

纳米 SiO₂/聚丙烯复合材料的反应性增容*

周红军¹ 容敏智^{2**} 章明秋² 阮文红²

(¹ 聚合物复合材料和功能材料教育部重点实验室 ² 中山大学材料科学研究所 广州 510275)

摘 要 利用反应性增容技术制备了纳米二氧化硅/聚丙烯复合材料. 首先探讨了将甲基丙烯酸缩水甘油酯-丙烯酸丁酯共聚物接枝到纳米二氧化硅粒子表面进行改性的各种影响因素, 然后将接枝改性纳米二氧化硅与聚丙烯以及作为反应性增容剂的氨基化聚丙烯共混. 结果表明, 改性粒子上的环氧基与氨基化聚丙烯上的氨基之间的化学反应大大增强了复合材料的界面作用, 从而在粒子含量很低时明显提高了聚丙烯的拉伸强度、模量和冲击强度.

关键词 聚丙烯, 纳米二氧化硅, 共聚接枝改性, 反应性增容

纳米粒子具有独特的性质, 近年来, 利用无机纳米粒子填充聚合物逐渐成为研究热点, 其优势在于当纳米粒子含量较低时, 就可以明显提高材料的性能. 但极性的无机纳米粒子与非极性的聚合物相容性较差, 而且纳米粒子自身极易团聚, 因而用常规的共混方法难以得到真正纳米级分散的复合材料.

为了提高无机纳米粒子与非极性聚合物(如聚丙烯(PP))的相容性, 改善纳米粒子在聚合物中的分散, 常需要对纳米粒子表面进行处理, 如表面活性剂或偶联剂处理^[1]、大分子相容剂(马来酸酐接枝聚丙烯)处理^[2]、聚合物包覆^[3]或有机单体原位聚合包覆^[4]、辐照接枝^[5~8]、溶液接枝^[9,10]、球磨接枝^[11,12]等. 然而, 这些方法都只是通过改变纳米粒子的表面能来改善其与非极性聚合物的相容性, 且粒子与高分子基体的界面作用以物理作用为主, 很少考虑通过粒子表面的处理剂与基体之间的化学反应促进粒子的分散及其与基体的界面粘结.

反应性增容在聚合物共混中已得到广泛应用^[13,14], 其原理是在熔融加工过程中原位生成接枝或嵌段共聚物而在两相之间产生比纯物理作用更强的相容性和界面粘结. 据此原理, 如在无机纳米粒子的表面引入反应性基团, 并使其在熔融共混过程中与聚合物上的活性基团反应, 应有利于发挥纳米粒子在聚合物基体中的增强增韧效应.

为此, 我们将甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)与丙烯酸丁酯(BA)接枝共聚到纳米 SiO₂ 的表面, 在粒子上引入环氧基团的同时赋予接枝链一定的柔性, 然后再将其与 PP 共混, 并利用氨基化聚丙烯作为活性增容剂, 以期通过熔融共混时环氧基与氨基的反应性增容促进粒子分散、提高 PP 的性能. 本文考察了纳米 SiO₂ 接枝反应的影响因素、反应性增容效应对纳米 SiO₂/PP 复合材料力学性能和结晶性能的影响等.

1 实验部分

1.1 原材料

等规聚丙烯(PP)为韩国现代产品, 牌号 H1500, 熔融指数为 11 g/10 min. 氨基化聚丙烯(PP-g-NH₂), 自制(详见参考文献[15], 以 PP 接枝马来酸酐和己二胺为原料), 接枝率 1 wt%. 纳米二氧化硅 SiO₂, 德国 Degussa 产品, 粒径 12 nm, 比表面积 200 m²/g, 密度 2.2 g/cm³. 甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA), 分析纯, 苏州安利化工厂生产; 丙烯酸丁酯(BA), 分析纯, 天津大茂试剂厂生产, 这两种单体使用前均经减压蒸馏.

1.2 粒子表面接枝与表征

先用偶联剂(KH570, 甲基丙烯酸 γ -三甲氧基硅烷基丙酯)处理纳米 SiO₂ 表面(6.2 wt%)以引入双键, 然后采用溶液自由基聚合法在 SiO₂ 粒子

* 2005-12-31 收稿, 2006-02-28 修稿. 国家自然科学基金(基金号 50473019)资助项目, 广州市科技计划项目(基金号 2004Z3-D2061), 广东省科技计划项目——重大专项(项目号 2004A10702001, 2005A10702001), 广东省重大装备和重点领域技术创新项目招标项目(项目号 20040112)资助; ** 通讯联系人, E-mail: cesmz@zsu.edu.cn

表面引入接枝共聚物. 具体过程为, 2 g SiO₂-KH570 投入甲苯溶液中超声分散 30 min, 加入引发剂偶氮二异丁腈 (AIBN), 充入氮气并保持在 80℃ 下, 加入混合单体 (GMA:BA = 2:1), 反应一段时间后, 冷却、抽滤, 再经索氏提取器抽提 72 h 后, 真空干燥, 得到纳米二氧化硅接枝物 (SiO₂-g-P(GMA-co-BA)). 研究各种影响因素时所用的反应条件列于表 1.

Table 1 Reaction conditions for clarifying the influencing factors of the graft yielding*

Reaction	Monomer concentration (mol/L)	Initiator concentration (mol/L)	Reaction temperature (°C)	Reaction time (h)
a	Variable	0.0146	80	6
b	0.88	Variable	80	6
c	0.88	0.0146	Variable	6
d	0.88	0.0146	80	Variable

* Nano-SiO₂ concentration = 0.655 mol/L

借助 Netzsch TG-209 热重分析仪测定 SiO₂ 的接枝率, 用 Nicolet Nexus 670 FTIR 红外光谱仪分析接枝物的结构, 根据核磁共振谱 (Varian INOVA 500NB NMR) 分析共聚物的组成比, 接枝物的数均分子量则由 Walter 208LC 凝胶渗透色谱仪 (GPC) 测定.

1.3 复合材料的制备与表征

利用 Haake Rheocord 300p 转矩流变仪将接枝 SiO₂、聚丙烯以及氨基化聚丙烯共混均匀, 混炼条件为, 转子转速 60 r/min, 混炼温度 180℃, 混炼时间 10 min. 将共混物破碎后, 用 Y-350 垂直注射机注射成标准拉伸和冲击样条.

拉伸实验按 ASTM D638-98 标准在英国 Hounsfield H10K-S 万能实验机上进行. 按 ISO 179-2 标准, 用承德产 XJJ-5 冲击实验机测试样品的简支梁缺口冲击强度.

用 TA-DMA 2980 动态力学分析仪测试材料的动态力学性能, 采用双悬臂模式, 温度范围为-100 ~ 100℃, 升温速率为 3 K/min, 测试频率为 1 Hz, 振幅 10 μm.

在氮气气氛下, 用美国 TA Instruments 公司 MDSC2910 型调制示差扫描量热仪测定材料的结晶和熔融行为. 实验步骤为先迅速升温到 210℃, 恒温 5 min 以消除热历史, 再以 10 K/min 降到 40℃, 再以同样的速率升温到 210℃, 记录结晶和熔融曲线.

2 结果与讨论

2.1 反应条件对纳米 SiO₂ 共聚接枝率的影响

我们的前期工作详细研究了纳米 SiO₂ 接枝 GMA 的反应规律, 考察了各种反应条件对 SiO₂ 接枝 GMA 反应的转化率、接枝率、接枝效率, 以及接枝链分子结构的影响^[16]. 本文侧重于接枝共聚对反应性增容复合材料的影响, 为此, 首先需要考察反应条件对共聚大分子接枝率的控制作用 (图 1, 每个反应的条件见表 1). 与单一单体 GMA 接枝的情况类似, 如图 1(a) 所示, 共聚物接枝率基本上随单体浓度的增加而线性增大, 原因是在较高单体浓度下, 聚合反应的速率较大, 因而在反应的初始阶段, 将导致更多的单体与粒子表面上的双键反应而引起接枝率增大. 然而在图 1(b) 中, 随引发剂浓度的增加, 接枝率先大幅增加, 随后明显下降, 这种现象与纯 GMA 接枝的情形类似, 说明接枝反应过程主要发生在聚合初期, 而聚合后期则以产生均聚物为主. 当引发剂浓度较低时, 增大引发剂浓度, 有利于增加纳米粒子表面双键的引发几率, 故接枝率提高; 而后继续增大引发剂浓度, 则可能导致双基终止的速度增加, 则接枝率反而下降. 从图 1(c) 可见, 升高温度使接枝率下降, 可能是由于粒子的运动能力得以提高之故, 导致双基终止的几率增加. 另外由图 1(d) 可见, 延长反应时间, 接枝率有所提高, 但时间过长 (> 6 h), 接枝率反而降低.

图 2 给出了纯纳米 SiO₂ 及其接枝处理产物的红外光谱图, 在 SiO₂-g-P(GMA-co-BA) 的谱图上可以看到, 1730 cm⁻¹ 处出现了 C=O 的吸收峰, 而 910 cm⁻¹ 处则出现环氧的特征峰, 这说明该产物中存在 GMA 基团, 但是否含有 BA 基团尚不能确定. 为此, 利用核磁共振谱分析了接枝过程中所得均聚物的结构 (图 3), 并假定均聚物与接枝物具有相同的结构^[5,17]. 这是由于虽然可以利用氢氟酸溶解 SiO₂ 粒子, 但所获得的接枝物的结构可能发生改变, 即环氧基团可以与氢氟酸发生化学作用, 因而只能以均聚物的结构来推定接枝物的结构. 对图 3 各峰的归属进行分析, 可知 δ = 2.6 ~ 3.4 为与环氧基团相关的氢 (PGMA, $\begin{smallmatrix} \text{—CH—CH}_2 \\ | \\ \text{O} \end{smallmatrix}$, 3 个氢原子), δ

= 3.6 ~ 4.6 (PBA, PGMA, $\text{—CH}_2\text{—O—}$, 两个氢原子), δ = 1.6 ~ 1.8 (PBA, $\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—O—}$), 这说

明所得产物确为 GMA 与 BA 的共聚物. 根据 PGMA 中链段 $\text{—CH—CH}_2\text{—}$ 与 P(BA-*co*-GMA) 中 $\text{—CH}_2\text{—}$ O— 链段的 $^1\text{H-NMR}$ 积分面积比可以计算得到 PGMA 在共聚物中的物质的量分数, 计算为 $f_{\text{环氧基}} = (A_{\text{环氧基}} \div 3) \div (A_{\text{—CH}_2\text{—O—}} \div 2) = 0.71$, 即 PGMA 在

接枝共聚物中的量为 71%, 换算成质量分数则为 73%. 由 GPC 测定的未接枝共聚物的数据数均分子量为 1.2×10^4 , 重均分子量为 2.0×10^4 , 多分散系数为 1.7. 在以下实验中, 均采用接枝率为 24.1% 的 $\text{SiO}_2\text{-g-P(GMA-co-BA)}$ 填充 PP 制备复合材料.

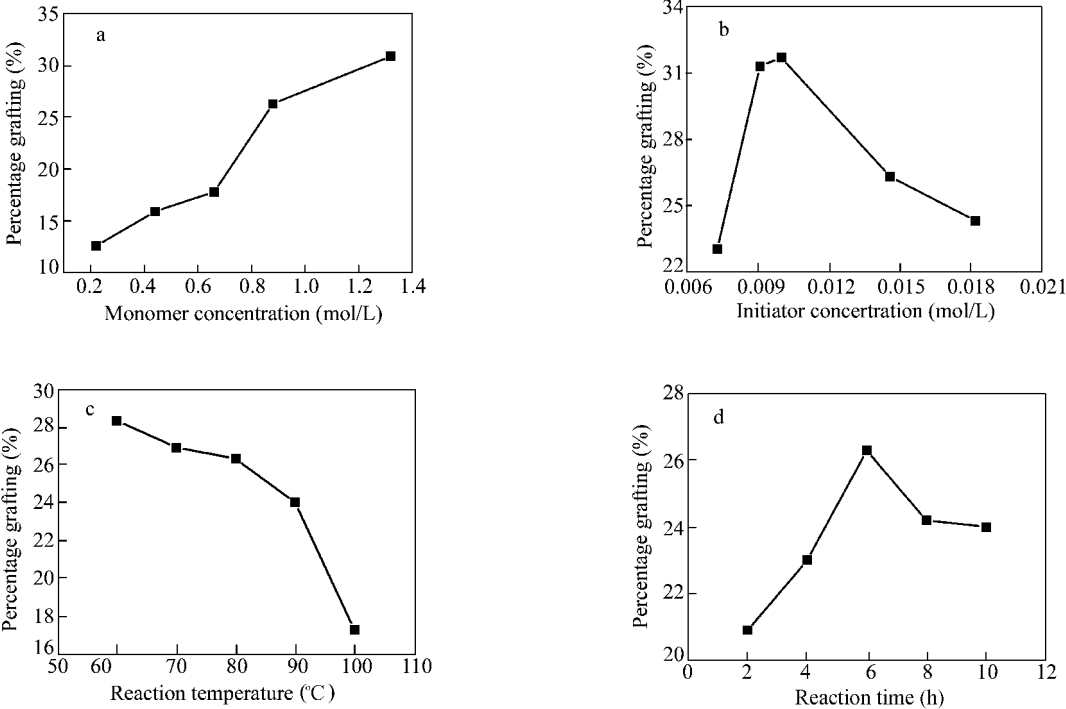


Fig. 1 Effects of (a) monomer concentration, (b) initiator concentration, (c) reaction temperature and (d) reaction time on the grafting yielding of GMA and BA copolymer on the surface of nano-SiO₂
Each reaction condition corresponds to Table 1

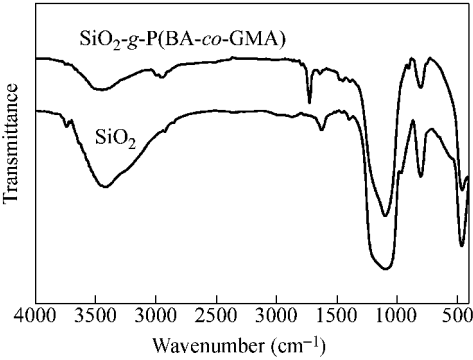


Fig. 2 FTIR spectra of untreated nano-SiO₂ and SiO₂-g-P(BA-*co*-GMA) (with a grafting yielding of 24.1%)
The ungrafted polymers had been extracted from the grafted nanoparticles prior to the measurement

2.2 反应性相容对复合材料力学性能的影响

从图 4(a) 看出, 未改性的 SiO₂ 对 PP 没有明显

增强效果, 并在含量较高时, 反而导致复合材料的拉伸强度下降, 原因是较高含量的粒子更难分散, 而团聚体本身是一种缺陷, 易造成应力集中致使材料的强度降低. 纳米 SiO₂ 粒子接枝了共聚物后, 复合材料的拉伸强度明显提高, 说明共聚接枝改性有利于提高纳米粒子与基体间的相容性, 而且界面处分子间的相互缠结加强了界面作用, 这些因素均有利于材料性能的提高. 当体系中引入反应性相容剂 (PP-*g*-NH₂) 后, 拉伸强度进一步提高, 显然归因于接枝链上环氧基与 PP-*g*-NH₂ 上的氨基发生的化学反应, 加强了两者间的界面作用. 从图 4(b) 可见, 各种复合材料的拉伸模量均高于纯 PP, 并随粒子含量的增加而逐渐提高. 然而, SiO₂-*g*-P(GMA-*co*-BA)/PP 的模量却低于未改性 SiO₂/PP 体系, 说明接枝链的刚性较低. 加入反应性相容剂后, 界面处的化学反应可增强界面相互作用, 因而复合体系的模量

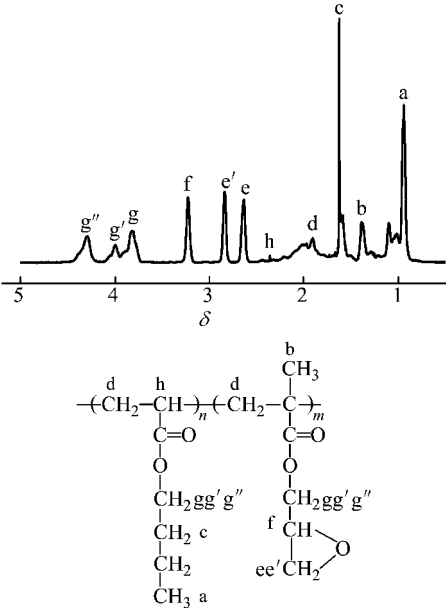


Fig. 3 ¹H-NMR spectrum of ungrafted P(BA-co-GMA) and assignments of the peaks

大大高于纯 SiO₂/PP 体系.

图 4(c) 表明,未处理 SiO₂ 和 SiO₂-g-P(GMA-co-BA) 均不能明显提高聚丙烯的缺口冲击强度,只有当加入反应性增容剂并达到一定量后(10 wt%),冲击强度才能被明显提高.当 SiO₂ 的体积分数为 0.66% 时,复合材料的冲击强度比纯 PP 的提高 90%.这也是因为反应性增容使纳米粒子与基体界面作用增强,在受到外力冲击时,纳米粒子能更好地分散和传递应力,阻止裂纹的扩展,吸收大量的塑性变形能,从而更有效地提高聚丙烯的韧性.由于 PP-g-NH₂ 的接枝率较低(1 wt%),因此其含量只有达到一定程度时才能满足材料的冲击性能对界面作用强度的要求.然而,这种强界面作用却会导致材料拉伸断裂伸长率的下降(图 5).事实上,添加未处理 SiO₂ 使 PP 的断裂伸长率降低很多,而添加 SiO₂-g-P(GMA-co-BA) 可显著提高 PP 的断裂伸长率,说明接枝共聚物具有柔性特征.当体系中引入反应性相容剂后,又使断裂伸长率下降,并随 PP-g-NH₂ 量的增加而下降更多,反映出界面作用增强对基体形变的阻碍效应.虽然反应性增容体系的断裂伸长率比不含反应性相容剂体系的低,但与纯 PP 的相当,而且可以通过改变 PP-g-NH₂ 量进行调节.同时,也应该可以通过调节接枝共聚物的组成比(如增加 PBA 的比例)来控制此性能,这一点有待进一步探索.

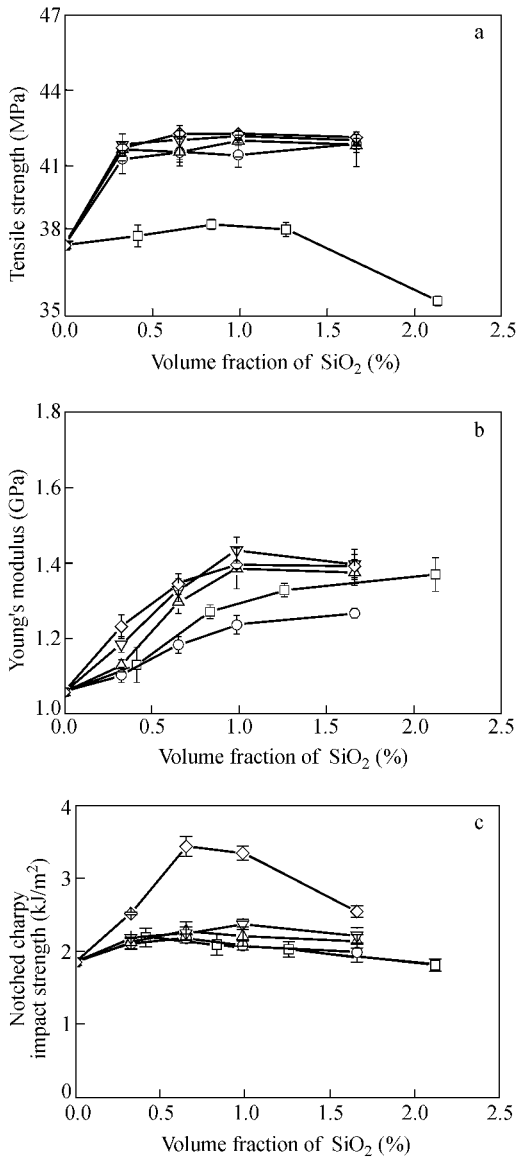


Fig. 4 Tensile strength (a), Young's modulus (b), and notched Charpy impact strength (c) of PP and its composites filled with nano-SiO₂ as a function of nano-SiO₂ content
□ SiO₂/PP; ○ SiO₂-g-P(BA-co-GMA)/PP; △ SiO₂-g-P(BA-co-GMA)/PP-g-NH₂/PP (PP-g-NH₂ content 2.5 wt%); ▽ SiO₂-g-P(BA-co-GMA)/PP-g-NH₂/PP (PP-g-NH₂ content 5 wt%); ◇ SiO₂-g-P(BA-co-GMA)/PP-g-NH₂/PP (PP-g-NH₂ content 10 wt%)

复合材料的界面作用对其动态力学性能有重要影响,因而动态力学性能可用于表征材料界面作用^[18].为此,本文测定了纯 PP 及其复合材料的内耗角正切 $\tan\delta$ 和损耗模量 E'' 与温度的关系(图 6),相应的内耗峰温(通常认为 PP 的 β 转变峰为其玻璃化转变峰,峰温 T_β 则为其玻璃化转变温度)和峰高列于表 2.结果表明,当体系中含有反

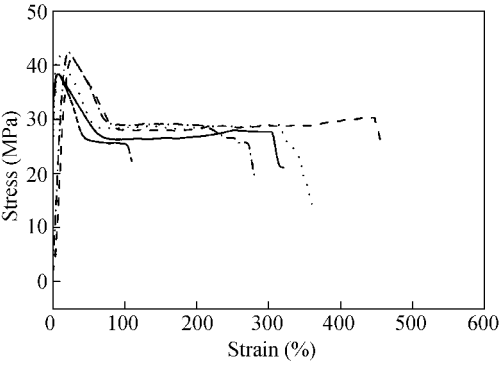


Fig. 5 Tensile stress-strain curves of PP and its composites
Contents of untreated SiO₂ and SiO₂-g-P (BA-co-GMA) in the composites = 3 wt%
— PP ; - - SiO₂/PP ; . . . SiO₂-g-P (BA-co-GMA)/PP ; - · - SiO₂-g-P (BA-co-GMA)/PP-g-NH₂/PP (PP-g-NH₂ content 2.5 wt%) ; ----- SiO₂-g-P (BA-co-GMA)/PP-g-NH₂/PP (PP-g-NH₂ content 10 wt%)

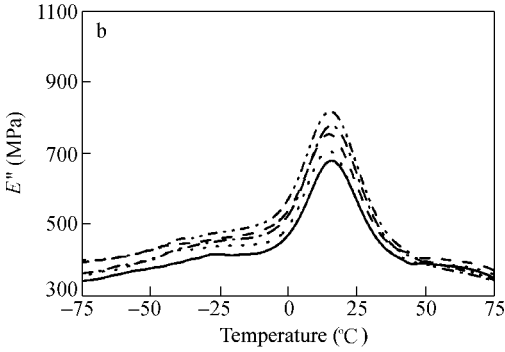
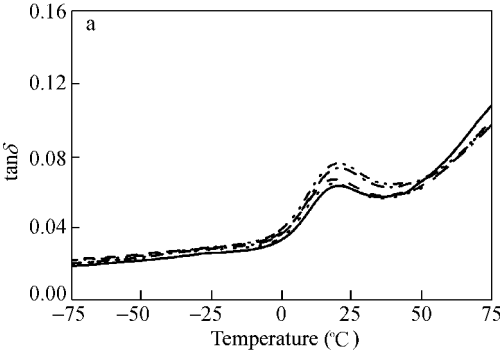


Fig. 6 $\tan\delta$ (a) and loss modulus (b), E'' of PP and its composites as a function of temperature
SiO₂-g-P(BA-co-GMA) content in the composites = 3 wt%
— PP ; - - - SiO₂-g-P(BA-co-GMA)/PP ; ----- SiO₂-g-P(BA-co-GMA)/PP-g-NH₂/PP (PP-g-NH₂ content 2.5 wt%) ; - · - · - SiO₂-g-P(BA-co-GMA)/PP-g-NH₂/PP (PP-g-NH₂ content 5 wt%) ; - · - · - SiO₂-g-P(BA-co-GMA)/PP-g-NH₂/PP (PP-g-NH₂ content 10 wt%)

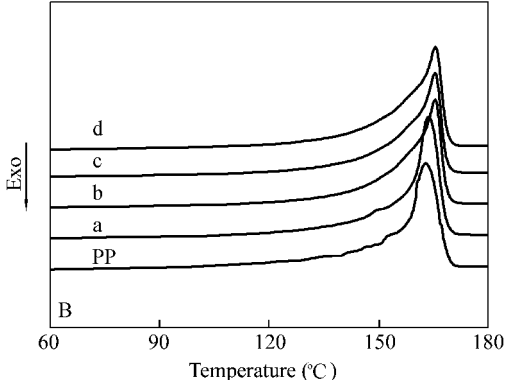
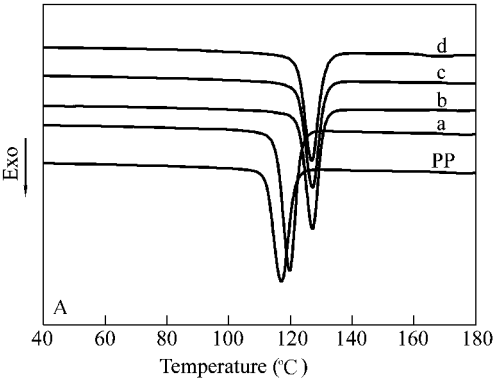


Fig. 7 DSC (A) cooling and (B) heating traces of PP and SiO₂-g-P(BA-co-GMA)/PP composites
The content of SiO₂-g-P(BA-co-GMA) is 5 wt% ; The content of PP-g-NH₂ : a) 0 ; b) 2.5 wt% ; c) 5 wt% ; d) 10 wt%

应性相容剂时,内耗峰温随之升高,峰高也逐渐提高,表明粒子与基体间强的界面作用阻碍了基体分子链段的运动,增加了内耗^[11,12].此外,材料的内耗与冲击韧性之间有一定的联系,通常材料的内耗越大,韧性越好,这与反应性增容体系具有较高冲击强度的结果是一致的.

Table 2 Dynamic mechanical analysis of PP and SiO₂-g-P (BA-co-GMA)/PP composites *

Content of PP-g-NH ₂ (wt%)	T_{β} (°C)	$\tan\delta$	E'' (MPa)
Neat PP	16.8	0.062	686.61
0	16.4	0.063	759.61
2.5	17.5	0.065	700.98
5.0	19.2	0.073	764.88
10	18.9	0.076	802.12

* SiO₂-g-P(BA-co-GMA) content = 3 wt%

Table 3 Crystallization and melting behaviors of PP and SiO₂-g-P(BA-co-GMA)/PP composites *

Content of PP-g-NH ₂ (wt%)	<i>T_m</i> ^a (°C)	<i>T_c</i> ^b (°C)	<i>T_{onset}</i> ^c (°C)	<i>T_m</i> - <i>T_c</i> (°C)	Δ <i>W</i> ^d (°C)	<i>X_c</i> ^e (%)
Neat PP	163.3	117.1	121.6	46.2	6.1	53.3
0	163.9	119.8	123.4	44.1	4.6	56.6
2.5	165.6	127.2	130.8	38.4	4.7	56.8
5.0	165.6	127.2	131.2	38.4	5.0	54.4
10	165.7	126.9	131.2	38.8	5.1	51.8

* SiO₂-g-P(BA-co-GMA) content = 5 wt%

^aPeak melting temperature ; ^bPeak crystallization temperature ; ^cOnset crystallization temperature ; ^dWidth at half height of the endothermic peak ;

^eCrystallinity of PP

2.3 反应性增容对复合材料结晶性能的影响

以往的研究已经发现无机纳米 SiO₂ 对 PP 的结晶具有异相成核作用.从图 7 和表 3 可以看出,加入 SiO₂-g-P(BA-co-GMA)后,PP 的结晶温度略有升高,即纳米 SiO₂ 粒子对 PP 确有异相成核的作用,但效果不大.加入反应性增容剂后,PP 的结晶温度比纯 PP 大幅度提高,过冷度降低,说明反应性增容更有利于粒子发挥异相成核作用.显然,这种成核作用与粒子和基体间的相互作用有关,

即成核作用的增强是因为粒子与基体间的相互作用增强所致.另外,所有复合体系的熔融半峰宽均小于纯 PP,说明 PP 的晶粒尺寸变小,但各个体系的熔点和结晶度基本相近,则表明 PP 的晶型和结晶完善程度没有发生大的变化.另外,含 10 wt% PP-g-NH₂ 复合体系的结晶度实际上还低于纯 PP,但该体系的综合性能却最好,说明材料性能的提高,并非来源于 PP 结晶的变化,而主要是纳米粒子增强增韧作用的贡献.

REFERENCES

1 Wa ng G,Chen X,Huang R,Zhang L. J Mater Sci Lett,2002,21 985 ~ 986

2 Zhang Liangjun(张良均),Tong Shenyi(童身毅),Fan Qingchun(樊庆春). Plastic Industry(塑料工业),2004,32(7) 36 ~ 38

3 Wang Pinghua(王平华),Yan Manqing(严满清). Chinese J Appl Chem(应用化学),2003,20(11) 1066 ~ 1070

4 Wu Runde(邬润德),Tong Xiaoli(童筱莉),Zhou Zhiguo(周治国). China Plastics(中国塑料),2003,17(10) 24 ~ 26

5 Rong M Z,Zhang M Q,Zheng Y X,Zeng H M,Walter R,Friedrich K. Polymer,2001,42 167 ~ 183

6 Rong M Z,Zhang M Q,Wang H B,Zeng H M. Appl Surf Sci,2002,200 76 ~ 93

7 Wu C L,Zhang M Q,Rong M Z,Friedrich K. Polym Polym Compos,2003,11 559 ~ 562

8 Zhang M Q,Rong M Z,Zeng H M,Schmitt S,Wetzel B,Friedrich K. J Appl Polym Sci,2001,80 2218 ~ 2227

9 Rong M Z,Zhang M Q,Pan S L,Lehmann B,Friedrich K. Polym Intl,2004,53 176 ~ 183

10 Rong M Z,Zhang M Q,Pan S L,Friedrich K. J Appl Polym Sci,2004,92 1771 ~ 1781

11 Ruan W H,Zhang M Q,Rong M Z,Friedrich K. J Mater Sci,2004,39 3475 ~ 3478

12 Ruan W H,Zhang M Q,Rong M Z,Friedrich K. Polym Polym Compos,2004,12 1 ~ 11

13 Lu Q W,Macosko C W. Polymer,2004,45 1981 ~ 1991

14 Sadhu V B,Pionteck J,Potschke P,Jakisch L,Janke A. Macromol Symp,2004,210 165 ~ 174

15 Lu Q W,Macosko C W,Horrior J. J Polym Sci Polym Chem,2005,43 4217 ~ 423216

16 Zhou H J,Rong M Z,Zhang M Q,Lehmann B,Friedrich K. Polymer J,2005,37(9) 677 ~ 685

17 Espiard Ph,Guyot A. Polymer,1995,23 4391 ~ 4395

18 Zeng Hanmin(曾汉民),Rong Minzhi(容敏智),Zhang Mingqiu(章明秋). Polym Bull(高分子通报),1998,(2) 1 ~ 10

REACTIVE COMPATIBILIZATION OF NANO-SILICA/POLYPROPYLENE COMPOSITES

ZHOU Hongjun¹, RONG Minzhi², ZHANG Mingqiu², RUAN Wenhong²¹ Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education of China² Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Demonstrated the feasibility of improving mechanical performance of nano-silica/polypropylene (PP) composites by reactive compatibilization. That is, nano-silica particles were grafted by a copolymer of glycidyl methacrylate and butyl acrylate, which were then compounded with PP and the reactive compatibilizer aminated PP. Accordingly, a stronger interfacial adhesion was obtained as characterized by both dynamic mechanical analysis and crystallization behaviors. It helped to give full play to the nanoparticles for toughening and strengthening PP. The factors that influence the graft polymerization and the effect of reactive compatibilization on the properties of nano-silica/PP composites were studied in detail. The results showed that tensile strength, Young's modulus and notch impact strength of PP can be increased at rather low nano-silica contents.

Key words Polypropylene, Silica nanoparticle, Surface grafting copolymerization, Reactive compatibilization