

增容剂对聚丙烯/粘土纳米复合材料热分解动力学的影响*

丁超 何慧 薛峰 郭宝春 贾德民**

(华南理工大学材料科学与工程学院 广州 510640)

摘 要 采用三单体固相接枝聚丙烯作为增容剂制备了聚丙烯粘土纳米复合材料.通过 XRD 和 TEM 表征了其纳米结构.利用动态 TGA 方法研究了聚丙烯和纳米复合材料的热稳定性.分别采用 Flynn-Wall-Ozawa 和 Kissinger 法研究了聚丙烯及其纳米复合材料的热分解动力学.结果都表明,蒙脱土的加入明显提高了聚丙烯的起始热分解温度,纳米复合材料热失重 10% 时的温度比聚丙烯提高 40 K 左右;纳米复合材料的热分解温度区间明显比聚丙烯的窄;纳米复合材料热分解表观活化能明显增大,与聚丙烯相比提高 50% 以上.

关键词 聚丙烯, 粘土, 纳米复合材料, 热分解, 动力学

改善复合材料的热性能是复合材料的研究的一个主要方向.聚合物/粘土纳米复合材料作为一种新型的复合材料,由于少量粘土以纳米尺寸分散在聚合物基体中可以带来复合材料力学性能,热性能等大幅度提高,近年来成为研究的热点.粘土的加入可以带来聚合物热性能的提高已经有很多报道^[1-5].

聚丙烯(PP)是一种大品种的通用塑料,通过制备聚丙烯/粘土纳米复合材料将通用塑料工程化是聚丙烯研究的一个主要方向^[6-15].但是对于聚丙烯/粘土纳米复合材料的热分解行为研究较少^[16],鲜见通过动力学研究聚丙烯/粘土纳米复合材料分解过程的文献报道.

聚丙烯作为一种非极性材料,无法与粘土直接共混得到热力学稳定的纳米复合材料,目前常见办法是添加聚丙烯-*g*-马来酸酐(PP-*g*-MAH)为增容剂.聚丙烯三单体固相接枝物聚丙烯-*g*-甲基丙烯酸甲酯/马来酸酐/丙烯酸丁酯(PP-*g*-MMA/MAH/BA)是一种接枝率比较高的接枝物,一般接枝率可以达到 10% 以上^[17].因此,与 PP-*g*-MAH 相比较,相同质量份数的添加量含有更多的极性基团,具有更好的相容效果.在先前的工作中,我们将高接枝率的三单体接枝聚丙烯作为增容剂用于 PP/粘土纳米复合材料体系中,增容剂的用量与改性蒙脱土的用量 1:1 时可以达到良好的增容效果,并且导致纳米复合材料的性能有明显的提高^[18].本文采用三单体固相接枝聚丙烯为相容剂,制备了聚丙烯/粘土纳米复合材料,尝试通过

热分析方法对其热分解动力学进行研究.

1 实验部分

1.1 主要原料

PP, F401, 广州银珠聚丙烯有限公司;聚丙烯与甲基丙烯酸甲酯、马来酸酐、丙烯酸丁酯三单体固相接枝共聚物(PP-*g*-MMA/MAH/BA, 以下简称 TMPP), 按照文献[17]的方法制备, 接枝率 10.2%, 酸值 27.6 mg; 蒙脱土(MMT), 广东南海无机矿产公司, 离子交换容量 100 meq/100 g; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)上海伯奥生物科技有限公司, 化学纯.

1.2 PP/OMMT 纳米复合材料的制备

有机蒙脱土(简称 OMMT)的改性见前文^[18]. 将 PP 与不同添加量的 1:1 质量比的 OMMT, TMPP 在 453 K 下在德国 PLE-651 型 Brabender 转矩流变仪中混合 15 min. 然后取出进行测试.

1.3 X 射线衍射(XRD)

采用日本理学公司 D/max-III 型 X 射线衍射仪, 以 CuK α 作为辐射源, 加速电压 40 kV, 电流 30 mA. 试样为 15 mm $\times$ 15 mm 大小的板材.

1.4 透射电镜(TEM)

采用日本电子 JEM-100CX II 透射电子显微镜, 超薄切片.

1.5 热分解动力学研究

用美国 TA instruments TGA 2050 热重分析仪对试样进行热重分析. 氮气保护, 样品质量 10 ~ 20 mg, 升温速率 5, 10, 20, 30 K/min. 测试温度范围

* 2004-10-19 收稿, 2005-01-17 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20304003)、广东省自然科学基金重点项目(基金号 020966)和广东省自然科学基金团队项目(项目号 39172)资助项目; **通讯联系人, E-mail: psdmjla@scut.edu.cn

从室温到 873 K, N_2 流量 40 mL/min. 分别记录热分解曲线.

2 结果与讨论

2.1 纳米复合材料的结构表征

图 1 是不同含量蒙脱土的纳米复合材料的 X 射线衍射谱图. 从图中可以看出, 纳米复合材料中蒙脱土所表现出的特征衍射峰基本都在 $2\theta = 2.52^\circ$ 处, 对应的层间距为 3.5 nm. 而未改性蒙脱土的层间距一般为 1.27 nm 左右, 改性蒙脱土层间距在 2.4 nm 左右, 说明在增容剂的作用下, 聚合物分子链进入蒙脱土层间, 使蒙脱土层间距增大. 此外可以看到, 随着蒙脱土含量的增加, 复合

材料的衍射峰角度变化不大, 但是强度逐渐增加, 说明随着蒙脱土含量的增加, 插层结构逐渐增加.

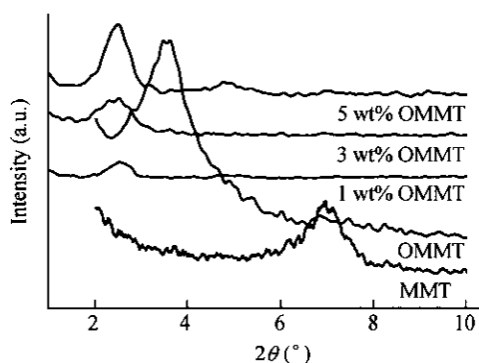


Fig. 1 XRD patterns of MMT, OMMT and nanocomposites with different OMMT contents

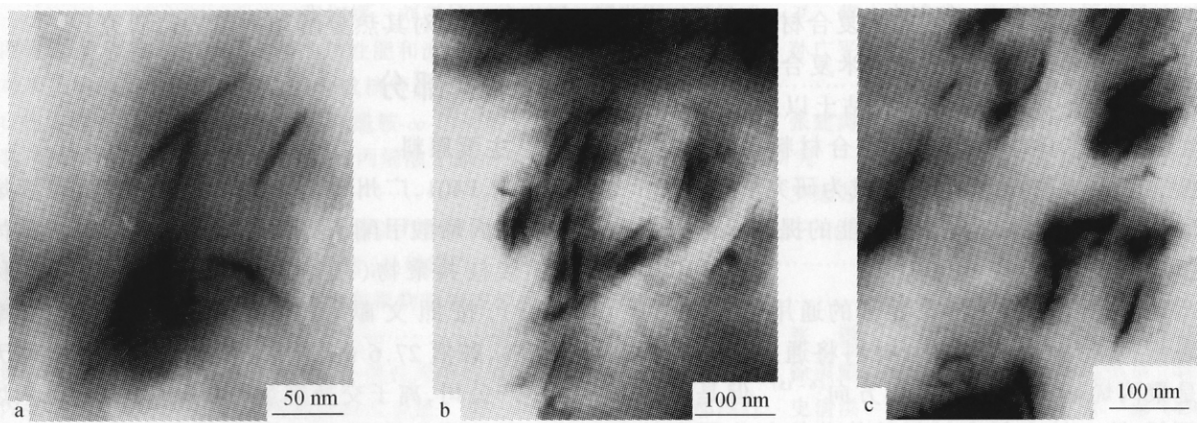


Fig. 2 TEM patterns of PP nanocomposites with different OMMT contents

图 2 是不同蒙脱土含量的纳米复合材料的 TEM 谱图. 图中黑色部分代表蒙脱土. 在 1 wt% OMMT 含量纳米复合材料 (图 2a) 中, 蒙脱土分散比较好, 基本以单片层剥离或者少量插层结构存在. 从 3 wt% OMMT 含量纳米复合材料 (图 2b) 的 TEM 谱图中可以看出, 剥离结构的蒙脱土数目依然较多, 但是也出现了一些厚度大约 20 nm 左右的插层结构. 图 2(c) 代表了 5 wt% OMMT 含量纳米复合材料的结构. 其中剥离结构的蒙脱土数量极少, 主要是插层结构. 硅酸盐片层的厚度不大, 但是出现了团聚现象. 从 XRD 和 TEM 谱图都可以确定形成了聚丙烯粘土纳米复合材料.

2.2 PP/粘土纳米复合材料的热分解行为

图 3 是聚丙烯和不同 OMMT 含量的 PP/蒙脱土纳米复合材料的热分解曲线. 从图中可以看到, 在 10 K/min 的升温速率下, 与聚丙烯相比较, 纳米复合材料的起始热分解温度得到了较大的提高. 失重 10% 的温度提高了将近 40 K. 加入 3 wt% 蒙

脱土的纳米复合材料的热稳定性最高. 对于 PP 来说, 快速分解过程中分解速率较小, 从失重 20% 到失重 80% 的温度范围为 42 K. 而蒙脱土的片层结构明显地抑制了 PP 在较低温度时的分解. 纳米复合材料在 700 K 左右才完成失重 20% 的过程, 然后在短短的十几度内完成了失重 20% 到失重 80% 的热分解过程. 纳米复合材料热稳定性的提高是由于蒙脱土以纳米片层均匀分布在聚合物基体中, 限制低温下聚合物碳碳键断裂带来的挥发性分解产物从纳米复合材料中逃逸, 以及挥发性降解产物在粘土上的物理化学吸附所引起的^[3, 16, 19].

2.3 用 Flynn-Wall-Ozawa 法研究热分解动力学

Flynn-Wall-Ozawa 法^[20, 21] 是一种积分法, 它避开了反应机理函数的选择而直接求出 E 值. 与其他方法相比较, 它避免了因为反应机理函数的假设不同而可能带来的误差. 因此往往可以用于检验假设反应机理函数的方法求出的活化能值, 这

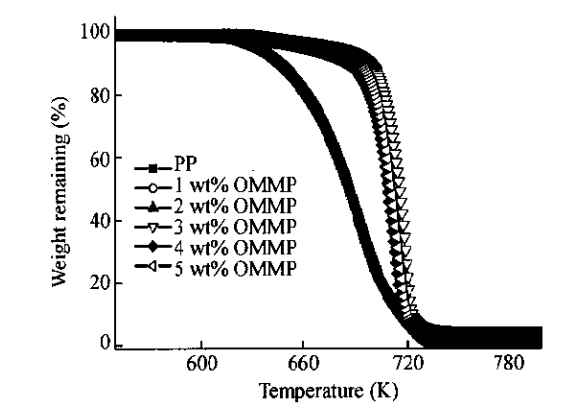


Fig. 3 TGA curve of PP and nanocomposites at heating speed of 10 K/min

是此类方法的一个突出优点.采用

$$\int_0^a \frac{da}{f(a)} = G(a) = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \quad (1)$$

式中 α 是分解反应转化率, E 是分解活化能, R 是热力学常数.

按照 Doyle 近似,可得 Ozawa 公式:

$$\lg \beta = \lg \left(\frac{AE}{RG(a)} \right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (2)$$

由于不同 β_i 下各热谱峰顶温度 T_{pi} 处各 α 值近似相等,由此可用 $\lg \beta - \frac{1}{T}$ 成线性关系来确定 E 值.

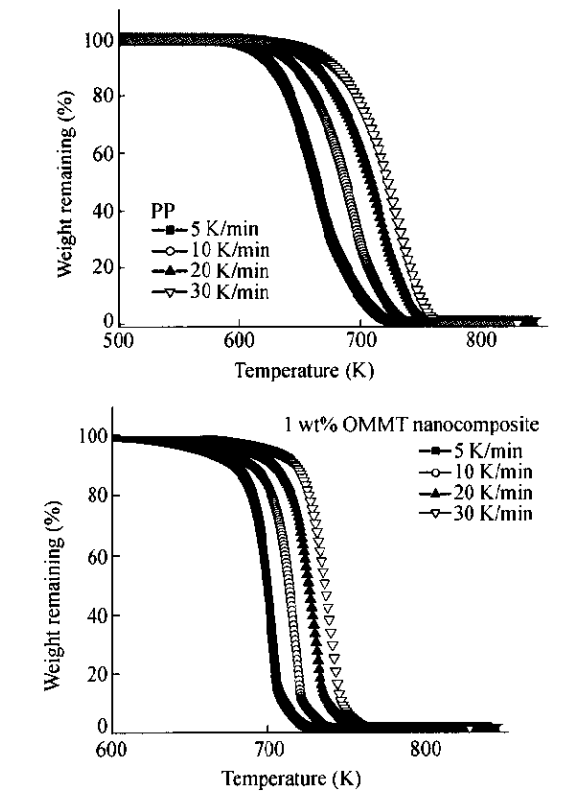


Fig. 4 TGA curves of PP and 1 wt% OMMT nanocomposite at different heating speeds

图 4 是聚丙烯和含蒙脱土复合材料的热失重曲线图.从图 5 聚丙烯和含蒙脱土复合材料两者 5 K/min 的升温微分曲线上可以看出聚丙烯的热分解曲线温度范围(600 ~ 720 K)较宽而微分曲线强度较小.而相同的升温速率下,含有蒙脱土的纳米复合材料其热失重微分曲线显得窄而尖(660 ~ 720 K),说明后者的热分解速率明显大于纯聚丙烯.纳米复合材料分解速率的提高主要是由于蒙脱土片层在较低的温度下限制了聚丙烯分子挥发性分解产物的逃逸,使纳米复合材料中的挥发性分解产物在较高的温度下才开始挥发,导致分解温度区间减小.

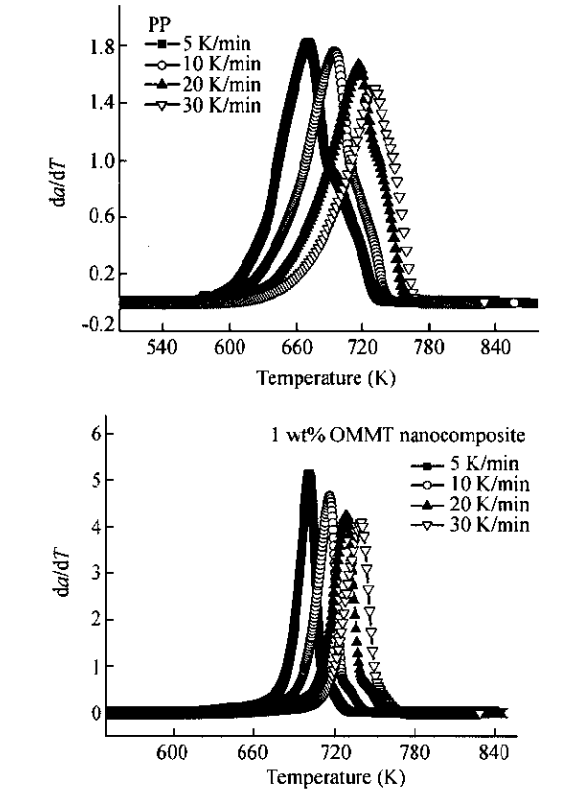


Fig. 5 TGA differential curves of PP and 1 wt% OMMT nanocomposites at different heating speeds

图 6 是根据 Flynn-Wall-Ozawa 模型得到的 $\lg \beta - \frac{1}{T}$ 拟合曲线.从曲线中可以看到聚丙烯热分解行为随升温速率的变化变化比较明显.而纳米复合材料的失重速率最大点温度对于升温速率敏感性较差.表 1 是利用拟合曲线 $\lg \beta - \frac{1}{T}$ 的斜率和截距,根据方程式(2)计算的热分解活化能.可以看出,粘土的加入明显的带来了热分解活化能的提高,与 PP 相比,纳米复合材料表观热分解活化

能的提高都有 50% 以上。

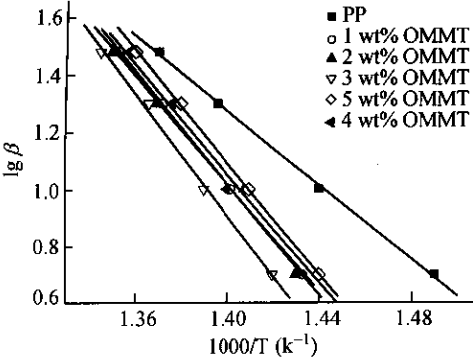


Fig. 6 Kinetics of thermal decomposition of PP and nanocomposites by using Flynn-Wall-Ozawa equation

Table 1 Characteristics of TGA kinetic data of PP and nanocomposites by using Flynn-Wall-Ozawa equation and Kissinger equation

Sample	E_d (kJ/mol)	
	FWO method	Kissinger method
PP	118.53	112.61
OMMT, 1 wt%	178.89	177.82
OMMT, 2 wt%	178.33	175.04
OMMT, 3 wt%	193.20	191.48
OMMT, 4 wt%	178.33	175.60
OMMT, 5 wt%	173.39	170.90

2.4 用 Kissinger 法研究热分解动力学

Kissinger 法^[22]是一种研究热分解行为的微分方法.它也是由多条微商型热分析曲线的峰值温度 T_p 和升温速率 β 的关系求解动力学参数表观活化能。

由 Arrhenius 公式和 $f(\alpha) = (1-\alpha)^n$ 可以推出

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-E/RT} (1-\alpha)^n \tag{3}$$

对式(3)两边微分,并取 $T = T_p$,可以得到

$$\frac{E}{RT_p^2} \frac{dT}{dt} = An(1-\alpha_p)^{n-1} e^{-E/RT_p} \tag{4}$$

Kissinger 认为, $n(1-\alpha_p)^{n-1}$ 与 β 无关,其值近似等于 1,将此代入,在两边取对数,可得方程(5),即 Kissinger 公式:

$$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right) = \ln\frac{A_k R}{E_k} - \frac{E_k}{R} \frac{1}{T_{pi}}, i = 1, 2, \cdots, 4 \tag{5}$$

由 $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right)$ 对 $\frac{1}{T_{pi}}$ 作图,可以得到一条直线,从直线的斜率可以求出 E_k ,从截距求出 A_k 。

根据 Kissinger 方程,从微分曲线上可以读出该升温速率下的失重速率最快时的温度 T_p ,以

$\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right)$ 对 $\frac{1}{T_{pi}}$ 作图,可得图 7。

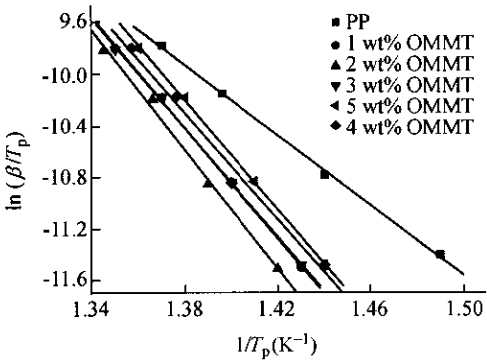


Fig. 7 Kinetics of thermal decomposition of PP and nanocomposites by using Kissinger equation

Kissinger 法处理聚丙烯和其粘土纳米复合材料热分解行为的数据见图 7 和表 1.可以看出它与 Flynn-Wall-Ozawa 模型得到的数据基本吻合.说明无论是采用积分的方法还是微分的方法都可以得到纳米复合材料的动力学参数表观活化能。

蒙脱土在聚合物基体中的分散形式主要有两种,剥离型和插层型.剥离的单片层粘土均匀分散在 PP 基体中,由于其具有较大的比表面积,故而与 PP 基体有较强的相互作用;插层结构的蒙脱土的比表面积明显小于剥离型的蒙脱土,因而与 PP 基体的相互作用较弱.此外,插层结构分布的蒙脱土对于热和气体分解产物的阻隔作用低于剥离结构分布的蒙脱土,当蒙脱土含量较低的时候,纳米复合材料是一个剥离占优的结构.随着蒙脱土含量增多,剥离结构的蒙脱土达到一个极大值后,插层型结构的蒙脱土逐渐增多,纳米复合材料的结构为剥离/插层型共存型.蒙脱土含量进一步增大,形成了插层型为主的纳米结构。

蒙脱土与 PP 基体之间相互作用带来了键断裂能的增大,这是纳米复合材料表观活化能提高的主要原因.动力学分析表明 3% 蒙脱土含量时纳米复合材料的表观分解活化能最大,说明此时的蒙脱土分散最好,剥离结构的含量比其他样品多,TEM 分析也印证了这一点.但是插层结构的蒙脱土片层仍然有热和气体分解产物的阻隔作用,所以插层/剥离结构的纳米复合材料与纯聚合物相比仍然有较高的活化能.纳米复合材料的表观分解活化能值与 PP 相比,提高较为明显,但是蒙脱土含量变化对于活化能的影响不是很明显。

综上所述,用三单体固相接枝物为增容剂,制

备了聚丙烯粘土纳米复合材料.蒙脱土的加入明显提高聚丙烯的起始热分解温度,纳米复合材料热失重 10% 时的温度比聚丙烯提高 40 K 左右.纳

米复合材料的热分解温度区间明显比聚丙烯的窄.纳米复合材料热分解表观活化能与聚丙烯相比提高 50% 以上.

REFERENCES

- 1 Agag T, Koga T, Takeichi T. *Polymer*, 2001, 42(8): 3399 ~ 3408
- 2 Liu T X, Liu Z H, He C B. *Polym Degrad Stab*, 2003, 81(1): 47 ~ 56
- 3 Guo B C, Jia D M, Cai C G. *Europ Polym J*, 2004, 40(8): 1743 ~ 1748
- 4 Vyazovkin S, Dranca I, Fan X W, Advincula R. *Macromolecular Rapid Communications*, 2004, 25(3): 498 ~ 503
- 5 Zanetti M, Bracco P, Costa L. *Polym Degrad Stab*, 2004, 85(1): 657 ~ 665
- 6 Kato M, Usuki A, Okada A. *J Appl Polym Sci*, 1997, 66(9): 1781 ~ 1785
- 7 Hasegawa N, Okamoto H, Kato M, Usuki A. *J Appl Polym Sci*, 2000, 78: 1918 ~ 1922
- 8 Manias E, Touny A, Wu L, Strawhecker K, Lu B, Chung T C. *Chem Mater*, 2001, 13(10): 3516 ~ 3523
- 9 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
- 10 Ma Jisheng(马继盛), Qi Zongneng(漆宗能), Li Ge(李革), Hu Youliang(胡友良). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (5): 589 ~ 593
- 11 Ma Jisheng(马继盛), Qi Zongneng(漆宗能), Zhang Shufan(张树范), Wang Xin(王新), Chen Shijuan(陈士娟), Hu Youliang(胡友良). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2001, 22(10): 1767 ~ 1770
- 12 Okamoto M, Nam P H, Maiti P, Kotaka T, Hasegawa N, Usuki A. *Nano Lett*, 2001, 1(6): 295 ~ 298
- 13 Xu Weibing(徐卫兵), Ge Mingliang(戈明亮), He Pingsheng(何平笙). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2001, (5): 584 ~ 588
- 14 Ma Jisheng(马继盛), Zhang Shimin(张世民), Qi Zongneng(漆宗能), Hu Youliang(胡友良), Zhang Shufan(张树范). *Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报)*, 2002, 23(4): 734 ~ 738
- 15 Gilman J W, Jackson C L, Morgan A B. *Chem Mater*, 2000, 12(7): 1866 ~ 1873
- 16 Qin H L, Zhang S M, Zhao C G, Feng Meng, Yang M S, Shu Z J, Yang S S. *Polym Degrad Stab*, 2004, 85(2): 807 ~ 813
- 17 Jia Demin(贾德民), Luo Yuanfang(罗远芳), He Hui(何慧), Wang Xingwang(王兴旺). *China patent*, 17A, CN1133669. 2004-01-07
- 18 Ding C, Jia D M, He H, Guo B C, Hong H Q. *Polymer Testing*, 2005, 24(1): 94 ~ 100
- 19 Zanetti M, Camino G, Peichert P, Mulhaupt R. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22(3): 176 ~ 180
- 20 Ozawa T. *Bull Chem Soc Jpn*, 1965, 38(11): 1881 ~ 1886
- 21 Flynn J H, Wall L A. *J Polym Sci Part B, Polymer letter*, 1966, 4(3): 323 ~ 328
- 22 Kissinger H E. *Anal Chem*, 1957, 29(11): 1702 ~ 1706

INFLUENCE OF COMPATIBILIZER ON THE KINETICS OF THERMAL DECOMPOSITION OF POLYPROPYLENE/CLAY NANOCOMPOSITES

DING Chao, HE Hui, XUE Feng, GUO Baochun, JIA Demin

(College of Material Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract Polypropylene/clay nanocomposites were prepared with three monomers solid-phase grafted PP as compatibilizer. The nanostructures were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). Dynamic thermogravimetric analysis (TGA) of PP and the nanocomposites was performed. Flynn-Wall-Ozawa and Kissinger equations were used to compute the weight loss data and calculate the activation energies of decomposition. The temperature of weight loss of 10% for the nanocomposites is 40 K higher than that for the neat PP. The decomposition region for the nanocomposites was also found to be much narrow than that for the neat PP. The apparent activation energy of thermal decomposition of the nanocomposites was 50% higher than that of the neat PP.

Key words Polypropylene, Clay, Nanocomposite, Thermal decomposition, Kinetics