

聚丙烯/凹凸棒土纳米复合材料结晶形态和形貌研究*

王丽华 段丽斌 盛 京**

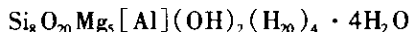
(天津大学材料学院 天津 300072)

摘 要 采用熔融共混的方法,制备聚丙烯/凹凸棒土纳米复合材料.通过X射线衍射(XRD)分析凹凸棒土在聚丙烯复合材料中晶面间距的变化以及对聚丙烯晶型的影响,结果表明凹凸棒土在复合材料中晶面间距没有变化;聚丙烯晶型没有发生变化但晶粒尺寸增加了.用示差扫描量热法(DSC)分析聚丙烯复合材料的结晶度的变化,发现凹凸棒土的加入使复合材料的结晶温度提高,结晶速率增大,结晶度增加.用偏光显微镜(POM)观察凹凸棒土对聚丙烯球晶的影响,结果表明凹凸棒土的加入起到了成核剂的作用,使得聚丙烯球晶尺寸减小,当凹凸棒土的加入量到10%左右时,观察不到完整的球晶.利用扫描电子显微镜(SEM)和原子力显微镜(AFM)观察凹凸棒土在聚丙烯中的分散,发现凹凸棒土在聚丙烯基体中分散比较均匀,但呈无序分布.

关键词 聚丙烯,凹凸棒土,纳米复合材料,结晶

近年来,聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的研究十分活跃,作为纳米无机相的蒙脱土在研究中应用最多^[1,2],而对于凹凸棒土这种纤维棒石类粘土的应用还相对较少,尤其是在聚丙烯(PP)这类非极性聚合物的应用更微乎其微,因此研究此类粘土对扩大凹凸棒土的使用范围具有理论与现实意义.

凹凸棒土(Attapulgite,缩写为 ATP)是一种具有层链状结构的含水富镁铝的硅酸盐矿物,常与蒙脱土、石英、白云石等矿物混杂共生,目前我国发现的具有工业价值的凹凸棒土主要位于苏皖交界的三角地带,如江苏的盱眙、六合,安徽的嘉山、全椒等地,在我国是一种非常稀少的非金属矿资源.关于凹凸棒土的晶体结构最早被 Bradley 研究过^[3],如图1所示.其理论结构式为:



凹凸棒土的基本结构单位为两层硅氧四面体与一层镁(铝)氧八面体构成,其中含有结晶水和处于结构内部的羟基,各基本结构单位通过四角的公共氧原子相互联结,构成与链平行的孔道,孔道的截面积约为 $0.37 \text{ nm} \times 0.60 \text{ nm}$,具有层链状结构的过渡型特征,有较高的形状比.凹凸棒土的显微结构由三个层次构成,一是其基本结构单元—棒晶.棒晶呈针状,长约 $1 \mu\text{m} \sim 2 \mu\text{m}$,直径为 $0.01 \mu\text{m}$,属一维纳米材料.二是由棒晶紧密平行聚集而成的棒晶束.三是由晶束间相互聚集而成

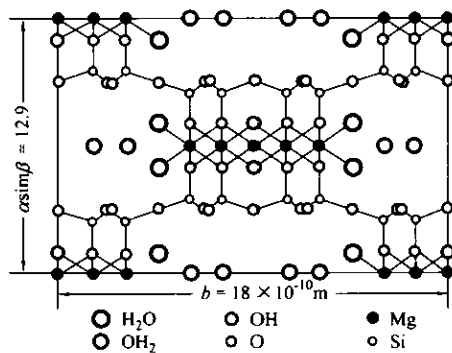


Fig. 1 The ideal structure for attapulgite projected onto 001

的各种聚集体^[4].

本文利用凹凸棒土作为填料,经过硅烷表面改性后,与丙烯酸丁酯进行杂化,用熔融共混的方法制备聚丙烯/凹凸棒土纳米复合材料,用 XRD、DSC、POM、SEM 和 AFM 等方法研究纳米复合材料的结晶形态与形貌.

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯(PP),1300 型,粒料,北京燕山石化公司生产;凹凸棒土,江苏盱眙鸿庆凹土有限公司生产;硅烷偶联剂, γ -甲基丙烯酰氧基三甲氧基硅烷(KH-570),上海耀华化工厂生产;丙烯酸丁酯(BA),分析纯,天津市大茂化学仪器供应站提供;

* 2003-06-13 收稿,2003-08-20 修稿;** 通讯联系人

过氧化苯甲酰(BPO),分析纯,用前重结晶.甲苯,分析纯,天津大学科威公司生产.

1.2 实验过程

1.2.1 凹凸棒土的精制 将凹凸棒原土过 200 目筛,用去离子水反复洗涤,除去残存的杂质.用稀盐酸室温下处理 10 h,过滤,干燥去除水分,得到预处理的凹凸棒土.

1.2.2 凹凸棒土的硅烷处理(ATP-KH570) 将凹凸棒土在异丙醇-水溶液中高速搅拌 10 min,然后加入凹凸棒土用量 2% 的预先水解的硅烷偶联剂,于 85 ~ 90℃ 加热回流 4 h,抽滤,真空干燥,粉碎过 200 目筛.

1.2.3 凹凸棒土-聚丙烯酸丁酯(ATP-KH570-PBA)的制备 在装有搅拌器、冷凝管、温度计和氮气保护的三口瓶中,加入经硅烷改性的凹凸棒土 15 g,甲苯 100 mL,一定配比的 BA 和 BPO,室温下搅拌 1 h,在氮气保护下,于 70 ~ 80℃ 反应预定时间.产物抽滤,80℃ 真空干燥.

1.2.4 聚丙烯-改性凹凸棒土纳米复合材料的制备(PP-ATP) 按一定的重量比,将 PP 和 ATP-PBA 在上海轻机模具厂生产的 XXS-30 型密炼机上进行混炼,混炼温度 180℃,共混时间 10 min.

1.3 测试

采用 Perkin-Elmer 公司的 DSC-7 型热分析仪研究聚丙烯纳米复合材料的结晶行为.气氛为氮气,升温速率 10 K/min,加热到 200℃ 恒温 5 min 以消除热历史,然后以 10 K/min 的降温速率等速降至室温.采用日本理学 D/max-2500 型 X 射线衍射仪进行 XRD 分析,管电压 40 kV,管电流 100 mA, CuK_α 辐射,扫描速度 1°/min,扫描范围 3 ~ 60°.采用 Olympus DP12 型光学显微镜观察聚丙烯及其复合材料的球晶形态,样品在两个盖玻片间,于 200℃ 熔融 10 min,置于 110℃ 结晶温度下使其完全结晶.用 Philips XL-30 型环境扫描电子显微镜(ESEM)观察复合材料的脆断面,样品经二甲苯刻蚀.用美国 Nanoscope III a 型原子力显微镜观察凹凸棒土的分散情况,测试在室温空气中进行.样品用二甲苯蒸气刻蚀,时间为 10 s.

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

图 2 为 ATP 原土和 PP/ATP 复合材料的 XRD 谱图.曲线 c 中显示了 ATP 的(110)晶面特征衍射峰在 2θ = 8.32° 处.根据 Bragg 方程可以算出 ATP

的晶面间距为 10.6 nm,在 PP/ATP 复合材料的 XRD 谱图上,出现在 2θ = 10 ~ 20° 之间的几个强衍射峰都是归属于 PP 晶体的衍射峰,PP/ATP 复合材料中,ATP 在(110)面的特征衍射峰较弱,但是其晶面间距没有发生变化,仍为 10.6 nm,说明 ATP 不同于蒙脱土,不是完全的片层结构,在复合中没有出现插层现象^[5].另一方面,ATP 的加入,并没有改变聚丙烯的(110)等晶面衍射峰的位置(2θ),即不改变聚丙烯的晶型,仍为单斜晶系的 α-PP 晶型结构.并可根据 Scherrer 公式^[6]计算 PP 的微晶尺寸 L_{hkl} :

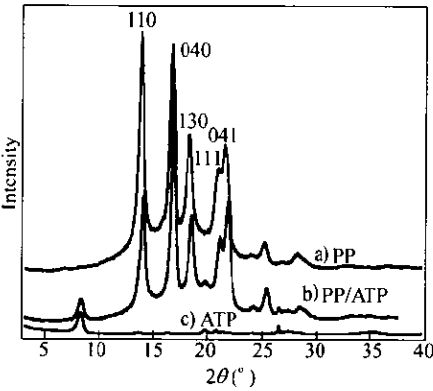


Fig. 2 XRD diffraction patterns of attapulgite and its composites

$$L_{hkl} = k\lambda / \beta_0 \cdot \cos \theta$$

其中, L_{hkl} 为垂直于反射面(hkl)方向的微晶尺寸(nm); θ 为入射角; λ 为入射 X-射线的波长($\lambda = 0.1542$ nm); β_0 为纯衍射线宽度(以弧度为单位); k 为微晶的形状因子,与微晶形状及 β_0 、 L_{hkl} 的定义有关,当 β_0 定义为衍射峰最大值的半高宽时, k 取 0.89.

由表 1 可知,ATP 的加入,使聚丙烯的晶粒尺寸增大,表明 ATP 能使聚丙烯微晶尺寸变大,片晶厚度增加.

Table 1 Crystallite dimension L_{hkl} of PP and PP/ATP composites

Sample	L_{110}	L_{040}	L_{130}	L_{111}	L_{041}
PP	17.01	18.96	14.26	17.17	13.77
PP/ATP	18.90	21.38	19.00	18.09	16.39

2.2 DSC 分析

图 3 (a)、(b)分别是聚丙烯及聚丙烯/改性凹凸棒土复合材料的 DSC 升温曲线和降温曲线.

由图 3(a)可以得到聚丙烯及其复合材料的熔点(T_m)和熔融热(ΔH_m),由图 3(b)可得结晶

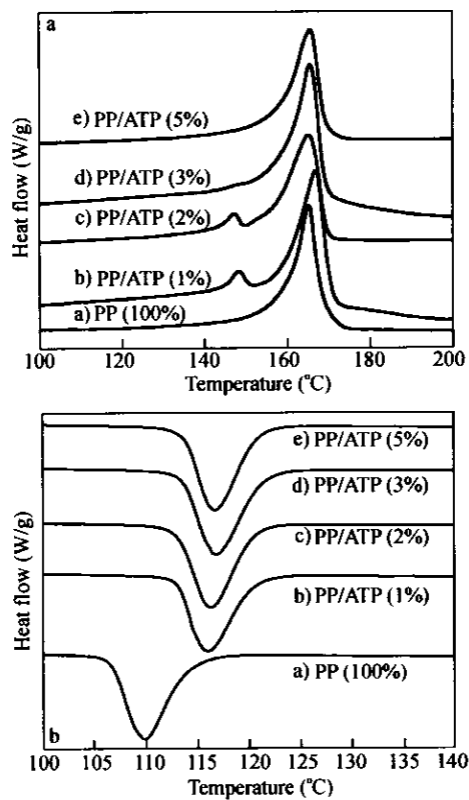


Fig. 3 DSC curves showing (a) heating and (b) cooling behaviors of all samples at 10 K/min

温度(T_c),结合以上数据可得结晶度(X_c)、结晶过冷度($\Delta T = T_m - T_c$),结果列于表2中。

由表2结果可知,随着凹凸棒土复合物含量的增加,聚丙烯复合材料的熔点变化不大,结晶温度向高温移动,而且结晶温度随含量的变化不是非常明显;结晶过冷度减小,结晶度提高。一般说来,结晶过冷度越小,结晶诱导期越短,越容易结

晶,结晶速率越大。由图3(a)中的曲线2和曲线3也可看出,聚丙烯纳米复合材料体系除了有一 α 晶典型熔融峰之外,在151℃附近还有一小峰,对应为 β 晶型。 β 晶熔融峰比 α 晶熔融峰要小得多,说明凹凸棒土的加入,导致聚丙烯在此条件下既生长了 α 晶也生长了少量 β 晶。据此推测,ATP的加入对聚丙烯的 β 晶结晶过程有一定的诱导作用。

Table 2 The DSC data of PP and its nanocomposites					
Sample	$T_m(^{\circ}\text{C})$	$T_c(^{\circ}\text{C})$	$\Delta T(^{\circ}\text{C})$	$\Delta H_m(\text{J/g})$	$X_c^*(\%)$
PP(100%)	165.60	109.83	55.77	92.74	44.37
PP/ATP(1%)	165.11	116.00	49.11	93.04	44.97
PP/ATP(2%)	166.63	116.27	50.36	93.38	45.59
PP/ATP(3%)	164.98	116.80	48.18	91.16	44.97
PP/ATP(5%)	165.45	116.70	48.75	90.89	45.78

* $X_c = \Delta H_c / w \Delta H_m^0$, ΔH_c is the heat of crystallization; ΔH_m^0 is the heat of fusion for PP 100% crystallization, the value of ΔH_m^0 is 209 J/g^[7]; w is the weight fraction of PP in the composites, for pure PP, $w = 1$.

2.3 PP/ATP 纳米复合材料的球晶形态

ATP的引入对PP基体的结晶形态有较大影响。图4(a)是纯PP的POM照片,PP的球晶尺寸大约在150 μm 左右,当ATP的加入量约5%时,球晶尺寸下降到大约50 μm 左右[图4(b)],而且能观察到十字消光环,说明ATP的加入起到了成核剂的作用,使得球晶的数量增加,尺寸减小。若ATP的加入量到10%左右时,就观察不到完整的球晶。这是由于ATP的成核作用使大量的晶核在有限的空间里生长,造成球晶的挤压与碰撞,使完整的球晶难以形成。



Fig. 4 POM photographs of pure PP (a), PP/ATP(ATP content 5%, mass fraction)(b)

2.4 SEM 和 AFM 分析

图5(a)、(b)分别为ATP原土和PP/ATP复合材料的扫描电子显微镜图,(c)、(d)分别为ATP

原土和PP/ATP复合材料的原子力显微镜高度图。由图(a)和(c)可见,凹凸棒土呈棒状或纤维状,纤维直径在20 nm~40 nm之间,长度在300~800 nm

之间,ATP 大多数呈单个棒晶,有的是呈棒晶束状态.由图 5(b)可见,凹凸棒土在聚丙烯基体中的分布比较均匀,有的呈棒状,有的呈球状.由原子力高度图 5(d)更加清楚可见,在 PP/ATP 纳米复合材料中,ATP 的直径变为 30 ~ 50 nm,长度也有所减小,这与加工过程有关,但在一维方向上仍为

纳米级,按照纳米复合材料的定义,用此方法制备的 PP/ATP 复合材料是纳米复合材料.ATP 在 PP/ATP 复合材料中,有的是呈棒晶状嵌露于复合材料表面,有的是呈单晶体无序延伸于复合材料表面.结合 SEM 和 AFM 照片可知,ATP 在复合材料中的分散还是比较均匀的.

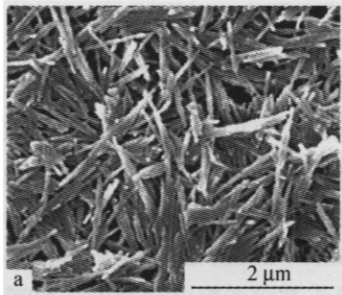


Fig. 5a SEM micrographs of ATP

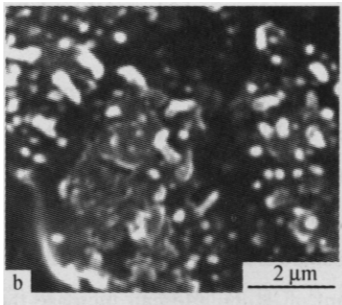


Fig. 5b SEM micrographs of PP/PBA/ATP(3%)

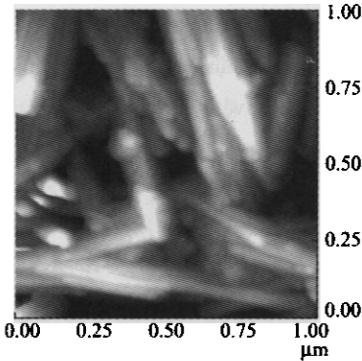


Fig. 5c AFM micrographs of ATP

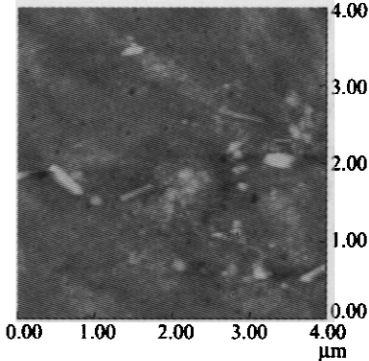


Fig. 5d AFM micrographs of PP/PBA/ATP(1%)

通过以上分析可以得出,用熔融共混的方法制成了 PP/ATP 纳米复合材料,ATP 在复合材料中的分散比较均匀;ATP 的加入,起到了成核剂的

作用,使得聚丙烯的球晶尺寸减小,数量增加;ATP 在纳米复合材料体系中没有出现层间距的扩大,但使得聚丙烯的微晶尺寸有所增加.

REFERENCES

1 Chen Guangming(陈光明),Qi Zongneng(漆宗能).Chem J of Chinese Uni(高等学校化学学报),1999,20(12):1987 ~ 1989
2 Liu Xiaohui(刘晓辉),Fan Jiaqi(范家起),Qi Zongneng(漆宗能).Acta Poly Sin(高分子学报),2000,(5):563 ~ 567
3 Bradley W F.Americal Mineral,1940,25(6):405 ~ 410
4 Zhou Jie(周杰),Liu Ning(刘宁).Bulletin of Silicate(硅酸盐通报),1999,6:50 ~ 54
5 Kurakawa Y,Yasuda H,Kashiwagi M,Oya A.J Mater Sci Lett,1997,16(20):1670 ~ 1672
6 Zhao Huashan(赵华山),Jiang Jiaodong(姜胶东),Wu Dacheng(吴大成).Polymer Physics(高分子物理学).Beijing(北京):Textile Industry Press (纺织工业出版社),1994.446 ~ 449
7 Wuradelich B.Thermal Analysis.New York:Academic,1990.418 ~ 426

STUDY ON CRYSTALLIZATION AND MORPHOLOGY OF POLYPROPYLENE/ ATTAPULGITE NANOCOMPOSITES

WANG Lihua, DUAN Libin, SHENG Jing

(*School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072*)

Abstract Polypropylene/attapulgite nanocomposites were prepared by melt blending. The effects of attapulgite on crystallization of PP were investigated by means of X-ray diffraction(XRD). It was found that the (110) plane spacing of attapulgite in the composites did not expand. It implies that no intercalation phenomenon occurs in these composites. The add of attapulgite made the microcrystal dimension of polypropylene increase. The thermal behavior of PP nanocomposites was analyzed by differential scanning calorimetry(DSC), and the results showed that a proper amount of attapulgite can increase the crystallization temperature and crystallization rate of PP, and so make the crystallinity increase. The spherulite morphology was observed by polarized optical microscopy(POM), and the addition of attapulgite acted as a nucleating agents for the crystallization of PP and reduced the spherulite dimension. When the content of attapulgite reached about 10 percent, no spherulite was observed. The morphology of attapulgite particles and their dispersion in the PP matrix were analyzed by scanning electron microscopy(SEM) and atomic force microscopy(AFM). It was found that the attapulgite particles have a fibrous or rodlike morphology and almost homogeneously dispersed in the PP matrix, without preferential orientation.

Key words Polypropylene, Attapulgite, Nanocomposites, Crystallization