

纳米无机粒子改性聚丙烯研究进展

黄婉霞 段小平 郭刚 涂铭旌

(四川大学金属材料系,成都 610065)

摘要 综述纳米 CaCO_3 、纳米 TiO_2 、纳米 SiO_2 对聚丙烯 (PP) 的改性研究进展。重点讨论了纳米无机粒子对 PP 改性的机理和影响因素。结果表明,纳米粒子可改善 PP 的力学性能(增强、增韧)、抗老化性能及抗菌性能等。

关键词 纳米 CaCO_3 纳米 TiO_2 纳米 SiO_2 增强 增韧 抗老化 抗菌性能

聚丙烯 (PP) 来源丰富,具有热变形温度较高、吸水性小、耐化学药品性好、价格较低、无毒,易于加工成型等优点,但其结晶倾向大,冲击韧性较差,限制了其在受力构件方面的应用。无机纳米粒子由于表面缺陷少、非配对原子多、比表面积大,与 PP 发生物理或化学结合的可能性大,使其在对 PP 改性方面引起了许多学者的关注,成为近几年来 PP 改性研究的“热点”^[1~7]。笔者现就纳米粒子(纳米 CaCO_3 、纳米 TiO_2 、纳米 SiO_2) 对 PP 填充改性的机理和方法及纳米技术在 PP 改性领域中的应用进行综述。

1 纳米 CaCO_3 改性 PP

CaCO_3 是塑料工业中应用最广泛的填料之一,由于颗粒的长径比小,长期以来被作为增量剂使用。常用 CaCO_3 的尺寸为 $1.0 \sim 50 \mu\text{m}$,为了达到特定的表面光泽度,可使用超细 CaCO_3 粉末。采用 150 nm CaCO_3 填充 PP,其冲击强度由 18 kJ/m^2 提高到 74 kJ/m^2 ,而填充粒径为 $6.2 \mu\text{m}$ 的 CaCO_3 则未发现有该现象^[4]。Chan Chiming 等^[5] 研究发现,添加粒径 44 nm CaCO_3 ,采用熔融法制备的 PP/纳米 CaCO_3 复合材料,其冲击强度提高了 300%,而其韧性没有受到明显的影响。杨军等^[6] 发现加入纳米 CaCO_3 可提高 PP 的拉伸弹性模量 (E),降低 PP 的断裂伸长率 (ϵ_b),当其添加量为 1 份时, ϵ_b (PP/纳米 CaCO_3) 与 ϵ_b (PP) 之比为 0.56,增加到 10 份时,则迅速降为 0.04。

纳米 CaCO_3 对 PP 的增韧是通过提高材料抗冲击裂纹开裂应力和促使基体屈服形变吸收冲击能来实现的。纳米 CaCO_3 在复合材料受到冲击时能够诱导基体发生屈服形变、吸收大量冲击能,使材料由脆性断裂转变为韧性断裂,从而实现增韧 PP。张玲等^[7] 研究认为, CaCO_3 的粒径对其增韧效果影响很大,粒径 $1 \mu\text{m}$ 的 CaCO_3 对 PP 的增韧效果不明显,当其含量为 20% 时冲击强度提高 110%,再增加用量则开始下降;粒径 50 nm 的 CaCO_3 对 PP 的增韧效果显著,当其含量为 30% 时冲击强度达到最大,提高了约 370%。 CaCO_3 粒径越小,相邻 CaCO_3 粒子的间距越小,粒子间应力场相互作用越强,银纹和剪切屈服也有增强的趋势,可有效终止银纹。

PP 粒径越小,与纳米 CaCO_3 混合越均匀,且在加热时易熔化发粘而粘住 CaCO_3 粒子,形成均匀体系,冲击强度得到提高。李远等^[8] 发现随着纳米 CaCO_3 含量的增加,PP/纳米 CaCO_3 复合材料的冲击强度增加,在纳米 CaCO_3 含量为 30%

左右时,冲击强度达到最大值,而后冲击强度随纳米 CaCO_3 含量的增加而降低。使用 PP 粉料的复合材料,其冲击强度可达 27 kJ/m^2 ,而使用粒料时仅为 25 kJ/m^2 左右,随着纳米 CaCO_3 含量的增加,前者的下降趋势较后者缓慢。纳米 CaCO_3 的加入增大了 PP 分子链间距,减少了 PP 分子链的缠绕,并使链间的作用力减小,导致 PP/纳米 CaCO_3 复合材料的拉伸强度降低。同时,PP/纳米 CaCO_3 复合材料的硬度随纳米 CaCO_3 含量的增加而增大,且以粉料为基体的复合材料硬度略高于以粒料为基体的复合材料。他们认为这可能是 PP 粉料对纳米 CaCO_3 分散更有利,体系较均匀,从而硬度也较高。

曹文选等^[9] 发现,30% 纳米 CaCO_3 填充 PP 复合材料的硬度较纯 PP 提高 74.6%;加入 15 份增韧剂、10 份纳米 CaCO_3 时可制得力学性能较为均衡的高耐冲击 PP。

章正熙等^[10] 系统研究了纳米 CaCO_3 用量和表面处理剂种类对 PP/纳米 CaCO_3 复合材料形态结构和力学性能的影响。发现偶联剂处理的纳米 CaCO_3 对 PP 的增韧效果优于脂肪酸盐处理的纳米 CaCO_3 ,这是由于偶联剂的亲油端通常为长链烷基,比脂肪酸盐的亲油端基长,偶联剂可借助范德华力与 PP 分子链更紧密的缠绕,可有效传递应力,提高冲击强度;但脂肪酸盐价格较偶联剂低。

纳米 CaCO_3 的加入提高了 PP 晶核形成速率,但随着温度降低,粘度增加, CaCO_3 粒子对 PP 分子链段运动的束缚作用增强,导致晶体生长速度降低。吴建国等^[11] 采用差示扫描量热 (DSC)、广角 X 射线衍射 (WAXD) 及偏光显微镜等手段对 PP/纳米 CaCO_3 复合材料的等温结晶、等速降温结晶过程及熔融行为进行了研究,发现纯 PP 的 α 球晶十分规整,球晶尺寸约 $100 \mu\text{m}$;而 PP/纳米 CaCO_3 复合材料的球晶尺寸约 $50 \mu\text{m}$,且晶界面模糊。这主要是纳米 CaCO_3 在 PP 基体中分散程度高,对 PP 分子链束缚作用强,当球晶生长到一定程度时,PP 分子链因受到约束而难以迅速扩散到球晶生长前沿,导致球晶发育不成熟,晶界面模糊,球晶表面链束增多,有利于材料冲击性能的改善。纳米 CaCO_3 的加入降低了 PP 结晶成核的过冷度,即在较高的温度下可诱导 PP 生成 α 型和 β 型晶核,同时在较低温度下又会阻碍 PP 球晶的生长过程,因

而纳米 CaCO_3 能有效细化球晶, 增加 β 晶含量, 从而提高 PP 的冲击韧性。

王港等^[12] 对 PP/纳米 CaCO_3 采用超高速分散处理制备了 PP/纳米 CaCO_3 复合材料, 当纳米 CaCO_3 体积分数约为 12% (相当于质量分数 35%) 时, 材料的冲击强度可提高 3 倍多, 实现了纳米 CaCO_3 的大量添加且能显著提高复合材料性能的目的。

2 纳米 TiO_2 改性 PP

2.1 增强增韧

高俊刚等^[13] 研究了 PP/纳米 TiO_2 复合材料的流变行为和力学性能, 发现纳米 TiO_2 的增韧效果优于普通 TiO_2 ; 所制纳米复合材料的拉伸强度变化不大。其原因是由于纳米 TiO_2 粒径小、比表面积大、活性高, 与 PP 有更大的接触面积并与基体粘合更牢; 当纳米复合材料受到外力冲击时, 纳米 TiO_2 与 PP 形成的物理三维网络会起到应力集中作用, 导致粒子周围的 PP 发生大的塑性变形和银纹效应而吸收冲击能。纳米 TiO_2 添加量超过 4% 时, PP/纳米 TiO_2 复合材料的冲击强度有较大幅度下降, 其原因可能是纳米粒子增多后, 分散更加困难, 易产生粒子“团聚”, “团聚”既易产生应力集中, 使 PP 损伤, 又能在外力作用时产生相互滑移, 使体系性能变劣。

在水性介质中, 阴离子表面活性剂能大大改善纳米 TiO_2 粒子的润湿性能, 经阴离子表面活性剂处理的纳米 TiO_2 能够在水性介质中实现纳米尺度分散。硅烷偶联剂能够赋予纳米 TiO_2 良好的亲油性和分散稳定性。只有在充分润湿的基础上再用硅烷处理, 才能保证纳米 TiO_2 在油性介质和 PP 中实现纳米尺度的分散。分散良好的纳米 TiO_2 可以较大幅度提高 PP 的冲击强度和拉伸强度。

2.2 抗老化性能

纳米 TiO_2 的量子尺寸效应不但使它对紫外光产生蓝移现象, 而且对各种波长光的吸收带有宽化现象, 这使纳米 TiO_2 对紫外光有一定的吸收能力, 导致 PP/纳米 TiO_2 复合材料的抗老化能力比纯 PP 的抗老化能力强。

陶国良等^[14] 研究了 PP/纳米 TiO_2 复合材料的力学性能和耐老化性能, 发现纳米复合材料的缺口冲击强度随纳米 TiO_2 质量分数的增加先提高后降低。当硅烷偶联剂处理的纳米 TiO_2 质量分数在 1% 左右时, 纳米复合材料的缺口冲击性能最好; 当钛酸酯偶联剂处理的纳米 TiO_2 质量分数在 2% 左右时, 纳米复合材料的缺口冲击强度最好。纯 PP 和 PP/纳米 TiO_2 复合材料经过紫外光照射后, 材料的力学性能均有不同程度降低, 尤其是纯 PP 经过 10 d 照射, 其缺口冲击强度降为原来的 29%, 拉伸强度降为原来的 32%; 而 PP/纳米 TiO_2 复合材料的缺口冲击强度和拉伸强度的保持率分别为 66% 和 82%。由此可见, 添加纳米 TiO_2 能大大改善 PP 的抗紫外老化性能, 其原因是纳米 TiO_2 可以使 PP 的光氧降解速率变慢。

丁永红等^[16] 发现, 当纳米 TiO_2 含量为 5% 时, PP/纳米

TiO_2 复合材料的冲击强度提高幅度最大, 在紫外光照射下 PP/纳米 TiO_2 复合材料的拉伸强度降幅很小, 由 35.3 MPa 降至 31.53 MPa, 而纯 PP 则由 34.07 MPa 降至 24.11 MPa。当紫外光照射时间由 0 h 延长到 240 h 时, PP/纳米 TiO_2 复合材料的断裂伸长率由 100% 降至 94%, 而当紫外光照射 96 h 时纯 PP 的断裂伸长率已降至 1%。

2.3 抗菌性能

PP/纳米 TiO_2 复合材料具有抗菌性能, 这是因为 TiO_2 的电子结构为一满的价带和空的导带, 在大于其带隙能的光照条件下, 电子可从价带激发到导带, 同时在价带产生相应空穴; 当存在合适俘获剂时, 电子和空穴的合并受到抑制, 就可在粒子表面产生氧化还原反应。空穴一般与表面吸附的水或 OH^- 反应生成具有强氧化性的活性羟基, 电子则与表面吸附的 O_2 反应, 生成超氧离子 (O_2^-), O_2^- 可与水进一步反应, 生成过氧羟基 ($-\text{OOH}$) 和 H_2O_2 。另外, 活性羟基也可相互合并生成 H_2O_2 。活性羟基、 O_2^- 、 $-\text{OOH}$ 和 H_2O_2 都可与生物大分子 (如脂类、蛋白质、霉菌及核酸) 反应, 直接损害或通过一系列氧化链式反应引起生物细胞结构的损伤性破坏, 如可使细菌蛋白质变异, 杀灭细菌并使之分解^[17,18]。谭邦会等^[19] 制备了 PP/弹性纳米粒子 (ENP) /纳米 TiO_2 复合材料, 发现当 ENP 用量为 2%、平均粒径为 50 nm 的金红石型 TiO_2 用量为 1% 时, 所制纳米复合材料的冲击强度可提高 30% 以上, 灭菌率可达 60%。

3 纳米 SiO_2 改性 PP

由于纳米粒子的粒径很小, 具有较高的表面能和表面结合能, 导致纳米粒子极易团聚, 因此, 对纳米粒子进行表面处理是制备聚合物基纳米复合材料的关键。对 PP/纳米 SiO_2 复合材料来说, 进行纳米 SiO_2 表面处理的主要目的是在纳米 SiO_2 表面引入能与 PP 基体具有化学亲和性的基团, 削弱纳米 SiO_2 粒子团聚, 以获得相对良好的分散效果。石璞等^[20] 发现, 2 份纳米 SiO_2 经 1.5 份表面处理剂处理后, 所制 PP/纳米 SiO_2 复合材料的综合力学性能最优, 与纯 PP 相比, 拉伸强度提高 5%, 缺口冲击强度提高 90%, 弯曲强度提高 23%, 实现了纳米无机粒子增强增韧聚合物的目标。其原因是添加纳米 SiO_2 后, PP 的晶体变小, 因此冲击强度大大提高; 而结晶度却比纯 PP 略大, 因此拉伸强度也有所提高。

钱琦等^[21] 研究发现, 纳米 SiO_2 的加入使 PP 的表现粘度有所提高, 熔融流动性下降。流动性下降的程度基本与纳米 SiO_2 的质量分数成正比; 但当纳米 SiO_2 质量分数为 3% 时复合材料的表现粘度反而比 1.5% 时低, 即流动性反而变好。其原因是当纳米 SiO_2 用量较少时, 摩擦作用已产生, 但润滑作用尚未体现; 当纳米 SiO_2 用量过多时, “润滑”作用虽已较明显, 但由于纳米粒子比表面积大, 增加了两相界面, 导致摩擦作用更为明显, 上述两种情况造成表现粘度下降; 纳米 SiO_2 质量分数为 3% 时, “润滑”作用比摩擦作用对体系的作用更明显, 因此体系表现粘度较低。

容敏智等分别用苯乙烯 (PS) 和丙烯酸乙酯对纳米 SiO_2

进行辐照接枝聚合改性,通过两步熔融共混工艺制备了 PP/PS 接枝纳米 SiO_2 和 PP/聚丙烯酸乙酯接枝纳米 SiO_2 (纳米 SiO_2 -g-PEAK) 两种复合材料,两者均表现出较好的快速诱发裂纹吸收能量的能力,但前者更优,其冲击强度约是纯 PP 的 2.4 倍。其原因是改性的纳米 SiO_2 在溶剂中仍以网状结构聚集体形式存在,但接枝高分子链已渗入到聚集体内部,有效地提高了团聚体的强度^[22]。

王平华等^[23]通过 DSC、WAXD 和透射电子显微镜等手段研究了 PP/纳米 SiO_2 复合材料的结晶行为与力学性能。结果发现,聚甲基丙烯酸甲酯接枝纳米 SiO_2 (SiO_2 -g-PMMA) 复合粒子加入量为 4% 左右时,PP/ SiO_2 -g-PMMA 复合材料的拉伸强度和冲击强度达到最大值,其冲击强度增加了 1 倍左右,拉伸强度提高 40%。这表明经表面包覆处理的 SiO_2 -g-PMMA 复合粒子对 PP 既增韧又增强。

4 结语

近年来国内外开始了关于纳米无机填料(包括用纳米蒙脱土、纳米 TiO_2 、纳米 CaCO_3 等)填充聚合物的基础理论和应用研究。但对纳米技术用于改性高分子材料的研究工作既不够广泛,也不够深入,至今尚未建立纳米粒子改性高分子材料的科学理论体系,有待研究、探索的问题为:一是用于无机纳米粒子表面改性的偶联剂选择及其对复合材料的影响机理;二是纳米粒子在聚合物里的分散行为及分散工艺和方法。

ADVANCE IN THE RESEARCH OF POLYPROPYLENE MODIFIED BY INORGANIC NANO-PARTICLE

Huang Wanxia, Duan Xiaoping, Guo Gang, Tu Mingjing

(Department of Metal Materials, College of Material Science & Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT Advance in the modification of polymer with nano- CaCO_3 , nano- TiO_2 , nano- SiO_2 was reviewed. The mechanism and effect factors of inorganic nano-particle modifying PP were discussed emphatically, The results showed that the mechanical properties (reinforcing, toughening), anti-ageing and antibacterial properties of PP could be improved by adding nano-particles.

KEYWORDS nano- CaCO_3 , nano- TiO_2 , nano- SiO_2 , reinforcing, toughening, anti-ageing, antibacterial property

北京普利宏斌化工材料有限责任公司

本公司为中科院化学所关系企业,技术力量雄厚;是美国大湖化学公司(世界上产量领先的溴系阻燃剂生产厂)在中国(港澳台地区除外)的经销商。在北京、上海、广州设有仓库,常年提供现货服务!

1. 阻燃剂:十溴联苯醚(DE-83R)、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴苯酞、四溴双酚 A(适于 ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS-64HW)(适于尼龙,热稳定性好,不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯共聚物(BC-58、BC-52)(适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金,且热稳定性好)、磷酸酯系列(无卤阻燃 PC 用)阻燃剂、三氧化二锑(闪星牌)、偏锑酸钠。

2. 抗氧剂和光稳定剂:1010、168、DLTP、UV531、UV944、UV770、UV328。

3. 弹性体及界面相容剂(进口):乙丙胶、POE、SBS、EMA、EAA、ACR、聚酯弹性体 TPEE、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

4. 其它各种工程塑料及化工材料。

地址:北京市海淀区上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 邮编:100085

电话:(010) 82895069 82895070 82895071 82895072 传真:(010) 82895068

http://www.polyadd.com

E-mail:ustczh@sina.com sales@polyadd.com

参考文献

- 1 Gilman J W, et al. Chem Mater, 2000, 12: 1866
- 2 Hasegawa N, et al. J Appl Polym Sci, 2000, 78: 1918
- 3 Tidjani A, et al. Polym Degrad Stab, 2001, 74: 33
- 4 胡圣飞,等.塑料,1998(4):13
- 5 Chan Chiming, et al. Polymer, 2002, 43: 2981
- 6 杨军,等.高分子材料科学与工程,2002,18(2):115
- 7 张玲.[博士论文].成都:四川大学,2002
- 8 李远,等.塑料工业,2001,29(1):16
- 9 曹文选,等.安庆石化,1999(2):18
- 10 章正熙,等.中国塑料,2003,17(6):31
- 11 吴建国,等.现代塑料加工与应用,2001,13(4):1
- 12 王港,等.工程塑料应用,2003,31(1):17
- 13 高俊刚,等.塑料工业,2003,31(8):42
- 14 陶国良,等.塑料工业,2002,30(1):21
- 15 Ge H Y. Fiber Reinforced Plastics/Composites, 1999(3):13
- 16 丁永红,等.塑料加工,2002,37(3):37
- 17 于向阳,等.玻璃与搪瓷,2000,28(4):42
- 18 张雪娜,等.陶瓷学报,2001,22(3):200
- 19 谭邦会,等.合成树脂及塑料,2003,20(4):56
- 20 石璞,等.塑料工业,2002,30(3):34
- 21 钱琦,等.塑料工业,2002,30(6):34
- 22 吴春蕾,等.复合材料学报,2002,19(6):61
- 23 王平华,等.中国塑料,2003,17(3):21