

双单体原位接枝插层法制备聚丙烯纳米复合材料的研究

I. 制备、表征及力学性能的研究*

史铁钧** 徐 肅 吴德峰 王华林 周亚斌 任 强

(合肥工业大学化工学院 合肥 230009)

摘 要 用有机插层剂处理蒙脱土原土,制得有机蒙脱土(O-MMT).采用双单体(马来酸酐和苯乙烯)原位接枝插层法,制备了聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料母料.将母料与聚丙烯基体在双螺杆上共混挤出,制得聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料(PP/Montmorillonite nanocomposites, PMNC).这是制备聚合物纳米复合材料的一种新方法.通过X-射线衍射测试(XRD)表明,有机蒙脱土片层001面间距从原土的1.49 nm扩大到2.96 nm,复合材料中蒙脱土片层001面间距由有机蒙脱土的2.96 nm扩大到4.0 nm.力学性能测试表明,复合材料的力学性能明显优于PP基体,在提高材料拉伸强度的同时,缺口冲击强度也得到很大的提高.用扫描电镜(SEM)对材料的冲击断面形貌进行了研究,并从理论上分析了断裂机理.随着蒙脱土含量的增加,冲击断裂形式逐渐从脆性断裂变成韧性断裂.

关键词 蒙脱土,聚丙烯,纳米复合材料,原位接枝插层,双单体,增韧

聚丙烯(PP)是一种综合性能优良的通用塑料,应用领域非常广泛.但是冲击性能差、成型收缩率高、可涂饰性不佳等缺点限制了它的使用.橡胶或弹性体以弹性微粒状分散结构增韧PP已被证实是一种有效的方法^[1,2],但往往会导致材料的拉伸强度和弯曲强度的下降.一般情况下,填充普通无机粒子会使PP的拉伸强度得以提高,但冲击性能很难进一步提高.若采用粒径尺寸小于100 nm的纳米无机粒子进行填充改性可弥补上述的缺点.但由于纳米无机粒子具有非常大的表面积和表面能,用常规的分散方法不能使其得到纳米尺度上的分散.用偶联剂等对填料进行表面处理会提高界面粘合力,但对分散并没有明显效果.因此用传统的方法只能得到微米级的PP/无机粒子复合材料,不能使纳米粒子的优点得到充分的发挥.

近年来出现了一种新型的聚合物纳米复合材料—聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料,即利用插层聚合或插层复合的方法得到了一维方向无机纳米粒子/聚合物复合材料,如尼龙、环氧、聚酯等层状硅酸盐纳米复合材料^[3-5].而有关PP/层状硅酸盐纳米复合材料的报道不多^[6,7],仍处在探索性的研究阶段.其中报道的制备方法多为PP或PP接

枝物与有机粘土直接在熔融状态或溶液状态下进行共混插层,但插层复合效果及力学性能都不能令人满意.

PP的分子极性很小,与高极性高表面能的无机片层硅酸盐缺乏有效的结合力^[6],所以PP大分子链很难用插层复合的方法靠机械力的作用插入到无机片层并且稳定地复合.另外,有人利用马来酸酐接枝低分子量PP作为大分子相容剂,来改善无机硅酸盐片层在PP中的分散情况,但效果也不理想^[7].

本文首先采用双单体(马来酸酐和苯乙烯)原位接枝PP同时插层蒙脱土的方法制备了纳米增强母料,希望通过化学力的作用将PP接枝物插入到无机片层中,使无机片层间距得到扩大.然后将增强母料与基体PP共混,利用剪切力的作用使母料中无机片层均匀分散在PP中,从而制得PP/蒙脱土纳米复合材料.

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯(PP),牌号F401,扬子石化,粒料;小本体聚丙烯,国产,粉料;马来酸酐(MAH),分析纯,市售;苯乙烯(St),化学纯,市售,经二次蒸馏;

* 2002-09-23 收稿,2002-12-03 修稿;国家自然科学基金资助(基金号 20174007)助项目;** 通讯联系人

有机蒙脱土(*O*-MMT),自制,插层剂为十六烷基三甲基溴化铵(HTAB)。

1.2 PP与有机蒙脱土原位接枝插层制备增强母料

将10份小本体PP投入到一定量的甲苯中,加热回流,直到PP溶解。降温至100℃以下,将若干份有机蒙脱土加入到PP的甲苯溶液中,搅拌,待有机土分散均匀后,投入MAH和St单体(摩尔比1:1),并加入适量过氧化引发剂引发接枝反应,95℃下反应4h,停止反应,出料,用甲醇絮凝。将絮凝物抽滤、烘干即得所需母料。

1.3 母料中无机土含量的测定

准确称量母料3~4g,放入坩埚中,在XDL500型箱式电炉中600℃下烧蚀12h,冷却后,准确称量残余物的质量,母料中无机土含量可由下式计算:

$$\text{母料中无机土含量 (wt\%)} = (W_2 / W_1) \times 100\%$$

式中 W_1 为母料的质量, W_2 为残余物的质量。重复实验5次,取平均值。

1.4 PP/蒙脱土纳米复合材料(PMNC)的制备

将若干份增强母料、100份PP(F401)和其他助剂在双螺杆挤出机上挤出造粒,即得无机土含量不同(1wt%、2wt%、3wt%)的PMNC粒料。

1.5 PMNC力学性能的测试

将所得粒子在烘箱中60℃下烘干12h,再在注塑机上注射成标准的缺口冲击样条和拉伸样条,注射压力为50MPa,缺口冲击样条按GB-1039-79标准制备,拉伸样条按GB-1040-79标准制备。缺口冲击试验在XCJ-500摆锤式冲击仪上进行,室温。拉伸试验在LJ-1000型拉力试验机上进行,拉伸速度50mm/min,室温。

1.6 X-射线衍射(XRD)测试

采D/MAX-rb型X-射线衍射仪来考察有机土、母料和PMNC中无机土片层间距的变化,Cu靶,后单色器,管电压40kV,管电流100mA,扫描角度1.2°~10.0°,扫描速度1(°)/min。

1.7 扫描电镜(SEM)

用扫描电镜对冲击样条的缺口断面形貌特征进行观察分析。样条断口表面需做喷金处理,然后放入电镜内观察,机型为X-650,日立公司产。

2 结果与讨论

2.1 双单体原位接枝插层的机理

蒙脱土为2:1型层状硅酸盐,基本结构单元是由1片铝氧八面体夹在2片硅氧四面体之间靠

共用氧原子而形成的层状结构,层间有可交换性阳离子,如 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等,它们可与有机阳离子进行离子交换,通过离子交换作用使体积较大的有机阳离子进入蒙脱土层间,导致层状硅酸盐层间距增加,由十几埃增至几十埃。若进一步被大分子插入,则层间距进一步增大,甚至剥离成单层,使蒙脱土以纳米片层均匀分散于聚合物基体中。

蒙脱土经有机化处理后,由于片层表面被有机阳离子的烷基长链覆盖,由原来的亲水性变为亲油性,使得与许多有机溶剂和高分子有良好的亲和性。

由于PP属非极性大分子且分子量大,很难靠机械力和热运动的作用插入到蒙脱土片层中。图1为钠基蒙脱土(*Na*-MMT)、有机蒙脱土(*O*-MMT)、用溶剂法混合的PP/*O*-MMT混合物和用溶剂法混合的PP/PP接枝马来酸酐/*O*-MMT三元混合物的XRD。由图1可知,*Na*-MMT在5.9°处有一001面的强衍射峰,由Bragg方程可算出对应的层间距 d_{001} 值为1.49nm,而*O*-MMT的001面一级衍射峰向左移动至2.98°处,对应的层间距为2.96nm,可见插层剂HTAB已进入蒙脱土层间,与原土的层间距1.49nm相比增加了一倍。为了确定PP或PP接枝物是否能够直接插入到*O*-MMT的片层中,在PP甲苯溶液中加入*O*-MMT,沸腾状态下,剧烈搅拌1h,所得PP/*O*-MMT混合物中片层间距不但未增加,反而减小到2.1nm。同样,在PP的沸腾甲苯溶液中加入*O*-MMT和PP接枝马来酸酐(PP-*g*-MAH),剧烈搅拌1h,所得PP/PP接枝马来酸酐/*O*-MMT混合物中片层间距也减至2.1nm左右,说明PP和PP接枝物无法靠机械力或热运动有效地插入到蒙脱土片层中去,反而会使部分插层剂由层间扩散到溶剂中,使得片层间距缩小。

参照插层聚合的原理,先利用极性接枝单体通过热运动扩散到无机片层中,然后引发聚合,接枝单体在层间聚合生长,使得层间距得以扩大,同时会有很多生成的均聚物与溶液中的PP大分链发生接枝反应,最终得到PP极性接枝侧链嵌入在无机片层中,而其非极性PP大分子主链在无机土表面形成包裹的结构。这样原位生成的PP接枝物不但起到了大分子插层剂的作用,使纳米片层得以均匀分散,同时靠极性接枝侧链的桥联作用,使无机片层和基体PP间具有良好的界面效应,起到

了大分子相容剂的作用.

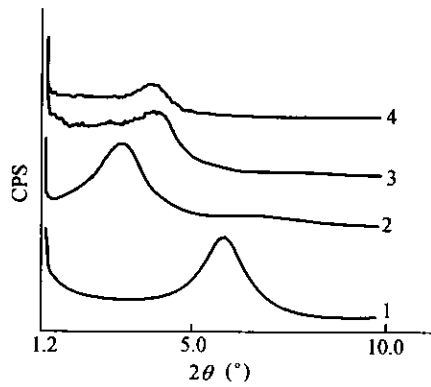


Fig. 1 XRD patterns of MMTs and mixtures of PP
1) Na-MMT;2) O-MMT;3) mixture of PP and O-MMT
after ridding of solvent;4) mixture of PP, PP-g-MAH
and O-MMT after ridding of solvent

本文选用马来酸酐(MAH)作为极性接枝单体.PP接枝 MAH 体系的研究和应用较为广泛,但 MAH 的接枝率较低,且 PP 降解严重^[8,9].Sun 等^[8]和李颖等^[9]提出苯乙烯(St)的加入可提高 MAH 的接枝率,并有效抑制 PP 降解.主要是由于 MAH 和 St 为一对交替共聚单体,且 St 的反应活性高,具有稳定 PP 自由基的作用,故可有效提高 MAH 的接枝率并减少 PP 的降解.本课题组通过实验也得到了相同的结论,当体系中不加 St 时,实测 MAH 接枝率最大仅为 0.6 g/100 gPP.而 MAH 和 St 在等摩尔比的情况下,实测的 MAH 接枝率最高达到了 2.4 g/100 gPP.所以本文采用 MAH/St 双单体来进行原位接枝插层的研究.

2.2 增强母料中蒙脱土的片层间距

图 2 为不同有机土投料量所得母料的 XRD 谱图,表 1 为具体的投料比和所得母料中无机土片层间距的大小.图 2 中曲线 1、2、3 的有机土投料量分别为 4 份、6 份和 8 份,PP 的投料量为 10 份,由 XRD 数据可知,当有机土用量小于等于 6 份时,无机片层 001 面所对应的峰形较为尖锐,且 d001 在 3.7 nm ~ 3.8 nm 附近,数值变化不大,说明接枝插层效果较好,而曲线 3 中有机土用量达到 8 份,其 2θ 角向右移动,层间距减小至 2.2 nm,说明有机土含量过大,已无足够的接枝物插入到片层中去,使得片层间距未被撑至最大.综上所述,有机土投料量少于 6 份时,较多的接枝物并不能使层间距明显扩大,而大于 6 份后,接枝物相对

较少,片层无法得到足够接枝物的插入,插层效果变差.实验采用 O-MMT/PP(投料比)为 6/10 的配方来制备复合材料所需的母料,经过烧蚀,测得该母料中无机土含量为 22.7 wt%.

Table 1 Samples of mother material			
	1	2	3
O-MMT/PP (Feeding ratios)	4/10	6/10	8/10
2θ(deg)		2.30	2.34
d ₀₀₁ (nm)		3.838	3.7724
			2.1853

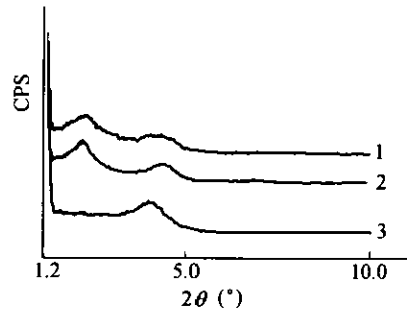


Fig. 2 XRD patterns of mother material with *in-situ*
graft-intercalation method
O-MMT:PP(Feeding ratios):1) 4:10; 2) 6:10; 3)
8:10

综合图 1 和图 2 的 XRD 结果,可以看出当 O-MMT 投料量为 6 份时,制得的母料中无机片层间距明显扩大,片层间距由 O-MMT 的 2.96 nm 增加到母料的 3.77 nm.这说明通过原位接枝插层法可以使原位生成的 PP 接枝物靠化学力的作用插入到蒙脱土片层中,并使片层间距得到扩大.

2.3 PMNC 中蒙脱土的片层间距

根据需要,将若干份母料(无机土 22.7 wt%)与 PP 基体共混制得了不同蒙脱土含量的 PP/蒙脱土复合材料,对其进行 XRD 表征,考察了加工过程中片层间距的变化.图 3 是无机土含量为 1.0%、2.0%和 3.0%时的 XRD 图谱.当无机土含量为 1.0%、2.0%和 3.0%时,001 面衍射峰的位置在 2.1°到 2.2°之间,经过计算,相应的蒙脱土片层 001 面间距在 4.1 nm 左右.说明在共混加工的过程中,强剪切作用使 PP 接枝侧链进一步插入到片层中,极性基团与片层产生更强的作用力,与母料相比,复合材料中的蒙脱土片层间距又有一定的扩大.由以上分析可知,所制备的 PMNC 为插层型纳米复合材料.

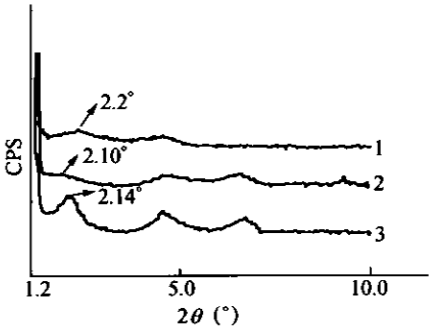


Fig. 3 XRD patterns of PMNC
Montmorillonite content: 1) 1.0 wt%; 2) 2.0 wt%;
3) 3.0 wt%

2.4 PMNC 的力学性能

不同蒙脱土含量的 PMNC 的冲击强度和拉伸强度数据见表 2.

用微米级无机填料改性 PP,一般都是拉伸强度增加,而冲击强度下降^[10].而由表 2 的冲击强度数据分析可见,冲击强度随蒙脱土含量的增加而快速增大,当粘土含量达到 3% 时,冲击强度达到最大,比纯 PP 高出 2 倍多,这说明蒙脱土纳米片层可以通过 PP 接枝物与 PP 基体很好地结合,界面层厚度增大,在受到外力冲击时,纳米片层可以更好地分散和传递应力,并引发更多的银纹、剪切带及空洞化效应产生,在材料断裂的过程中,吸收大量的塑性变形能,促使 PP 基体的韧性增加,

Table 2 The mechanical properties of PMNC

	PP(F401)	PMNC0.5	PMNC1	PMNC2	PMNC3
Montmorillonite(wt%)	0	0.5	1.0	2.0	3.0
Tensile strength (MPa)	33.85	34.60	35.59	38.9	39.8
Notched impact strength (kJ/m ²)	4.12	7.7	8.481	11.5	12.5

进一步说明 PP 接枝物在作为大分子插层剂的同时,也起到了大分子相容剂的作用.

由表 2 可见,PMNC 的拉伸强度也比纯 PP 的要高,当无机土含量为 3% 时,拉伸强度为 39.8 MPa,较基体增加了 17%,符合无机粒子增强聚合物这一般规律.由于单个蒙脱土片层的长宽均为 100 nm,而厚仅为 1 nm,长厚比约 100 左右,在共混加工时,多数片层会沿流动方向取向排列,在拉伸时取向的片层会承收很大的负载,起到了增强作用,拉伸强度得到较大的提高.由以上分析可知,用原位接枝插层的方法制备蒙脱土纳米复合材料可以得到既增强又增韧的目的.

2.5 PMNC 缺口冲击断面的形貌

图 4 是纯 PP 样条缺口冲击断面的扫描电镜照片(SEM),照片 a 和 b 分别放大 300 倍和 1000 倍.从图中可以看到 PP 断口轮廓清晰,呈层状结构,无明显的拉伸屈服现象,表现为典型的聚合物脆性断裂特征.图 5 是不同蒙脱土含量 PMNC 缺口冲击断面的扫描电镜照片,图 5(a)中蒙脱土含量为 0.5 wt%,可以明显看到断层边缘较为清楚,脆性断裂特征仍比较明显,可能是由于蒙脱土较少,无法充分发挥纳米片层的增韧效应所致,这与力学性能测试的结果是一致的.而图 5 中照片(b)、(c)、(d)的蒙脱土含量分别为 1%、2% 和

3%,断面表现出典型的韧性断裂,整体形貌呈云雾状,断口边缘非常模糊且有大量纤维状塑性变形,吸收了大量的冲击功,同时已看不到露在外面的无机片层,说明在 PP 接枝物作用下,纳米无机片层已完全溶于 PP 基体中,随着无机土含量的增加,复合材料断裂方式已从脆性断裂转变为典型的韧性断裂.

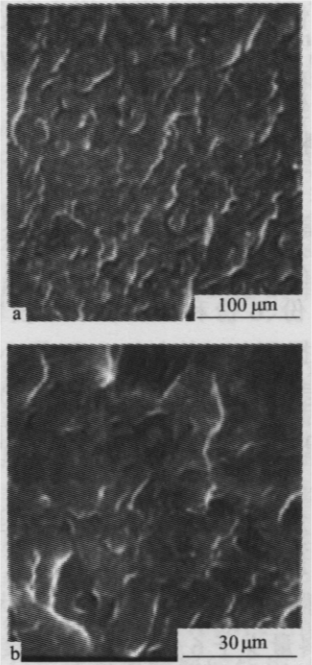


Fig. 4 SEM photographs of impact fracture (notch) of PP

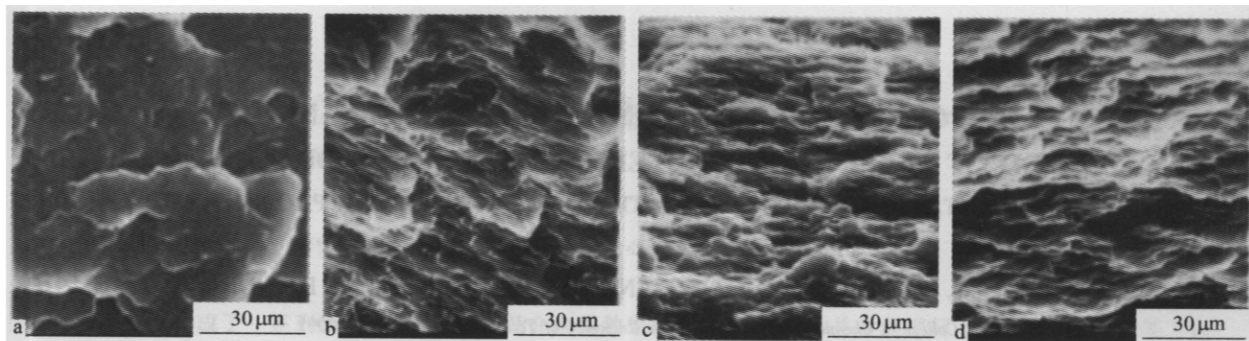


Fig. 5 SEM photographs of impact fracture (notch) of PMNC

a) PMNC0.5; b) PMNC1; c) PMNC2; d) PMNC3

本文首先通过原位接枝插层法制备了纳米增强母料,随后将母料与基体 PP 共混,成功制备了 PP/蒙脱土纳米复合材料,XRD 数据表明,复合材料中蒙脱土层间距 d_{001} 值稳定在 4.1 nm 左右,为插层型复合材料,在蒙脱土含量较少(1 wt% ~ 3 wt%)的情况下,其拉伸强度和冲击强度均得到了较大的提高,其中冲击强度的改善尤为明显,当蒙脱土含量达到 3 wt% 时,缺口冲击强度为 12.5

kJ/m^2 ,较 PP 提高 2 倍多,拉伸强度为 39.8 MPa,较 PP 增加了 17%,达到了同时增韧、增强 PP 的目的.通过 XRD、力学测试和 SEM 等手段证明原位反应生成的 PP 接枝物不但起到了大分子插层剂的作用,使蒙脱土片层间距得到扩大,同时也起到了大分子相容剂的作用,改善了无机片层与 PP 基体间的界面作用,使无机片层得到均匀分散.

REFERENCES

- 1 Wu Wei(吴唯), Xu Zhongde(徐种德). Acta Polymeric Sinica(高分子学报), 2000, (1): 99 ~ 104
- 2 Morand L, Manus S. Polymer Engineering and Science, 1992, 32(22): 1687
- 3 Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Fukushima Y, Kurauchi T, Kamigaito O. J Mater Res, 1993, 8(5): 1185 ~ 1189
- 4 Li Jiankun(吕建坤), Ke Yucui(柯毓才), Qi Zongneng(漆宗能), Yi Xiaosu(益小苏). Polymer Bulletin(高分子通报), 2000, (2): 18 ~ 26
- 5 Zhang Guoyao(张国耀), Yi Guozhen(易国祯), Qi Zongneng(漆宗能), Acta Polymeric Sinica(高分子学报), 1999, (3): 309 ~ 314
- 6 Kawasumi M, Hasegawa N, Kato M, Usuki A, Okada A. Macromolecules, 1997, 30(20): 6333 ~ 6338
- 7 Hasegawa N, Kawasumi M, Kato M. Appl Polym Sci, 1998, 67: 87 ~ 91
- 8 Sun Y J, Hu G H, Lambla M. J Appl Polym Sci, 1995, 57: 1043 ~ 1054
- 9 Li Ying(李颖), Xie Xuming(谢续明). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 2000, 21(4): 637 ~ 642
- 10 Kurokawa Y, Yasuda H, Oya A. Journal of Materials Science Letters, 1996, 15: 1481 ~ 1483

PREPARATION OF POLYPROPYLENE/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES BY THE METHOD OF *in-situ* GRAFT-INTERCALATION WITH DUAL MONOMERS

I. PREPARATION, CHARACTERIZATION AND MECHANICAL PROPERTIES

SHI Tiejun, XU Nai, WU Defeng, WANG Hualin, ZHOU Yabing, REN Qiang

(College of Chemical Technology, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract Organic montmorillonites (*O*-MMT) were prepared by treating Na-montmorillonites with alkylammonium ions. The polypropylene/montmorillonite nanocomposites (PMNC) were prepared in two steps. The mother materials were synthesized by an *in-situ* graft-intercalation method with maleic anhydride and styrene firstly, then PMNC were prepared by blending PP and the mother materials by using a twin screw extruder. XRD results suggested that the layer spacing (d_{001}) of the organic montmorillonites increased from about 1.49 nm up to about 2.96 nm, and the layer spacing (d_{001}) of montmorillonite in PMNC from about 2.96 nm up to about 4.0 nm. Mechanical performance tests showed that the notched impact strength ($11 \sim 12 \text{ kJ/m}^2$) and the tensile strength ($38 \sim 39 \text{ MPa}$) of PMNC with lower montmorillonite contents (1 wt% $\sim$ 3 wt%) were higher than the notched impact strength (4.12 kJ/m^2) and tensile strength (33 MPa) of PP. The mechanical performance of PMNC is superior to PP's. The morphology of impact fracture surfaces were investigated by SEM and the mechanism of impact fracture was discussed. With the increasing of montmorillonite content, the mechanism of impact fracture was converted into toughness fractures from frangibility fractures.

Key words Montmorillonite, Polypropylene, Nanocomposites, *in-situ* Graft-intercalation, Dual monomers, Toughening