

PP/凹凸棒土纳米复合材料的制备与性能研究^{*}

王平华 徐国永 宋功品

(合肥工业大学化工学院, 合肥 230009)

摘要 采用超声波分散方法将凹凸棒土在甲苯中进行分散, 然后采用硅烷偶联剂 KH-570 对凹凸棒土纳米棒晶进行表面处理, 将经表面处理的凹凸棒土与聚丙烯复合制备纳米复合材料, 研究了纳米复合材料的晶体结构与性能。结果表明, 当凹凸棒土含量为 10% 时, 复合材料的拉伸强度达最大值; 而冲击强度在凹凸棒土含量为 2% 时出现峰值。凹凸棒土的加入并没有改变聚丙烯的晶型, 复合材料的加工性能在一定程度上得到改善。

关键词 超声波分散 聚丙烯 凹凸棒土 纳米复合材料

由于纳米尺寸效应、超大的比表面积及很强的界面相互作用, 纳米复合材料的性能往往明显优于相同组分的常规复合材料, 因此成为近年来材料学领域的研究“热点”。凹凸棒土在矿物学上隶属于海泡石族, 是一种具有纤维状结构的水合镁铝硅酸盐, 其晶体结构呈长宽比很高的纤维状或窄带状, 依产地不同而有所差异。凹凸棒土的显微结构包括 3 个层次: (1) 凹凸棒土的基本结构单元为棒晶, 棒晶呈棒状, 长约 1 μm , 直径约 20 nm; (2) 由棒晶紧密平行聚集而成的棒晶束; (3) 由晶束(也包括棒晶)间相互聚集而形成的各种聚集体(粒径通常为 0.01 ~ 0.1 mm)^[1]。棒晶是一种天然的一维无机纳米材料, 但通常情况下容易聚集, 导致凹凸棒土与聚合物复合只能起到填充增量作用, 不能充分发挥其应有的作用^[2, 3]。

笔者采用超声波分散方法利用均匀分散的纳米棒晶与聚丙烯(PP)复合制备 PP/凹凸棒土纳米复合材料, 并对其结构与性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: F401, 扬子石油化工股份有限公司;
硅烷偶联剂: KH-570, 南京曙光化工一厂;
硬脂酸钙: 分析纯, 中国(上海)远航化工厂;
凹凸棒土: 安徽明光明美矿物有限公司。

1.2 仪器与设备

双滚筒塑炼机: SK-160B 型, 上海橡胶机械厂;
平板硫化机: XLB400 $\times$ 400 $\times$ 2 型, 上海第一橡胶机械厂;

万能制样机: ZHY-W 型, 河北省承德试验机厂;

拉力试验机: LJ-1000 型, 广州材料试验机厂;

Izod 冲击试验机: UJ-4 型, 河北承德试验机

厂;

熔体流动速率(MFR)仪: XNR-400B 型, 河北承德试验机有限责任公司;

透射电子显微镜(TEM): JEOL100CX 型, 日本日立公司;

X 射线光电子能谱(XPS)仪: ESCALAB MK II 型, 英国 VG 公司;

X 射线衍射(XRD)仪: D/max- τ B 型, 日本理学公司;

示差扫描量热(DSC)仪: DSC2C 型, 美国 Perkin Elmer 公司。

1.3 分散及表面处理

首先用 pH=3 的乙酸水溶液将硅烷偶联剂配成 2% 的溶液, 让其水解。将凹凸棒土在甲苯溶液中超声分散 2 h, 然后加入水解后的硅烷偶联剂 KH-570, 加热回流 1 h。用去离子水调节 pH=7, 用无水乙醇洗涤数次, 除去表面未接枝的硅烷偶联剂, 于 50 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥备用。

1.4 复合材料制备

将已干燥的 PP 与经表面处理的凹凸棒土在 180 $^{\circ}\text{C}$ 的双辊塑炼机上塑化 10 min 后, 在平板硫化机上模压, 温度为 200 $^{\circ}\text{C}$, 压力为 6 MPa, 冷却后制样, 试样存放 24 h 后测试力学性能。

1.5 结构与性能表征

微观结构: 用 TEM 对超声分散的凹凸棒土进行观察; 用 XPS 仪进行表面结构分析, 以 AlK α (hr = 1486.6 eV) 为 X 射线源。分析条件为: 通能(CAE) = 20 eV, 步长(Step) = 0.05 eV。

结晶性能: (1) 用 XRD 进行广角 X 射线衍射

^{*} 安徽省自然科学基金资助项目(03044802)

收稿日期: 2003-07-21

(WAXD)并连续记谱扫描,管电压 40 kV,管电流 100 mA, CuK α 辐射,石墨单色器滤波,扫描速度 2°/min,扫描范围 5 ~40°,发射狭缝为 1°,接收狭缝为 0.3 mm,防发射狭缝为 1°。

(2) 用 DSC 对样品作非等温结晶行为分析,样品重 4 ~10 mg,气氛为 N₂,气流量为 80 mL/min,以 60℃/min 的升温速率从 50℃ 快速升温到 200℃,恒温 5 min 消除热历史,分别以 5、10、20、40℃/min 的降温速率从 200℃ 降温至 50℃,并记录该过程的热焓变化。

力学性能:拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试,冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试。

MFR:按 ASTM 1238 用 MFR 仪在 230℃、2.16 kg 载荷下测试。

2 结果与讨论

2.1 超声波分散及偶联剂对凹凸棒土的表面处理

凹凸棒土是一种天然硅酸盐矿物,其典型化学式为 $(OH)_2 \cdot (OH)_2 Mg_3 Si_8 O_{20} \cdot 4H_2O$ 。1940 年 Bradley^[4] 首先阐明了它的结构。凹凸棒土的阳离子交换容量 CEC 值较小,说明棒晶之间的聚集力是一种较微弱的物理吸附力,不同于蒙脱土纳米单晶层之间的强大的离子键作用,这就为通过超声分散获得均匀分散的纳米棒晶提供了理论上的可能性。利用超声的空化作用及在溶液中形成的冲击波和微射流,可以使分子间产生强烈的相互碰撞和聚集,对液固相体系起到很好的冲击作用。这些碰撞具有足够的能量,能产生强大的剪切作用,可以快速地将凹凸棒土的棒状晶束或晶束的聚集体打碎,使纳米棒晶均匀分散。图 1 是在甲苯中超声分散后用滴膜法制备的凹凸棒土的 TEM 照片。从图 1 可以看出,经超声波分散处理后,凹凸棒土基本上以单个棒晶形式分散,说明超声波可以破坏棒晶之间的聚集力,从而获得均匀分散的凹凸棒土纳米棒晶。

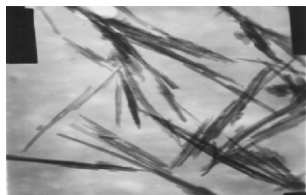


图 1 凹凸棒土棒晶的 TEM 照片

由于凹凸棒土属于硅酸盐矿物,其棒晶表面富含—OH 基,因而可用硅烷偶联剂进行表面处理,以降低棒晶的表面自由能,对偶联剂 KH-570 接枝前后的棒晶用 XPS 仪进行表征,能谱谱图如图 2 所示。

示。

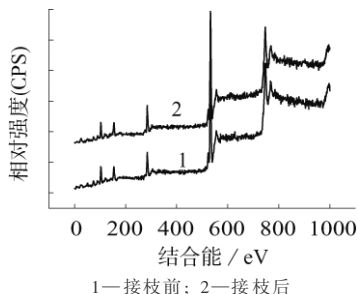


图 2 用偶联剂接枝前后凹凸棒土的能谱谱图

图 2 中出现五个尖锐的峰,这些峰分别对应接枝后凹凸棒土中的 Mg、Al、Si、C 和 O 元素。凹凸棒土原土中含有 Si、Mg、Al 和 O 元素,而样品中含有 C 元素可能是由于空气和样品中少量杂质的污染所致。经碳、硅谱拟合得,凹凸棒土中 C/Si = 1.69,经偶联剂处理后, C/Si = 2.07。因此可认为偶联剂已经接枝到凹凸棒土纳米棒晶上。

2.2 PP/凹凸棒土纳米复合材料的力学性能

图 3 给出了 PP/凹凸棒土纳米复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度。从图 3 可看出,材料的拉伸强度先降低而后有一定的提高。这是因为凹凸棒土是长径比为 10 1 的纤维状结构,加入很少时材料的拉伸强度降低,当其通过偶联剂与聚合物大分子紧紧地结合在一起时,材料的拉伸强度提高,加入量超过某一范围,偶联剂的作用减弱,拉伸强度降低;当凹凸棒土含量为 10% 时,复合材料的拉伸强度出现最大值,达到 47.3 MPa,相对于基体提高了 10% 左右,这时可能是体系出现了近似“凝胶”的结构。从图 3 还可看出,冲击强度在凹凸棒土填充量为 2% 时达到最大值,为 65 J/m,相对于基体提高了近 53%,进一步增加凹凸棒土含量时,冲击强度呈降低趋势,其原因可能是偶联剂处理并不能有效防止凹凸棒土纳米棒晶间的聚集,从而在复合体系中出现更多的应力集中点,导致复合材料的冲击强度降低。

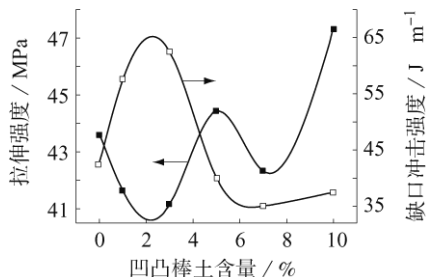
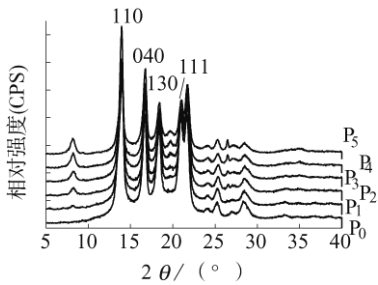


图 3 PP/凹凸棒土纳米复合材料的力学性能

2.3 PP/凹凸棒土纳米复合材料的结晶性能

(1) PP/凹凸棒土纳米复合材料的 XRD 分析

图 4 为不同含量的凹凸棒土与 PP 复合后得到的 PP/凹凸棒土纳米复合材料的 XRD 曲线。从图 4 可看出,凹凸棒土的加入并没有改变 PP 的(110)、(040)、(130)等晶面衍射位置(2θ),即不改变 PP 的晶型。根据谢乐公式和晶面距公式^[5]计算的 PP 微晶尺寸和晶胞参数列于表 1。从表 1 可看出,凹凸棒土的加入增大了 PP 的微晶尺寸,晶胞的 a、b 轴变化不大,c 轴与晶胞体积变化较大,3% 凹凸棒土含量的复合材料具有最小的晶胞体积。



凹凸棒土含量: P₀—0; P₁—1%; P₂—3%; P₃—5%; P₄—7%; P₅—10%

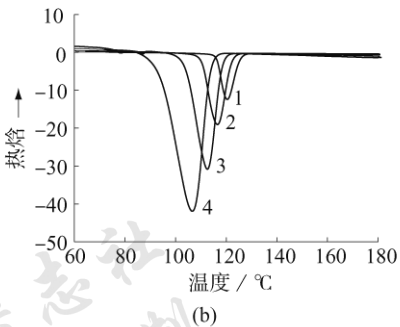
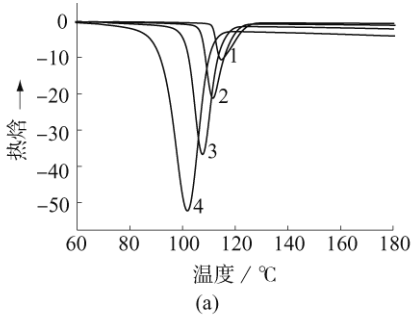
图 4 PP/凹凸棒土纳米复合材料的 XRD 曲线

表 1 PP/凹凸棒土纳米复合材料的微晶尺寸和晶胞参数

样品	微晶尺寸/nm				晶胞参数/nm			
	L110	L040	L130	L111	a	b	c	V
P ₀	9.020	9.718	9.387	10.558	0.673	2.124	0.609	0.862
P ₁	9.020	9.718	9.740	10.558	0.673	2.119	0.506	0.714
P ₂	9.687	10.085	10.108	15.535	0.669	2.112	0.499	0.698
P ₃	10.052	10.923	10.947	13.173	0.669	2.109	0.559	0.780
P ₄	10.052	11.403	10.947	13.875	0.670	2.114	0.563	0.789
P ₅	10.886	11.402	11.429	11.978	0.702	2.119	0.498	0.702

(2) PP/凹凸棒土纳米复合材料的非等温结晶分析

图 5 是 PP 和 PP/凹凸棒土纳米复合材料的 DSC 降温曲线。从图 5 可看出,随着降温速率的增加,PP/凹凸棒土纳米复合材料的结晶峰变宽,结晶峰位置和结晶温度 T_p 向低温方向移动。这是因为降温速率增大时,分子链于较低温度下扩散到晶相结构的部分增加,但在较低温度下分子链活动性较差,形成的晶体不完善,一方面晶体在较低温度下可以结晶,即 T_p 变低,另一方面,结晶的完善程度差异较大,熔融温度范围也就变大,结晶峰变宽。另外发现在相同降温速率下,PP/凹凸棒土纳米复合材料的结晶温度 T_p 高于 PP 的 T_p ,表明凹凸棒土的加入使得 PP 的结晶温度 T_p 明显提高。这是由于凹凸棒土对聚丙烯的结晶有异相成核作用,使 PP 的链段结晶更为容易,导致 PP 在冷却时于较高的温度下就可以出现结晶现象。



1—5℃/min; 2—10℃/min; 3—20℃/min; 4—40℃/min
a—PP; b—PP/凹凸棒土

图 5 PP 与 PP/凹凸棒土纳米复合材料的 DSC 曲线

2.4 PP/凹凸棒土纳米复合材料的加工性能

表 2 列出 PP 与 PP/凹凸棒土纳米复合材料的 MFR。

表 2 PP 及 PP/凹凸棒土纳米复合材料的 MFR

项 目	P ₀	P ₁	P ₂	P ₃	P ₄	P ₅
MFR/g · (10 min) ⁻¹	2.13	2.73	3.49	3.47	3.12	2.94

由表 2 可见,加入凹凸棒土后,复合材料的 MFR 增大,成型加工性能变好。随着凹凸棒土含量的增加,凹凸棒土在复合材料中分散性变差,导致流动性变差,但变化不大。

3 结论

(1) 通过超声波分散,可以破坏凹凸棒土棒晶间较微弱的物理吸附力,从而将凹凸棒土棒晶以纳米尺度均匀分散,为制备聚合物基纳米复合材料提供了可能性。

(2) 用凹凸棒土填充聚丙烯,在凹凸棒土含量为 10% 时,聚丙烯的拉伸强度达到最大值,冲击强度在凹凸棒土含量为 2% 时达到最大值,凹凸棒土棒晶的加入并没有改变聚丙烯的晶型,在结晶过程中起成核剂作用,并在一定程度上改善了复合材料的加工性能。

参考文献

1 周杰,刘宁,李云.凹凸棒石粘土显微结构特征.硅酸盐通报,1999 (6):50

- 2 钱运华,金叶铃,陈振国,等.凹凸棒土填充硬质聚氯乙烯塑料.塑料,1998,27(2):37
- 3 钱运华,金叶铃,陈振国,等.凹凸棒粘土填充PP的研究.塑料工业,1998,26(1):109

- 4 Bradley. The structure scheme of attapulgite. Am Mineral, 1940, 25: 405
- 5 吴人洁.现代分析技术——在高聚物中的应用.上海:上海科学技术出版社,1987.310

PREPARATION AND PROPERTY RESEARCH OF PP/ATTAPULGITE NANOCOMPOSITES

Wang Pinghua, Xu Guoyong, Song Gongpin

(School of Chemical Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

ABSTRACT The attapulgite was dispersed in the toluene by stirring and ultrasonic vibration, and then was treated with a silane coupling agent KH-570. The surface structure of the attapulgite was characterized by means of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Then the attapulgite was blended with PP via melt compounding to prepare PP/attapulgite nanocomposites. The effect of attapulgite on the crystalline behavior and mechanical properties was investigated. The result showed that the tensile strength reached the maximum at 10% attapulgite, while the impact strength reached the maximum at 2%. The compounding of application with PP didn't change the crystal form of PP. However, the processability was improved to some extent.

KEYWORDS ultrasonic vibration, PP, attapulgite, nanocomposites

新型受阻胺光稳定剂 GW-628 的中试研究 项目通过鉴定

山西省化工研究所承担的山西省科技厅创新科研项目“新型受阻胺光稳定剂 GW-628 的中试研究”于 2003 年 9 月在太原通过山西省科技厅的技术鉴定。本项目同时开发了 UV-419 和 GW-628 两种结构的产品,试验规模扩大至 100 t/a。

UV-419 是一种全新结构的紫外线吸收剂,具有强烈吸收低波长紫外光 UV-B 的能力,最大吸收波长为 308 nm,不吸收可见光,且不会造成聚合物制品的着色,其光稳定效果是传统紫外线吸收剂所无法比拟的。另外,UV-419 与传统的受阻胺光稳定剂配合,表现出极佳的协同效果。GW-628 是一种单体反应型受阻胺光稳定剂,其分子设计独特,稳定

机理新颖,表征方法可靠,拥有自主知识产权,其应用性能超过传统光稳定配合体系,加工性能及光稳定性能优于传统的聚合型受阻胺光稳定剂和低分子量受阻胺光稳定剂,且与多种紫外线吸收剂、受阻胺光稳定剂、抗氧剂具有良好的协同作用,是新一代高性能受阻胺类光稳定剂的典型代表。

(王克智)

国产高耐热 PVC 硬质合金诞生

近日,由成都新兴富皇塑胶有限公司与四川大学高分子材料工程国家重点实验室合作研制的高耐热 PVC 硬质合金新材料问世。该材料主要用于中高档汽车内夹条、家电耐热结构件的生产。经四川省省级新产品鉴定会的专家审核鉴定,确认其各项性能指标、加工性和外饰性均达到同类进口材料的性能指标,是替代进口的理想产品。

(存云)

欢迎订阅《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》

为推动我国工程塑料加工应用技术进步,中国工程塑料工业协会加工应用专委会与塑料助剂专委会于 2003 年 11 月 4 日~7 日联合在浙江余姚市召开“2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会”。为配合这次会议,《工程塑料应用》杂志社从本次会议征集的众多会议论文中优选了 105 篇优秀论文,编辑出版了本次会议的《论文集》。论文内容涉及有关塑料助剂和工程塑料的合成、改性、生产、加工、应用、测试、模具、加工设备、文献综述、供需市场及预测等。在这些论文中,有新型塑料助剂、国内外塑料助剂进展及市场、塑料加工新工艺、塑料改性新技术、塑料新材料及其应用,以及塑料模具与设备改进、计算机在塑料模具设计制造中的应用等反映塑料助剂及塑料改性、加工、应用等方面最新发展的论文。

该《论文集》内容丰富、技术水平高,集中研讨了当前行业人士关心的“热点”、“难点”问题,给塑料行业今后的发展指出了明确的方向。适于从事塑料助剂、工程塑料的研究、

生产和教学的工程技术人员、大专院校师生阅读。另我社尚有部分 2002 年、2001 年和 2000 年编辑出版的《论文集》,价格优惠,欢迎广大读者同时订阅。

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》 50 元/册;
《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 40 元/册;
《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》 30 元/册;
《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》 20 元/册。

邮局汇款

收款单位:山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码:250031

电话:0531-5816706-802, 805 5947355

银行汇款

户名:中国兵器工业第五三研究所

开户银行:济南市工商银行八一分理处

帐号:1602001209014424079