

·研究简报·

聚丙烯/凹凸棒石纳米复合材料的制备与性能研究^{*}

李丽坤^{1,2} 马永梅^{1**} 官建国² 王佛松¹

(¹ 中国科学院化学研究所 北京分子科学国家实验室新材料实验室 北京 100080)

(² 武汉理工大学材料复合新技术国家重点实验室 武汉 430070)

摘 要 以聚丙烯(PP)为聚合物基体,天然凹凸棒石(ATP)为无机组分,经过氧化聚乙烯对 ATP 表面进行包覆处理,用熔融共混的方法制备了 PP/ATP 纳米复合材料.扫描电镜结果显示,经本方法处理后的 ATP 在 PP 基体中分散较为均匀. ATP 棒晶簇直径最佳分散尺寸能达到 20 ~ 40 nm,比未处理 ATP 在基体中的棒晶簇直径小 10 nm 以上;XRD 测试表明,未处理 ATP 和处理后的 ATP 均有使 PP 晶粒细化的作用,同时不改变 PP 的 α 晶型;DSC 结果显示,ATP 的加入提高了 PP 的结晶温度和结晶度,说明 ATP 有一定的成核作用.通过对复合材料的力学性能测试发现,经过处理的 ATP 制备的复合材料力学性能优于未处理 ATP 复合材料对 PP 力学性能的改善.其中 ATP 与氧化聚乙烯固含量的质量比为 2:1,ATP 含量为 3 wt% 时复合材料力学性能达到最好.缺口冲击强度比纯 PP 最高提高了 83%,提高幅度显著.经过处理的 ATP 制备的复合材料拉伸强度提高了 6% ~ 11%,弯曲强度提高了 33% ~ 45%,弯曲模量提高了 90% ~ 106%.

关键词 聚丙烯,凹凸棒石,纳米复合材料,力学性能

聚丙烯(PP)是一种应用广泛的通用塑料,它的低韧性对其应用限制较大,所以 PP 的强韧化研究一直是研究热点课题^[1].纳米技术的出现对 PP 的增强、增韧改性开发应用提供了一种全新的方法和途径.通过简单的方法将 PP 与无机纳米粒子复合能获得增韧的同时提高强度的纳米复合材料,具有重要的研究意义和工业价值^[2].

目前无机刚性粒子对 PP 的增韧研究中,报道多集中在纳米 CaCO_3 和 SiO_2 上,对提高复合材料缺口冲击强度和拉伸强度分别有良好的贡献. Chan 等^[3] 用纳米 CaCO_3 填充均聚聚丙烯,较纯 PP 的缺口冲击强度提高 3 ~ 4 倍,而拉伸强度和弯曲强度却有所下降.其中纳米 CaCO_3 的填充量为 9.2%.填充纳米 SiO_2 也有相同的增韧效果.欧宝立等^[4] 在纳米 SiO_2 表面接枝丙烯酸酯后提高了有机聚合物与无机纳米粒子的界面相容性,使无缺口试样的 Charpy 冲击性能在填充量为 3.5% 时达到最大,其冲击强度可提高 9 倍,而拉伸强度在填充量为 4% 时达最大,可提高 19.8%. Shen 等^[5] 用油酸改性纳米 SiO_2 粒子填充 PP,复合材料缺口冲击强度在 SiO_2 含量为 0.4% 时提高了 89.5%,而在 SiO_2 含量为 1.5% 时弯曲强度提高了 32%.

在相同的填充量下既能使 PP 的缺口冲击强度值明显提高,又能使其拉伸强度提高的报道不多见. PP/层状硅酸盐纳米复合材料的研究工作也是热点之一^[6-9].因层状硅酸盐的片层结构尺寸的改变而影响到复合材料的微晶结构形态、结晶行为、热稳定性能、流变行为改变的研究很多,但使复合材料的力学性能有明显改善的报道则不多. Liu 等^[10] 用甲基丙烯酸酯作为增容剂制备的 PP/蒙脱土纳米复合材料,在蒙脱土含量为 7% 时,复合材料拉伸强度较纯均聚 PP 提高了 27%,同时拉伸模量达到最大,而缺口冲击强度基本保持不变.

凹凸棒石是一种具有特殊层链状分子结构的含水富镁铝硅酸盐矿物,其典型的理论化学式为 $\text{Si}_8\text{Mg}_5\text{O}_{20}[\text{Al}](\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ^[11].凹凸棒石(ATP)作为天然的一维纳米材料被用于聚合物以降低成本和提高聚合物材料的各项性能^[12].目前对聚合物基 ATP 纳米复合材料研究较多的是用于环氧类树脂、聚酰胺这类极性聚合物和橡胶中^[13-15]. Pan 等^[15] 用 ATP 填充尼龙 6,在 ATP 含量为 4% 时,拉伸强度提高 15%.而在 2% 时,对弯曲强度提高最大,为 24%,断裂伸长率提高 20%. ATP 在极性聚合物中的补强效果显著,但是有关

^{*} 2007-10-31 收稿,2008-01-23 修稿.科技部国家重点基础研究专项经费资助项目(项目号 2005CB623800);** 通讯联系人, E-mail:

maym@iccas.ac.cn

缺口冲击强度提高的报道不多见,且对用于聚烯烃类非极性聚合物的研究则相对较少^[16~18]. 本文报道了在一种强剪切力作用下使 ATP 表面包覆氧化聚乙烯后,在开放式炼胶机上用熔融共混的方法得到 PP/ATP 纳米复合材料. 通过测试 PP/ATP 纳米复合材料的力学性能,发现使用这种方法,在无需另外添加增容剂的情况下,能在低填充量下,可获得 PP/ATP 纳米复合材料的缺口冲击强度和拉伸强度的共同提高.

1 原料

均聚型 PP,牌号 K1008,北京燕山石油化工公司产品,熔融指数为 10 g/10 min;ATP 粉体,由江苏南大紫金科技集团提供;氧化聚乙烯乳液, WPE-S,浓度 20 wt%,粒径 10 ~ 50 μm ;北京化工大学精细化工厂 抗氧化剂,牌号 1010,徐州万合公司产品.

2 ATP 的预处理

超声作用下,将一定比例的 ATP 分多次加入至 100 mL 的氧化聚乙烯乳液中,继续用超声波处理 30 min,加入沉降剂后静置 2 h,待复合体系沉降呈半固态状,在三辊研磨机上研磨 40 min 后干燥备用.

3 PP/ATP 纳米复合材料的制备

经过预处理的 ATP 在真空干燥 10 h 后,分别按照一定含量(1%、3%、8%)与 PP 在开放式炼胶机上 185 $^{\circ}\text{C}$ 熔融共混 30 min 以上,共混过程中添加适量抗氧化剂. 然后在注塑机上按照 ATP 含量 1% 时于 180 $^{\circ}\text{C}$ 、ATP 含量 3% 时于 190 $^{\circ}\text{C}$ 、ATP 含量 8% 时于 200 $^{\circ}\text{C}$ 制成标准样条. 标准样条在 (23 $\pm$ 2) $^{\circ}\text{C}$ 的恒温条件下保温 24 h 后,测试力学性能.

4 测试

FT-IR 分析采用 Bruker 公司 Tensor27 型红外光谱仪;SEM 采用日立公司 JSM-6700F 型扫描电镜,观察试样以冲击样条经液氮脆断后得到;DSC 分析采用美国 Perkin-Elmer DSC-7 型差示扫描量热仪,升温速率 10 K/min, N_2 气氛;XRD 分析采用日本 Shimadzu 公司 XRD-6000 型 X 射线衍射,(Cu 靶,扫描速度 4 ($^{\circ}$)/min),将注塑成型的冲击样条切成 2 mm 厚作为分析试样;拉伸试验按 GB/T1040-1992 进行,缺口冲击试验按 GB/T3808-1995 进行,弯曲试验按 GB/T9341-2000 进行.

5 ATP 表面包覆分析

由图 1 的 FT-IR 图谱可以看出,经过改性处

理的 ATP 保留了原有 ATP 的特征峰,985 cm^{-1} 附近出现了 Si—O 伸缩振动吸收谱带,476 cm^{-1} 附近出现了 Al—OH 弯曲振动吸收谱带,510 cm^{-1} 附近出现 Si—O 弯曲振动吸收谱带. 与未处理的 ATP 相比,处理后的 ATP 在 2920 cm^{-1} 和 2851 cm^{-1} 附近出现了新的较强的 C—H 键的不对称和对称伸缩振动谱带,说明通过氧化聚乙烯的包覆处理,在 ATP 表面吸附上了有机官能团.

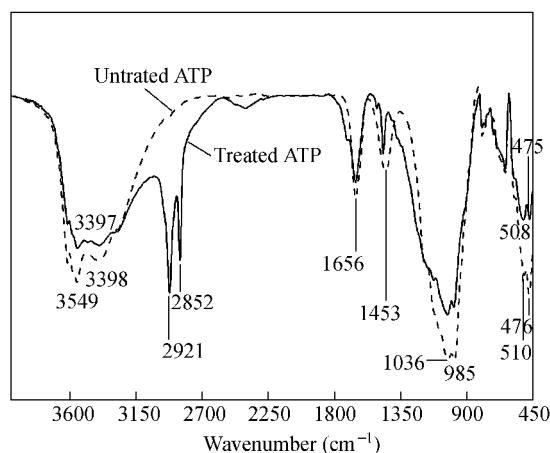


Fig. 1 FTIR spectra of untreated ATP and treated ATP

图 2 (a)、(b)分别是在水中超声分散 1.5 h 后未经处理的 ATP 和在水中超声分散 5 h 后再经氧化聚乙烯处理的 ATP 的 SEM 图. 从图 2(a)中可以看出,ATP 具有短棒状晶体结构,直径在 40 ~ 60 nm 之间,长度在 400 ~ 900 nm 之间,杂乱堆积呈稻草状. 从图 2(b)中可以看出,经过氧化聚乙烯处理的 ATP 棒晶簇的长径比有所减小,棒晶簇直

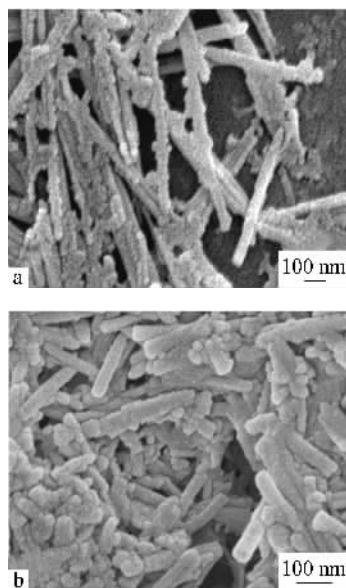


Fig. 2 SEM photograph of untreated ATP (a) and treated ATP (b)



径没有发生太大变化,仍为 50 nm 左右.包覆处理后在(b)中没有看见明显的氧化聚乙烯颗粒,说明氧化聚乙烯已经有效和均匀地包覆于 ATP 的表面.

6 力学性能

图 3、4、5 中的‘PP/ATP-untreated’表示未处理的 ATP 与 PP 熔融共混制备的复合材料;‘PP/ATP-1:1’、‘PP/ATP-2:1’和‘PP/ATP-3:1’中的‘ATP-1:1’、‘ATP-2:1’和‘ATP-3:1’分别表示 ATP 与氧化聚乙烯固含量的质量比.研究表明,当 ATP 与氧化聚乙烯固含量的质量比低于 1:1 时,加入沉降剂静置难使其呈半固态状;当 ATP 与氧化聚乙烯固含量的质量比超过 3:1 时,在超声条件下,ATP 很难均匀分散在氧化聚乙烯乳液中.通过力学性能的比较发现 ATP 与氧化聚乙烯固含量的质量比为 2:1 时,复合材料的力学性能可得到显著的改善.

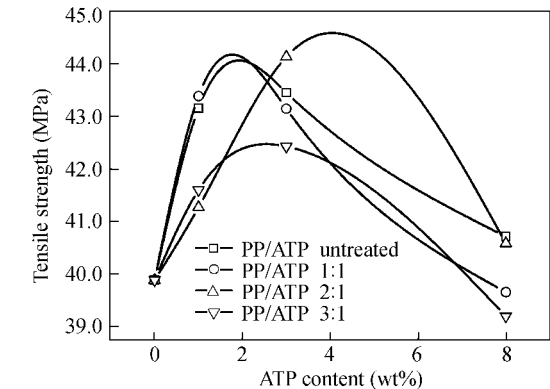


Fig. 3 Tensile strength of PP and PP/ATP nanocomposites

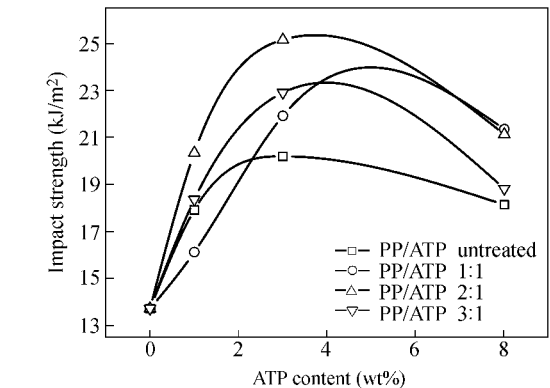


Fig. 4 Impact strength of PP and PP/ATP nanocomposites

从图 3 的拉伸强度变化规律可以看出,在添加少量 ATP 时复合材料的拉伸强度随 ATP 填充量的增加而增大;当 ATP 填充量超过 5% 时,拉伸

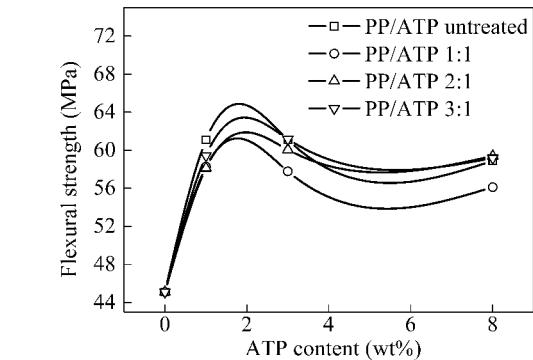


Fig. 5 Flexural strength of PP and PP/ATP nanocomposites

强度开始下降.到 8% 含量时,ATP 与氧化聚乙烯固含量的质量比为 1:1、3:1 的复合材料的拉伸强度比纯 PP 的拉伸强度还低.当 ATP 与氧化聚乙烯固含量的质量比为 2:1、ATP 的含量为 3% 时,复合材料的拉伸强度出现最高值,比纯 PP 的拉伸强度提高了 11%.与文献[18]中所述提高 6 ~ 13% 的报道相当.其拉伸强度在 ATP 的含量为 3% 时达到最大值,为 4% 时开始下降.

从图 4 的缺口冲击强度变化规律可以看出,氧化聚乙烯包覆处理的 ATP 填充 PP 起到了很好的增韧效果,比增强效果要显著得多.缺口冲击强度较纯 PP 最多能提高 83%,比文献[18]报道的缺口冲击强度最多可提高 65% 的情况要好.而且其制备方法比本实验方法要复杂,先用硅烷偶联剂对 ATP 进行有机化改性,再接枝甲基丙烯酸丁酯对复合材料进行增容.在 3% 含量时缺口冲击和拉伸强度同时达到最大.本研究不但方法简单,而且即使在 8% 的 ATP 高含量时,冲击强度也仍比纯 PP 的大 5 kJ/m²,且其变化趋势与拉伸强度的变化规律保持一致.

从图 5 的弯曲强度变化规律可以看出,变化趋势与图 3、图 4 保持一致,都是在 3% 的 ATP 含量、ATP 与氧化聚乙烯固含量的质量比为 2:1 时,复合材料的力学性能值达到最大.最多可提高 45%.

从图 6 的弯曲模量变化规律可以看出,模量最高可增加一倍,同样在 3% 的 ATP 含量、ATP 与氧化聚乙烯固含量的质量比为 2:1 时,复合材料的弯曲模量值达到最大,ATP 的加入对弯曲模量的增加贡献显著.

以上的分析结果表明,ATP 与氧化聚乙烯固含量之比为 2:1 时为最佳质量比.在 ATP 填充量为 3% 时,拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲强度值

同时达到最大.但随着 ATP 填充量的继续增加反而呈现下降的趋势,在高含量下只有缺口冲击仍比纯 PP 的值高出 50%,弯曲强度比纯 PP 高出 11%,但拉伸强度下降到与纯 PP 相当的水平.

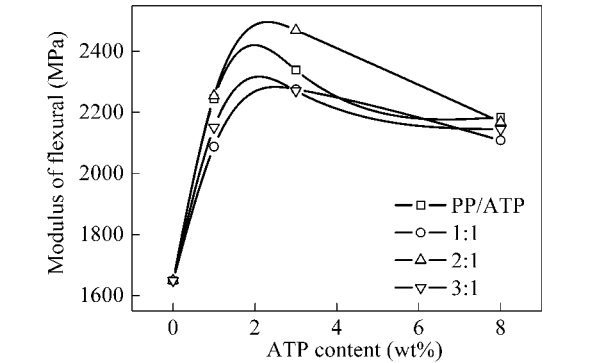


Fig. 6 Modulus of flexural of PP and PP/ATP nanocomosites

Wang 等^[18]认为力学性能的提高是由于凹凸棒经硅烷偶联剂处理、再添加增容剂后使有机物和无机物界面的作用力增加,从而使得复合材料的强度提高.一般认为,硬性粒子的加入所引起的增韧效果,主要是由于粒子引发周围基体屈服或损伤和阻滞裂纹扩展而消耗更多的应变能,从而提高了复合材料的断裂韧性^[19].

本文认为通过氧化聚乙烯包覆处理增大了 ATP 与聚丙烯基体的界面作用力,增大了 ATP 在基体中的分散性与接触界面,从而提高了材料的力学性能.当 ATP 的加入量超过某一范围时,对 ATP 的这种改性处理也不能有效防止 ATP 纳米棒晶簇间的聚集,导致复合材料的力学性能下降.力学性能的测试结果,说明了本方法对 PP 增韧的同时也提高了强度和刚度,为 PP 的增强、增韧提供了一种简单有效的方法.

7 XRD 分析

有文献报道 ATP 的加入可能会诱导少量 β 晶的生长^[20],从图 7 中可以看出,纯 PP 和 PP/ATP

复合材料在 5° 到 26° 的 2θ 衍射角范围内出现了 5 个衍射峰,分别为于 13.9° 、 16.7° 、 18.3° 、 21.6° 和 25.2° 处,依次对应着 (110)、(040)、(130)、(111)和 (041)晶面产生的衍射,很明显具有典型的 α 晶型的衍射峰特征,而并没有出现 β 晶的特征 2θ 值, 16.2° 和 21.2° .XRD 的测试结果说明在本研究中, ATP 的加入没有诱导 PP 产生 β 晶,仍为单斜晶的 α -PP 晶型结构.本文所制复合材料试样力学性能的增加没有涉及 PP 晶型转变的贡献.

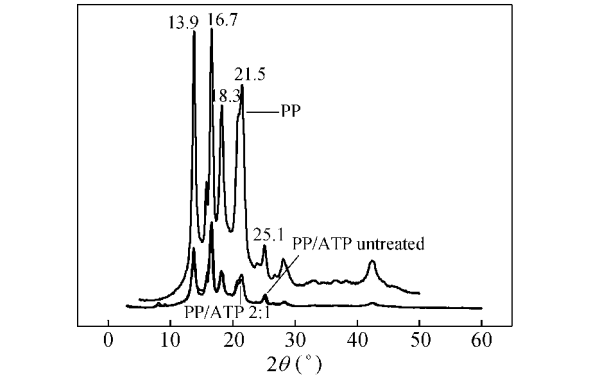


Fig. 7 XRD patterns of PP and PP/ATP nanocomposite
ATP content is 3% .

表 1 是根据 Scherrer 公式 ($L_{hkl} = K\lambda/\beta_0 \times \cos\theta$) 计算的 PP 和 PP/ATP 复合材料的微晶尺寸 L_{hkl} ,晶胞参数 a 、 b 、 c 计算按文献^[21]方法计算.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; $\lambda = 0.1541 \text{ nm}$; $K = 0.89$; β_0 为纯衍射线宽度(以弧度为单位).表 2 是 PP 和 PP/ATP 的 DSC 数据.其中 T_c 表示结晶温度, ΔH_m 表示熔融热焓, X_c 表示结晶度.结晶度的计算公式为 $X_c = \Delta H_m/(\Delta H_m^0 \times V_m) \times 100\%$ ^[22].式中 ΔH_m 和 ΔH_m^0 分别是试样和完全结晶 ($X_c = 100\%$) PP 的熔融热焓, ΔH_m^0 取 209 J/g ^[23], V_m 为复合材料中 PP 的体积分数.

Table 1 Crystallite dimension of PP and PP/ATP nanocomosites (nm)									
Sample	L_{110}	L_{040}	L_{130}	L_{111}	L_{041}	a	b	c	V
PP	14.900	18.100	13.900	7.700	17.0	0.681	1.877	0.538	0.688
PP/ATP untreated	11.900	13.300	13.400	7.500	13.5	0.679	1.877	0.533	0.679
PP/ATP 2:1	14.500	16.900	14.000	7.900	16.7	0.685	1.870	0.471	0.603

ATP content is 3%

由表 1 可知,ATP 的加入,使 PP 的晶粒尺寸稍有减小,晶胞体积变小.有文献报道 ATP 的加入反而使 PP 的晶粒尺寸增加^[20].表明本方法处

理的 ATP 能使 PP 的晶粒细化,片晶厚度有所减小.由表 2 可知,ATP 的加入使复合材料结晶温度和结晶度提高,说明 ATP 有成核的作用,加入 PP

中会使力学性能有所提高.

Table 2 DSC results of PP and PP/ATP nanocomosites			
Sample	T_c (°C)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)
PP	116.6	73.6	35.2
PP/ATP	120.2	89.7	44.2
PP/ATP 2:1	119.0	97.9	48.3

8 SEM、TEM 分析

图 8 (a)、(b)是 ATP 与氧化聚乙烯固含量比为 2:1 以及 ATP 含量为 3% 的 PP/ATP 纳米复合材料的液氮脆断断口的 SEM 像.从图 8(a)中可以看到,在强机械剪切力作用下,ATP 棒晶簇团聚的直径减小至 20 ~ 40 nm 左右,比文献[19]报道的复合材料中 ATP 棒晶簇在 30 ~ 50 nm 要小,说明棒晶簇团聚现象得到了较好的抑制,从图 8(b)的大视野图可以看到 ATP 在 PP 基体中分散较均匀,说明强机械作用力作为一种简单的物理方法对减少 ATP 在 PP 中的团聚,打开团聚的 ATP 的棒晶簇有较显著的效果.图 8 可以看出,ATP 棒晶簇排列没有取向性,任意排列,但经氧化聚乙烯乳

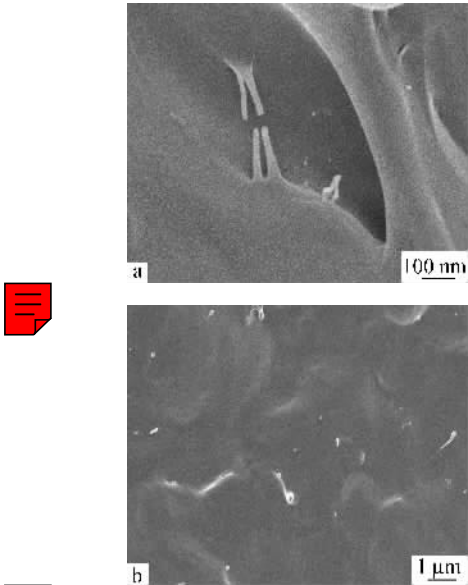


Fig. 8 SEM micrograph of PP/ATP nanocomosites
ATP content is 3 wt% .

液处理之后,ATP 在基体中堆积程度减小,分散程度明显提高,达到了纳米尺度的分散.

REFERENCES

1 Sahre K,Schulze U. Macromol Chem Phy,2007,208(12) 1265 ~ 1273

2 Peng S C,Wang S H. Acta Geologica Sinica,2006,80(2) 131 ~ 135

3 Chan C M,Wu J S,Li J X. Polymer,2002,43 2981 ~ 2992

4 Ou Baoli (欧宝立),Li Duxin (李笃信). Materials Review (材料导报),2006,20(11) 209 ~ 231

5 Shen B Q,Li J P,Wang X Z. Chinese J Polym Sci,2006,25(3) 27 ~ 233

6 Lee C S,Jho J Y, Lee Y B. KR patent A,2007034853. 2007-03-04

7 Chmela S. J Macromol Sci A,2007,44(8) 1027 ~ 1034

8 Kim K,Yung Y,Du J. Macromol Symp,2007,249 283 ~ 288

9 Paul D R,Cui L. Polymer,2007,48(6) 1632 ~ 1640

10 Liu X H,Wang Q J. Polymer,2001,42(25) 10013 ~ 10019

11 Neaman A,Singer A. Appl Clay Sci,2004,25 121 ~ 124

12 Zhan Gengshen (詹庚申),Zheng Maosong (郑茂松). Nonmetallic Ore (非金属矿),2006,2(28) 29 ~ 34

13 Xue S Q,Reinholdt M,Pinnavaia T J. Polymer,2006,47(10) 3344 ~ 3350

14 Yuan Q X, Pen Z Q, Chen D J. Eur Polym J,2006,42(9) 2125 ~ 2132

15 Pan B L, Yue Q F, Ren J F, Wang H Q. Polymer,2006,25(7) 384 ~ 391

16 Zhao L J,Li J,Du Q. J Polym Sci Pol Phys,2007,45(16) 2300 ~ 2308

17 Zhang X M,Mao L X. Adv Mat Res,2006,11-12 477 ~ 480

18 Wang L H,Shen J. J Macromol Sci Phys,2006,B45(1) 1 ~ 6

19 Rong Mingzhi (容敏智),Qin Ming (章明秋),Zheng Yongxiang (郑永祥). Acta Composite Sinica (复合材料学报),2002,19(1) 1 ~ 4

20 Wang Lihua (王丽华),Duan Libin (段丽斌),Shen jing (盛京). Acta Polymerica Sinica (高分子学报),2004,(3) 424 ~ 427

21 Wu Renjie (吴人洁). Modern Analytical Techniques in Polymer Science (现代分析技术在高聚物中的应用). Shanghai (上海) :Shanghai Science &Technology Press (上海科学技术出版社),1987. 310 ~ 348

22 Ma Dezhu (马德柱). Structure and Properties of Polymer (高聚物的结构与性能). Beijing (北京) Science Press (科学出版社),1981. 132 ~ 134

23 Guo Tao (郭涛),Wang Lianshi (王炼石). China Plastic (中国塑料),2004,18(7) 23 ~ 27

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYPROPYLENE/ATTAPULGITE NANOCOMPOSITES

LI Likun^{1,2}, MA Yongmei¹, GUAN Jianguo², WANG Fosong¹

⁽¹⁾ *Beijing National Laboratory for Molecular Science Laboratory of New Materials,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*

⁽²⁾ *State Key Laboratory of Advanced Technology for Materials Synthesis and Processing, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070*

Abstract Polypropylene (PP)/attapulgite (ATP) nanocomposites with enhanced mechanical properties were prepared by a simple and efficient method of melt blending without adding any bulking agent. ATP was pretreated by emulsion oxidized polyethylene envelop, and then dispersed by strong shear stress. The novel pretreatment method in preparing nanocomposites leads higher mechanical properties than those of PP/untreated ATP nanocomposites and pure PP. The impact strength of the composites was increased by 44% ~ 83%, and the tensile strength was increased by 6% ~ 11%. At the mean time, the flexural strength was increased by 33% ~ 45% and the modulus of flexural was increased by 90% ~ 106%. Scan electron microscope (SEM) results reveal that ATP disperses homogeneously in the PP matrix and mainly exist in the form of anomocytic crystal bundle. The diameter of treated ATP units is in the range of 20 ~ 40 nm that is much less than that of untreated ATP which is in the rang of 50 ~ 80 nm. X-ray diffraction (XRD) shows that PP exhibits α crystals in the composites, and no crystalline phase transition occurs as reported in literature. The size of PP crystallites was decreased with the addition of ATP. Dynamic mechanical analysis and the results of differential scanning calorimetry (DSC) reflected that the addition of ATP can increase the crystallization temperature and crystallinity of PP/ATP. It is proved that the addition of ATP also gives nucleation effect. The enhancement of the mechanical properties is mainly contributed by the uniform dispersion of ATP and strong interfacial force of PP/ATP.

Keywords Polypropylene, Attapulgite, Nanocomposites, Mechanical properties