

聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料

I. 制备、表征及动态力学性能*

刘晓辉 范家起 李 强 朱晓光 漆宗能**

(中国科学院化学研究所分子科学中心工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 用原位接枝插层法成功地制备了聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料(PPMNC). 采用X射线衍射研究复合材料中蒙脱土硅酸盐片层间距,发现硅酸盐片层间距从1.94nm升至4nm左右. 同时研究了PPMNC的动态力学性能,结果表明:PPMNC的动态储能模量明显高于聚丙烯(PP),尤其在 $T > T_g$ 高温段,甚至可以达到PP基体的2倍.

关键词 聚丙烯纳米复合材料,层状硅酸盐,接枝插层法

插层复合法(Intercalation compounding)是将有机单体或聚合物插入到具有层状结构硅酸盐的片层之间,利用热力学或力化学作用使片层剥离成纳米尺度的初级粒子并均匀分散在聚合物基体中,从而形成Ⅱ-Ⅲ型纳米复合材料,是制备高性能有机/无机纳米复合材料的重要方法^[1~3],也是近年来材料研究领域的热点. 自从1987年日本白杵有光等首次报道采用插层聚合制备PA6/Clay混杂材料以来^[4],对极性聚合物/蒙脱土纳米复合材料研究已取得较大进展^[5~13].

对已得到广泛使用的大品种材料-聚丙烯,由于其主链上不含有极性基团和可反应性官能团,因此具有高极性表面的蒙脱土难以纳米尺度均匀分散在其中,有关聚丙烯插层方面的研究也相对较少^[14~18],目前主要采用如下两种方法改进,一是使蒙脱土表面包覆足够厚的、与PP有良好相容性的有机物^[15,16],但这种方法无论在硅酸盐片层间距增大及性能的提升上均未表现出显著作用;另一种方法是利用马来酸酐接枝低分子量PP作为大分子相容剂^[14,17,18],改善蒙脱土在PP中的分散情况,但由于将低分子量(分子量30,000~40,000)接枝物引入复合材料体系内,且低分子量含量较高(为体系的20wt%),对体系性能提升造成了负面影响,抵消了纳米分散的硅酸盐片层的增强作用,数据表明,在 $T > T_g$ 高温段体系的刚度迅速下降,甚至低于本体PP,总体效果并不理想. 基于此现状,本文报道了一种制备聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料(PPMNC)的新方法并对其

结构和动态力学性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯(PP),牌号2401,熔融指数2.5g/10min,密度0.91g/cm³,燕山石化公司生产. 有机蒙脱土(O-MMT),本实验室自制,插层剂为十六烷基三甲基溴化铵(HTAB). 丙烯酰胺(AM),分析纯,北京化学试剂公司出品.

1.2 PP/O-MMT纳米复合材料(PPMNG)的制备

丙烯酰胺、适量引发剂的水溶液与有机土的甲苯分散液配制成稳定的乳液,待三口烧瓶中PP与甲苯混合物升至回流温度且PP完全溶解后,将配制好的乳液滴加入烧瓶中,1h内滴加完毕,保温1h后冷却出料.

1.3 XRD测试

以XRD测试片层间距的变化,测试条件:CuK α 辐射,后单色器,管电压40kV,管电流100mA,扫描速度2°/min,粉体样品.

1.4 DMA测试

采用PE-DMA7e测试PPMNC的动态力学性能,温度范围-40~140℃,升温速率2℃/min,三点弯曲模式,测试频率1kHz.

1.5 TEM测试

试样经冷冻超薄切片,采用日立H-800透射电镜观测硅酸盐片层间距变化及分散情况,加速电压100kV.

2 结果与讨论

2.1 原位接枝插层复合机理

蒙脱土属 2:1 层状硅酸盐, 每个单位晶胞由两个硅氧四面体中间夹带一层铝氧八面体构成, 两者之间靠共用氧原子连接, 这种四面体和八面体的紧密堆积结构使其具有高度有序的晶格排列, 每层的厚度约为 1nm, 是一种天然的纳米材料。蒙脱土中发生的同晶置换现象令其层内表面具有负电荷, 过剩的负电荷可以通过层间吸附可交换的 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子平衡, 相应的片层间距在 0.96~2.1nm 之间变化。有机阳离子也可通过离子交换作用进入硅酸盐片层之间, 从而降低无机物的表面能造成亲油微环境; 如果使用带有活性官能团的有机阳离子, 则可以与聚合物基体发生化学键合, 在有机物与无机物间产生强相互作用, 对复合材料性能的提高及功能化大有裨益。

利用 X-射线衍射(XRD)测定硅酸盐片层间距在插层前后的变化, 即不同层内晶胞(001)面之间距离的变化, 可以很容易监视有机小分子或聚合物大分子插入蒙脱土层间的效果。图 1 所示为钠基蒙脱土(Na-MMT)、有机蒙脱土(O-MMT)、聚丙烯与 O-MMT 溶剂混合物的 XRD 衍射图谱。Na-MMT 在 $2\theta = 7.01^\circ$ 出现特征衍射峰, 由 Bragg 方程计算出其片层间距为 1.26nm, 而 O-MMT 在 $2\theta = 4.56^\circ$ 出现较强衍射峰, 这表明 HTAB 取代了 Na-MMT 中 Na^+ 而使片层间距增加至 1.94nm。由于 O-MMT 能以纳米尺度($<10nm$)分散于甲苯中, 而 PP 能溶解于沸腾的甲苯中, 为了检验 O-MMT 与 PP 的相容性, 即 PP 是否能插

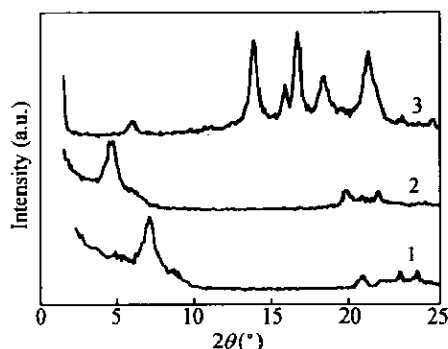


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of (1) Na-MMT; (2) O-MMT; (3) mixture of PP and O-MMT after ridding of solvent

入 O-MMT 层间。为此以甲苯为溶剂, 将 PP 与 O-MMT 在三口烧瓶中加热至回流温度混合 1h, 除去溶剂后测得 PP/O-MMT 混合物中硅酸盐片层间距为 1.42nm($2\theta = 6.24^\circ$)。产物中硅酸盐片层间距不但不增加反而减少, 这表明 PP 大分子链不但不能插入硅酸盐片层间, 反而使已插入片层间的十六烷基三甲烷部分扩散出来。其原因可能是: 经加热混合及除去溶剂后, 部分 HTAB 从层间向外扩散, 从而导致片层间距减小。

以上分析预示, 如果某种有机物, 其一端的官能团能与硅酸盐片层形成牢固的结合, 另一端的官能团可以与 PP 大分子链发生反应生成化学键合, 在这种有机物的桥联作用下, PP 大分子链可以强行插入硅酸盐片层之间且与其形成稳定的结构, 不再被排斥出来, 甚至在化学力的作用下将片层解离, 此即本文提出的原位接枝插层法的实质。

文献[19]表明, 丙烯酰胺可以极容易地插入蒙脱土片层之间, 在片层之间聚合时可与硅酸盐表面形成复杂的化合物, 依靠生成的化学键牢固地锚接在片层表面; 此外, 丙烯酰胺具有的双键在引发剂作用下可以与 PP 主链发生接枝反应, 因此本文选用丙烯酰胺作为桥联剂。原位接枝插层机理如图 2 所示。

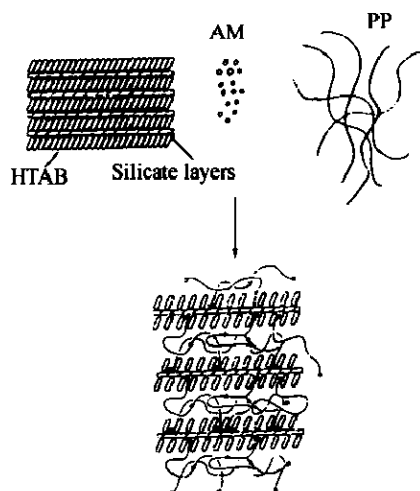


Fig. 2 Schematic representation of the *in-situ* graft-intercalation method

2.2 PPMNC 中层状硅酸盐的分散状态

PPMNC 的组成示于表 1。蒙脱土由纳米厚度的硅酸盐片层组成, 一定条件下, 有机物插入片层之间, 或者与其构成有机物-无机片层交替结构, 或者使片层解离并使其均匀分散在聚合物基体

Table 1 Compositions of samples		
Sample	O-MMT content(wt %)	Inorganic content(wt %)
M1	1.6	1
M2	4.5	3
M3	7.4	5
M4	14.5	10

中,从而形成有机-无机纳米复合材料.有机物插入硅酸盐片层间并使其间距增大的最直接检测方法是 XRD 衍射.

图 3 所示为原位接枝插层法制备的不同 O-MMT 含量 PPMNG 的 XRD 衍射图谱. M1 试样中相邻硅酸盐片层的(001)面间距为 3.68nm,无机物含量 3% 时为 3.91nm, M3 试样面间距降为 3.78nm, M4 面间距又升至 3.81nm. 可见,在无机物含量为 3% 时,插层效果最好. 随 O-MMT 含量增加, (001)晶面衍射峰强度逐步增加. 与图 1 中所示溶液共混制备的 PP/O-MMT 混合物相比,插层接枝法制备的复合材料中硅酸盐片层间距明显增大,片层间距从 O-MMT 的 1.42nm 增加至复合材料的 4nm 左右.

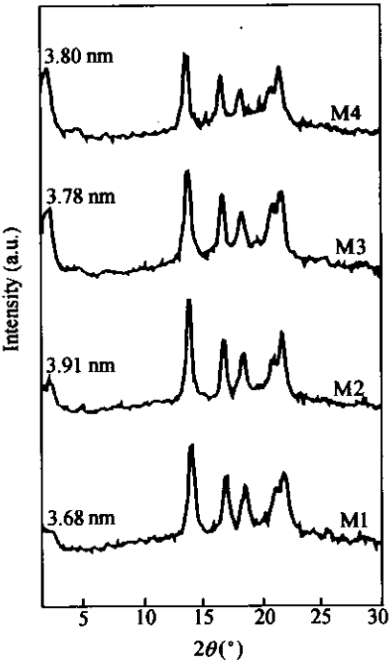


Fig. 3 X-ray diffraction patterns of *in-situ* grafting PPMNC with different clay content

采用 TEM 进一步观测蒙脱土片层在基体中的分散情况,图 4 所示为 PPMNC 的典型 TEM 照片,图中黑色暗条为分散在 PP 基体中的蒙脱

土片层的横断面,照片显示出蒙脱土片层间距增加至 3~5nm,这与 XRD 的研究结果一致.对大量照片进行统计处理,在 PPMNC 中,分散在 PP 基体中的蒙脱土片层大部分仍以原始的 20~30 层组成的层状聚集结构存在,但由于 PP 大分子链的插入,使片层间距大大增加;而小部分则在化学力的作用下被解离成纳米尺度的单片层或几个片层组成的初级结构而无规分散在基体中.



Fig. 4 TEM photograph of PPMNC

以上 XRD 及 TEM 结果表明,采用本文提出的原位接枝插层法制备的 PPMNC 中 PP 大分子链可以顺利地进入片层之间,从而形成 PP/O-MMT 纳米复合材料,复合材料中大部分是由聚合物-蒙脱土片层交替排列的插层型 (INTERCALATED) 纳米复合材料组成,另外还有由单个或几个蒙脱土硅酸盐片层无规分散在基体中而形成的解离型 (EXFOLIATED) 纳米复合材料组成.

2.3 PPMNC 的动态力学性能

PP 及 PPMNC 的动态存储模量 E' 、损耗模量 E'' 及内耗角正切 $\tan\delta$ 与温度的关系示于图 5、6、7 中, -45°C 、 25°C 、 85°C 及 135°C 时试样的 E' 、 E'' 示于表 2 中. 图 5 及表中数据表明,在 -50°C ~ 145°C 的温度范围内,PPMNC 的 E' 相对 PP 有不同程度的提高,尤其在 $T > T_g$ 高温段 PPMNC 存储模量提升相当显著,例如 M2 试样 E' 提升了近一倍,可见纳米形式存在的硅酸盐片层对聚合物有明显的增刚效果. 图 6 及表中数据显示,PMNC 的损耗模量在 T_g 以上温度范围内明显高

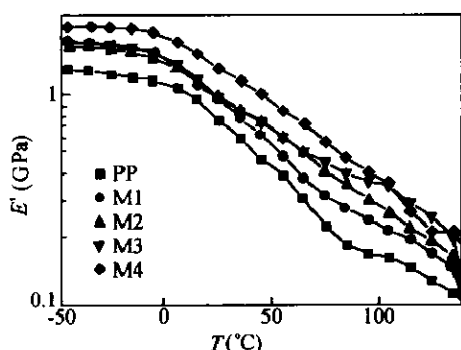


Fig. 5 E' of the PPMNC and PP as a function of temperature

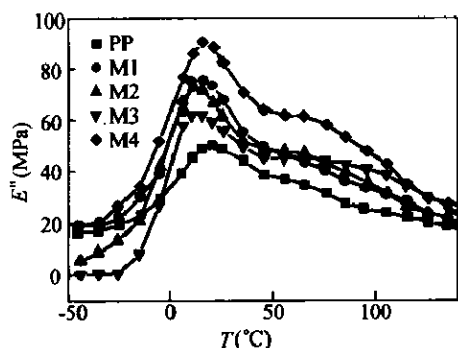


Fig. 6 E'' of the PPMNC and PP as a function of temperature

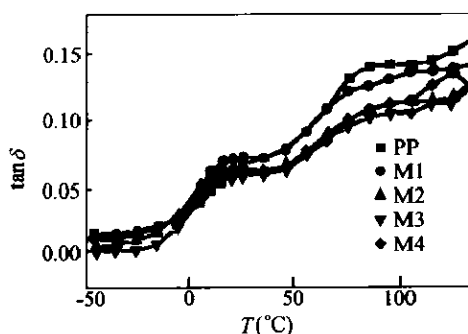


Fig. 7 $\tan\delta$ of the PPMNC and PP as a function of temperature

Table 2 Dynamic storage moduli (E') and loss moduli (E'') of the samples at various temperatures

Samples	E' (GPa)			
	-45°C	25°C	85°C	135°C
PP	1.35(1.00)	0.77(1.00)	0.20(1.00)	0.11(1.00)
M1	1.85(1.37)	0.97(1.26)	0.29(1.45)	0.15(1.36)
M2	1.75(1.30)	1.01(1.31)	0.37(1.85)	0.17(1.55)
M3	1.82(1.35)	1.00(1.30)	0.43(2.15)	0.21(1.91)
M4	2.15(1.59)	1.35(1.75)	0.50(2.50)	0.22(2.00)
	E'' (MPa)			
	-45°C	25°C	85°C	135°C
PP	16.53(1.00)	48.4(1.00)	27.12(1.00)	18.13(1.00)
M1	19.42(1.17)	67.89(1.40)	36.02(1.33)	21.14(1.17)
M2	5.57(0.34)	61.40(1.27)	39.41(1.45)	28.42(1.18)
M3	0.03(0.001)	55.81(1.15)	42.64(1.57)	26.13(1.46)
M4	18.71(1.13)	82.72(1.71)	52.70(1.71)	26.94(1.49)

于 PP, 在 T_g 以下的低温段内, 接近甚至低于 PP. 图 7 显示出 PPMNC 的 $\tan\delta$ 均低于 PP. 综合比较, PPMNC 由于存在均匀分散的纳米尺度的硅酸盐片层, 可以在很少的加入量下, 显著提高其动态力学性能.

采用接枝插层法可以成功制备出聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料, 片层间距达到 3.91 nm, 纳米形式分散在 PP 中的硅酸盐片层在极少加入量的情况下可以显著提高其动态力学性能, 本文所用方法虽不完全具备实用性, 但提出了一种可能性: 选择适当的单体作为桥联剂, 完全可以在熔融状态下直接制备 PPMNC.

REFERENCES

- Enzel P, Bein T. J Phys Chem, 1989, 93: 6720~6725
- Theng B K G. The Chemistry of Clay-organic Reactions. London: Adam Hilger, 1979
- Theng B K G. Formation and Properties of Clay-polymer Complexes. Amsterdam: Elsevier, 1979
- Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A. Polym Prepr, 1987, 28: 447~451
- Yano K, Usuki A, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O. J Polym Sci A: Polym Chem, 1993, 31: 2493~2498
- Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A. US Pat 4,889,885. 1985-9-16
- Wang M S, Pinnavaia T J. Chem Mater, 1994, 6: 468~473
- Lan T, Pinnavaia T J. Chem Mater, 1994, 6: 2216~2221
- Vaia R A, Isii H, Giannelis E P. Chem Mater, 1993, 5: 1694~1700

- 10 Moet A, Akelah A. Mtaer Lett, 1993, 18: 97~81
- 11 Messersmith P B, Giannelis E P. J Polym Sci A: Polym Chem, 1995, 33: 1047~1051
- 12 Kelly P, Akelah A, Qutubuddin S, Moet A. J Mater Sci, 1994, 29: 2274~2278
- 13 Biasci L, Aglietto M, Ruggeri G, Ciardelli F. Polymer, 1994, 35: 3296~3301
- 14 Kawasumi M, Hasegawa N, Kato M, Kurauchi T, Kamigaito O. Macromolecules, 1997, 30: 6333~6338
- 15 Kurokawa Y, Yasuda H, Oya A. J Mater Sci Lett, 1996, 15: 1481~1484
- 16 Kurokawa Y, Yasuda H, Kashiwagi M, Oya A. J Mater Sci Lett, 1997, 16: 1670~1674
- 17 Kato M, Usuki A, Okada A. J Appl Polym Sci, 1997, 66: 1781~1784
- 18 Hasegawa N, Kawasumi M, Kato M. Appl Polym Sci, 1998, 67: 87~91
- 19 Olphen H V, An Introduction of Clay Colloid Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1977

POLYPROPYLENE/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

I. PREPARATION, CHARACTERIZATION AND DYNAMIC MECHANICAL PROPERTIES

LIU Xiaohui, FAN Jiaqi, LI Qiang, ZHU Xiaoguang, QI Zongneng

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science,

Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract In recent years, the hybrids based on organic polymers and inorganic clay minerals consisting of layered silicates have attracted great interest from both scientific and industry fields, since they exhibit dramatic increases in their mechanical and thermal properties synergistically derived from the two components. In this paper the *in-situ* graft-intercalation method has been introduced successfully in preparing polypropylene/montmorillonite nanocomposites (PPMNC). The spaces of silicate layers of montmorillonite in the composites were investigated by using X-ray diffractometer. It was found that the space of the layers increased from 1.9 nm up to about 4 nm. The dynamic mechanical properties of PPMNCs were also studied. The results showed that the dynamic storage modulus of PPMNCs was higher than that of PP, as high as 2 times, especially at temperatures above 80°C.

Key words Polypropylene nanocomposites, Silicate layers, *In-situ* graft intercalation method