 5000×

图 5-4 是填充 20wt%GB2.5/CC0.07 的等规均聚聚丙烯(PP1)复合材料的冲断断面电镜图。从图 5-4(a)可看出，冲断断面很平整，是典型的脆性断裂面。少量 GB2.5 脱粘于 PP1 基体而在其周围出现空穴，但没有添加 GB15/CC0.07 时 GB15

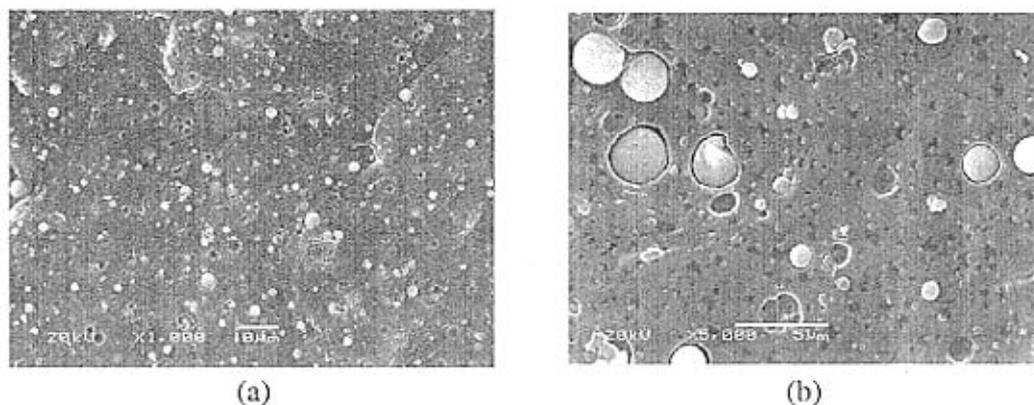


图 5-4 添加 20wt%GB2.5/CC0.07 的 PP1(等规均聚聚丙烯)复合材料的冲断断面 (a) 放大倍数 1000× (b) 放大倍数 5000×

周围基体的空穴化严重。这是由于 GB2.5 的平均粒径比 GB15 的平均粒径小，因此其与 PP1 基体的结合性更好。这就是在共混粒子含量相等的情况下，PP1/GB2.5/CC0.07 的冲击强度高于 PP1/GB15/CC0.07 的原因。图 5-4(b)表明纳米粒子 CC0.07 在基体中也有良好的分散及与基体间强的界面粘结性。因此，共混粒子 GB2.5/CC0.07 增韧 PP1 的机理主要是 GB2.5 周围基体的空穴化和 CC0.07 的销钉作用。

图 5-5 是纯等规均聚丙烯(PP1), 添加 20wt%GB15/CC0.07 和 GB2.5/CC0.07 的 PP1 复合材料的偏光显微照片。由图可得, 20wt%GB15/CC0.07 加入后, 球晶被扭曲, 晶粒变小, 不能再观察到清晰的球晶结构。而 20wt%GB2.5/CC0.07 加入后, 虽然晶粒也变小, 但球晶结构仍能被观察到。晶粒变小是添加 20wt%

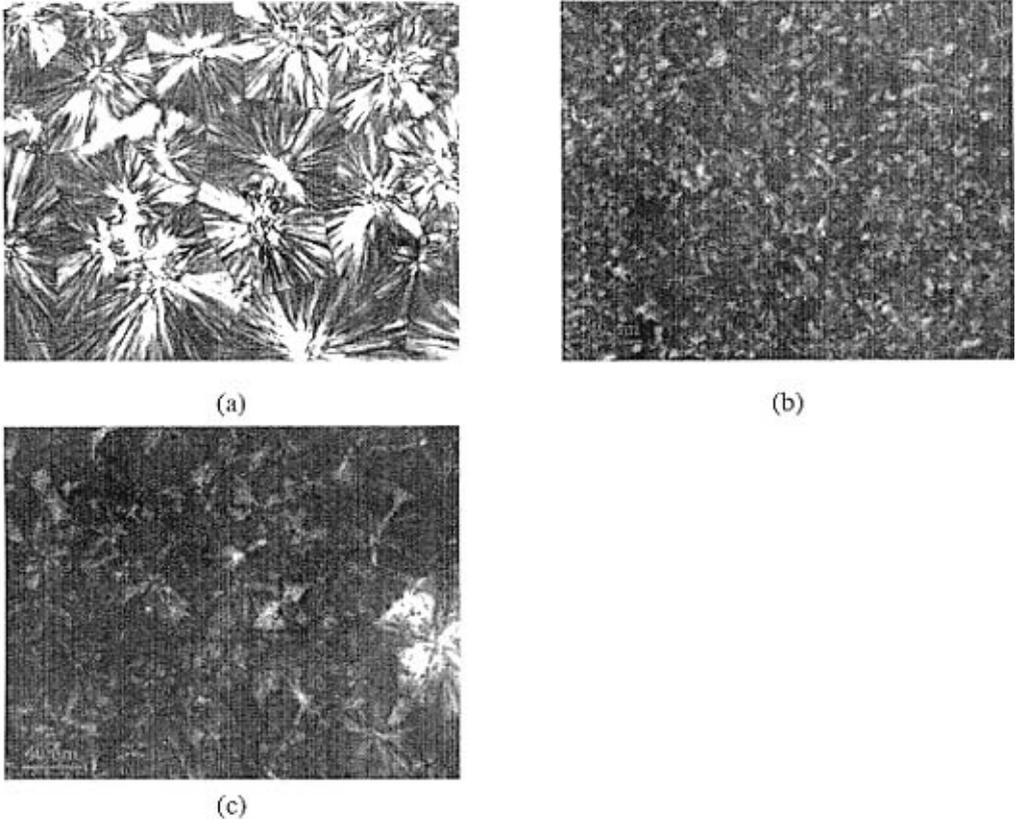


图 5-5 (a) 纯等规均聚丙烯(PP1)的偏光显微照片 (b) 添加 20wt%GB15/CC0.07 的 PP1 复合材料的偏光显微照片 (c) 添加 20wt%GB2.5/CC0.07 的 PP1 复合材料的偏光显微照片

GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 的 PP1 复合材料冲击强度大于纯 PP1 的另一原因。由此可得, GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 的加入会影响 PP1 的结晶过程和得到的晶粒大小。这是由于 GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 的成核作用, 得到了大量的晶核, 从而在有限的空间长出许多晶体, 晶体生长过程中发生碰撞而使所得晶粒变小。

纯等规均聚聚丙烯(PP1)和添加 20wt%GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 的 PP1 复合材料的结晶与熔融曲线示于图 5-6, 其结晶与熔融数据分别列于表 5-2 和表 5-3 中。很明显, GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 的加入分别使结晶起始温度(T_c^{on}), 结晶峰温度(T_c^p)和结晶完成温度(T_c^f)提高, 且 GB15/CC0.07 的加入使三项温度升高的幅度更大。这是粒子的成核效应所致^[5,6]。当 20wt%GB15/CC0.07 加入后, 复合材料的结晶峰半高宽($\Delta T_c^{1/2}$)略有增大, 说明添加 20wt% GB15/CC0.07 能使 PP1 结晶所得晶粒的尺寸分布变宽^[7]。而 20wt%GB2.5/CC0.07 的加入使复合材料的结晶峰半高宽($\Delta T_c^{1/2}$)变小, 即添加 20wt%GB2.5/CC0.07 能使 PP1 结晶所得晶粒的尺寸分布变窄^[7]。纯 PP1 的熔融峰温度(T_m^p)为 166.7 °C, 为 α 晶。当 20wt%GB15/CC0.07 加入后, 复合材料的 T_m^p 略有增加, 而 20wt%GB2.5/CC0.07 的加入使复合材料的 T_m^p 略有降低。但添加两种共混粒子的复合材料结晶所得晶体仍为 α 晶。对于添加两种共混粒子的复合材料, 其过冷度 ΔT ($T_m^p - T_c^p$)都降低。 ΔT 越小, 结晶温度越接近熔点, 结晶诱导期越短, 越容易结晶, 结晶速率越大。这说明, GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 在一定程度上起

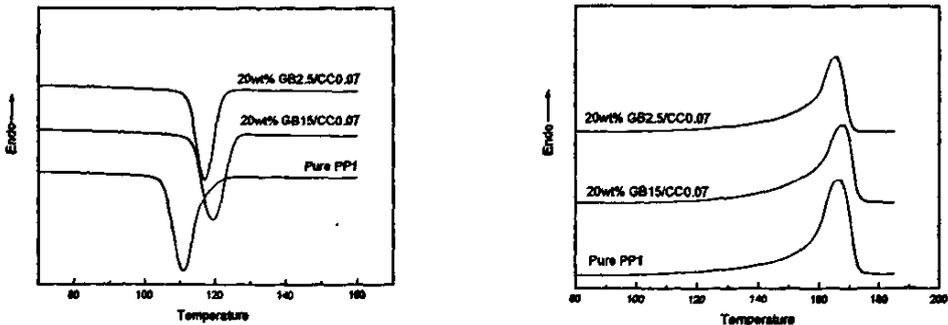


图 5-6 纯等规均聚聚丙烯(PP1)和添加 20wt%GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 的 PP1 复合材料的结晶与熔融曲线

表 5-2 纯等规均聚聚丙烯(PP1)与 PP1 复合材料的 DSC 结晶数据

Sample	T_c^{on} (°C)	T_c^p (°C)	T_c^f (°C)	ΔH_c (J/g)	$\Delta T_c^{1/2}$ (°C)
Pure PP1	116.7	111	105.4	111	6.8
20wt%GB15/CC0.07	125.2	119.4	113.7	101.3	7.2
20wt%GB2.5/CC0.07	121.9	117.2	112.3	85.9	5.7

T_c^{on} , 结晶起始温度; T_c^p , 结晶峰温度; T_c^f , 结晶完成温度; ΔH_c , 结晶放热焓; $\Delta T_c^{1/2}$, 结晶峰半高宽。

表 5-3 纯等规均聚聚丙烯(PP1)与 PP1 复合材料的 DSC 熔融数据

Sample	T_m^{on} (°C)	T_m^p (°C)	T_m^f (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
Pure PP1	154.5	166.7	173.5	116.8	55.9
20wt%GB15/CC0.07	157.3	167.7	172.9	100.4	60.1
20wt%GB2.5/CC0.07	156.2	165.5	170.5	86.4	51.7

T_m^{on} , 熔融起始温度; T_m^p , 熔融峰温度; T_m^f , 熔融完成温度; ΔH_m , 熔融吸收热焓; X_c , 绝对结晶度。

到了异相成核的作用, 有利于 PP1 的结晶, 提高了结晶速率^[8,9]。同时还可得出, 添加 20wt%GB15/CC0.07 的复合材料的过冷度 ΔT 与添加 20wt%GB2.5/CC0.07 的复合材料相同, 即添加两种共混粒子的复合材料的结晶速率一样。加入 20wt%GB15/CC0.07 的复合材料的绝对结晶度大于纯 PP1, 而加入 20wt%GB2.5/CC0.07 的复合材料的绝对结晶度比纯 PP1 小。

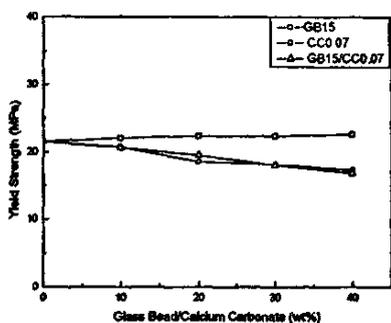
用修正 Avrami 方程的 Jeziorny 法^[10]研究了纯等规均聚聚丙烯(PP1)及复合材料的非等温结晶动力学。表 5-4 是纯 PP1 及复合材料非等温结晶的动力学参数。由表得出, 添加 20wt%GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 后, Avrami 指数 n 变小, 复合速率常数 Z_t 变大, 转化后的复合速率常数 Z_c 变化不大, 结晶一半时所需时间 $t_{1/2}$ 减小。同时可得出, 当共混粒子的加入量为 20wt%时, 添加 GB15/CC0.07 的复合材料的 Avrami 指数 n 大于添加 GB2.5/CC0.07 的复合材料, 而复合速率

表 5-4 纯等规均聚聚丙烯(PP1)及复合材料非等温结晶的动力学参数

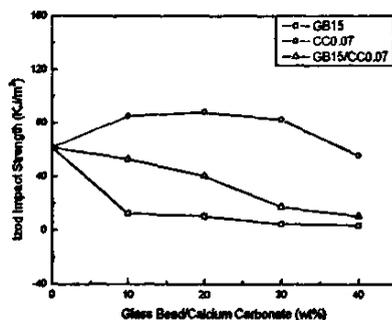
Sample	n	Z_t	Z_c	$t_{1/2}$ (min)
Pure PP1	2.72	1.02	1.00	0.89
20wt%GB15/CC0.07	2.32	1.90	1.07	0.65
20wt%GB2.5/CC0.07	1.99	2.46	1.09	0.52

常数 Z_1 小于添加 GB2.5/CC0.07 的复合材料。两种复合材料的转化后的复合速率常数 Z_c 和结晶一半时所需时间 $t_{1/2}$ 相差不大。

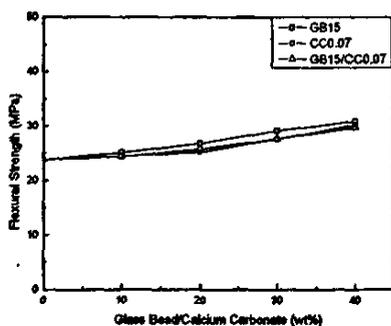
图 5-7 是无规共聚聚丙烯(PP2)填充玻璃微珠、纳米碳酸钙及共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的力学性能。考虑到所测数据的波动性, 填充共混粒子的复合材料的屈服强度、冲击强度、弯曲强度和模量还是被认为介于分别填充单独玻璃微珠和纳米碳酸钙的复合材料的性能之间。即在该实验中, 同样不能得到 Leong^[1] 和 Silva 等^[2] 所说的协同效应。但填充共混粒子的复合材料的综合力学性能还是优于填充单独粒子的复合材料。由于所得测试数据波动较大, 只能得出 PP2/GB15/CC0.07 的屈服强度很靠近 PP2/CC0.07, 冲击强度更靠近 PP2/GB15。



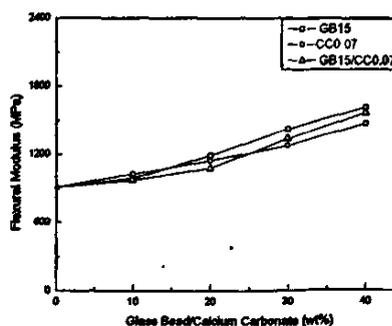
(a)



(b)



(c)

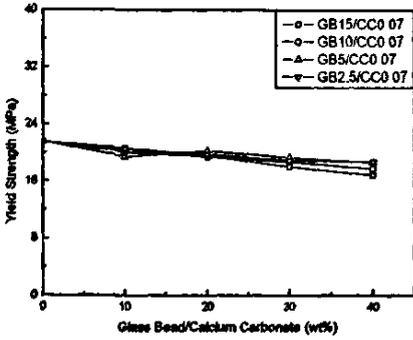


(d)

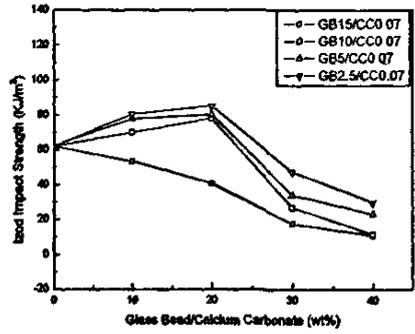
图 5-7 无规共聚聚丙烯(PP2)填充玻璃微珠、纳米碳酸钙及共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

这意味着 PP2/GB15/CC0.07 的屈服强度主要由所加入的 CC0.07 决定,冲击强度由 GB15 决定。而 PP2/GB15/CC0.07 的弯曲强度和模量由哪种粒子决定却不能被得出。

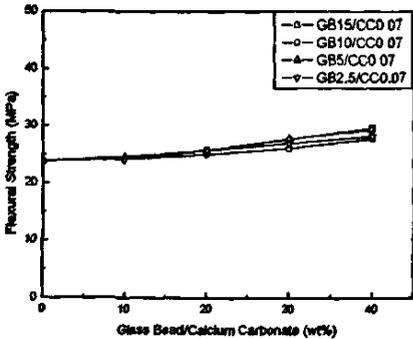
图 5-8 是无规共聚聚丙烯(PP2)填充四种共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的力学性能。由图可得,共混粒子 GB15/CC0.07、GB10/CC0.07、GB5/CC0.07 与 GB2.5/CC0.07 的加入均使复合材料的屈服强度降低,且添加四种共混粒子的复合材料的屈服强度相差不大,即共混粒子中的玻璃微珠的粒径大小对复合材料



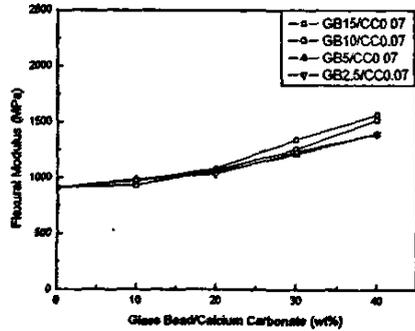
(a)



(b)



(c)



(d)

图 5-8 无规共聚聚丙烯(PP2)填充四种共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

的屈服强度的影响较小。GB10/CC0.07、GB5/CC0.07 和 GB2.5/CC0.07 的加入使复合材料的冲击强度先分别升高，当共混粒子加入量大于 20wt%后，冲击强度开始降低。而 GB15/CC0.07 的加入使复合材料的冲击强度减小。同样可看到，在相同的共混粒子添加量下，共混粒子中的玻璃微珠的粒径越小，复合材料的冲击强度越好。复合材料的弯曲强度和模量均随四种共混粒子的加入而分别增大，且共混粒子中的玻璃微珠的粒径大小对弯曲强度和模量的影响很小。

图 5-9 是填充 20wt%GB15/CC0.07 的无规共聚聚丙烯(PP2)复合材料的冲断断面电镜图。从图 5-9(a)可看出，该冲断断面很粗糙，PP2 基体发生了大的塑性变形，是典型的韧性断裂面。同时也可在断面上观察到，冲击实验后部分 GB15 周围出现空穴，且比较严重，这会使复合材料的冲击强度大幅度降低。从图 5-9(b)可以看到，纳米粒子 CC0.07 在基体中分散良好，与基体间有强的界面粘结性。分散良好的纳米粒子和纳米粒子与基体间强的界面相互作用使 CC0.07 能够更好地起到销钉作用，使 PP2 基体发生大的塑性变形，复合材料的冲击强度升高。玻璃微珠周围基体的空穴化和纳米粒子的销钉作用使得 PP2/GB15/CC0.07 的冲击强度介于 PP2/CC0.07 和 PP2/GB15 之间。但由于在该复合材料中，GB15 周围基体的空穴化比较严重，在增韧 PP2 的过程中起主要作用，因此复合材料的冲击强度低于纯 PP2，PP2/GB15/CC0.07 的冲击强度由所加入的 GB15 决定。由上述讨论可得出，共混粒子 GB15/CC0.07 增韧 PP2 的机理主要是 GB15 周围基体的空穴化和 CC0.07 的销钉作用。

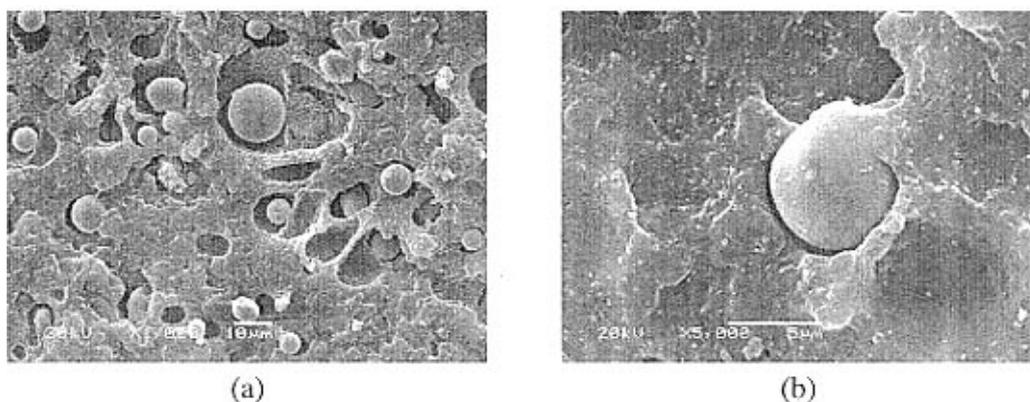


图 5-9 添加 20wt%GB15/CC0.07 的无规共聚聚丙烯(PP2)复合材料的冲断断面 (a) 放大倍数 1000× (b) 放大倍数 5000×

图 5-10 是填充 20wt%GB2.5/CC0.07 的无规共聚聚丙烯(PP2)复合材料的冲断断面电镜图。从图 5-10(a)可看出, 该冲断断面非常粗糙, PP2 基体发生了很大的塑性变形, 呈现出层状结构, 是典型的韧性断裂面。冲击实验后, 少量 GB2.5 周围基体出现轻微的空穴化, 但没有添加 GB15/CC0.07 时 GB15 周围基体的空穴化严重。这是由于 GB2.5 的平均粒径比 GB15 平均粒径小得多, 因此其与 PP2 基体的结合性更好。这也是在共混粒子含量相等的情况下, PP2/GB2.5/CC0.07 的冲击强度高于 PP2/GB15/CC0.07 的原因。从图 5-10(b)可看到, 少量 GB2.5 脱粘于 PP2 基体, 裸露于基体表面。纳米粒子 CC0.07 在基体中分散良好, 与基体间有强的界面粘结, 使 PP2 基体发生了很大的塑性变形, 更好的起到了销钉作用。此时, 纳米粒子 CC0.07 在裂纹扩展过程中的销钉作用是共混粒子增韧聚丙烯过程中的主要因素, PP2/GB2.5/CC0.07 的冲击强度由所加入的 CC0.07 决定。因此, 共混粒子 GB2.5/CC0.07 增韧 PP2 的机理主要是 GB2.5 周围基体的空穴化和 CC0.07 的销钉作用。

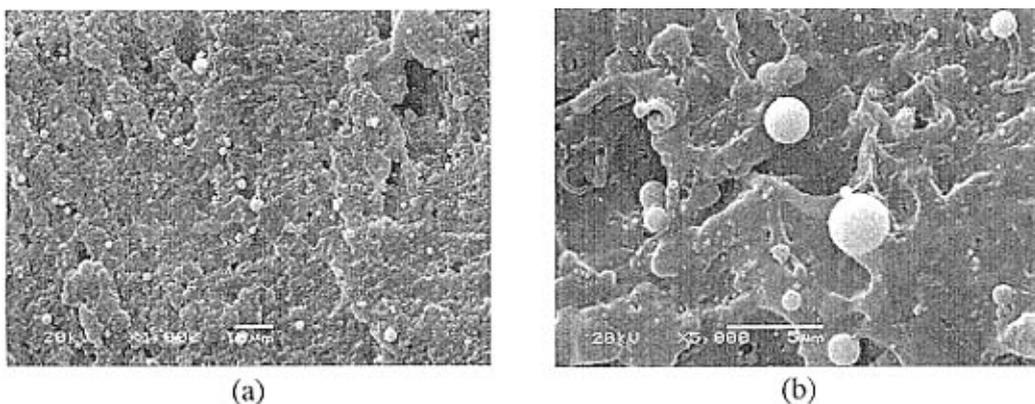


图 5-10 添加 20wt%GB2.5/CC0.07 的无规共聚聚丙烯(PP2)复合材料的冲断断面 (a) 放大倍数 1000 \times (b) 放大倍数 5000 \times

图 5-11 是纯无规共聚聚丙烯(PP2), 添加 20wt% GB15/CC0.07 和 GB2.5/CC0.07 的 PP2 复合材料的偏光显微照片。与 PP1 基体略有不同, 20wt% GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 加入后, 球晶发生了扭曲, 晶粒变小, 不能再观察到清晰的球晶结构。即 GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 的加入会影响 PP2 的结晶过程和得到的晶粒大小。这是由于 GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 的成核作用, 得到了大量的晶核, 从而在有限的空间长出许多晶体, 晶体生长过程中

发生碰撞而使所得晶粒变小。当 GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 的含量高时, 不可能得到完美的球晶, 大量的晶核中心还会引发更多的晶体缺陷^[11]。

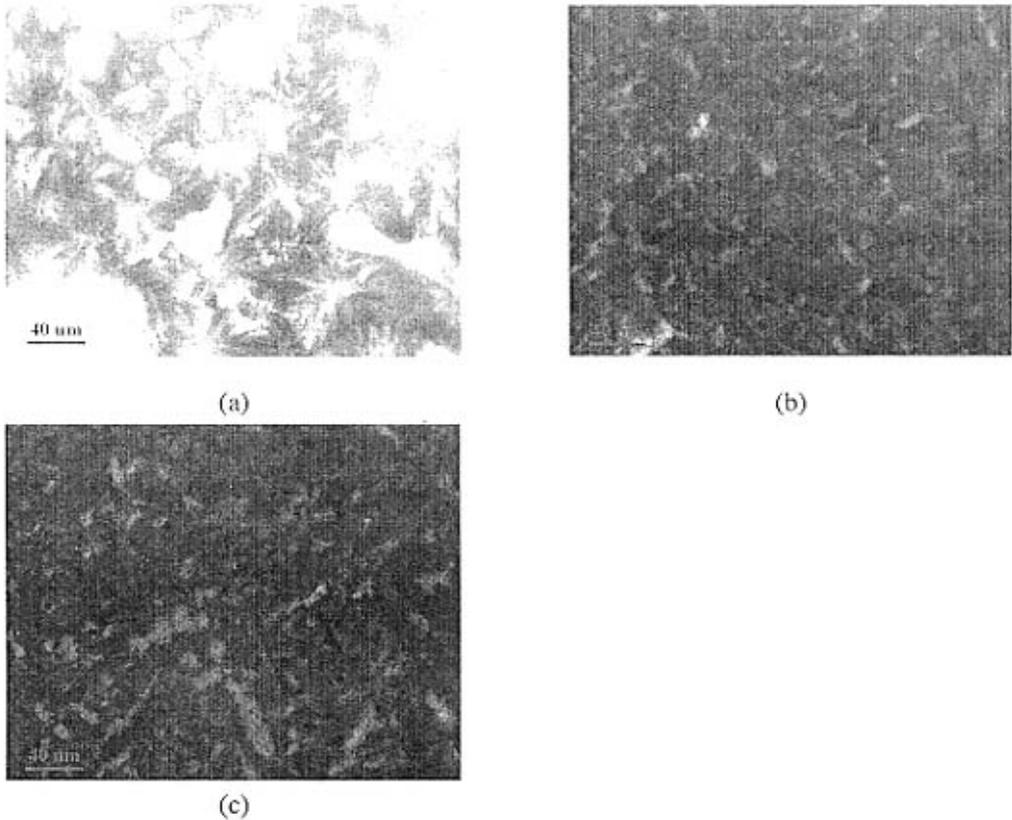


图 5-11 (a) 纯无规共聚聚丙烯(PP2)的偏光显微照片 (b) 添加 20wt%GB15/CC0.07 的 PP2 复合材料的偏光显微照片 (c) 添加 20wt%GB2.5/CC0.07 的 PP2 复合材料的偏光显微照片

纯无规共聚聚丙烯(PP2)和添加 20wt%GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 的 PP2 复合材料的结晶与熔融曲线示于图 5-12, 其结晶与熔融数据分别列于表 5-5 和表 5-6 中。很明显, GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 的加入分别使结晶起始温度(T_c^{on}), 结晶峰温度(T_c^p)和结晶完成温度(T_c^f)提高, 且 GB15/CC0.07 的加入使三项温度升高的幅度略大。这是粒子的成核效应所致^[5,6]。当 20wt%GB15/CC0.07 加入 PP2 后, 复合材料的结晶峰半高宽($\Delta T_c^{1/2}$)不变。而 20wt%GB2.5/CC0.07 的加入使复合材料的结晶峰半高宽($\Delta T_c^{1/2}$)减小。这说明添加 20wt% GB2.5/CC0.07 使 PP2 结晶所得晶粒的尺寸分布变窄^[7]。纯 PP2 的熔融峰温度(T_m^p)

为 166.0℃，为 α 晶。当 20wt%GB15/CC0.07 加入后， T_m^p 增大，但仍为 α 晶。20wt%GB2.5/CC0.07 的加入对 T_m^p 几乎没有影响。添加两种共混粒子的复合材料的过冷度 ΔT ($T_m^p - T_c^p$) 都降低。 ΔT 越小，结晶温度越接近熔点，结晶诱导期越短，越容易结晶，结晶速率越大。即 GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 在一定程度上起到了异相成核的作用，有利于 PP2 的结晶，提高了结晶速率^[8,9]。同时还

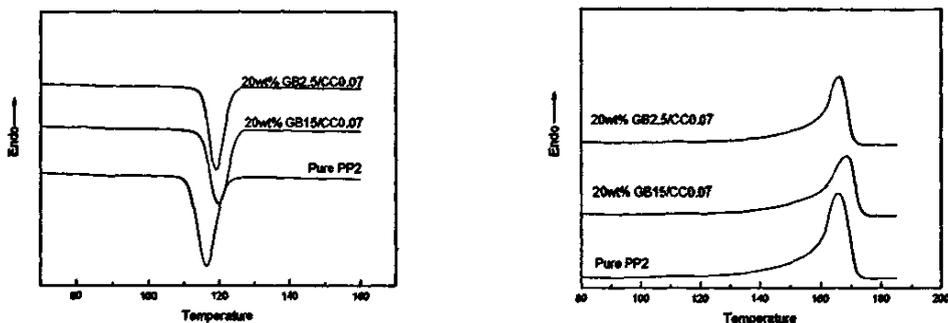


图 5-12 纯无规共聚聚丙烯(PP2)和添加 20wt%GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 的 PP2 复合材料的结晶与熔融曲线

表 5-5 纯无规共聚聚丙烯(PP2)与 PP2 复合材料的 DSC 结晶数据

Sample	T_c^{on} (°C)	T_c^p (°C)	T_c^f (°C)	ΔH_c (J/g)	$\Delta T_c^{1/2}$ (°C)
Pure PP2	121.6	116.4	111.2	85.5	5.9
20wt%GB15/CC0.07	124.6	119.9	115.1	72.6	5.9
20wt%GB2.5/CC0.07	123.4	119.1	115.1	68.2	4.9

T_c^{on} , 结晶起始温度; T_c^p , 结晶峰温度; T_c^f , 结晶完成温度; ΔH_c , 结晶放热焓; $\Delta T_c^{1/2}$, 结晶峰半高宽。

表 5-6 纯无规共聚聚丙烯(PP2)与 PP2 复合材料的 DSC 熔融数据

Sample	T_m^{on} (°C)	T_m^p (°C)	T_m^f (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
Pure PP2	158.2	166.0	171.8	91.6	43.8
20wt%GB15/CC0.07	158.0	168.6	173.0	67.9	40.6
20wt%GB2.5/CC0.07	158.9	166.2	170.7	65.7	39.3

T_m^{on} , 熔融起始温度; T_m^p , 熔融峰温度; T_m^f , 熔融完成温度; ΔH_m , 熔融吸收热焓; X_c , 绝对结晶度。

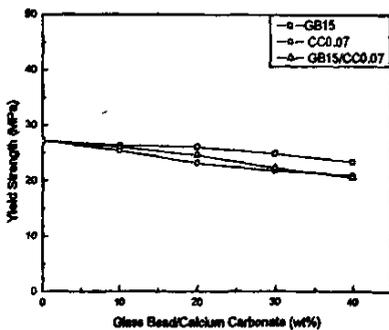
可得出, 添加 20wt%GB2.5/CC0.07 的复合材料的过冷度 ΔT 小于添加 20wt% GB15/CC0.07 的复合材料, 说明 GB2.5/CC0.07 的加入使 PP2 更容易结晶, 结晶速率更大。加入 20wt%GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 的复合材料的绝对结晶度小于纯 PP2, 绝对结晶度的减小是复合材料屈服强度降低的一个原因。

用修正 Avrami 方程的 Jeziorny 法^[10]研究了纯无规共聚聚丙烯(PP2)及复合材料的非等温结晶动力学。表 5-7 是纯 PP2 及复合材料非等温结晶的动力学参数。由表得出, 添加 20wt%GB15/CC0.07 后, Avrami 指数 n 变小, 复合速率常数 Z_1 , 转化后的复合速率常数 Z_c 和结晶一半时所需时间 $t_{1/2}$ 都不变。而添加 20wt%GB2.5/CC0.07 使 Avrami 指数 n 变小, 复合速率常数 Z_1 增大, 转化后的复合速率常数 Z_c 变化不大, 结晶一半时所需时间 $t_{1/2}$ 略有减小。同时可得出, 当共混粒子的加入量为 20wt%时, 除复合速率常数 Z_1 以外, 添加 GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 的复合材料非等温结晶的动力学其它参数相差不大。

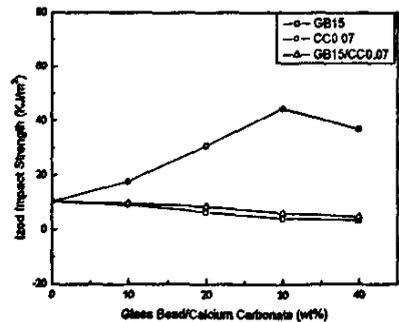
表 5-7 无规共聚聚丙烯(PP2)及复合材料非等温结晶的动力学参数

Sample	n	Z_1	Z_c	$t_{1/2}$ (min)
Pure PP2	2.18	2.41	1.09	0.57
20wt%GB15/CC0.07	1.91	2.44	1.09	0.51
20wt%GB2.5/CC0.07	1.88	2.89	1.11	0.46

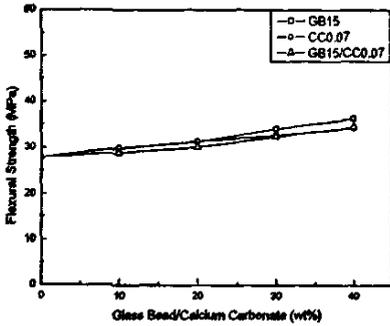
图 5-13 是共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)填充玻璃微珠、纳米碳酸钙及共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的力学性能。可以看到, 填充共混玻璃微珠



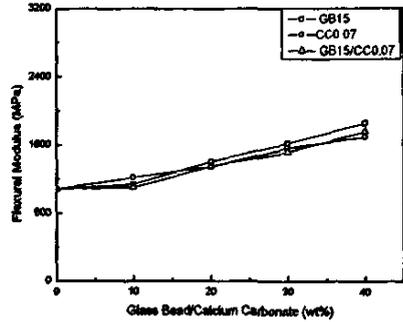
(a)



(b)



(c)



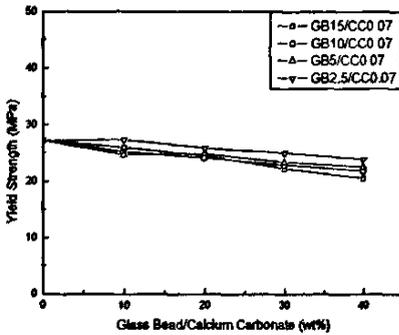
(d)

图 5-13 共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)填充玻璃微珠、纳米碳酸钙及共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

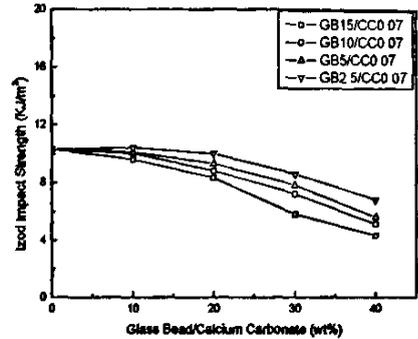
与纳米碳酸钙的复合材料的屈服强度和冲击强度介于分别填充单独玻璃微珠或纳米碳酸钙的复合材料之间，而三种复合材料的弯曲强度和模量相差不大。即在该体系中不能得到 Leong^[1]和 Silva 等^[2]所说的协同效应，但填充共混粒子的复合材料的综合力学性能还是优于填充单独粒子的复合材料。考虑到所测数据的波动性，只能得出 PP3/GB15/CC0.07 的屈服强度更靠近 PP3/CC0.07，冲击强度更靠近 PP3/GB15。这意味着 PP3/GB15/CC0.07 的屈服强度主要由所加入的 CC0.07 决定，冲击强度由 GB15 决定。而 PP3/GB15/CC0.07 的弯曲强度和模量主要由哪种粒子决定却不能被得出。

图 5-14 是共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)填充四种共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的力学性能。由图可得，添加 GB2.5/CC0.07 的复合材料的屈服强度先略有增大，当共混粒子含量超过 10wt%后，屈服强度开始降低。而共混粒子 GB15/CC0.07、GB10/CC0.07 与 GB5/CC0.07 的加入均使复合材料的屈服强度降低，且添加这三种共混粒子的复合材料的屈服强度相差不大，即共混粒子中的玻璃微珠的粒径大小对复合材料的屈服强度影响较小。添加 GB2.5/CC0.07、GB5/CC0.07 和 GB10/CC0.07 的复合材料的冲击强度先保持不变，当共混粒子的添加量大于 10wt%后，冲击强度开始降低。GB15/CC0.07 的加入使复合材料的冲击强度降低。同样可得，在相等的共混粒子添加量下，共混粒子中的玻璃微珠的粒径越小，复合材料的冲击强度越好。复合材料的弯曲强度和模量均随四

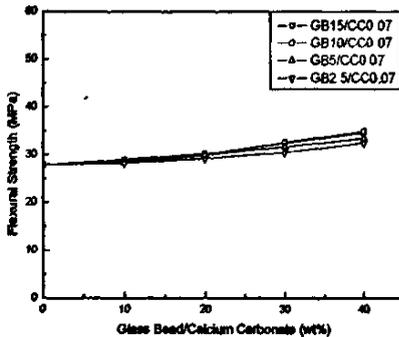
种共混粒子的加入而分别增大，且共混粒子中的玻璃微珠的粒径大小对弯曲强度和模量的影响较小。



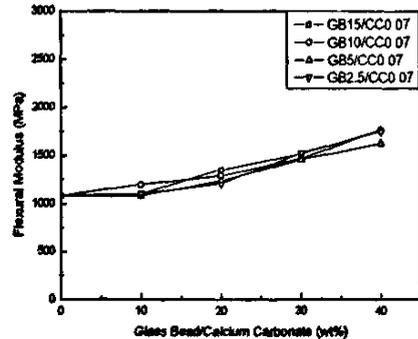
(a)



(b)



(c)



(d)

图 5-14 共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)填充四种共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

图 5-15 是填充 20wt%GB15/CC0.07 的共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)复合材料的冲断断面电镜图。由图 5-15(a)可看出, 该冲断断面较平整, 是脆性断裂面。同时可看到, 冲击实验后, 部分 GB15 从基体脱粘, 在 GB15 周围出现空穴, 甚至由于一些 GB15 脱离 PP1 基体而在冲断断面上留下空洞。这会使复合材料的冲击强度降低。另一方面, 从图 5-15(b)可以清晰的看到纳米碳酸钙 CC0.07 在基体中良好的分散及与基体间强的界面粘结。由于 CC0.07 良好

的分散及与PP3基体间强的界面相互作用使得CC0.07在裂纹扩展过程中能够更好地起到销钉作用,产生钉扎-攀越或钉扎-裂纹二次引发效应,使裂纹扩展的阻力增大,消耗变形功,从而阻碍裂纹的扩展^[4],使冲击强度升高。玻璃微珠GB15周围基体的空穴化和纳米粒子CC0.07的销钉作用使得PP3/GB15/CC0.07的冲击强度介于PP3/CC0.07和PP3/GB15之间,且GB15周围基体的空穴化起到主要作用。由此得出结论,共混粒子GB15/CC0.07增韧PP3的机理主要是GB15周围基体的空穴化和CC0.07的销钉作用。

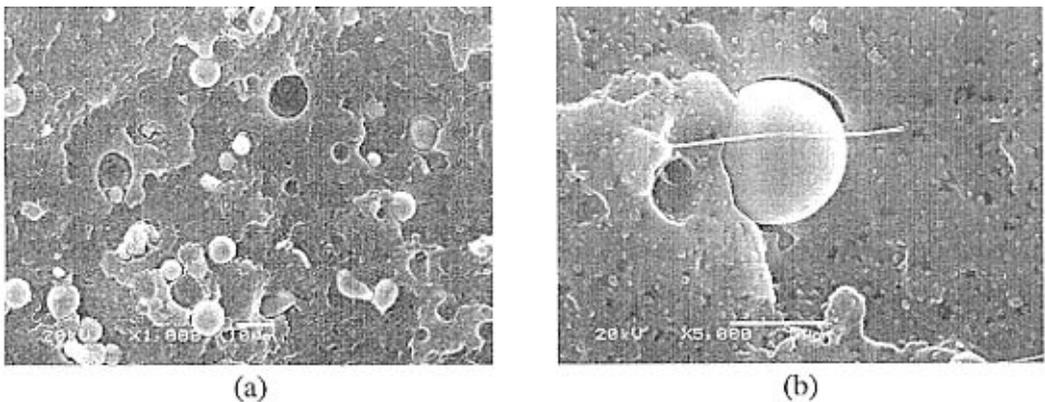


图 5-15 添加 20wt%GB15/CC0.07 的共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)复合材料的冲断断面 (a) 放大倍数 1000× (b) 放大倍数 5000×

图 5-16 是填充 20wt%GB2.5/CC0.07 的共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)复合材料的冲断断面电镜图。从图 5-16(a)可看出,该冲断断面较粗糙,但仍是脆性断裂面。冲击实验后,部分 GB2.5 脱粘于 PP3 基体而在 GB2.5 周围出现空穴,甚至有一些 GB2.5 脱离基体而在冲断断面上留下空洞,但都没有添加 GB15/CC0.07 时 GB15 周围基体的空穴化严重。这是由于 GB2.5 的平均粒径比 GB15 的平均粒径小得多,因此 GB2.5 与 PP3 基体的结合性好于 GB15。这也是在共混粒子含量相等的情况下,PP3/GB2.5/CC0.07 的冲击强度高于 PP3/GB15/CC0.07 的原因。图 5-16(b)表明纳米粒子 CC0.07 在基体中分散良好,与基体间的结合性很好。纳米粒子 CC0.07 在基体中分散良好及与基体间强的界面相互作用使 CC0.07 更好的起到了销钉作用。因此,共混粒子 GB2.5/CC0.07 增韧 PP3 的机理主要是 GB2.5 周围基体的空穴化和 CC0.07 的销钉作用。

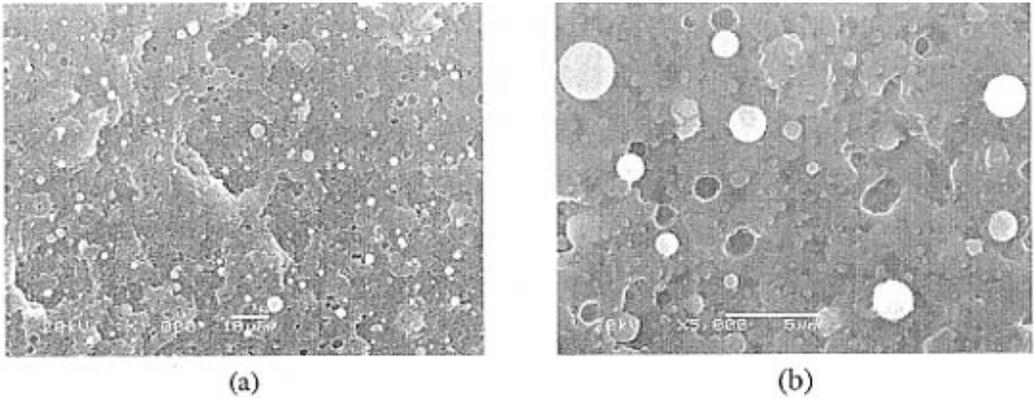
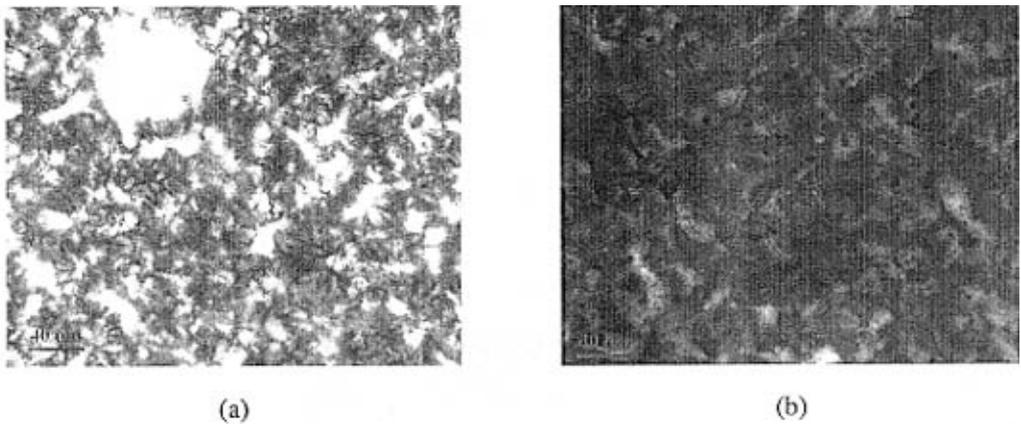
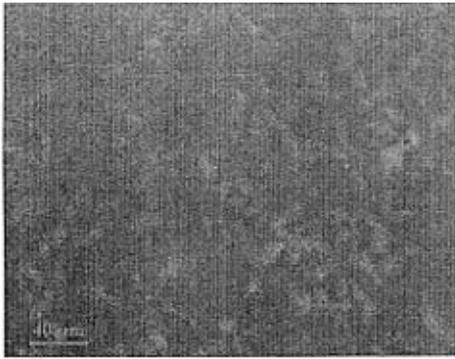


图 5-16 添加 20wt%GB2.5/CC0.07 的共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)复合材料的冲断断面 (a) 放大倍数 1000× (b) 放大倍数 5000×

图 5-17 是纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3), 添加 20wt% GB15/CC0.07 和 GB2.5/CC0.07 的 PP3 复合材料的偏光显微照片。20wt% GB15/CC0.07 加入后, 晶粒变小, 能观察到球晶结构, 但球晶结构不是很清晰。而 20wt%GB2.5/CC0.07 加入后, 球晶被扭曲, 晶粒变小, 不能再观察到清晰的球晶结构。即 GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 的加入会影响 PP3 的结晶过程和得到的晶粒大小。这是由于 GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 的成核作用, 得到了大量的晶核, 从而在有限的空间长出许多晶体, 晶体生长过程中发生碰撞而使所得晶粒变小。当 GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 的含量高时, 不可能得到完美的球晶, 大量的晶核中心还会引发更多的晶体缺陷^[11]。





(c)

图 5-17 (a) 纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)的偏光显微照片 (b) 添加 20wt% GB15/CC0.07 的 PP3 复合材料的偏光显微照片 (c) 添加 20wt%GB2.5/CC0.07 的 PP3 复合材料的偏光显微照片

纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)和添加 20wt%GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 的 PP3 复合材料的结晶与熔融曲线示于图 5-18, 其结晶与熔融数据分别列于表 5-8 和表 5-9 中。很明显, GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 的加入分别使结晶起始温度(T_c^m), 结晶峰温度(T_c^p)和结晶完成温度(T_c^f)提高, 且 GB15/CC0.07 的加入使三项温度升高的幅度略大。这是粒子的成核效应所致^[5,6]。当 20wt%GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 加入 PP3 后, 复合材料的结晶峰半高宽($\Delta T_c^{1/2}$)降低。这说明添加 20wt%GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 使 PP3 结晶所得晶粒的尺寸分布变窄^[7]。同时可得, 在该共混粒子含量下, 添加两种共混粒子的复合材料的结晶峰半高宽($\Delta T_c^{1/2}$)相等。纯 PP3 的熔融峰温度(T_m^p)为 166.7 °C, 为 α 晶。当 20wt%GB15/CC0.07 加入后, T_m^p 略有增大, 而 20wt% GB2.5/CC0.07 的加入使 T_m^p 略有减小, 但仍都为 α 晶。添加两种共混粒子的复合材料的过冷度 ΔT ($T_m^p - T_c^p$)都降低。 ΔT 越小, 结晶温度越接近熔点, 结晶诱导期越短, 越容易结晶, 结晶速率越大。这说明, GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 在一定程度上起到了异相成核的作用, 有利于 PP3 的结晶, 提高了结晶速率^[8,9]。同时还可得出, 添加 20wt%GB2.5/CC0.07 的复合材料的过冷度 ΔT 小于添加 20wt%GB15/CC0.07 的复合材料, 即 GB2.5/CC0.07 的加入使 PP3 更容易结晶, 结晶速率更大。加入 20wt%GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 的复合材料的绝对结晶度低于纯 PP3, 且添加 20wt%GB15/CC0.07 的复合材料的绝对结晶度更小。绝对结晶度的减小是复合材料屈服强度降低的一个原因。

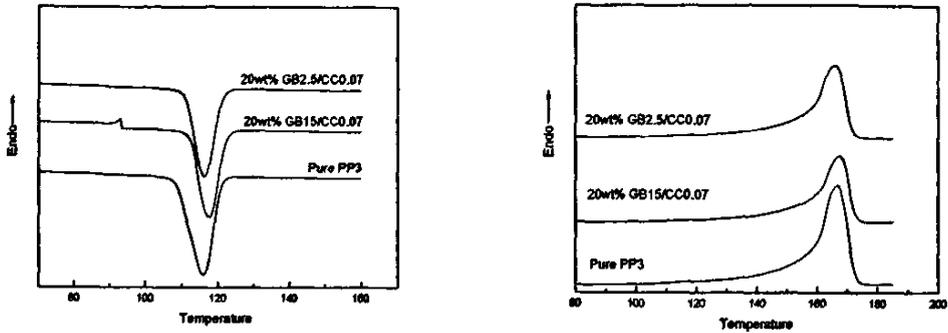


图 5-18 纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)和添加 20wt% GB15/CC0.07 或 GB2.5/CC0.07 的 PP3 复合材料的结晶与熔融曲线

表 5-8 纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)与 PP3 复合材料的 DSC 结晶数据

Sample	T_c^{on} (°C)	T_c^p (°C)	T_c^f (°C)	ΔH_c (J/g)	$\Delta T_c^{1/2}$ (°C)
Pure PP3	120.8	115.9	108.3	109.1	7.2
20wt%GB15/CC0.07	122.2	117.3	112.5	94.7	6.0
20wt%GB2.5/CC0.07	121.2	116.3	111.0	84.5	6.0

T_c^{on} , 结晶起始温度; T_c^p , 结晶峰温度; T_c^f , 结晶完成温度; ΔH_c , 结晶放热焓; $\Delta T_c^{1/2}$, 结晶峰半高宽。

表 5-9 纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)与 PP3 复合材料的 DSC 熔融数据

Sample	T_m^{on} (°C)	T_m^p (°C)	T_m^f (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
Pure PP3	157.5	166.7	172.8	111.1	53.2
20wt%GB15/CC0.07	157.3	167.5	172.7	76.4	45.7
20wt%GB2.5/CC0.07	156.6	165.9	171.7	83.5	49.9

T_m^{on} , 熔融起始温度; T_m^p , 熔融峰温度; T_m^f , 熔融完成温度; ΔH_m , 熔融吸收热焓; X_c , 绝对结晶度。

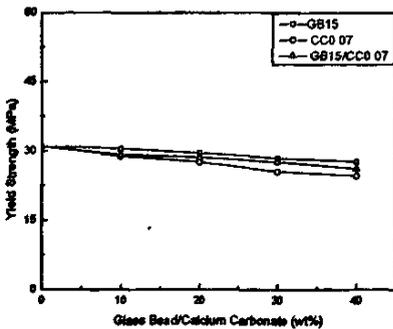
用修正 Avrami 方程的 Jeziorny 法^[10]研究了纯共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)及复合材料的非等温结晶动力学。表 5-10 是纯 PP3 及复合材料非等温结晶的动力学参数。由表得出, 添加 20wt%GB15/CC0.07 后, 除了复合速率常数 Z_c 降低外, Avrami 指数 n , 转化后的复合速率常数 Z_c 和结晶一半时所需时间 $t_{1/2}$ 都不变。而添加 20wt%GB2.5/CC0.07 使 Avrami 指数 n 和复合速率常数

Z_4 增大, 转化后的复合速率常数 Z_c 和结晶一半时所需时间 $t_{1/2}$ 不变。同时可得出, 当共混粒子的加入量为 20wt% 时, 添加 GB2.5/CC0.07 的复合材料的 Avrami 指数 n 和复合速率常数 Z_4 大于添加 GB15/CC0.07 的复合材料, 而转化后的复合速率常数 Z_c 和结晶一半时所需时间 $t_{1/2}$ 相差不大。

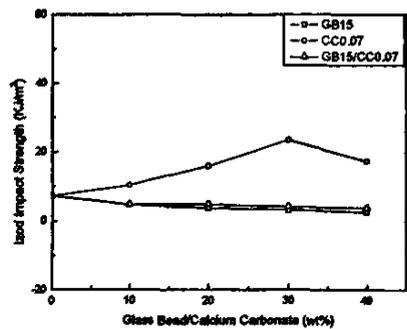
表 5-10 共混聚丙烯(F401:K8003=1:1(质量比), PP3)及复合材料非等温结晶的动力学参数

Sample	n	Z_4	Z_c	$t_{1/2}$ (min)
Pure PP3	1.77	1.99	1.07	0.55
20wt%GB15/CC0.07	1.78	1.78	1.06	0.56
20wt%GB2.5/CC0.07	2.01	2.41	1.09	0.53

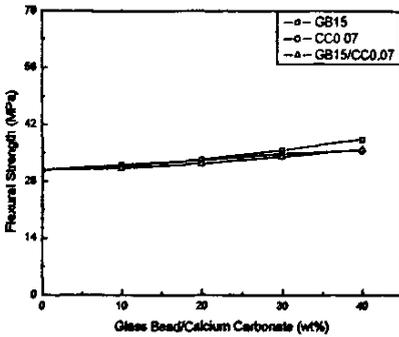
图 5-19 是共混聚丙烯(F401:K8003=3:1(质量比), PP4)填充玻璃微珠、纳米碳酸钙及共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的力学性能。考虑到所测数据的波动性, 填充共混粒子的复合材料的屈服强度、冲击强度、弯曲强度和模量还是被认为介于分别填充单独玻璃微珠和纳米碳酸钙的复合材料的性能之间。说明在该实验中, 同样不能得到 Leong^[1]和 Silva 等^[2]所说的协同效应。但填充共混粒子的复合材料的综合力学性能还是优于填充单独粒子的复合材料。由于所得测试数据的波动性, 只能得出, PP4/GB15/CC0.07 的冲击强度更靠近 PP4/GB15。这意味着 PP4/GB15/CC0.07 的冲击强度由所加入的 GB15 决定。而 PP4/GB15/CC0.07 的屈服强度, 弯曲强度和模量由哪种粒子决定却不能被得出。



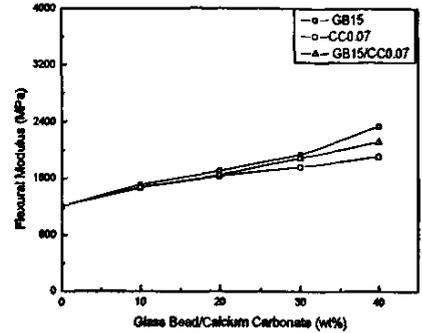
(a)



(b)



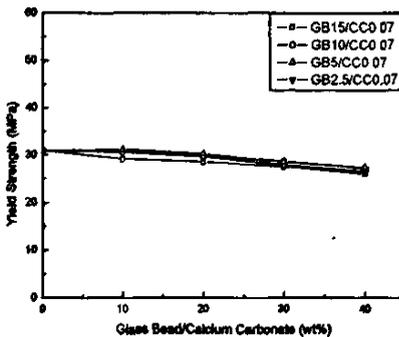
(c)



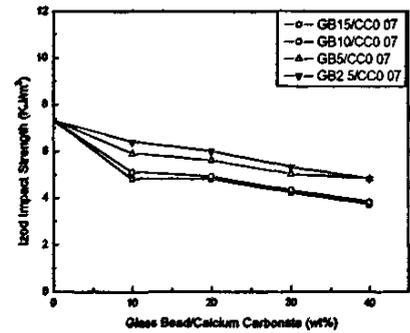
(d)

图 5-19 共混聚丙烯(F401:K8003=3:1(质量比), PP4)填充玻璃微珠、纳米碳酸钙及共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

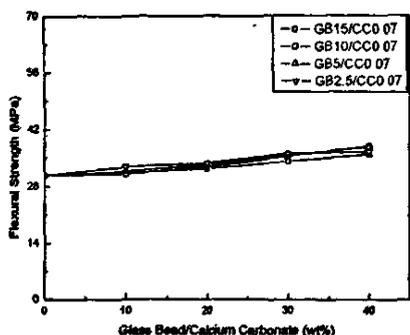
图 5-20 是共混聚丙烯(F401:K8003=3:1(质量比), PP4)填充四种共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的力学性能。由图可得, 添加共混粒子 GB10/CC0.07、GB5/CC0.07 与 GB2.5/CC0.07 的复合材料的屈服强度先保持不变, 当共混粒子的加入量超过 10wt%后, 屈服强度开始降低。而 GB15/CC0.07 的加入使复合材料的屈服强度减小。总的来说, 添加四种共混粒子的复合材料的屈服强度相差不多, 即共混粒子中的玻璃微珠的粒径大小对复合材料的屈服强度影响较小。四种共混粒子的加入均使复合材料的冲击强度减小。同时, 在相同的共混粒子



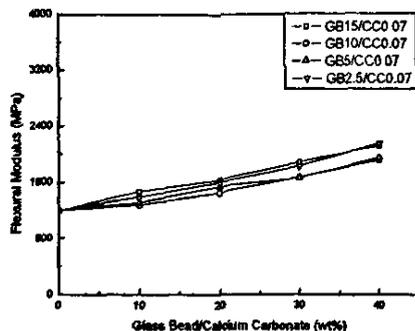
(a)



(b)



(c)

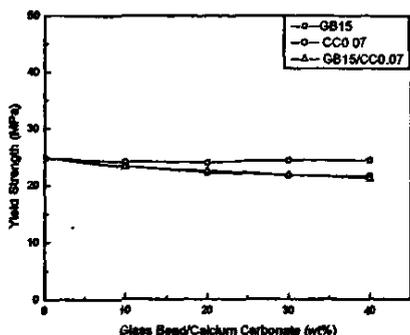


(d)

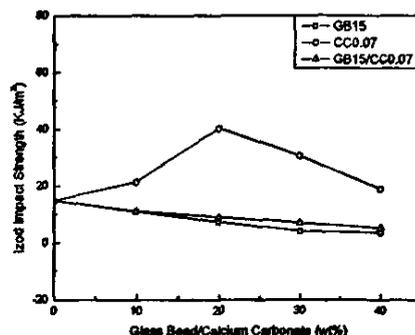
图 5-20 共混聚丙烯(F401:K8003=3:1(质量比), PP4)填充四种共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

添加量下，共混粒子中的玻璃微珠的粒径越小，复合材料的冲击强度越高。复合材料的弯曲强度和模量均随四种共混粒子的加入而分别增大，且共混粒子中的玻璃微珠的粒径大小对弯曲强度和模量的影响较小。

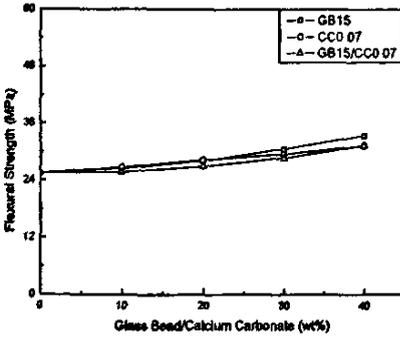
图 5-21 是共混聚丙烯(F401:K8003=1:3(质量比), PP5)填充玻璃微珠、纳米碳酸钙及共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的力学性能。考虑到所测数据的波动性，填充共混粒子的复合材料的屈服强度、冲击强度、弯曲强度和模量还是被认为介于分别填充单独玻璃微珠和纳米碳酸钙的复合材料的性能之间。即在该实验中，



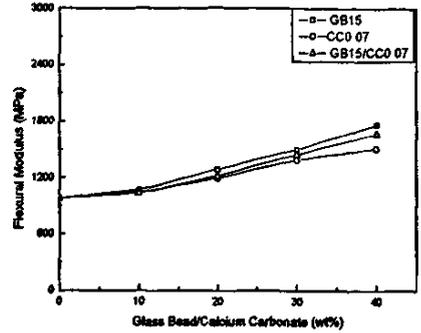
(a)



(b)



(c)

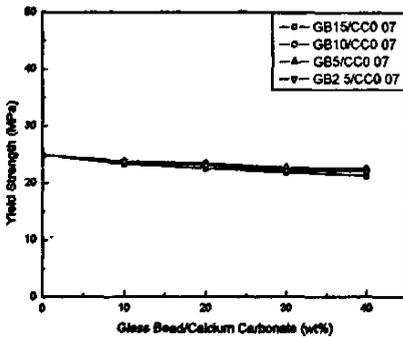


(d)

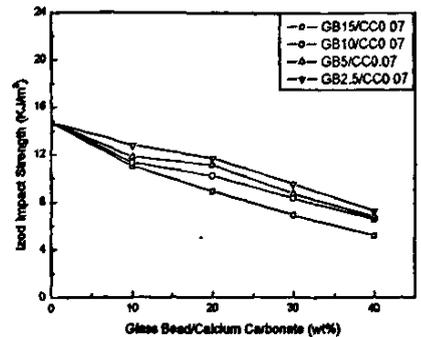
图 5-21 共混聚丙烯(F401:K8003=1:3(质量比), PP5)填充玻璃微珠、纳米碳酸钙及共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

同样不能得到 Leong^[1]和 Silva 等^[2]所说的协同效应。但填充共混粒子的复合材料的综合力学性能还是优于填充单独粒子的复合材料。由于所得测试数据的波动性, 只能得出, PP5/GB15/CC0.07 的屈服强度更靠近 PP5/CC0.07, 冲击强度更靠近 PP5/GB15。这意味着 PP5/GB15/CC0.07 的屈服强度由所加入的 CC0.07 决定, 冲击强度由 GB15 决定。而 PP5/GB15/CC0.07 的弯曲强度和模量由哪种粒子决定却不好得出。

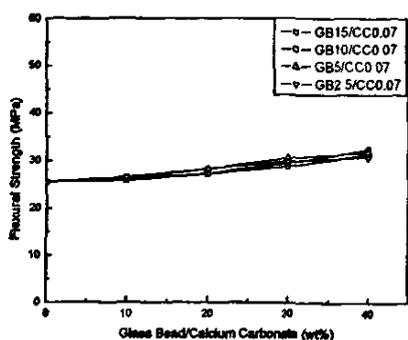
图 5-22 是共混聚丙烯(F401:K8003=1:3(质量比), PP5)填充四种共混玻璃微珠



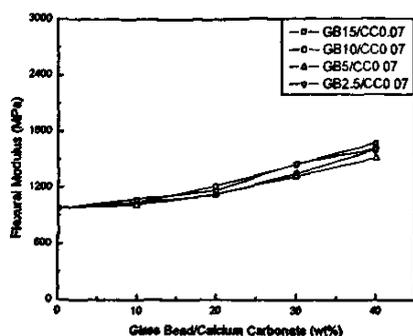
(a)



(b)



(c)



(d)

图 5-22 共混聚丙烯(F401:K8003=1:3(质量比), PP5)填充四种共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的力学性能 (a) 屈服强度 (b) 冲击强度 (c) 弯曲强度 (d) 弯曲模量

与纳米碳酸钙的力学性能。由图可得，共混粒子 GB15/CC0.07、GB10/CC0.07、GB5/CC0.07 与 GB2.5/CC0.07 的加入均使复合材料的屈服强度降低，且添加四种共混粒子的复合材料的屈服强度相差不大，即共混粒子中的玻璃微珠的粒径大小对复合材料的屈服强度影响较小。四种共混粒子的加入均使复合材料的冲击强度减小。同时，在相同的共混粒子添加量下，共混粒子中的玻璃微珠的粒径越小，复合材料的冲击强度越高。复合材料的弯曲强度和模量均随四种共混粒子的加入而分别增大，且共混粒子中的玻璃微珠的粒径大小对弯曲强度和模量的影响较小。

5.3 本章小结

本章研究纳米碳酸钙与玻璃微珠级配共混填充改性聚丙烯体系发现，聚丙烯基体的韧性和用于纳米碳酸钙与玻璃微珠级配共混的纳米碳酸钙和玻璃微珠的粒径大小是影响共混玻璃微珠与纳米碳酸钙增强增韧聚丙烯的两个主要因素。实验发现，填充共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的复合材料的屈服强度、冲击强度、弯曲强度和模量介于分别填充单独玻璃微珠与纳米碳酸钙的复合材料的性能之间。即在该实验中，共混玻璃微珠与纳米碳酸钙并不能产生协同效应。但填充共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的复合材料的综合力学性能好于填充单独玻璃微珠与纳米碳酸钙的复合材料。对于实验所用的五种聚丙烯基体，当共混粒子添加

量合适时, 四种共混玻璃微珠与纳米碳酸钙(GB15/CC0.07、GB10/CC0.07、GB5/CC0.07 和 GB2.5/CC0.07)均能增韧等规均聚聚丙烯(PP1), GB10/CC0.07、GB5/CC0.07 和 GB2.5/CC0.07 能增韧无规共聚聚丙烯(PP2)。而对于三种共聚聚丙烯(PP3、PP4 和 PP5), 四种共混粒子对其都不产生增韧作用。共混玻璃微珠与纳米碳酸钙增韧聚丙烯的机理主要是共混粒子中微米玻璃微珠周围基体的空穴化作用和纳米碳酸钙在裂纹扩展过程中的销钉作用。当聚丙烯基体的韧性较小或玻璃微珠粒径较大时, 玻璃微珠周围基体的空穴化作用是共混粒子增韧聚丙烯过程中的主要因素; 而当聚丙烯基体的韧性足够大且玻璃微珠的粒径足够小时, 纳米碳酸钙在裂纹扩展过程中的销钉作用是主要因素。对于同一种聚丙烯基体, 当共混粒子添加量一定时, 共混粒子中的玻璃微珠的粒径越小, 复合材料的冲击强度越好, 但共混粒子中的玻璃微珠的粒径大小对弯曲强度和模量的影响较小。只有在 PP1 基体中, 当共混粒子的加入量小于 20wt% 时, GB2.5/CC0.07 能够实现 PP1 的同时增强增韧, 而添加 10wt% 的 GB5/CC0.07 也能够实现 PP1 的同时增强增韧。

参考文献

- [1] Leong Y W, Ishak Z A M, Mechanical and thermal properties of talc and calcium carbonate filled polypropylene hybrid composites[J], *J. Appl. Polym. Sci.*, 2004, 91: 3327-3336
- [2] A.L.N. Silva, M.C.G Rocha, *Polymer Testing* 21 (2002) 57
- [3] 陈德良, 杨华明, 无机组合粒子/聚丙烯复合材料的制备与协同效应[J], *高分子材料科学与工程*, 2003, 19(6): 220-223
- [4] Y.S. Thio, A.S. Argon, *Polymer* 43 (2002) 3661
- [5] Z.D. Lin, Z.Z. Huang, *J Appl Polym Sci* 91 (2004) 2443
- [6] P. Supaphol, W. Harnsiri, *J Appl Polym Sci* 92 (2004) 201
- [7] 黄珍珍, 林志丹, 蔡泽伟等, AA 改性纳米 CaCO_3 /聚丙烯的结晶与熔融行为[J], *中山大学学报(自然科学版)*, 2003, 42(6): 40-43
- [8] W.L. Qiu, K.C. Mai, *J Appl Polym Sci* 77 (2000) 2974
- [9] 杨伟, 史炜, 杨鸣波等, 玻璃微珠改性聚丙烯的熔融、结晶与形态[J], *高分子材料科学与工程*, 2005, 21(2): 249-252
- [10] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate) determined by DSC[J]. *Polymer*, 1978, 19(10): 1142-1149
- [11] J.S. Ma, S.M. Zhang, Z.N. Qi, *J. Appl. Polym. Sci.* 83 (2002) 1978

6 总结与展望

6.1 总结

本论文分别选用四种粒径的碳酸钙和四种粒径的玻璃微珠，两种类型的聚丙烯及由这两种聚丙烯按不同比例共混所得的三种共混聚丙烯，研究了聚丙烯基体韧性、无机刚性粒子形状和粒径大小对聚丙烯增强增韧的影响。同时，把四种粒径碳酸钙中的纳米碳酸钙与另三种微米碳酸钙级配共混，纳米碳酸钙与四种粒径的玻璃微珠级配共混制成共混粒子。将所制得的共混粒子加入聚丙烯中，研究无机刚性粒子级配共混是否真的能够产生协同效应同时增强增韧聚丙烯，以及在何种情况下才能产生协同效应。通过实验得出以下一些主要结论：

1. 聚丙烯基体的韧性和碳酸钙的粒径大小是影响碳酸钙增强增韧聚丙烯的两个主要因素。不管何种韧性的聚丙烯基体，四种粒径的碳酸钙中，纳米碳酸钙 CC0.07 对聚丙烯的增韧效果最好，其增韧机理主要是 CC0.07 在裂纹扩展过程中起的销钉作用。对于同一种聚丙烯基体，当粒子添加量一样时，填充三种微米碳酸钙(CC25、CC4 和 CC1.8)的复合材料的屈服强度、弯曲强度和模量相差不大，但都大于填充纳米碳酸钙 CC0.07 的复合材料。只有在 PP1 基体中，添加 10wt% 的 CC0.07 能够实现 PP1 的同时增强增韧。
2. 聚丙烯基体的韧性和玻璃微珠的粒径大小是影响玻璃微珠增强增韧聚丙烯的两个主要因素。对于实验所用的五种聚丙烯基体，当玻璃微珠添加量合适时，GB2.5、GB5 和 GB10 能够增韧等规均聚聚丙烯(PP1)，GB2.5 和 GB5 能够增韧无规共聚聚丙烯(PP2)。GB2.5 对这两种聚丙烯的增韧机理主要是 GB2.5 在裂纹扩展过程中起的销钉作用。但对于三种共混聚丙烯(PP3、PP4 和 PP5)，四种粒径的玻璃微珠(GB15、GB10、GB5 和 GB2.5)对其都不产生增韧作用。对于同一种聚丙烯基体，当粒子添加量一定时，添加粒径越小的玻璃微珠的复合材料的冲击强度越高，但玻璃微珠的粒径大小对复合材料的弯曲强度和模量的影响很小。对于 PP1 基体，当粒子含量在 10-30wt% 之间时，GB2.5 能够实现同时增强增韧 PP1。添加 20wt% 的 GB5 也能够同时增强增韧 PP1。而对于 PP2 基体，10wt% GB2.5 和 GB5 的加入能够同时增强增韧 PP2。

3. 聚丙烯基体的韧性和用于碳酸钙级配共混的碳酸钙的粒径大小是影响共混碳酸钙增强增韧聚丙烯的两个主要因素。填充共混碳酸钙的复合材料的屈服强度、冲击强度、弯曲强度和模量介于分别填充单独碳酸钙的复合材料的性能之间。即在该实验中，共混碳酸钙并不能产生协同效应。但填充共混碳酸钙的复合材料的综合力学性能好于填充单独碳酸钙的复合材料。对于实验所用的五种聚丙烯基体，当共混粒子添加量合适时，三种共混碳酸钙(CC25/CC0.07、CC4/CC0.07和CC1.8/CC0.07)均能增韧等规均聚聚丙烯(PP1)和无规共聚聚丙烯(PP2)。而对于三种共混聚丙烯(PP3、PP4和PP5)，三种共混碳酸钙对其都不产生增韧作用。共混碳酸钙增韧聚丙烯的机理主要是共混粒子中微米碳酸钙周围基体的空穴化作用和纳米碳酸钙在裂纹扩展过程中的销钉作用。且当聚丙烯基体的韧性较小时，微米碳酸钙周围基体的空穴化作用是共混碳酸钙增韧聚丙烯过程中的主要因素，而当聚丙烯基体的韧性足够大时，纳米碳酸钙在裂纹扩展过程中的销钉作用是主要因素。对于同一种聚丙烯基体，当共混粒子添加量一定时，共混粒子中的微米粒子的粒径越小，复合材料的冲击强度越好，但共混粒子中的微米粒子的粒径大小对弯曲强度和模量的影响较小。只有在PP1基体中，添加10wt%的CC25/CC0.07能够实现PP1的同时增强增韧。

4. 聚丙烯基体的韧性和用于纳米碳酸钙与玻璃微珠级配共混的纳米碳酸钙和玻璃微珠的粒径大小是影响共混玻璃微珠与纳米碳酸钙增强增韧聚丙烯的两个主要因素。填充共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的复合材料的屈服强度、冲击强度、弯曲强度和模量介于分别填充单独玻璃微珠与纳米碳酸钙的复合材料的性能之间。即在该实验中，共混玻璃微珠与纳米碳酸钙并不能产生协同效应。但填充共混玻璃微珠与纳米碳酸钙的复合材料的综合力学性能好于填充单独玻璃微珠与纳米碳酸钙的复合材料。对于实验所用的五种聚丙烯基体，当共混粒子添加量合适时，四种共混玻璃微珠与纳米碳酸钙(GB15/CC0.07、GB10/CC0.07、GB5/CC0.07和GB2.5/CC0.07)均能增韧等规均聚聚丙烯(PP1)，GB10/CC0.07、GB5/CC0.07和GB2.5/CC0.07能增韧无规共聚聚丙烯(PP2)。而对于三种共混聚丙烯(PP3、PP4和PP5)，四种共混粒子对其都不产生增韧作用。共混玻璃微珠与纳米碳酸钙增韧聚丙烯的机理主要是共混粒子中微米玻璃微珠周围基体的空穴化作用和纳米碳酸钙在裂纹扩展过程中的销钉作用。当聚丙烯基体的韧性较小或玻璃微珠粒径较大时，玻璃微珠周围基体的空穴化作用是共混粒子增韧聚

丙烯过程中的主要因素；而当聚丙烯基体的韧性足够大且玻璃微珠的粒径足够小时，纳米碳酸钙在裂纹扩展过程中的销钉作用是主要因素。对于同一种聚丙烯基体，当共混粒子添加量一定时，共混粒子中的玻璃微珠的粒径越小，复合材料的冲击强度越好，但共混粒子中的玻璃微珠的粒径大小对弯曲强度和模量的影响较小。只有在 PP1 基体中，当共混粒子的加入量小于 20wt% 时，GB2.5/CC0.07 能够实现 PP1 的同时增强增韧，而添加 10wt% 的 GB5/CC0.07 也能够实现 PP1 的同时增强增韧。

6.2 展望

对于无机刚性粒子级配共混填充改性聚合物体系而言，还有如下一些工作可做：

1. 改变聚合物基体种类。研究无机刚性粒子级配共混填充其它聚合物如聚乙烯、ABS 等，看其是否能够产生协同效应，以及在何种情况下才能产生协同效应，其增韧机理如何。
2. 改变无机刚性粒子的种类。可以选用除本论文以外的其它无机刚性粒子如硅灰石、滑石等，研究滑石与碳酸钙、滑石与玻璃微珠等级配共混填充聚合物，看其能否产生协同效应，以及在何种情况下才能产生协同效应，其增韧机理如何。
3. 控制用于无机刚性粒子级配共混的无机刚性粒子的粒径大小。如可以只用本论文中所选用的四种粒径的微米级玻璃微珠进行两两级配共混制得共混玻璃微珠，用其填充聚合物，看能否产生协同效应，以及在何种情况下才能产生协同效应，其增韧机理如何。
4. 扩大研究范围。除了研究无机刚性粒子级配共混填充聚合物对聚合物力学性能的影响外，还可研究对聚物流变性能，热性能等其它一些性能的影响。

攻读硕士学位期间发表的论文及其它成果

1. Kun Yang, Qi Yang, Guangxian Li, Yajie Sun, Yimin Mao, Phase behavior of blends of poly (vinyl methyl ether) with styrene-acrylonitrile in film, *Materials Letters*, 59(21), 2005, 2680-2684
2. Kun Yang, Qi Yang, Guangxian Li, Yajie Sun, Decai Feng, Mechanical properties and morphologies of polypropylene with different sizes of calcium carbonate particles, *Polymer Composites* (accepted)
3. 杨坤, 杨其, 李光宪, 孙雅杰, 毛益民, 均聚物/共聚物共混体系的相行为研究进展, *化学研究与应用*, 17(1), 2005, 1-5
4. 杨坤, 李光宪, 杨其, 毛益民, 孙雅杰, 溶剂诱导聚合物结晶的研究进展, *高分子通报*, 83(3), 2006, 10-16
5. Yimin Mao, Guangxian Li, Qi Yang, Kun Yang, Yajiang Huang, Large-scale fluctuation behavior prior to the crystallization of poly (ethylene terephthalate) glass: A small-angle light scattering study, *Journal of Macromolecular Science – Physics*, 44(3), 2005, 353-363
6. 毛益民, 李光宪, 杨坤, 2003 全国高分子学术论文报告会论文集, 杭州, 中国, 2003, B103

声 明

本人声明所呈交的学位论文是本人在导师指导下进行的研究工作及取得的研究成果。据我所知，除了文中特别加以标注和致谢的地方外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得四川大学或其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

本学位论文成果是本人在四川大学读书期间在导师指导下取得的，论文成果归四川大学所有，特此声明。

致 谢

本论文是在我的导师李光宪教授的精心关怀和指导下完成的。在三年多的学习和工作生活中，李老师渊博的知识、严谨的治学态度和敏锐严密的学术思维使我受益匪浅，并将对我以后的工作与学习产生深远的影响。李老师提倡学生在“好奇心的驱使”下进行自主研究，这使我能够在研究生的三年时间里按照自己的意愿去探索和发现感兴趣的事。在此，特向李老师表示最诚挚的谢意。

杨其老师是对我完成论文帮助最大的人。他提倡民主自由的学术氛围，在高分子材料加工领域有许多独到的见解。当我在实验中遇到困难时，杨老师总是乐于同我讨论，帮助我把问题一个个解决掉。三年里，杨老师在学习和生活上给了我巨大的帮助，在此向杨老师表示我衷心的感谢。

感谢我的同学更是好友孙雅杰硕士，在将近七年的时间里，我们经常谈人生、谈理想，相互鼓励向各自的目标迈进。我一直很佩服你，觉得你是一个做学问的人才，希望你坚持不屑的努力，早日实现自己的理想。感谢我的师兄毛益民和黄亚江博士，从你们身上我看到了中国实现科技现代化的希望，是你们首次为我指明了探索科学的道路。

感谢帮助我完成论文的本科生张颖、张鹏，二年级研究生匡俊杰、蒋自强，一年级博士刘小林。课题组的杨杰老师、罗勇、王孝军、王蕊、张小军、贾向明、冯德才、佟伟、刘玉馨、陈广玲、肖炜以及其他师兄妹在论文期间给了我很多支持，在此一并表示感谢。我为生活在这样一个大家庭里感到骄傲。感谢实验室的倪海鹰老师、冯建民老师、张卫勤老师、程奎老师、杜跃兵老师等在实验上的帮助。

感谢我的室友于润泽、孙阳、朱永彬、席军和徐鸿升在学习，特别是生活上给我的帮助。你们让我明白，学生除了学习好外，还有许多其它应该做好的事。

感谢我的父母以及所有家人，你们的关心是我完成学业最大的动力！特别是我的父母，从小你们就不束缚我，任由我自由发展。与我有关的事，你们都让我发表意见，自己做决定，从而使我成为一个优点与缺点都十分明显的人。对于任何感兴趣的事，我都敢想、敢说、敢做。虽然这样会遇到许多挫折，但我还是愿意做这样的自我，一个独一无二的我！