

文章编号: 1005 - 8893 (2004) 02 - 0001 - 04

聚丙烯/聚丙烯接枝丙烯酸/蒙脱土 纳米复合材料的制备及性能*

任 强

(江苏工业学院 材料科学与工程系, 江苏 常州 213016)

摘要: 用悬浮接枝法制备了接枝率为 2.2 % 的聚丙烯接枝丙烯酸作为相容剂, 用十六烷基三甲基溴化铵对钠基蒙脱土进行了有机化处理, 使蒙脱土的层间距从 1.2 nm 增加到了 3.84 nm。通过熔融插层法制备了插层型聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料 (Polypropylene/ Montmorillonite Nanocomposites, PNC), 复合材料中蒙脱土层间距比有机蒙脱土的层间距又有小幅度的增加。当蒙脱土含量为 2 %, 相容剂用量为 15 % 时的复合材料力学性能最好, 缺口冲击强度和拉伸强度分别达到 12.12 kJ/m² 和 35.77 MPa, 分别比纯 PP 增加了 180 % 和 4.3 %, 蒙脱土的加入起到了增韧和增强的双重作用。

关键词: 悬浮接枝; 聚丙烯; 蒙脱土; 熔融插层; 纳米复合材料

中图分类号: TQ 327.7

文献标识码: A

通过与无机填料复合来改进聚丙烯的低温脆性是聚丙烯高性能化的一种常用方法。蒙脱土因为具有独特的片层结构使得它具有两个重要的性质: 层间阳离子的可交换性和极性介质中的可膨润性^[1]。同时其具有的一维纳米尺寸特性 (其晶片厚度为 1 nm), 使得它成为近十年来发展起来的一种制备聚合物基纳米复合材料的优良填料^[1]。但因非极性的聚丙烯与极性的蒙脱土相容性很差, 所以制备无机组分分散良好的聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料的难度较大, 一般需要加入聚丙烯的极性活性单体接枝共聚物来作为相容剂^[2~4]。作者通过反应温度低, 有机溶剂用量少, 接枝率高的悬浮法^[5]合成了聚丙烯接枝丙烯酸 (PP - g - AA) 作为相容剂, 然后通过熔融插层法成功制备了插层型纳米复合材料, 使聚丙烯的强度和韧性同时得以提高。

1 实验部分

1.1 主要原材料

钠基蒙脱土 (MMT), 400 目, 阳离子交换容

量 C_{eq} 为 0.9 ~ 1.1 meq/g, 浙江丰虹粘土有限公司; 插层剂, 十六烷基三甲基溴化铵 (HTAB), AR, 北京化学试剂公司; 小本体聚丙烯, 045, 粉料, 安庆石化产; F401, 扬子石化产; 丙烯酸, CP 级, 上海化学试剂一厂; 过氧化二苯甲酰 (BPO), AR 级, 上海化学试剂一厂, 经重结晶后使用; 甲苯, AR 级, 上海兴达化工试剂一厂; 抗氧剂 1010 和 PLTD, 市售; 相容剂, 聚丙烯接枝丙烯酸, 自制, 制备方法参照文献 [5], 接枝率测定方法参照文献 [6]。

1.2 有机蒙脱土的制备

将一定量蒙脱土均匀分散于去离子水中, 室温下剧烈搅拌 30 ~ 40 min, 陈化 24 h; 然后升温至 80 ℃, 于 30 min 内滴加完含适量插层剂的水溶液, 剧烈搅拌, 保温 1 h 后倒出, 在 TYB7142 型三足式离心机中用去离子水反复洗涤, 离心沉降, 50 ℃ 下干燥, 磨碎, 400 目过筛, 制成有机化的蒙脱土 O - MMT, 用 XRD 测定其层间距。

* 收稿日期: 2003 - 11 - 06

作者简介: 任强 (1977 -), 男, 四川渠县人, 硕士。

1.3 纳米复合材料的制备及力学性能测试

将一定量有机蒙脱土和相容剂混合于 PP (F401) 基体中, 并加入少量抗氧化剂 1010 和 PLTD, 于 100 °C 下在 SGN-50L 型高速捏合机中高速混合 15 min; 出料后用 SJSH-30 型双螺杆挤出机在设定转速和温度下挤出造粒, 将上述粒料于 80 °C 下干燥 5 h, 按 GB1040-79 和 GB1039-79 在 XS-ZY-125Y 型注射机上注射成标准样条, 测试冲击和拉伸性能。

1.4 表征

X-射线衍射扫描 (XRD): 日本理学电机株式会社 D/max-rb 型 X 射线连续记谱扫描, Cu K α 辐射, 后单色器, 管电压 40 kV, 管电流 100 mA, 扫描范围 1.2°~10°, 扫描速度 1°/min; SEM 表征: 日立公司 X-650 型扫描电镜, 冲击断口喷金处理, 放大倍数 1500 倍。

2 结果与讨论

蒙脱土 XRD 图中晶体 001 面衍射峰的位置可以反映蒙脱土层间距 d_{001} 的大小, 随层间距变大, 峰向小角方向移动。由 Bragg 方程式: $2d\sin\theta = \lambda$, 其中, θ 为布拉格角, λ 为衍射波长, 可算出蒙脱土层间距 d 。图 1 是钠基蒙脱土 MMT 的 XRD 谱图, 其 2θ 为 6.96°, 计算出 d 为 1.2 nm。

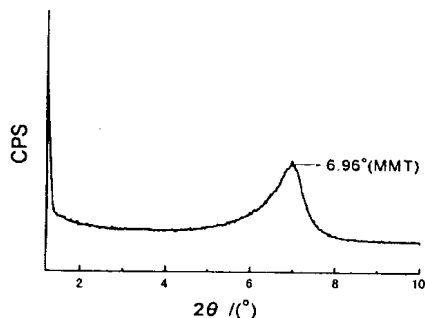


图 1 钠基蒙脱土的 XRD 谱图

2.1 插层剂量对有机蒙脱土层间距的影响

表 1 是不同 HTAB 与蒙脱土质量比下制得 O-MMT 的层间距值, 图 2 是这一系列不同样品的 XRD 图。从中可以看出, 经不同量插层剂插层处理的 O-MMT 晶体 001 面产生的衍射峰的位置即 2θ 角随插层剂用量的增加向小角方向偏移, 对应的层间距逐渐变大。随插层剂用量增加, MMT 层间阳离子交换程度趋于完全, 导致 O-MMT 晶体

片层间距迅速增加, 到插层剂用量大于蒙脱土质量的 80% 以上, 层间距的增加趋于平缓, 说明此时 MMT 中的 Na⁺ 已基本被有机阳离子交换出来, 过量的 HTAB 对层间距的增大贡献很小, 故决定采用 HTAB 与蒙脱土质量比为 0.8:1 对蒙脱土进行有机化处理。

表 1 不同 HTAB 用量下制得的 O-MMT 的层间距

样品	MMT	MMT2	MMT4	MMT6	MMT8	MMT10
m (HTAB)	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
m (MMT)	1	1	1	1	1	1
$2\theta / (^\circ)$	6.96	3.98	2.98	2.58	2.30	2.22
d_{001} / nm	1.20	2.21	2.96	3.42	3.84	3.97

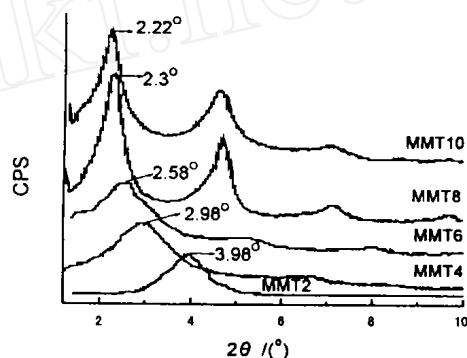


图 2 HTAB 用量不同的 O-MMT 的 XRD 谱图

2.2 相容剂聚丙烯接枝丙烯酸接枝率

本实验对 5 个因素: 反应温度, 引发剂用量 (相对于单体的质量)、单体用量 (相对于聚丙烯的质量)、反应时间、甲苯与 H₂O 的比例对接枝率的影响进行了单因素分析 (具体过程略) 得出最佳工艺条件为: 反应温度 90 °C, 引发剂用量为 AA 质量的 5%, AA 用量为 PP 质量的 30%, 反应时间为 2 h, 甲苯与 H₂O 的体积比为 1:4, 所得 PP-g-AA 的接枝率为 2.2%。本论文以后所提到的 PP-g-AA 均采用此工艺制得。

2.3 PNC 的力学性能及表征

2.3.1 不同土含量 PNC 的力学性能及 XRD 分析

表 2 是加入 10% 相容剂 (相容剂和土含量按占复合材料总质量的分计), 不同土含量 (蒙脱土原土的含量) 纳米复合材料的力学性能。从表中数据可以看出, 材料的韧性较之纯 PP 增加非常明显, 复合材料的缺口冲击强度一开始随着蒙脱土含量的升高而升高, 在蒙脱土的含量达到复合材料总质量的 2% 时, 缺口冲击强度最高达 10.9 kJ·m⁻², 增加了 151.7%, 这种增韧效果应归因于聚丙烯分子链与蒙脱土片层在纳米尺度上的复合。材料的拉

伸强度与纯 PP 相比几乎不变,说明在这种配方下,材料的拉伸强度的变化对 MMT 的加入不敏感。由表 2 得出综合性能最佳的为蒙脱土含量为 2 % 的复合材料。图 3 是不同蒙脱土含量的 PNC 的 XRD 谱图,表 3 是利用 Bragg 方程计算出的层间距数值。从中可以看出,聚丙烯熔融插层 O - MMT 后得到的 PNC 中蒙脱土的层间距值较 O - MMT 变大了,但衍射峰并未消失,所得到的 PNC 为插层型复合材料。当 PNC 中 MMT 含量为 0.5 % 时,XRD 谱图上 2° 左右显示一个弥散的峰,分布较宽,证明 PNC 中的蒙脱土层间距分布在 4 nm 左右一个较宽的范围内,同时可能有部分已经剥离。随着 PNC 中蒙脱土含量的升高,其层间距逐渐变小,当蒙脱土含量为 3 % 时,层间距仅为 4.09 nm,与 O - MMT 的层间距已较为接近,证明此时 PNC 中的蒙脱土片层因为彼此离得太近在高表面能的作用下已有团聚现象。

表 2 不同蒙脱土含量的 PNC 的力学性能

材料	性能	
	缺口冲击强度/ (kJ/m ²)	拉伸强度/ MPa
F401	4.33	34.3
PNC0.5	6.64	34.15
PNC1	8.16	34.42
PNC2	10.90	34.46
PNC3	9.23	34.01

说明: PNC 后面的数字表示复合材料中蒙脱土百分比含量的 100 倍,如 PNC1 表示此复合材料中蒙脱土含量为 1 %。

表 3 不同蒙脱土含量的 PNC 中蒙脱土的层间距

样品	O - MMT	PNC0.5	PNC1	PNC2	PNC3
2θ / (°)	2.30	弥散	1.92	2.10	2.16
d ₀₀₁ / nm	3.84	无固定值	4.61	4.20	4.09

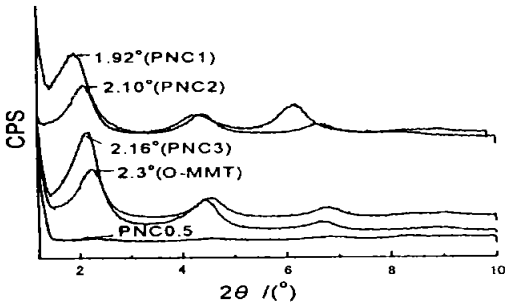


图 3 不同蒙脱土含量 PNC 的 XRD 谱图

2.3.2 不同 PP - g - AA 用量的 PNC 的力学性能

表 4 显示了土含量为 2 %,加入不同量的相容剂 PP - g - AA 的 PNC 的力学性能。从中可以看出,PNC 的缺口冲击强度和拉伸强度均呈现出随着接枝物的含量先增大后减小的趋势,在接枝物用量达到 15 % 时,复合材料的缺口冲击强度和拉伸

强度均达到最大值为 12.12 kJ/m² 和 35.77 MPa,分别比纯 PP 增加了 180 % 和 4.3 %,蒙脱土起到了既增韧又增强的作用。这可能是因为蒙脱土的长厚比较大(约等于 100),在纳米复合材料共混挤出时,部分蒙脱土片层随着聚丙烯分子链有一定程度的取向,因此可以起到类似纤维增强的作用。但这种增强的效果取决于蒙脱土和聚丙烯界面的情况,若二者相容性不好,则界面作用太弱,在拉伸受力时,蒙脱土片层容易与聚丙烯基体滑脱,蒙脱土片层起不到分担载荷的作用,聚丙烯的拉伸强度也就得不到提高。同时,相容剂含量升高,蒙脱土与 PP 的界面作用增强,冲击强度也得到了提高。但引入过多的低分子量小本体聚合物会对聚丙烯的性能产生负面影响,所以当 PP - g - AA 的用量提高到 20 % 时,复合材料的拉伸强度和冲击强度均有所回落。

表 4 不同 PP - g - AA 用量对 PNC 力学性能的影响

PP - g - AA 含量	性能	
	缺口冲击强度/ (kJ/m ²)	拉伸强度/ MPa
5 %	7.23	33.95
10 %	10.90	34.46
15 %	12.12	35.77
20 %	11.03	35.38

2.3.3 纳米复合材料冲击断口的 SEM 表征

图 4 中 A、B、C 分别是纯 PP、PNC0.5 和 PNC2 (相容剂用量为 10 %) 的冲击试样断口放大 1 500 倍的 SEM 照片。从图中可以看出,照片 A 中,PP 基体冲击断裂面平滑,断裂后产生的应力条纹方向单一,未出现应力分散现象,具有典型的脆性断裂的特征。照片 B 和 C 中所显示的 PNC 冲击断面起伏较大,断裂应力条纹方向杂乱无章,具有较强的韧性断裂的特征,且同时可以看出,随着复合材料中原土含量的增加,照片 C 比 B 所示的断面形貌更加丰富,表面起伏更大,应力断裂纹路更多,说明 PNC2 韧性更好。

3 结 论

用 HTAB 对钠基蒙脱土进行有机化处理,随 HTAB 用量的增加,蒙脱土层间距增大,当 HTAB 与蒙脱土质量超过 0.8 1 时,有机蒙脱土层间距变化很小,故决定采用 HTAB 与蒙脱土质量比为 0.8 1 对蒙脱土进行有机化处理,所得有机蒙脱土层间距为 3.84 nm。PP 悬浮接枝丙烯酸(AA)制备相容剂 PP - g - AA,通过工艺优化,得到的 PP - g - AA 的接枝率为 2.2 %。当土含

量为 1 %, 2 %, 3 % 时, 纳米复合材料中蒙脱土的层间距分别为 4.61 nm, 4.2 nm 和 4.09 nm, 说明得到的为插层型纳米复合材料。当土含量为 2 %, 相容剂用量为 15 % 时力学性能最好, 缺口冲击强

度和拉伸强度分别达到 12.12 kJ/m^2 和 35.77 MPa , 分别比纯 PP 增加了 180 % 和 4.3 %, 蒙脱土的加入起到了增韧和增强的双重作用。

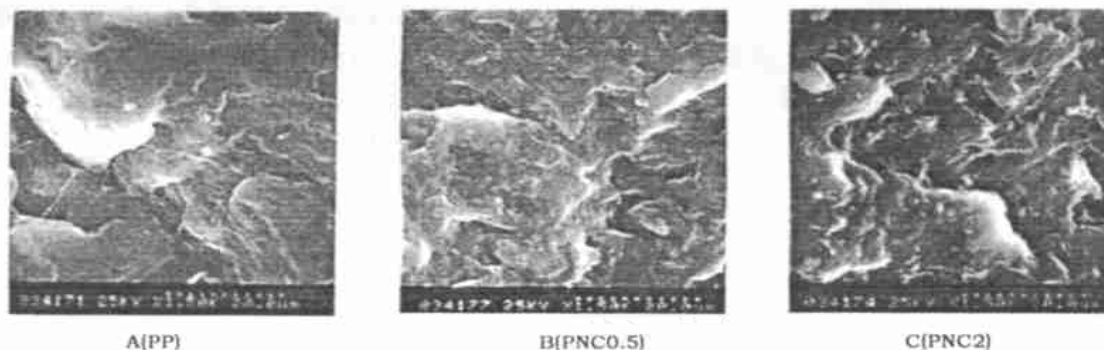


图 4 纯 PP 和不同蒙脱土含量的 PNC 的冲击断口 SEM 照片

参考文献:

- [1] Alexandre M, Philippe D. Polymer - Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials [J]. Material Science and Engineering, 2000, 28 (1): 1 - 63.
- [2] Kawasumi M, Hasegawa N, Kato M, et al. Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene - Clay Hybrids Using a Maleic Anhydride - Modified Polypropylene Oligomer [J]. Macromolecules, 1997, 30 (20): 6333 - 6338.
- [3] Kato M, Usuki A, Okada A. Synthesis of Polypropylene Oligomer - Clay Intercalation Compounds [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1997, 66 (9): 1781 - 1785.
- [4] Hasegawa N, Kawasumi M, Kato M, et al. Preparation and Mechanical Properties of Polypropylene - Clay Hybrids Using a Maleic Anhydride - Modified Polypropylene Oligomer [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 67 (1): 87 - 92.
- [5] 邬润德, 童筱莉, 杨正龙. 悬浮法合成聚丙烯接枝丙烯酸 [J]. 功能高分子学报, 2001, 14 (3): 85 - 89.
- [6] Rengarayan R, Vicic S, Lee M. Solid Phase Graft Copolymerization: Effect of Initiator and Catalyst [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1990, 39: 1783 - 1791.

Preparation and Properties of Polypropylene/ Montmorillonite Nanocomposites Using Graft Copolymer of Polypropylene and Acrylic Acid as Compatilizer

REN Qiang

(Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China)

Abstract: Acrylic acid (AA) was successfully grafted onto polypropylene by suspension process. The maximum AA grafting rate was 2.2 %. The obtained graft copolymer was used as compatilizer for polypropylene/montmorillonite nanocomposites. Na montmorillonite (MMT) was modified by hexadecyltrimethyl ammonium bromide (HTAB) and the d_{001} layer spacing increased from 1.2 nm to 3.84 nm. Nanocomposites was prepared by melt intercalation and the d_{001} of montmorillonite in nanocomposites increased a little compared with that of O - MMT. When the montmorillonite content was 2 % and compatilizer content was 15 %, the obtained nanocomposites showed the best mechanical properties with izod impact strength 12.12 kJ/m^2 and tensile strength 35.77 MPa . The izod impact strength and tensile strength increased by 180 % and 4.3 % compared with those of matrix, respectively. The above results confirmed that the addition of MMT could improve the impact and tensile strength of polypropylene synchronously.

Key words: graft copolymerization by suspension; polypropylene; montmorillonite; melt intercalation; nanocomposite