

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.11.023

不同凝聚态季膦盐改性蒙脱土对PP性能的影响

田琴¹, 刘美¹, 谢本亮², 黄伟江¹, 王奎¹, 涂春云¹, 杨春林¹, 周章渝¹

(1. 贵阳学院, 贵阳 550005; 2. 贵州大学, 贵阳 550025)

摘要: 为了改善聚丙烯(PP)的性能, 分别以液态的十四烷基三己基氯化磷(THTDP)改性蒙脱土(THTDPMMT)、固态的十六烷基苄基氯化磷改性蒙脱土(BCQPMMT)为添加剂制备PP复合材料, 着重考察改性剂凝聚态及结构对PP复合材料性能的影响。通过傅里叶变换红外光谱、热重分析、X射线衍射(XRD)、透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜进行表征。结果表明, THTDP较BCQP更易插入蒙脱土层间, 更易扩大蒙脱土(001)面的片层间距, 使蒙脱土颗粒更蓬松, 更有利于PP分子链插入MMT层间。XRD和TEM结果表明, PP/THTDPMMT复合材料较PP/BCQPMMT复合材料中MMT(001)面的片层间距更大, MMT在PP基体中的分布分散更好。差示扫描量热分析结果表明, PP/THTDPMMT复合材料较PP/BCQPMMT复合材料具有更高的结晶温度和熔融温度, 且均高于纯PP。动态力学分析结果表明, PP/THTDPMMT复合材料较PP/BCQPMMT复合材料具有更高的储能模量, 且均高于纯PP。力学性能测试表明, PP/THTDPMMT复合材料较PP/BCQPMMT复合材料具有更优异的拉伸强度、冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量, 且均高于纯PP。

关键词: 改性剂凝聚态; 季膦盐; 蒙脱土; 聚丙烯; 复合材料; 性能

中图分类号: TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)11-0143-06

Effect of Condensed State of Montmorillonite Modifier on Properties of PP Composites

Tian Qin¹, Liu Mei¹, Xie Benliang², Huang Weijiang¹, Wang Kui¹, Tu Chunyun¹, Yang Chunlin¹, Zhou Zhangyu¹

(1. Guiyang University, Guiyang 550005, China; 2. Guizhou University, Guiyang 550025, China)

Abstract : In order to improve the performance of polypropylene (PP), PP composites were prepared with liquid tetraphosphonium chloride modified montmorillonite (THTDPMMT) and solid hexadecylbenzyl phosphonium chloride modified montmorillonite (BCQPMMT) as additive phases, respectively. The effects of the condensed state and structure of the modifiers on the properties of PP composites were investigated. The results of Fourier infrared spectroscopy, thermogravimetric analysis, X-ray diffraction analysis (XRD), transmission electron microscopy (TEM) and scanning electron microscopy show that THTDP is more easily inserted into the montmorillonite layer than BCQP, more easily expands the layer spacing of montmorillonite (001), and makes the montmorillonite particles more fluffy. It is more favorable for PP molecular chain to insert into the montmorillonite layer. XRD and TEM results show that the layer spacing of montmorillonite (001) of PP/THTDPMMT composites is larger than that of PP/BCQPMMT composites, and the distribution and dispersion of montmorillonite in PP matrix are better. The results of differential scanning calorimetry (DSC) shows that PP/THTDPMMT composites have higher crystallization temperature and melting temperature than PP/BCQPMMT composites, and both are higher than pure PP. Dynamic mechanical analysis results show that PP/THTDPMMT composites have higher energy storage modulus than PP/BCQPMMT composites, and both are higher than pure PP. The mechanical properties test show that PP/THTDPMMT composites have better tensile strength, impact strength, bending strength and bending modulus than PP/BCQPMMT composites, and they are all higher than pure PP.

Keywords : condensed state of modifier; quaternary phosphonium salt; montmorillonite ; polypropylene ; composite ; property

基金项目: 贵州省教育厅特色领域项目(黔教合KY字[2020]056), 贵阳学院高层次人才启动项目(0203033003006), 2021年贵阳学院大学生创新创业训练计划项目(S202110976012), 贵州省教育厅重点领域项目(合同编号: 黔教合KY字[2020]046), 黔委人领办发[2022]3号(贵州省第六批高层次人才), 贵州省教育厅创新群体项目(黔教合KY字2020024号)

通信作者: 周章渝, 教授, 主要研究方向为复合材料的制备

收稿日期: 2023-09-26

引用格式: 田琴, 刘美, 谢本亮, 等. 不同凝聚态季膦盐改性蒙脱土对PP性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(11): 143-148.

Tian Qin, Liu Mei, Xie Benliang, et al. Effect of condensed state of montmorillonite modifier on properties of PP composites[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(11): 143-148.

聚丙烯(PP)是一种重要的通用塑料^[1-2],已被广泛应用于家用电器^[3]、汽车工业^[4]、电子^[5]、包装^[6]等领域,但纯PP使用中仍存在韧性不足、强度较低等问题,使其在对强韧性要求较高的场合应用受限。为此,对PP进行增强增韧一直是高分子领域非常活跃的主题^[7-9]。蒙脱土(MMT)因价格低廉、来源较广,具有独特层状纳米结构及超大的比表面积和长径比^[10-13]等特点在改善PP强韧性方面有显著优势。然而,要充分发挥MMT的增强增韧作用需MMT粒子在PP基体中均匀地分布分散才可实现。根据自由能公式 $\Delta G = \Delta U - T\Delta S$ (其中, ΔG 表示自由能的变化; ΔU 表示内能变化; T 表示温度; ΔS 表示构象熵的变化),需 $\Delta G < 0$ 时PP分子链才能顺利地插入MMT层间促进其在PP基体中均匀地分布分散,然而,PP分子链进入MMT层间的过程是其构象熵减少的过程,即 $\Delta S < 0$,且PP是非极性的聚合物,MMT是亲水性的硅酸盐矿物,两者几乎没有相互作用,体系内能的变化 ΔU 很小,最终 $\Delta G > 0$,表明PP分子链插入MMT层间无法自行进行,这使MMT粒子难以在PP基体中均匀分布分散,这是MMT增强增韧PP复合材料存在的主要技术难点。为了提高PP的强韧性能,通常的做法是对MMT进行有机改性,以增加MMT粒子与PP分子链间的相互作用,提高体系的 ΔU ,弥补部分PP分子链构象熵减少,使体系的 $\Delta G < 0$,从而使PP分子链插入MMT层间,促进MMT粒子在PP基体中均匀地分布分散。而在MMT的有机改性中,改性剂的凝聚态及结构对MMT的结构及其最终能否在PP基体中均匀地分布分散有着重要影响。

为提高PP的强韧性能,笔者以热稳定性较优异的季磷盐为改性剂,并将两种不同凝聚态及结构的季磷盐分别改性的MMT各自添加到PP中制备复合材料,借助傅里叶变换红外光谱分析(FTIR)、热重(TG)分析仪、X射线衍射分析(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)、差示扫描量热分析(DSC)、动态力学分析(DMA)、电子万能材料试验机和冲击试验机等研究MMT改性剂凝聚态及结构对PP复合材料性能的影响,为拓展PP在对强韧性要求较高场合应用提供一定的理论依据和途径。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP:T30S,广东茂名石化有限公司;

MMT:PGN,美国NANOCOR公司;

BCQPMMT:自制改性MMT(参见文献[14]),改性剂为自制的固态的十四烷基苄基氯化磷 $[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{P}(\text{Cl})\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]$,简称为BCQP];

THTDPMMT:自制改性MMT(参见文献[14]),改性剂为自制的液态的十四烷基三己基氯化磷 $\{\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{13}\text{P}(\text{Cl})[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5]_3\}$,简称为THTDP}。

1.2 主要设备及仪器

密炼机:Rheomix OS型,美国赛默飞世尔科技公司;

微型注塑机:M1200型,武汉启恩科技有限责任公司;

FTIR仪:670型,美国NICOLEP公司;

TG分析仪:TG 209 F3型,德国耐驰公司;

XRD仪:D/Max-2200型,日本理学公司;

SEM:Quanta250 FEG型,美国FEI公司;

TEM:JEM200CX型,日本JEOL公司;

DSC仪:DSC 214型,德国耐驰公司;

动态力学分析(DMA):Q800型,美国TA公司;

电子万能材料试验机:5982型,美国Instron公司;

冲击试验机:FBS-5D型,厦门市弗布斯检测设备有限公司。

1.3 试样制备

将烘干的质量分数为3%的BCQPMMT,THTDPMMT分别和干燥的PP混合均匀后在200℃、60 r/min条件下在密炼机中搅拌6 min后取样破碎,随后在微型注塑机中注塑测试样条。为了便于分析比较,同时注塑一组纯PP试样。

1.4 性能测试

FTIR测试:在压片机中制备样品,样品厚度约1 mm,在分辨率为 0.01 cm^{-1} 、波数为 $4\,000\sim 500\text{ cm}^{-1}$ 时采集特征光谱。

TG测试:称取约5~10 mg样品放入氧化铝坩埚,在 N_2 气氛下,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 将样品从室温加热至 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 即可获得所需的TG曲线。

XRD测试:在 λ 为 0.154 nm ,40 kV,30 mA时,以 $2\text{ }^\circ/\text{min}$ 扫描样品,借助布拉格方程 $n\lambda=2d\sin\theta$ 计算MMT及PP复合材料中MMT的片层间距。

SEM分析:粉体样品经烘干喷金处理后进行形貌分析。

TEM分析:复合材料样品经制成冷冻超薄切片

后在TEM中观察微观结构。

DSC测试: N_2 气氛下, 先以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温 3 min , 随后以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 降温到 $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 接着再以 $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温到 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 测试样品的结晶熔融曲线。

DMA测试: 以 $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温, 测试温度范围为 $-50\sim 110\text{ }^{\circ}\text{C}$, 测试频率为 1 Hz , 采用三点弯曲模式进行测试。

拉伸强度按 GB/T 1040.3-2006 测试, 拉伸速率为 $50\text{ mm}/\text{min}$ 。

缺口冲击强度按 GB/T 1043-2008 测试, 缺口深度 2 mm 。

弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试, 测试速率为 $2\text{ mm}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 MMT的结构分析

图1为THTDPMMT和BCQPMMT的FTIR图。从图1可以看出, 比较MMT的FTIR (参见文献[15]), THTDPMMT和BCQPMMT在 2922 cm^{-1} 附近出现了C—H的不对称和对称伸缩振动吸收峰, 表明THTDP, BCQP可能已不同程度地插入了MMT层间。

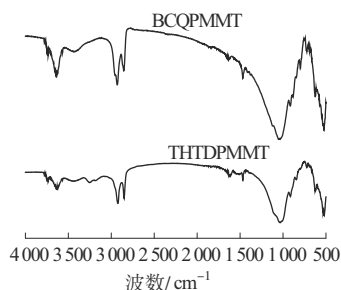


图1 THTDPMMT和BCQPMMT的FTIR曲线

图2为THTDPMMT和BCQPMMT的TG曲线。从图2可以看出, THTDPMMT和BCQPMMT在 $200\sim 550\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度区间内失重量大, 这可能是由于THTDP, BCQP插入了MMT或覆盖在MMT颗粒表面引起该温度区间改性MMT失重量增加。THTDPMMT较BCQPMMT失重量大, 这可能是由于液态的THTDP较固态的BCQP更容易插入MMT层间的缘故。

图3为THTDPMMT和BCQPMMT的XRD曲线。从图3可以看出, THTDPMMT, BCQPMMT的(001)衍射面对应的 2θ 较MMT^[16] 向小角方向移动, 片层间距增大, 表明THTDP, BCQP已不同程度地插入MMT片层间, 扩大了其片层间距。

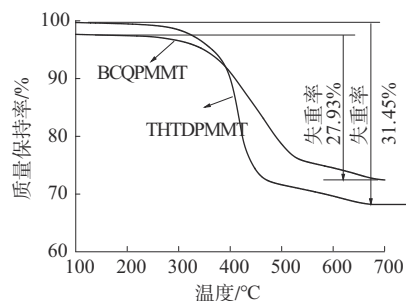
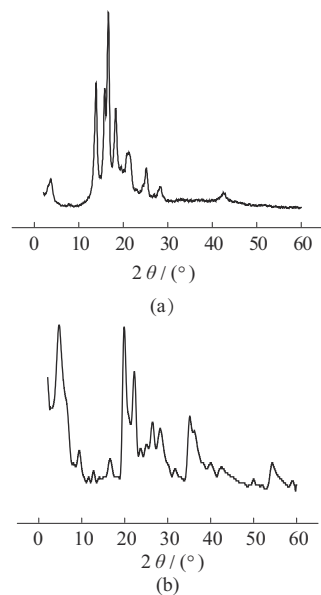


图2 THTDPMMT和BCQPMMT的TG曲线

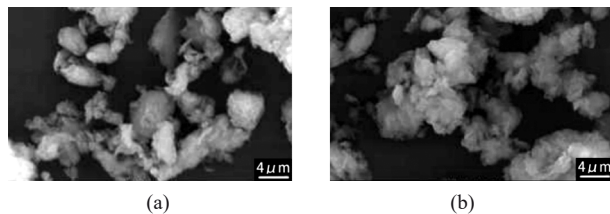
THTDPMMT较BCQPMMT片层间距大, 可能是由于液态的THTDP较固态的BCQP更易渗入MMT层间, 且THTDP主要为烷基链分子结构, 而BCQP含有刚性苯环, THTDP较BCQP更易以不同的卷曲形态在MMT片层间堆积, 从而使MMT (001) 面片层间距较大。



a—THTDPMMT; b—BCQPMMT

图3 THTDPMMT和BCQPMMT的XRD曲线

图4为THTDPMMT和BCQPMMT的SEM图。从图4可以看出, THTDPMMT, BCQPMMT的颗粒较原始MMT颗粒^[16] 蓬松, 这可能是由于MMT片层间插入了THTDP或BCQP分子的缘故。经THTDP插层的MMT较BCQP插层的MMT更蓬松。



a—THTDPMMT; b—BCQPMMT

图4 THTDPMMT和BCQPMMT的SEM图

2.2 MMT改性剂凝聚态及结构对PP复合材料结构性能的影响

图5为PP, PP/THTDPMMT和PP/BCQPMMT复合材料的XRD图。从图5可以看出,在PP基体中分别添加THTDPMMT, BCQPMMT后制备的PP基复合材料较纯PP多了MMT (001)面的特征峰,表明PP已分别插入THTDPMMT, BCQPMMT层中。比较THTDPMMT, BCQPMMT, PP/THTDPMMT, PP/BCQPMMT复合材料(001)面的片层间距更大,表明PP分子链的迁入已不同程度地扩大了MMT的片层间距。PP/THTDPMMT复合材料较PP/BCQPMMT复合材料MMT (001)面的片层间距更大,这可能是由于MMT层间的THTDP烷基链较BCQP刚性苯环对PP分子链的位阻小,更有利于PP分子链扩散进入的缘故。

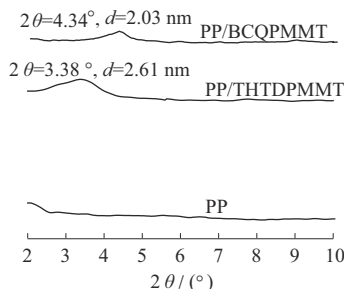


图5 PP, PP/THTDPMMT和PP/BCQPMMT复合材料的XRD图

图6为PP, PP/THTDPMMT和PP/BCQPMMT复合材料的TEM图。从图6可以看出,在PP基体中分别添加THTDPMMT, BCQPMMT后制备的PP基体中不同程度地分布着MMT片层。PP/THTDPMMT复合材料中MMT片层的分散较PP/BCQPMMT复合材料中MMT片层分散均匀,这可能是由于THTDPMMT较BCQPMMT更有利于PP分子链的插入,从而使MMT片层在PP基体中分布分散更均匀,进一步证实了XRD的表征结果。

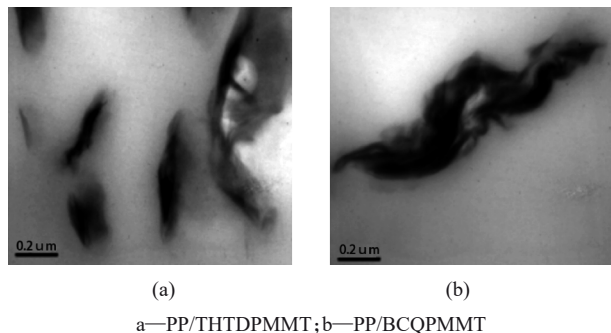


图6 PP/THTDPMMT, PP/BCQPMMT复合材料的TEM图

图7为PP, PP/THTDPMMT和PP/BCQPMMT

复合材料的熔融曲线和结晶曲线。从图7可以看出,在PP基体中分别添加THTDPMMT, BCQPMMT后制备的PP基复合材料的熔融温度和结晶温度均较纯PP高,可能是由于MMT在PP基体中的分布分散对PP分子链的迁移有一定的束缚作用,从而使复合材料的熔融、结晶温度提高。PP/THTDPMMT复合材料中由于MMT片层的分散较PP/BCQPMMT复合材料中均匀,表现出更高的熔融、结晶温度。

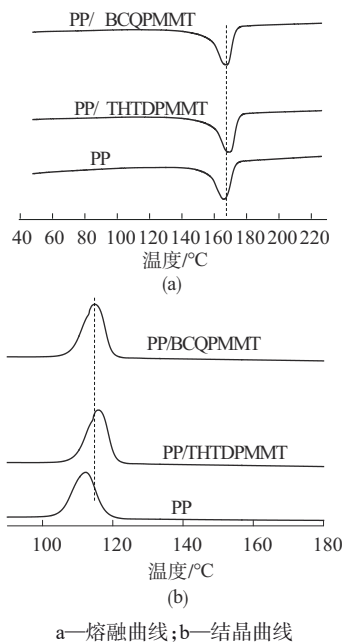


图7 PP, PP/THTDPMMT和PP/BCQPMMT复合材料的熔融和结晶曲线

图8为PP, PP/THTDPMMT和PP/BCQPMMT复合材料的DMA表征结果。从图8可以看出,在PP基体中分别添加THTDPMMT, BCQPMMT后制备的PP基复合材料的储能模量均较纯PP高,表明无机粒子的添加对PP分子链的运动有一定的束缚作用,有利于提高复合材料的刚性。由于THTDPMMT在PP基体中的分布分散较BCQPMMT更均匀,从而对PP分子链的束缚作用更大,表现出更高的储能模量。总体而言,由于THTDPMMT, BCQPMMT在PP基体中主要呈聚集体形式分布,分别添加THTDPMMT, BCQPMMT的PP基复合材料较纯PP的玻璃化转变温度变化较小。

图9为PP, PP/THTDPMMT和PP/BCQPMMT复合材料的力学性能。从图9可以看出,添加改性MMT后制备的PP复合材料的拉伸强度、缺口冲击

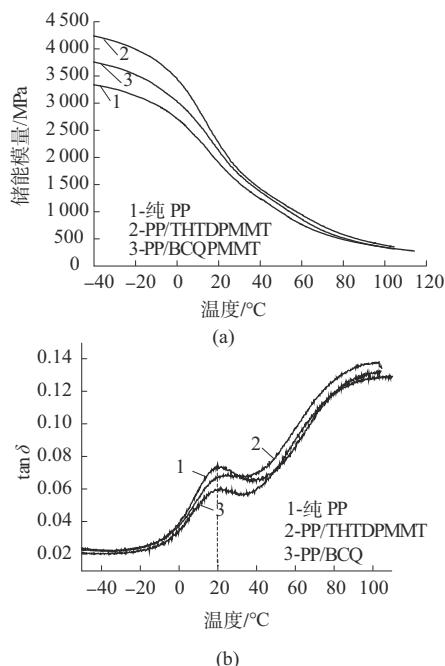


图8 PP, PP/THTDPMMT 和 PP/BCQPMMT 复合材料的
储能模量和 $\tan\delta$ 曲线

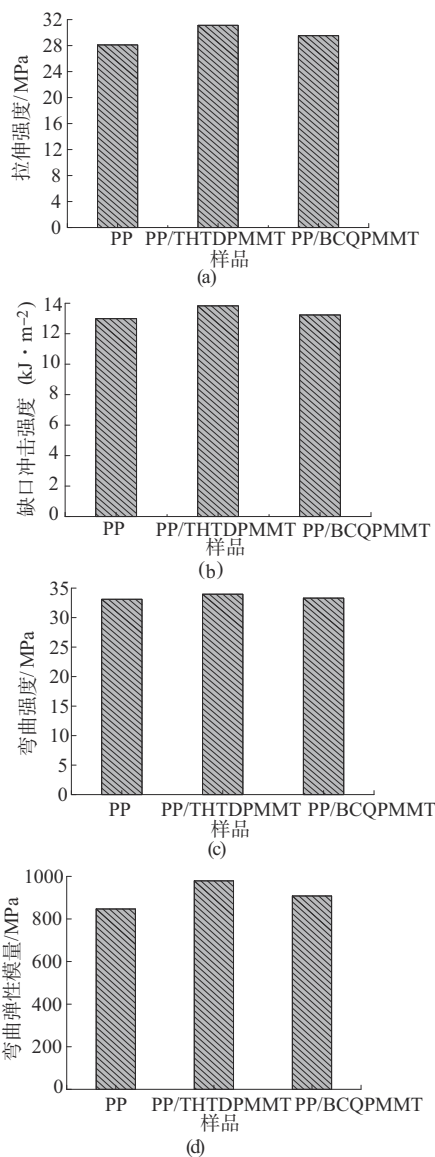
强度、弯曲强度和弯曲弹性模量均高于纯PP,且PP/THTDPMMT 复合材料较PP/BCQPMMT 复合材料更优异。这可能是由于THTDP和BCQP有效地促进了MMT与PP的界面结合,从而使MMT较有效地提升了PP的力学性能。液态的THTDP改性的MMT较固态的BCQP改性的MMT在PP中的分布分散更均匀,更有利于MMT片层对PP的增强增韧,从而使PP/THTDPMMT 复合材料较PP/BCQPMMT 复合材料表现出更优异的力学性能。

3 结论

系统研究了MMT改性剂凝聚态及结构对PP复合材料结构、结晶性能、热力学性能和力学性能的影响,获得了以下主要结论:

(1) FTIR, TG, XRD 和 SEM 结果表明,液态的且以烷基链为主要结构的THTDP较固态的且含有刚性苯环的BCQP更易插入MMT层间,更易扩大MMT (001)面的片层间距,使MMT颗粒更蓬松,更有利于PP分子链插入MMT层间。

(2) XRD 和 TEM 结果表明,因THTDPMMT较BCQPMMT片层间距更大、更蓬松,更有利于PP分子链迁入MMT层间,使制备的PP/THTDPMMT 复合材料较PP/BCQPMMT 复合材料中MMT (001)面的片层间距更大,MMT在PP基体中的分布分散更好。



a—拉伸强度;b—缺口冲击强度;c—弯曲强度;d—弯曲弹性模量
图9 PP, PP/THTDPMMT 和 PP/BCQPMMT 复合材料的力学性能

(3) DSC, DMA 和力学性能测试结果表明,PP/THTDPMMT 复合材料较PP/BCQPMMT 复合材料具有更高的结晶温度和熔融温度,更大的储能模量,更优异的拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量,且均高于纯PP。

参考文献

- 魏红悦,史为轩,赵世成.高熔体强度聚丙烯的结构与性能[J].工程塑料应用,2023,51(5):104-109.
Wei Hongyue, Shi Weixuan, Zhao Shicheng. Structure and properties of high melt strength polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(5):104-109.
- 张陶忠,陈晓龙,于福家,等.矿物形态对聚丙烯复合材料性能的影响[J].工程塑料应用,2022,50(5):143-147, 164.
Zhang Taozhong, Chen Xiaolong, Yu Fujia, et al. Effect of mineral

- morphology on properties of polypropylene composites[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(5):143-147, 164.
- [3] 蒋毅恺,徐曼,王若霏,等.电缆绝缘用聚丙烯/弹性体复合材料的高温介电性能研究[J].电工技术学报,2023(5):1-10.
- Jiang Yikai, Xu Man, Wang Ruofei, et al. Study on high temperature dielectric properties of polypropylene and elastomer blends for cable insulation[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2023(5):1-10.
- [4] 庞龙凤,张朝山,董虹星.汽车仪表板用改性聚丙烯复合材料的制备及性能研究[J].塑料科技,2023,51(5):57-61.
- Pang Longfeng, Zhang Chaoshan, Dong Hongxing. Study on preparation and properties of modified polypropylene composite for automobile dashboard[J]. Plastics Science and Technology, 2023, 51(5): 57-61.
- [5] 储松潮,黄云锴,潘毓娴,等.电工级聚丙烯粒子国产化及其薄膜和电容器研究[J].电力电容器与无功补偿,2022,43(5):64-69.
- Chu Songchao, Huang Yunkai, Pan Yuxian, et al. Study on localization of electrical grade polypropylene granule and its film and capacitor[J]. Power Capacitor & Reactive Power Compensation, 2022, 43(5):64-69.
- [6] 陈祖国,李绍菁,杨菁卉,等.改性聚乙烯醇与聚丙烯复合包装对饼干的防潮及抑菌性研究[J].食品与发酵工业,2021,47(19): 237-243.
- Chen Zuguo, Li Shaojing, Yang Jinghui, et al. Moisture-proof and antibacterial properties of modified polyvinyl alcohol and polypropylene composite packaging on biscuits[J]. Food and Fermentation Industries, 2021, 47(19):237-243.
- [7] 伍昌维,梁兆华,李娟,等.改性纤维素纳米晶对聚丙烯性能的影响[J].工程塑料应用,2021,49(9):115-119.
- Wu Changwei, Liang Zhaohua, Li Juan, et al. Effect of modified cellulose nanocrystals on properties of isotactic polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(9):115-119.
- [8] 陈汝盼,林少芬,林鸿裕.聚丙烯/改性膨胀石墨复合材料结构及性能[J].工程塑料应用,2021,49(11):139-143.
- Chen Rupan, Lin Shaofen, Lin Hongyu. Structure and properties of polypropylene/modifi ed expanded graphite composites[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(11):139-143.
- [9] 杨世元,邸麟婷,伍剑,等.增刚成核剂对高熔体流动速率聚丙烯性能的影响[J].工程塑料应用,2023,51(1):123-127, 138.
- Yang Shiyuan, Di Linting, Wu Jian, et al. Nucleating agent on polypropylene with high melt flow rate[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(1):123-127, 138.
- [10] Manias E. Direct-blending approach for polypropylene/clay nanocomposites enhances properties[J]. Materials Research Bulletin, 2001, 26:862-863.
- [11] Pralay M, Phamhoai N, Masami O, et al. Influence of crystallization on intercalation, morphology, and mechanical properties of propylene/clay nanocomposites[J]. Macromolecules, 2002, 35: 2 042-3 049.
- [12] Pralay M, Phamhoai N, Masami O, et al. The effect of crystallization on the structure and morphology of polypropylene/clay nanocomposites[J]. Polymer Engineering and Science, 2002, 42:1 864-1 871.
- [13] Phamhoai N, Pralay M, Masami O, et al. A hierarchical structure and properties of intercalated polypropylene/clay nanocomposites [J]. Polymer, 2001, 42:9 633-9 671.
- [14] Tian Qin, Qin Shuhao, Zhou Rong, et al. Effect of reaction medium on clay dispersion and mechanical properties in poly (butylene succinate)/organoclay nanocomposites[J]. Journal of Vinyl Additive Technology, 2016, 22(4):423-432.
- [15] 田琴.超临界条件下蒙脱土颗粒微观形态的调控及其对PBS、PP性能的影响[D].昆明:昆明理工大学,2015.
- Tian Qin. Regulation of microstructure of montmorillonite particles under supercritical condition and its effect on properties of PBS and PP[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2015.