

PP/EPDM/玻璃微珠复合材料 动态力学性能的研究^{*}

梁基照

(华南理工大学工业装备与控制工程系, 广州 510641)

摘要 应用动态力学分析仪, 考察了玻璃微珠表面处理及其体积分数对 PP/EPDM/玻璃微珠复合材料动态力学性能的影响。结果表明, PP/EPDM/用硅烷偶联剂 CP-03 作表面处理的玻璃微珠(B1)和 PP/EPDM/未作表面处理的玻璃微珠(B2)复合材料的储能模量 E_c' 和损耗模量 E_c'' 均随玻璃微珠体积分数 φ_g 的增大而呈非线性的增大; 在相同条件下, PP/EPDM/B1 复合材料的 E_c' 值大于 PP/EPDM/B2 复合材料, 而两复合材料的 E_c'' 值相近; 随着 φ_g 的增大, PP/EPDM/B1 复合材料的损耗因子 $\tan \delta$ 减小, PP/EPDM/B2 复合材料的 $\tan \delta$ 增大; 两复合材料的玻璃化转变温度 T_g 均呈不规则的变化。

关键词 PP, EPDM, 玻璃微珠, 复合材料, 动态力学性能

PP 具有价格低廉、加工性能和力学性能好等优点, 是目前世界年消耗量最大的塑料之一。但 PP 在室温和低温条件下抗冲击性能差, 因此其增韧就成为改性的重点。在 PP 中掺入适量的橡胶虽然可以显著改善其抗冲击性能, 但又造成它的其它力学性能, 如刚度、拉伸强度等急剧下降, 因而同时增韧和增强 PP 是当今材料研究的热点之一。一些研究者在 PP/橡胶共混物中掺入硬质无机粒子以提高其刚度和强度, 取得了一定成效^[1~6]。这些研究还表明, 复合材料的力学性能在相当程度上取决于无机粒子与基体间的界面粘合状况和形态结构^[7]。

本课题考察了玻璃微珠表面处理及其体积分数对 PP/EPDM/玻璃微珠复合材料动态力学性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

PP, 通用级粒料, 商品名 Himont[®], 牌号 Pro-fax 6331, 密度 $0.90 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 熔融流动指数 $1.2 \text{ g} \cdot \text{min}^{-1}$, 台湾福聚股份公司产品。EPDM, 商品名 NORDEL[®], 牌号 2470, 密度 $0.87 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 门尼粘度[ML(1+4)125 °C]

68 ± 5 , 美国杜邦公司产品。玻璃微珠, 商品名 Spheriglass[®], 实心, 密度 $2.50 \text{ Mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 平均直径 $35 \mu\text{m}$, 美国 Potters 工业公司产品。

1.2 试样制备

将 PP、EPDM 和玻璃微珠(用硅烷偶联剂 CP-03 作表面处理的玻璃微珠称为 B1, 不作表面处理的玻璃微珠称为 B2)称量并经简单搅拌后加入双螺杆挤出机(Brabender PL-2000 型)中, 在 $180 \sim 230 \text{ }^\circ\text{C}$ 下熔融共混, 挤出物切粒后送至烘箱干燥并装袋。试样用单螺杆塑料注射成型机注塑成型(注塑温度为 $180 \sim 230 \text{ }^\circ\text{C}$), 横截面尺寸为 $3.2 \text{ mm} \times 13.0 \text{ mm}$ 。

1.3 测试方法

试样的动态力学性能用美国杜邦公司制造的 DMA 983 型动态力学分析仪测试, 试验温度 $-80 \sim +100 \text{ }^\circ\text{C}$, 频率 1 Hz , 振幅 0.6 mm , 升温速度 $3 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2 结果与讨论

2.1 PP/EPDM/B1 复合材料的动态力学性能

PP/EPDM/B1 复合材料动态力学性能与温度的关系如图 1 所示(PP, EPDM 和 B1 的体积分数分别为 0.70 , 0.10 和 0.20)。从图 1 可以看出, 在温度为 $0 \sim 30 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, PP/EPDM/B1 复合材料的储能模量 E_c' 随温度的升高而急剧下降(曲线斜率突变), 而损耗模量 E_c'' 和损耗因子 $\tan \delta$ 曲线则分别出现 2 个峰和 1 个平台, E_c'' 曲线的一个峰顶温度为 $12 \text{ }^\circ\text{C}$, 是连续相(基

^{*} 华南理工大学自然科学基金资助项目。

作者简介 梁基照, 男, 45 岁。副教授。1980 年毕业于华南工学院(现华南理工大学)化工机械系, 获硕士学位。现主要从事聚合物复合材料的研究。已发表论文近 300 篇, 著有《轻工机械优化设计》等。

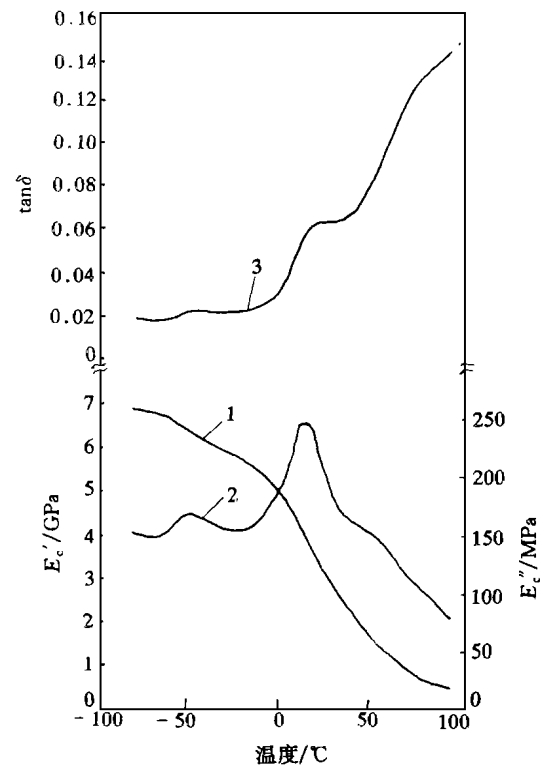


图 1 PP/EPDM/B1 复合材料动态力学性能与温度的关系
1— E_c' ; 2— E_c'' ; 3— $\tan \delta$

体)PP 的玻璃化转变温度 T_g 。另一个峰顶温度约 $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，是分散相 EPDM 的 T_g 。

2.2 PP/EPDM/玻璃微珠复合材料的 E_c'

PP/EPDM/玻璃微珠复合材料的 E_c' 与温度的关系如图 2 所示(PP, EPDM 和玻璃微珠的体积分数分别为 0.70, 0.10 和 0.20)。

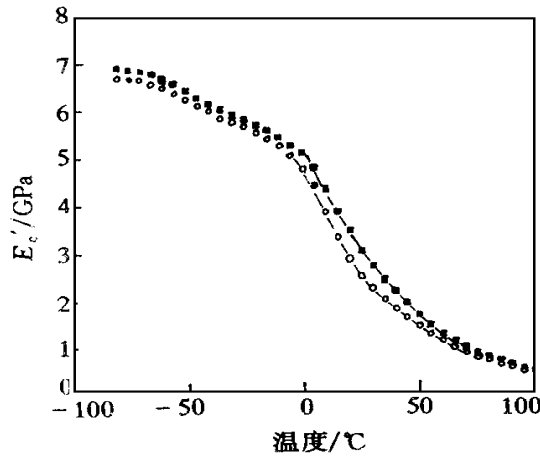


图 2 PP/EPDM/玻璃微珠复合材料 E_c' 与温度的关系
■—PP/EPDM/B1; ○—PP/EPDM/B2

从图 2 可以看出,在相同温度下,PP/EPDM/B2 复合材料的 E_c' 值低于 PP/EPDM/B1 复合材料,且温度为 $-10\sim+40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时差值较大;在常温区内,玻璃微珠的表面处理对复合材料的 E_c' 有较明显的影响,温度高于 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,影响较小。

PP/EPDM/玻璃微珠复合材料的 E_c' 与玻璃微珠的体积分数 φ_g 的关系如图 3 所示(EPDM 的体积分数为 0.10)。从图 3 可以看出,两种复合材料的 E_c' 均随 φ_g 的增大而呈非线性的增大;在相同条件下,PP/EPDM/B1 复合材料的 E_c' 值高于 PP/EPDM/B2 复合材料,且两者的差值随 φ_g 的增大而增大;此外,当 φ_g 超过 0.25 后,PP/EPDM/B2 复合材料的 E_c' 增加缓慢。原因之一是玻璃微珠的弹性模量远远大于 PP 和 EPDM,玻璃微珠在复合材料中起着骨架的作用,因此复合材料的 E_c' 随 φ_g 的增大而增大。原因之二是复合材料的模量是整体力学性能,其很大程度上取决于玻璃微珠与基体即 PP 之间的界面粘合强度(玻璃微珠和 EPDM 各自分散于 PP 中),当环境温度远远低于 PP 的 T_g 时,PP 分子链冻结冷缩而紧紧包裹无机粒子,因此玻璃微珠的表面处理对 E_c' 的影响较小;当温度接近 PP 的 T_g 时,PP 分子链在外加载荷的作用下活动和变形,复合材料的 E_c' 明显依赖于玻璃微珠与 PP 的界面粘合强度;当温度远远高于 PP 的 T_g 时,PP 分子链在外加载荷作用下的变形加剧,玻璃微珠与 PP 的界面粘合强度对 E_c' 的影响减弱。

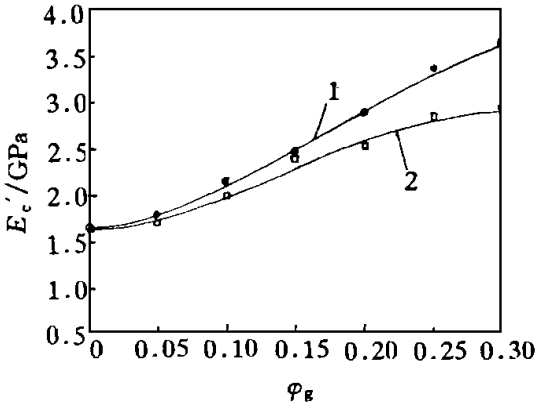


图 3 PP/EPDM/玻璃微珠复合材料 E_c' 与 φ_g 的关系曲线
1—PP/EPDM/B1; 2—PP/EPDM/B2。
温度 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$

2.3 PP/EPDM/玻璃微珠复合材料的 E_c''

PP/EPDM/玻璃微珠复合材料的 E_c'' 与 φ_g 的关系如图4所示(EPDM的体积分数为0.10)。从图4可以看出,随着 φ_g 的增大,PP/EPDM/B1和PP/EPDM/B2复合材料的 E_c'' 均呈非线性增大;除个别测量点外,两复合材料的 E_c'' 值相当接近。这表明,玻璃微珠表面处理对复合材料的 E_c'' 影响不太明显,换言之,复合材料的 E_c'' 与玻璃微珠和PP的界面面积密切相关。随着 φ_g 的增大,玻璃微珠与PP的界面面积增大,在外加振动载荷的作用下,玻璃微珠与PP之间的摩擦也相应增大,导致能量损耗提高, E_c'' 值增大。

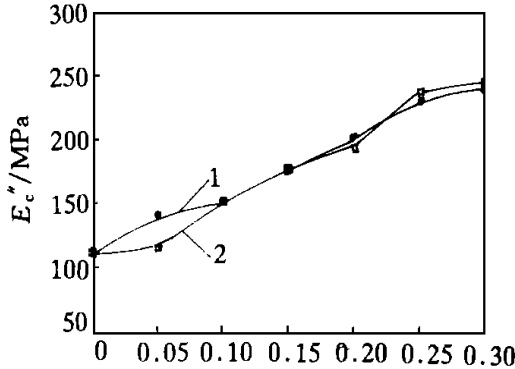


图4 PP/EPDM/玻璃微珠复合材料 E_c'' 与 φ_g 的关系曲线

注同图3

2.4 PP/EPDM/玻璃微珠复合材料的 $\tan \delta$

$\tan \delta$ 是表征材料粘弹性的重要参数,其定义式为

$$\tan \delta = E_c'' / E_c'$$

δ 是应力与应变的相角。 $\tan \delta$ 反映出材料在动态载荷作用下 E_c'' 与 E_c' 变化的快慢程度。复合材料的 $\tan \delta$ 与 φ_g 的关系曲线如图5所示(EPDM的体积分数为0.10)。从图5可以看出,随着 φ_g 的增大,PP/EPDM/B1复合材料的 $\tan \delta$ 减小,PP/EPDM/B2复合材料的 $\tan \delta$ 增大。原因如前所述,对于PP/EPDM/B2复合材料,由于玻璃微珠与PP界面的粘合强度较小,因此随着 φ_g 的增大,在外加载荷作用下能量耗散增大的幅度高于能量储存,因而其 $\tan \delta$ 值增大,而PP/EPDM/B1复合材料则相反。这表明,用硅烷偶联剂对玻璃微珠进行表面处理可提高其与PP间的界面粘合强度、增大复

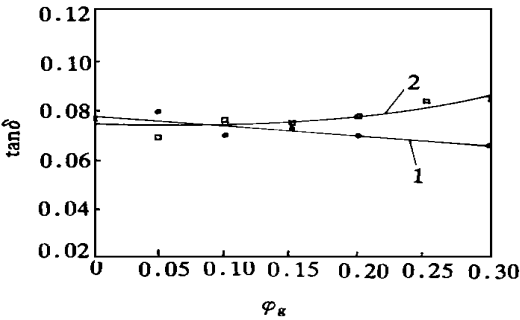


图5 PP/EPDM/玻璃微珠复合材料 $\tan \delta$ 与 φ_g 的关系

注同图3

合材料刚性、降低动态载荷作用下的力学阻尼。

2.5 PP/EPDM/玻璃微珠复合材料的 T_g

PP/EPDM/玻璃微珠复合材料的 T_g 与 φ_g 的关系如图6所示(EPDM的体积分数为0.10)。从图6可以看出,随着 φ_g 的增大,PP/EPDM/B1和PP/EPDM/B2复合材料的 T_g 均呈不规则变化,且除个别测量点外,两复合材料的 T_g 值很接近。这表明,玻璃微珠的表面处理和 φ_g 对复合材料的 T_g 影响不大。一般认为,聚合物的 T_g 主要取决于其分子链的结构和柔性。

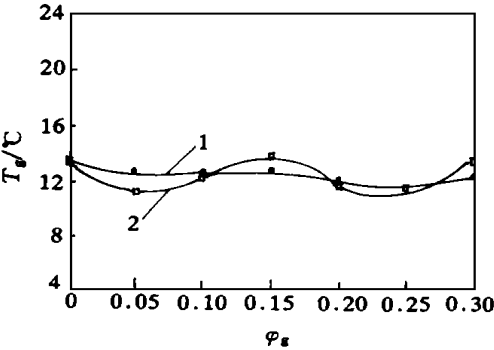


图6 PP/EPDM/玻璃微珠复合材料 T_g 与 φ_g 的关系

注同图2

3 结论

(1)随着 φ_g 的增大,PP/EPDM/B1和PP/EPDM/B2复合材料的 E_c' 和 E_c'' 均呈非线性增大。

(2)PP/EPDM/B1复合材料的 E_c' 值高于PP/EPDM/B2复合材料,且 φ_g 越大,差值越大。

(3) PP/EPDM/B1 与 PP/EPDM/B2 复合材料的 E_c'' 值相近。

(4) 随着 φ_g 的增大, PP/EPDM/B1 复合材料的 $\tan \delta$ 减小, 而 PP/EPDM/B2 复合材料的 $\tan \delta$ 增大。

(5) PP/EPDM/B1 和 PP/EPDM/B2 复合材料的 T_g 均呈不规则变化。

致谢 本课题的研究得到香港城市大学 Li R K Y 博士的支持和帮助, 在此表示感谢。

参考文献

- 1 Pukanszky B, Tudos F, Kolarik J. Ternary composites of polypropylene, elastomer and filler; analysis of phase structure formation. *Polym. Comps.*, 1990, 11(2): 98
- 2 Kolarik J, Jancar J. Ternary composites of polypropylene/elastomer/calcium carbonate; effect of functionalized components on phase structure and mechanical properties. *Polymer*, 1992,

33(23): 4 961

- 3 Zhang H, Berglund L A. Deformation and fracture of glass bead/CTBN-rubber/epoxy composites. *Polym. Eng. Sci.*, 1993, 33(2): 100
- 4 Jancar J, Dibeneditto A T. Effect of morphology on the behaviour of ternary composites of polypropylene with inorganic fillers and elastomer inclusions part I . tensile yield strength. *J. Matter. Sci.*, 1995, 30: 1 601
- 5 Nabi Z U, Hashemis S. The effect of glass bead content on the mechanical properties of acrylonitrile/ styrene/ acrylate copolymer. *J. Matter. Sci.*, 1996, 31: 5 593
- 6 Homsby P R, Premphent K. Fracture toughness of multiphase polypropylene composites containing rubbery and particulate inclusions. *J. Matter. Sci.*, 1997, 32: 4 767
- 7 Liang J Z, Li R K Y, Tiong S C. Morphology and tensile properties of glass bead filled low density polyethylene composites. *Polymer Testing*, 1997, 16(4): 529

收稿日期 1998-07-07

Study on Dynamic-mechanical Properties of PP/EPDM/ Glass Bead Composite

Liang Jizhao

(South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract The influence of the surface treatment and volume fraction of glass bead on the dynamic-mechanical properties of PP/EPDM/glass bead composite was investigated by using a dynamic-mechanical analyzer(DMA). The composites with two different glass beads were tested; one was surface-treated with silane CP-03(B1) and the other was untreated(B2). The results showed that the storage modulus E_c' and the loss modulus E_c'' of both the PP/EPDM/B1 composite and the PP/EPDM/B2 composite increased nonlinearly as the volume fraction φ_g of glass bead increased; under the same conditions, E_c' of the PP/EPDM/B1 was higher than that of the PP/EPDM/B2, and their E_c'' values were similar; the loss tangent $\tan \delta$ of PP/EPDM/B1 decreased and $\tan \delta$ of PP/EPDM/B2 increased as φ_g increased; the glass transition temperature T_g of both composites changed irregularly.

Keywords PP, EPDM, glass bead, composite, dynamic-mechanical property

四川轮胎市场开业

四川轮胎市场已在南充市建成, 近日投入使用。

四川轮胎市场一期工程投资近千万元, 占地 0.3 公顷, 建筑面积 7 000 多平方米, 其中仅 5 个库房就可存储各种轮胎 100 万套, 另外还拥有大量营业和配套用房。目前市场已与全国

数十家轮胎生产企业建立了业务联系, 218 个销售网点覆盖整个大西南, 现进入市场经营的轮胎已有 20 多个规格、180 多个品种。据了解, 在今后 2 年内, 市场将完成二期、三期工程。届时, 市场总面积将达到 1 公顷, 一次性经营轮胎可达 500 万套以上, 年销售收入可达 5 亿元。

(摘自《中国化工报》, 1998-12-01)