

累托石/聚丙烯插层纳米复合材料的制备与性能*

马晓燕** 鹿海军 梁国正 颜红侠

(西北工业大学化学工程系 西安 710072)

摘 要 采用熔融共混法制备了有机改性累托石(OREC)粘土/均聚聚丙烯(PP)纳米复合材料,以 X-射线衍射分析(XRD)及透射电子显微镜分析(TEM)观察了复合材料的相貌结构,研究了复合材料的力学性能及热性能.结果表明,OREC在添加份数较少时可与均聚聚丙烯熔融插层形成插层型聚丙烯纳米复合材料,该复合材料与纯 PP 相比,具有较高的拉伸强度、断裂伸长率及冲击强度.在有机粘土添加 2% 时,复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度最高,与纯 PP 相比,2% 添加量的聚丙烯纳米复合材料拉伸强度提高 65.7%,断裂伸长率提高 289.3%,冲击强度提高 14.1%,10% 失重率时对应的热分解温度提高 50 K.

关键词 聚丙烯,累托石,插层纳米复合材料

有机-无机熔融插层复合法是将聚合物在熔融状态下插入到具有层状结构的无机物片层之间,利用热或力化学作用使层状无机物片层剥离成纳米尺度的粒子并均匀分散在聚合物基体中,形成纳米复合材料的方法.熔融插层法是制备高性能有机/无机杂化纳米复合材料的简单而重要的方法,也是近年来粘土纳米复合材料研究领域的一个热点.自从 1987 年日本白杵有光等报道采用插层聚合法制备尼龙/蒙脱石(MMT)杂化材料以来,对极性聚合物/粘土纳米复合材料研究已取得较大进展^[1-3].但是,对于如聚丙烯这样的聚合物,由于主链上不含极性基团和可反应性基团,制备聚合物/粘土纳米复合材料具有一定的难度.为了得到插层效果较好甚至完全剥离的粘土/聚丙烯纳米复合材料,研究者们采用原位接枝插层法^[4]、聚合物单体插层聚合法^[5]等进行了研究,取得了一定的效果.虽然也有人采用熔融共混的方法制备蒙脱土纳米复合材料,但是,其制备过程中添加了低分子量的相容剂或马来酸酐类化合物改性的低分子量的聚丙烯^[6,7],这种方法虽然能使粘土在聚丙烯中达到良好的分散,但是却可能降低复合材料的力学性能.累托石(REC)是一种具有与蒙脱石结构和性能相似的层状粘土矿物,层间距约为 2 nm,且具有一定的阳离子交换性能,在一定条件下可解离成 2 nm 的片层.前文曾探讨了累托石的有机改性^[8-10],发现有机改性累托

石可作为聚合物良好的增强增韧改性剂.为了获得一种制备方法较为简单,性能良好的聚丙烯粘土纳米复合材料,本论文采用有机改性的天然累托石(OREC)与聚丙烯在双螺杆挤出机上直接熔融共混的方法制备纳米复合材料,探讨复合材料的微观结构,测试其力学性能及热性能.

1 实验部分

1.1 原材料

聚丙烯为抚顺石化公司乙烯厂的产品,累托石为湖北钟祥累托石矿产,阳离子交换量为 40 meq/100 g,经有机化后使用.有机改性累托石 OREC 的制备方法同文献[8],经 X-射线衍射测定层间距为 2.5 562 nm.其他助剂为化学纯的试剂.

1.2 复合材料的制备

将聚丙烯与其他助剂、OREC 等在高速搅拌器上捏合后,再在双螺杆挤出机上熔融挤出造粒,将所制的复合材料在压机上压成 2~3 mm 厚的薄片,按照测试标准裁样备用.OREC 在复合材料中的比率为 0%、1%、2%、4%,得到的复合材料标记为 PP、OREC1/PP、OREC2/PP 及 OREC4/PP.

1.3 性能表征

采用日本理学 D/max-3C 自动 X 射线衍射仪测试累托石/聚丙烯纳米复合材料中粘土的层间距.测试条件为 Cu 靶、K α 射线、扫描速度 8 °/min、管电压 40 kV、管电流 40 mA.衍射束石墨晶体单色器.狭缝 DS,RS,SS 分别为 1°,0.3 mm,1°.

* 2003-02-10 收稿,2003-06-06 修稿;西北工业大学博士论文创新基金资助项目(基金号 CX200324);**通讯联系人

采用日立 H800 透射电镜仪测试累托石粘土在纳米复合材料中的分散性.热失重在 SDT 2960 DTA-TGA (TA instrument) 仪器上进行测量,升温速率 10 K/min,氮气气氛.复合材料的拉伸强度和悬臂梁冲击强度分别按 ASTM D638 及 ASTM D256 在 ZMGi 250 拉伸试验机上测试.

2 结果与讨论

2.1 复合材料的微观结构

累托石(REC)是一种二八面体云母层和二八面体蒙皂石层组成的 1:1 规则间层矿物.其中,云母层不具有膨胀性,蒙皂石层与水可膨胀,经适当的有机改性后,其层间距可以扩大.天然累托石的层间距一般为 2 nm,完全剥离后的粘土片层厚度为 2 nm 左右.OREC 与聚丙烯在双螺杆挤出机上通过熔融共混,可以在热和剪切力的作用下使聚丙烯熔体插入粘土片层层间,扩大粘土的层间距,形成插层型纳米复合材料.表现在 X-射线衍射曲线上, d_{001} 特征峰对应的 2θ 位置向左移动, d_{001} 值变大.图 1 为 OREC、OREC1/PP、OREC2/PP、OREC4/PP、PP 复合材料的 X-射线衍射曲线.可以看出,OREC/PP 复合材料中粘土片层的层间距均比有机改性的粘土 OREC 的层间距大,其中 OREC1/PP 层间距最大,为 2.8856 nm,其次为 OREC2/PP,OREC4/PP 复合材料中粘土片层的层间距最小.另外可以看出,OREC/PP 复合材料的层间距增加的幅度较小,最大增加的幅度只有 0.3 nm 左右,说明聚丙烯在 OREC 片层间距离插入的幅度较小,插层的效果较差,ROEC 添加量越大,聚丙烯的插层效果越差.

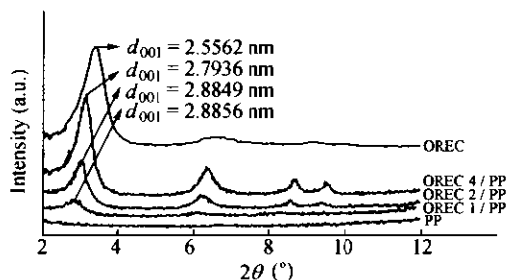


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of composites

累托石层状硅酸盐粘土在复合材料中分散的颗粒大小可由透射电镜来表征.图 2 为 3 种复合材料体系 OREC1/PP、OREC2/PP、OREC4/PP 的透射电子显微照片.其中,黑色线条为分散在基体中的粘土.从每个配方中放大倍数较小的电镜照片

(标尺为 1000 nm)可以看出,当粘土添加量较少时,大部分粘土在聚丙烯中得到良好的分散,分散颗粒达到纳米级,当添加量为 4% 时,透射电镜照片上明显出现团聚的现象;从放大倍数较大的照片上(标尺为 100 nm)可以看出分散在每种基体中粘土片层的厚度及长度.在 OREC1/PP 体系中,分散的粘土片层厚度远远小于 100 nm,在 OREC2/PP 体系中,分散的粘土片层较前者粗,但是,厚度也在 100 nm 之内.而在 OREC4/PP 体系中,则出现明显的团聚现象.由上述的分析可以看出,当粘土的含量在 1% 和 2% 时,所形成的复合材料体系属于纳米复合材料体系.结合 X-射线衍射分析可以说明,当粘土含量较小时,得到的复合材料属于插层的纳米复合材料,当粘土含量较高时,得到的复合材料体系为普通填充型复合材料体系.

2.2 复合材料的力学性能

粘土的增强效果与分散在基体中粘土的片层厚度、粘土的表面性能及基体的结构有关.一般来讲,在复合材料中分散的粘土片层越细,与基体的表面能越接近,增强效果越好.累托石为片层状规则间层矿物,如果将有机化处理过的累托石加入到树脂基体中并使 OREC 片层撑开甚至是剥离,对树脂会起到较好的增强、增韧效果,但是当粘土片层以较大的团聚颗粒分散在基体中时,复合材料的性能可能会下降.图 3 和图 4 是采用熔融共混法制备的插层型纳米复合材料在不同 OREC 含量下的拉伸强度与断裂伸长率之间的关系.可以看出,当 OREC 添加量较少时,形成的 OREC/PP 纳米复合材料的拉伸强度得到不同程度的提高,OREC1/PP 纳米复合材料的拉伸强度提高的幅度很小,OREC2/PP 纳米复合材料的拉伸强度比纯基体提高 62.3%,而 OREC4/PP 复合材料的拉伸强度与纯树脂基本相同.这是因为在添加份数太少时,由于分散在基体中的片层太少,不能体现刚性纳米粒子的增强效果,而添加量太大时,由于粘土的团聚,也体现不到纳米粒子的独特的表面与界面效应,所得复合材料的性能提高幅度较低.在合适的添加份数时,如 OREC2/PP 纳米复合材料的拉伸强度表现出最高值,说明此时不但粘土在聚合物中分散的效果较好,而且其增强效果最佳.

图 4 为复合材料的断裂伸长率变化情况.可以看出,在所研究范围内,粘土 OREC 的加入,增大了复合材料的断裂伸长率,而且,添加 2% 时,断裂伸长率比纯 PP 提高 285.9%.但是,在添加量

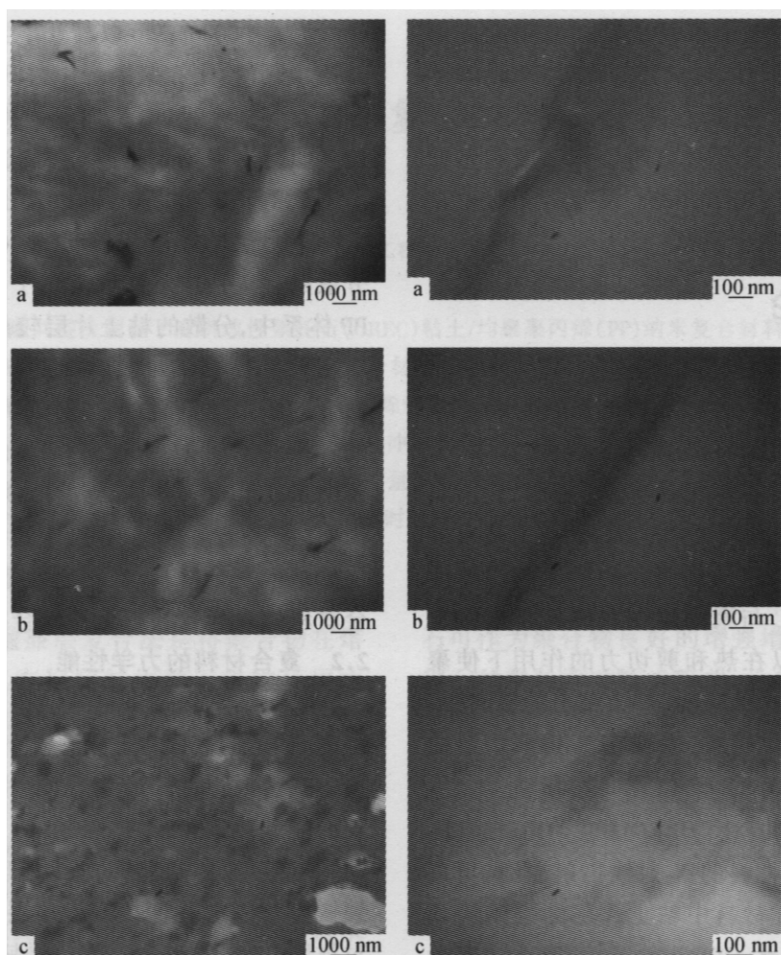


Fig. 2 The TEM micrographs of PP composites

a) OREC1/PP; b) OREC2/PP; c) OREC4 /PP

4%时,断裂伸长率有所下降,但还是高于纯 PP 的断裂伸长率.说明 OREC 在适当的范围内,能有效地改善聚丙烯的韧性,合适的添加量时,增韧的效果达到最大值.

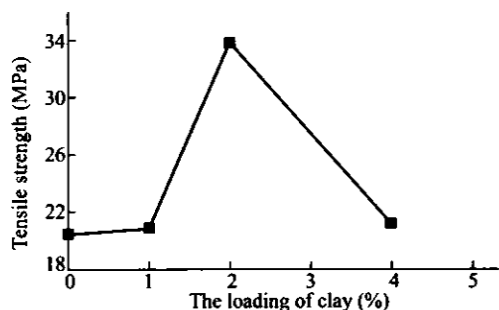


Fig. 3 The tensile strength of composites of different clay contents

由上述讨论还可以看出,在一定范围内,粘土 OREC 不但可以增强聚丙烯,而且还可以对聚丙烯进行增韧,实现了同一种填料同时增强、增韧的目的.

图 5 为复合材料的悬臂梁缺口冲击强度变化情况.可以看出,OREC/PP 复合材料的冲击强度均大于纯 PP 的冲击强度.在添加 2% 时,复合材料的冲击强度达到最大值,为纯 PP 的 14.0%.随着添加量的继续增多,冲击强度下降,到 4% 时,下降到 81.2 J/m,比纯 PP 仅提高 3.9%.图 4 与图 5 可以同时说明,OREC 能够有效的改善材料的韧性.

2.3 复合材料的热性能分析

图 6 是复合材料的热失重曲线,从图中我们可以看出复合材料的热分解温度变化情况.纳米复合材料的热分解温度均高于纯树脂基体的热分解温度,OREC2/PP 纳米复合材料的热分解温度最高,OREC1/PP 的热分解温度次之,OREC4/PP 复合材料的热分解温度较低.失重 10% 时的纯树脂的热分解温度为 350℃,OREC2/PP 纳米复合材料的热分解温度达到 400℃,OREC1/PP 的热分解温度约为 386℃,OREC4/PP 的热分解温度约为 352℃.当失重率达到 50% 时,OREC2/PP 的温度约为

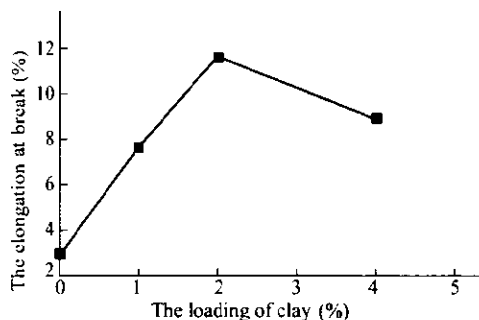


Fig. 4 The elongation at break of composites of different clay contents

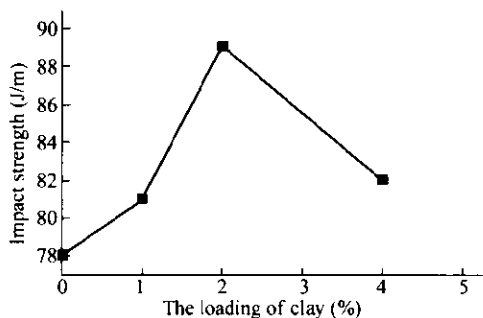


Fig. 5 The impact strength of composites of different clay contents

432℃,而纯树脂对应的温度约为 396℃,OREC4/PP 对应的温度约为 397℃.由此说明,添加量少、分散相尺寸小的纳米微粒有利于提高复合材料的热分解温度.其原因首先归功于无机矿物粘土高的耐热性能.由于粘土属于层状硅酸盐结构,耐热

性较高,当将其加入到聚合物中后,无疑会对材料的耐热性有所贡献.另外,也和纳米粒子在基体中的有效分散有关,分散的效果越好,材料的耐热性越高,因此,1%~2%添加量的抗热分解能力比4%的好.

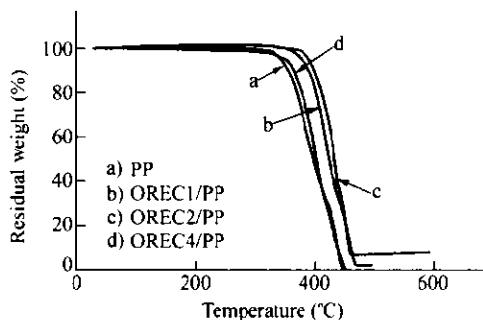


Fig. 6 The TGA curves for TPP and its nanocomposites

综上所述,有机改性累托石在添加量较少时可以与均聚聚丙烯通过熔融共混工艺制备插层型纳米复合材料.纳米复合材料的力学性能与有机粘土的添加量有关.在所研究范围内,OREC2/PP的拉伸强度与冲击强度,断裂伸长率在2%时最高.其拉伸强度比纯PP的提高62.3%,断裂伸长率比纯PP提高285.9%,冲击强度比纯PP提高14.0%,此时材料在10%失重率时的对应的温度比纯PP提高50℃.说明OREC可以在提高热性能的前提下,可以使均聚聚丙烯同时达到增强、增韧,是一种性能优良的塑料纳米粘土改性剂.

REFERENCES

- 1 Wu Q, Xue Z, Qi Z, Wang F. *Polymer*, 2000, 41(6): 2029 ~ 2032
- 2 Lincoln D M, Vaia R A, Wang Z G, Hsiao B S. *Polymer*, 2001, 42(4): 1621 ~ 1631
- 3 Tien Y I, Wei K H. *Polymer*, 2001, 42(7): 3213 ~ 3221
- 4 Liu Xiaohui(刘晓辉), Fan Jiaqi(范家起), Li Qiang(李强), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Qi Zongneng(漆宗能). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)* 2000, (5): 563 ~ 567
- 5 Ma Jisheng(马继胜), Qi Zongneng(漆宗能), Zhang Shufan(范树范), Wang Xin(王新). *Chem J Chinese Uni(高等学校化学学报)*, 2001, 22: 1767 ~ 1770
- 6 Garcia Lopez D, Picazo O, Merino J C, Pastor J M. *Eur Polym J*, 2003, 39(5): 945 ~ 950
- 7 Xu W B, Liang G D, Wang W, Tang S P, He P S, Pan W P. *Appl Polym Sci*, 2003, 80(14): 3225 ~ 3231
- 8 Ma Xiaoyan(马晓燕), Lu Haijun(鹿海军), Liang Guozheng(梁国正), Yan Hongxia(颜红侠), Lu Meili(吕美丽). *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 2003, (1): 62 ~ 97
- 9 Ma Xiaoyan(马晓燕), Liang Guozheng(梁国正), Lu Haijun(鹿海军), Zhu Guangming(朱光明). *Acta Polym Sin(高分子学报)*, 2003, (5): 655 ~ 660
- 10 Ma Xiaoyan(马晓燕), Lu Haijun(鹿海军), Liang Guozheng(梁国正). *J Mater Sci Eng(材料科学与工程学报)*, 2003, 21(3): 191 ~ 195

PREPARATION AND PROPERTIES OF INTERCALATED RECTORITE/ POLYPROPYLENE NANOCOMPOSITES

MA Xiaoyan, LU Haijun, LIANG Guozheng, YAN Hongxia

(*Department of Chemical Engineering, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072*)

Abstract Organic rectorite clay (OREC)/polypropylene(PP) nanocomposites were prepared by melt processing. OREC was obtained from natural rectorite through ion exchange with a quaternary ammonium salt. The morphological features of the composites were investigated by using the X-ray diffraction and TEM techniques. It was found that the spacing of 001 crystalline planes for OREC slightly increased, when it was blended with PP. The introduction of OREC showed evident positive effect on the mechanical and thermal properties of the composites. The tensile strength, elongation at break and impact strength for composites of 2% OREC are 62.3%, 285.9% and 14.0% higher than those of pure PP, respectively. The thermogravimetric temperature of 10% weight lose of the composite sample is 50 K higher than that of pure PP.

Key words Nano-composites, Organic rectorite clay(OREC), Polypropylene(PP)