

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.04.024

CNTs杂化粒子改性PP/PGA复合材料的结构与性能

苍琼¹, 张鑫², 杨海存³(1. 唐山工业职业技术学院, 河北唐山 063299; 2. 常州大学生物质高效炼制及高质化利用国家地方联合工程研究中心, 江苏常州 213164;
3. 常州大学材料科学与工程学院, 江苏常州 213164)

摘要: 为解决聚丙烯/聚乙醇酸(PP/PGA)共混物由于相容性较差导致力学性能存在局限性的问题, 采用过硫酸铵-胺氧化还原引发体系, 通过表面引发接枝聚合(SIP)制备了碳纳米管接枝聚甲基丙烯酸缩水甘油酯杂化粒子(CNTs@PGMA), 以CNTs@PGMA杂化粒子和聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH)为协同增容体系, 通过熔融共混法制备了PP/PGA/CNTs复合材料, 采用傅里叶变换红外光谱仪和透射电子显微镜对CNTs@PGMA进行了表征, 结果表明PGMA通过SIP成功接枝在CNTs表面。采用拉伸测试、差示扫描量热仪、热重分析、旋转流变和降解试验等方法研究了CNTs@PGMA用量对复合材料力学性能、热性能、降解性能和流变行为的影响。结果表明, 在PP/PGA/PP-g-MAH体系中加入CNTs@PGMA后其相容性得到提升, 随杂化粒子用量增加, 复合材料拉伸强度先增大后减小, 热稳定性得到提升, PGA结晶逐渐受限甚至无熔融峰出现。杂化粒子的加入形成了三维网络结构, 提高了复合材料熔体弹性, 熔体表现出更强的非牛顿性和剪切变稀行为, 同时PGA的降解过程受到抑制。当CNTs@PGMA用量为5份时, 复合材料的拉伸强度最大为41.25 MPa, 断裂伸长率为66.03%, PGA在42 d时的降解率下降至10%以内, 拉伸强度维持率达到91%。

关键词: 聚丙烯; 聚乙醇酸; 碳纳米管; 复合材料; 反应增容; 结构与性能

中图分类号: TQ340.64 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)04-0154-07

Structure and properties of PP/PGA composites modified by CNTs hybrids

CANG Qiong¹, ZHANG Xin², YANG Haicun³

(1. Tangshan Polytechnic College, Tangshan 063299, China; 2. National-Local Joint Engineering Research Center of Biomass Refining and High-Quality Utilization, Changzhou University, Changzhou 213164, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract : In order to solve the problem of limited mechanical properties of polypropylene/polyglycolic acid (PP/PGA) blends due to poor compatibility, carbon nanotubes grafted polyglycidyl methacrylate hybrid particles (CNTs@PGMA) were prepared by surface-initiated graft polymerization (SIP) based on ammonium persulfate-amine redox initiation system. PP/PGA/CNTs were prepared by melt blending using CNTs@PGMA with polypropylene grafted maleic anhydride (PP-g-MAH) as the synergistic compatibilization system. The prepared CNTs@PGMA were characterized by infrared spectroscopy and transmission electron microscopy, the results show that PGMA is successfully grafted on the surface of CNTs by SIP method. The effects of CNTs@PGMA content on the mechanical, thermal, degradation properties, and rheological behavior of the composites were investigated by tensile test, differential scanning calorimetry, thermogravimetry, rotational rheology test and degradation experiment. The results show that the compatibility of the PP/PGA/PP-g-MAH system is improved by adding CNTs@PGMA. With the increase of hybrid particle content, the tensile strength of the composites first increase and then decrease, the thermal stability is improved, and the crystallization of PGA is gradually limited to no melting peak. A three-dimensional network structure is formed with the introduction of hybrid particles, which improves the elasticity, non-Newtonian, and shear thinning behavior of composite melt. Meanwhile, the degradation process of PGA is also inhibited. When the content of CNTs@PGMA is 5 phr, the maximum tensile strength of the composites is 41.25 MPa, the elongation at break is 66.03%, the degradation rate of PGA at 42 days is reduced to less than 10%, and the tensile strength maintenance rate is reached 91%.

Keywords : polypropylene ; polyglycolic acid ; carbon nanotube ; composite ; reactive compatibilization ; structure and property

通信作者: 杨海存, 博士, 副教授, 研究方向为高分子复合材料的结构与性能

收稿日期: 2024-01-30

引用格式: 苍琼, 张鑫, 杨海存. CNTs杂化粒子改性PP/PGA复合材料的结构与性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(4): 154-160.

CANG Qiong, ZHANG Xin, YANG Haicun. Structure and properties of PP/PGA composites modified by CNTs hybrids[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(4): 154-160.

聚丙烯(PP)是目前市场应用量最大的通用塑料,具有极高的性价比和广泛的应用领域。然而,PP制品成型收缩率较大,缺口敏感性较高,本身性能的局限性一定程度上限制了其在一些领域的应用^[1]。随着可降解聚酯的合成与生产逐渐国产化,其在一些领域正逐步替代传统塑料^[2]。其中,可降解聚酯共混改性聚烯烃一直是研究的热点,不同体系、结构、性能以及应用已有大量研究报道,例如PP/聚乳酸(PLA)共混体系^[3-5]。相对于PLA而言,聚乙醇酸(PGA)具有更高的强度、生物相容性和阻隔性,但其熔点较高且加工温度范围较窄,目前仅小规模生产,其昂贵的价格和过快的降解速率导致其应用领域受限^[6-9]。PGA与其他可降解聚酯的共聚物或共混物已有许多文献报道,共聚酯或共混物表现出比单一聚酯更优异的综合性能^[10-13]。随着煤制PGA和挤出聚合技术的发展,PGA成本大幅下降,因此,制备综合性能良好的聚烯烃/PGA合金具有理论和现实意义。

PP与刚性聚酯属于热力学不相容体系,提升相容性对综合性能有着至关重要的影响,通常加入适量功能化聚烯烃作为增容剂^[14-16]。PP具有与PGA相近的熔体流动速率和相匹配的加工温度区间,这为实现二者熔融共混提供了基础。贾天飞等^[17]研究了聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH)对PP/PGA质量比为90/10的共混体系结构与性能的影响,由于单一的PP-g-MAH增容效果有限,体系力学性能与纯PP相比仅小幅提升。对于热力学不相容体系,加入功能化无机纳米粒子在起到增强作用的同时,也能起到细化热力学不相容基体分散相的作用,从而提升二者的相容性。如Yang等^[18]在POE接枝马来酸酐(POE-g-MAH)增容质量比90/10的PP/PGA共混体系中加入功能化凹凸棒土,协同效应显著提升了体系的综合性能,这是因为双亲性的凹凸棒土可进一步降低PP和PGA界面张力,提升了相容性并发挥了凹凸棒土的增强作用。碳纳米管(CNTs)是一种具有高长径比的一维纳米材料,常用于高分子材料增强改性^[19]。然而,CNTs在聚合物基体中易发生团聚,且界面结合较弱,相容性较差。相对于表面小分子改性,若以大分子修饰CNTs后改性PP/PGA共混体系,在优化CNTs分散性的同时,大分子能进一步增加界面层厚度,有望提升体系综合性能^[20]。

为进一步提升PP/PGA共混体系的相容性和力

学性能,笔者采用表面引发接枝聚合法(SIP)制备CNTs接枝聚甲基丙烯酸缩水甘油醚(CNTs@PGMA)杂化粒子,然后通过熔融共混法制备PP/PGA/CNTs复合材料,研究了CNTs@PGMA对复合材料结构与性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP:K1008,中石化北京燕山分公司;

PGA:实验室通过挤出聚合法自制;

PP-g-MAH:实验室自制;

甲基丙烯酸缩水甘油醚(GMA):分析纯,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

羟基CNTs(CNTs-OH):0.5~2 μm ,江苏先丰纳米材料科技有限公司;

γ -氨丙基三甲氧基硅烷(APTMS):纯度 $\geq 98\%$,阿拉丁试剂(上海)有限公司;

过硫酸铵(APS):化学纯,江苏强盛功能化学股份有限公司;

四氢呋喃(THF):分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;

抗氧剂1010:工业级,常州友丰化工有限公司;

抗氧剂2246:工业级,青岛金兰化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

超声波清洗机:SB3200DT,中国宁波新芝生物科技股份有限公司;

高速离心机:TGL-20M,湘仪离心机仪器有限公司;

真空干燥箱:DZF-6020A,杭州科菲实验仪器有限公司;

哈克微量成型系统:HAAKE PolyLab OS,美国赛默飞世尔科技公司;

差示扫描量热(DSC)仪:DSC8000,美国Perkin Elmer公司;

旋转流变仪:Discovery HR-30,美国TA Instruments公司;

热重(TG)分析仪:TGA4000,美国Perkin Elmer公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet IS10,美国Nicolet公司;

电子万能试验机:UTM4103,深圳三思纵横科技股份有限公司;

透射电子显微镜(TEM):JEM-2100,日本电子

株式会社。

1.3 样品制备

(1) CNTs@PGMA 杂化粒子的制备。

将 2 g CNTs-OH 超声分散在 150 mL 二甲苯中获得均匀黑色分散液,向分散液中加入 4 g APTMS,升温回流反应 10 h 后离心分离出黑色沉淀,用无水乙醇洗涤数次后 60 °C 下真空干燥至恒重制得 CNTs-NH₂。在 250 mL 的 Schlenk 反应瓶中将 1.5 g CNTs-NH₂, 3 g 单体 GMA 和 150 mL 去离子水在超声振动下充分混合均匀,加入 0.03 g APS 后鼓入氮气并密封。在 60 °C 下恒温进行 16 h 氧化-还原聚合反应。离心分离出固体后用 THF 洗涤数次,60 °C 下真空干燥至恒重即得 CNTs@PGMA 杂化粒子。

(2) PP/PGA/CNTs 复合材料的制备。

将 PGA 和 PP 分别在 100 °C 和 60 °C 下真空干燥 6 h,然后采用哈克微量成型系统将不同比例的 PP, PGA, PP-g-MAH 和 CNTs@PGMA 进行熔融共混,共混温度为 160~230 °C,螺杆转速为 150 r/min,最后将复合材料注塑成拉伸力学性能样条,注塑温度为 190 °C。其中,PP, PP-g-MAH 与 PGA 的质量比为 75:5:20,记为 100 份,抗氧剂 1010 和 2246 分别为 0.3 份和 0.2 份, CNTs@PGMA 的用量分别为 0, 1, 3, 5 份和 7 份,根据 CNTs@PGMA 用量,将所制样品分别记为 CNTs@PGMA-0, CNTs@PGMA-1, CNTs@PGMA-3, CNTs@PGMA-5 和 CNTs@PGMA-7。

1.4 测试与表征

FTIR 分析:采用 FTIR 仪对改性 CNTs 进行表征,测量波数范围为 500~4 000 cm⁻¹,扫描次数为 32 次,分辨率为 2 cm⁻¹。

拉伸性能测试:利用电子万能试验机在室温条件下参照 GB/T1040.3—2006 进行测试,样品为哑铃状,拉伸速率为 50 mm/min,每组试样测试 5 次取平均值。

DSC 分析:采用 DSC 仪表征复合材料的熔融和结晶行为。称取复合材料样品 3~8 mg,在氮气气氛下,以 10 °C/min 的升温速率从 40 °C 升温到 240 °C,恒温 1 min 后,再以 10 °C/min 降温至 40 °C,最终以 10 °C/min 的升温速率再次从 40 °C 升温至 240 °C,记录二次升温曲线。

旋转流变测试:采用平行板动态模式,间距 1

mm,测试温度为 230 °C,固定应变为 1%,氮气保护下进行频率扫描。

TG 分析:采用 TG 分析复合材料的热稳定性,样品质量 3~5 mg,氮气气氛,以 10 °C/min 的升温速率从室温升至 750 °C。

TEM 分析:将粒子用 THF 超声分散,配置成浓度约为 0.5 mg/mL 的分散液,以铜网为载体,观察粒子微观形貌,加速电压 200 kV。

降解性能测试:充分干燥后,将复合材料的拉伸性能样条称重记为 m_0 ,然后将样条浸泡在 KH₂PO₄-KOH 缓冲溶液中并密封(pH=7.4),每隔一段时间取出 3 根样条,充分干燥后称重记为 m_t ,同时测定实验结束时样条的拉伸强度,并通过式(1)计算复合材料中 PGA 的降解率 D_r ,取平均值,其中 m_{PGA} 为不同样条中 PGA 的质量。

$$D_r = \frac{m_0 - m_t}{m_{PGA}} \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 CNTs@PGMA 杂化粒子的合成

CNTs-OH, CNTs-NH₂ 和 CNTs@PGMA 3 种粒子的 FTIR 图谱如图 1 所示。CNTs-OH 粒子谱图中 3 430 cm⁻¹ 处的峰为 O—H 的伸缩振动,2 926 cm⁻¹ 和 2 851 cm⁻¹ 对应于羟基化改性过程中形成的 C—H 伸缩振动峰,1 624 cm⁻¹ 处为 C=C 伸缩振动峰,1 402 cm⁻¹ 为 O—H 面内弯曲振动峰。接枝 APTMS 后, CNTs-NH₂ 的谱图中 3 430 cm⁻¹ 处的峰发生宽化,这是由于 N—H 伸缩振动峰的叠加,同时,1 632 cm⁻¹ 处的峰有所增强,这归为 N—H 面内弯曲振动峰的叠加;此外,2 962, 2 925, 2 854 和 1 385 cm⁻¹ 处的峰与 CNTs-OH 相比更加明显,分别对应于 APTMS 中的 C—H 伸缩振动和面内弯曲振动;1 088 cm⁻¹ 处为 Si—O—Si 伸缩振动峰,711 cm⁻¹ 处为 N—H 面外弯曲振动峰。以上结果证明 APTMS 成

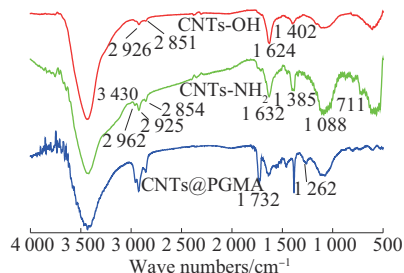
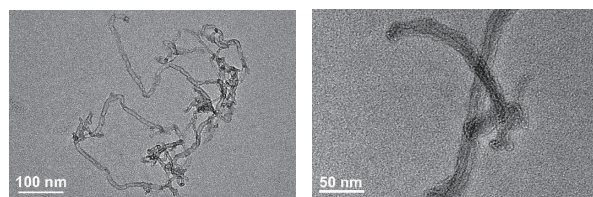


图1 CNTs-OH, CNTs-NH₂ 和 CNTs@PGMA 粒子的 FTIR 图谱

Fig. 1 FTIR spectra of CNTs-OH, CNTs-NH₂ and CNTs@PGMA particles

功接枝在 CNTs-NH₂ 表面。进一步接枝 PGMA 后, CNTs@PGMA 粒子的谱图在 1 732 cm⁻¹ 处出现了明显的 C=O 伸缩振动峰, 1 262 cm⁻¹ 处的峰对应于 PGMA 中的环氧基团, 此外, 谱图中与 C—H 相关的特征峰得到进一步增强, 这些均表明 PGMA 通过表面引发氧化还原聚合成功对 CNTs 进行了修饰, 引入了大量有机组分和环氧基团。

图 2 为 CNTs-OH 和 CNTs@PGMA 杂化粒子的 TEM 照片。从图 2a 可以看出, CNTs-OH 的微观形貌呈纤维状, 单根 CNTs 的管径为 5~10 nm, 表面相对比较光滑。经接枝聚合后, CNTs@PGMA 杂化粒子的尺寸明显增大, 管径增大至 20~25 nm, 由于接枝聚合的非可控性, 管径大小并不均匀, 这是由于部分接枝链的链终止时间不一。TEM 结果表明成功制备了 CNTs@PGMA 杂化粒子。



(a) CNTs-OH

(b) CNTs@PGMA

图 2 CNTs-OH 和 CNTs@PGMA 粒子的 TEM 照片

Fig. 2 TEM pictures of CNTs-OH and CNTs@PGMA particles

2.2 CNTs@PGMA 含量对复合材料拉伸性能影响

CNTs@PGMA 杂化粒子用量对复合材料拉伸性能的影响见表 1。未加入 CNTs@PGMA 时, PP/PGA 共混物的拉伸强度低于纯 PP, 仅为 27.17 MPa, 断裂伸长率为 43.14%。这是因为 PP 和 PGA 二者极性差距较大, 属于热力学不相容体系, 且 PGA 含量较高, PP-g-MAH 对共混物的增容效果有限。随 CNTs@PGMA 杂化粒子含量增加, 复合材料的拉伸强度呈先增大后轻微下降的趋势, 且总体高于单一 PP-g-MAH 增容体系(CNTs@PGMA-0), 表明相容性得到进一步提升。GMA 接枝物是聚烯烃/聚酯共混

表 1 CNTs@PGMA 用量对复合材料拉伸性能的影响

Tab. 1 Effects of CNTs@PGMA contents on tensile properties of composites

Sample	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
PP	30.42	105.33
CNTs@PGMA-0	27.17	43.14
CNTs@PGMA-1	32.30	58.28
CNTs@PGMA-3	37.81	72.53
CNTs@PGMA-5	41.25	66.03
CNTs@PGMA-7	37.58	59.56

notes: PP:PP-g-MAH:PGA=75:5:20。

体系常用的增容剂, CNTs@PGMA 杂化粒子表面接枝的 PGMA 含大量环氧基侧链, 可以同时和 PP-g-MAH 以及 PGA 发生酯化反应, 从而在体系中形成 PP-CNTs-PGA 组分, 提升了两相之间的作用力。此外, CNTs 本身对 PP 具有增强作用, 且在 CNTs@PGMA 和 PP-g-MAH 的协同增容作用下, PGA 相分散尺寸较小, 界面作用增强, 这进一步发挥了 PGA 有机刚性粒子的增强作用。当 CNTs@PGMA 用量为 5 份时, 复合材料的拉伸强度最高为 41.25 MPa, 断裂伸长率为 66.03%。与纯 PP 相比, 断裂伸长率的下降是因为 CNTs 和基体形成的网络结构限制了拉伸过程中分子链的滑移。进一步增大 CNTs 用量为 7 份时, 部分粒子发生团聚削弱了协同增容效果, 同时在材料内部形成缺陷, 导致拉伸强度轻微下降。

2.3 CNTs@PGMA 含量对复合材料热性能的影响

图 3 为 PP, PGA 和不同复合材料的 DSC 二次升温曲线, 纯 PP 和 PGA 分别在 148.4 °C 和 221.2 °C 出现明显的熔融峰, 其中 PGA 的熔融峰宽度大于文献报道中通过熔融缩聚制备的 PGA, 且熔点更高。更宽的熔程可能是由于挤出聚合法制备的 PGA 中存在部分低分子量产物, 更高的熔点说明 PGA 的晶体结构比较完善。未加入 CNTs@PGMA 时, 共混物分别在 146.2 °C 和 200.7 °C 出现了对应于 PP 和 PGA 的熔融峰, 与纯 PP 和 PGA 相比峰强均有所下降, 其中 PGA 的下降幅度更大。共混物中 PGA 的结晶受 PP-g-MAH 影响, 形成的晶体完善程度下降, 熔点降低。先结晶的 PGA 可作为 PP 结晶的异相成核剂, 因此 PP 结晶时均相成核和异相成核同时进行, 形成的晶体熔点存在差异, 因此 PP 的熔融峰发生宽化, 且有出现肩冲的趋势。加入 1 份 CNTs@PGMA 杂化粒子后, 复合材料中 PGA 的熔融峰向高温移动, 这是由于 CNTs@PGMA 与 PGA 和 PP-g-MAH 发生酯化反应形成网络结构, 限制了 PGA 大分子链的热运

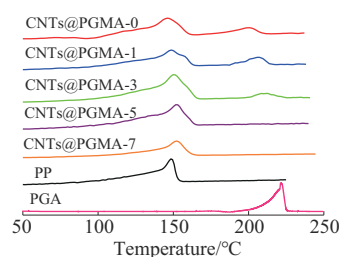


图 3 PP, PGA 以及不同复合材料的 DSC 升温曲线

Fig. 3 DSC heating curves of PP, PGA and different composites

动。受杂化粒子增容作用的影响,PP结晶过程受结晶的PGA和CNTs@PGMA共同影响,异相成核比例增大,形成的晶体结构完善度差异增大,导致熔融双峰的出现,且熔融温度均高于PP-g-MAH单独增容的PP/PGA共混物。随杂化粒子用量增大至3份,PGA熔融峰进一步向高温方向偏移,同时峰型变宽且强度下降,在CNTs@PGMA和PP-g-MAH的共同影响下,PGA的结晶过程主要以异相成核为主,且由于PP,PGA和CNTs@PGMA三者之间的相互作用较强,PGA结晶逐渐受限。当杂化粒子用量超过3份时,曲线中几乎观察不到PGA的熔融峰,高含量的杂化粒子进一步增强的界面作用,导致PGA的结晶过程几乎被完全限制。此时,PP结晶以异相成核为主,熔融双峰又逐渐向单峰转变,受网络结构的限制,复合材料中PP的熔融峰随CNTs@PGMA用量的增加逐渐向高温方向移动,且略高于PP。

CNTs@PGMA杂化粒子含量对复合材料热稳定性的影响如图4所示。PP/PGA共混物的TG曲线呈现两段失重过程,320~400 °C的失重对应于共混物中PGA的热分解,400 °C之后的急剧失重为PP的热分解,上述两段分解过程的失重率基本与共混物中PP和PGA的比例相符。加入杂化粒子CNTs@PGMA后,复合材料的热稳定性得到提升,体系中的CNTs能有效提高传热效率,防止局部过热。此外,网络结构的形成能抑制大分子链的热运动和分解产物的溢出,从而推迟热分解过程。随CNTs@PGMA含量增加,复合材料的起始分解温度逐渐提升,与PP/PGA共混物相比,复合材料中PP相的热分解速率呈先减小后增大的趋势。一方面可能是由于接枝PGMA的热稳定性低于基体,提前分解后降低了体系的紧密程度;另一方面,杂化粒子含量增大减小了PGA相的尺寸,PGA首先分解后体系的紧密程度进一步下降,这有利于PP分解产物

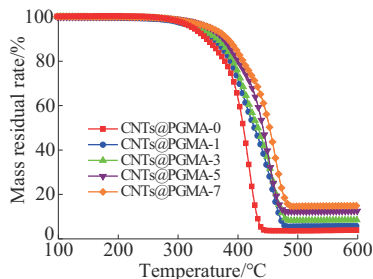


图4 不同复合材料的TG曲线

Fig. 4 TG curves of different composites

的溢出,且PP相开始分解时均处于不同程度的过热状态,分解速率有所增大。

2.4 CNTs@PGMA含量对复合材料流变行为影响

CNTs@PGMA含量对复合材料流变行为的影响如图5所示。图5a中,相比于复合材料,未加入杂化粒子的共混物呈现较低的复数黏度,在低频区可以明显观察到牛顿平台,且在0.1~600 rad/s的角频率范围内的频率依赖性相对较低,仅在高频区出现剪切变稀行为,说明PP和PGA两相之间的相互作用较弱,体系中仅存在PP和PGA各自分子链的自缠结结构,在低频区对剪切速率不敏感。随CNTs@PGMA含量增加,复合材料在低频区的复数黏度逐渐增大,且在整个测试范围内,复数黏度对角频率的依赖性逐渐增强,几乎观察不到牛顿平台区,体系的非牛顿性逐渐增强。这主要是因为CNTs@PGMA中的大量环氧基团与PP-g-MAH和PGA发生酯化反应增大了两相之间的相互作用,CNTs在基体中形成了三维网络结构,增大了体系缠结密度。上述结构中的大部分物理缠结点在低频区就能发生解体,发生剪切变稀。随着CNTs@PGMA含量增加上述现象越发明显。在高频区,体系的缠结点几乎均被破坏,仅存在基体大分子链和CNTs之间的摩擦阻力,因此不同材料之间的复数黏度差异较小。

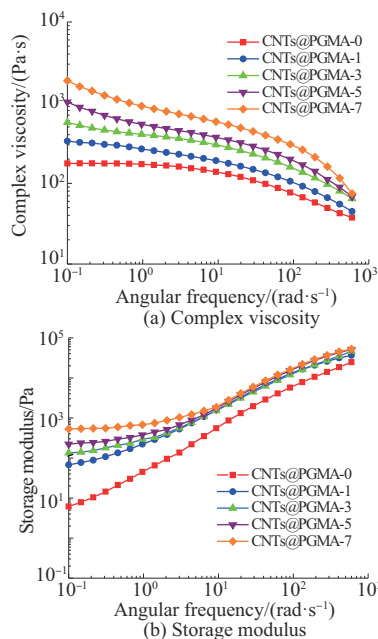


图5 CNTs@PGMA含量对复合材料复数黏度和储能模量的影响

Fig. 5 Effects of CNTs@PGMA contents on complex viscosity and storage modulus of composites

图5b中,复合材料的储能模量均高于未添加杂化粒子的共混物,且在低频区的差异更加明显。说明CNTs@PGMA在体系中形成的网络结构增大了体系抵抗弹性形变的能力,这与大多数聚合物/CNTs复合材料的流变行为相符。此外,在低频区复合材料储能模量的频率依赖性随杂化粒子含量的增加而逐渐下降,在低频区出现了不同程度的“第二平台”,这种非末端效应表明体系中加入CNTs@PGMA后的类液-类固转变行为,这主要是由于体系中形成了有机-无机杂化网络结构,由酯化反应形成的交联结构以及CNTs与基体之间的相互缠结构成,这种结构限制了大分子链在剪切作用下的相对运用,提升了体系的储能模量。复合材料复数黏度和储能模量的变化也证明CNTs@PGMA的加入提升了PP和PGA的相容性,两相相互作用得到增强。

2.5 CNTs@PGMA含量对复合材料降解性能影响

不同复合材料中PGA在缓冲溶液中的降解曲线和拉伸强度维持率如图6所示。未加入CNTs@PGMA杂化粒子时,共混物中的PGA在42 d时的降解率近40%,虽然疏水性的PP对PGA具有一定的保护作用,但此时共混物中PP与PGA相的界面缺陷较多,介质容易通过这些缺陷进入材料内部,引发PGA降解,进一步增大缺陷。随着CNTs@PGMA含量增加,体系相容性和致密性得到

逐渐提升,表面缺陷减少,能有效阻止介质的渗入,从而延缓了PGA的降解,当CNTs@PGMA用量为5份时,复合材料中PGA在42 d时的降解率下降至10%以内。以上结果表明CNTs@PGMA的加入能提升复合材料中PGA的抗水解性。受益于疏水PP相的保护和体系结构紧密性的提升,降解过程在材料内部形成的缺陷减少,复合材料在42 d后的拉伸强度维持率均高于PP/PGA共混物,其中,当CNTs@PGMA用量为5份时,拉伸强度维持率达到91%。

3 结论

(1)基于APS-NH₂引发体系,通过SIP成功制备了杂化粒子CNTs@PGMA,管径由5~10 nm增大至20~25 nm。

(2)CNTs@PGMA协同PP-g-MAH能有效增容PP/PGA共混体系,PP和PGA结晶过程相互影响程度增大。随杂化粒子含量的增加,PGA结晶逐渐受限致不出现熔融峰,PP由熔融单峰向双峰转变后再次转变为单峰,且熔融峰温度向高温方向偏移。

(3)CNTs@PGMA杂化粒子提升了复合材料的熔体弹性和非牛顿性,体系呈现出更为明显的剪切变稀行为。

(4)CNTs@PGMA用量为5份时,复合材料的拉伸强度达到最大,为41.25 MPa,断裂伸长率为66.03%,且复合材料中PGA在42 d的降解率低于10%,拉伸强度维持率达到91%,且热稳定性得到提升。

参考文献

- [1] 李姝姝,马应霞,李广全,等.物理增韧改性聚丙烯的研究进展[J].塑料工业,2022,50(8):9-14.
LI Shushu, MA Yingxia, LI Guangquan, et al. Research progress of physical toughening modification polypropylene[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(8):9-14.
- [2] 张宗豪,何宏韬,张旭,等.塑料的降解与可降解塑料—聚羟基脂肪酸酯的合成[J].生物工程学报,2023,39(5):2 053-2 069.
ZHANG Zonghao, HE Hongtao, ZHANG Xu, et al. The degradation of plastics and the production of polyhydroxyalkanoates (PHA) [J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2023, 39(5):2 053-2 069.
- [3] 高尚,谢永健,陈鑫亮,等. POE-g-GMA对PLA/PP共混体系结构及性能的影响[J].石油化工,2022,51(1):45-51.
GAO Shang, XIE Yongjian, CHEN Xinliang, et al. Effect of POE-g-GMA on structure and performance of PLA/PP blend system[J]. Petrochemical Technology, 2022, 51(1):45-51.
- [4] CODOU A, ANSTEY A, MISRA M, et al. Novel compatibilized nylon-based ternary blends with polypropylene and poly(lactic

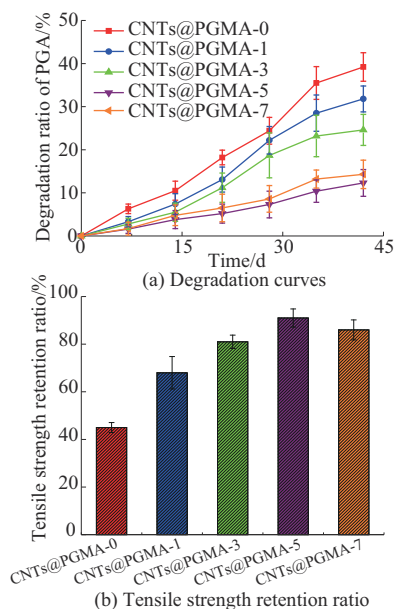


图6 不同复合材料中PGA的降解曲线和降解42 d拉伸强度保持率
Fig. 6 The degradation curves of PGA in different composites and the retention rate of tensile strength after 42 d of degradation.

- acid): Morphology evolution and rheological behavior[J]. RSC Advances, 2018, 8(28):15 709–15 724.
- [5] HU Lingmin, FU Zhang, GU Xiaoying, et al. Strengthened interface as flame retarding belt: Compatibilized PLA/PP blends by reactive boehmite nanorods[J]. Polymer, 2021, 228. DOI: 10.1016/j.polymer.2021.123879.
- [6] 王彦文, 黄绍文, 何声宝, 等. 乳酸基衍生物在聚乳酸薄膜加工中的应用[J]. 塑料工业, 2023, 51(2):1–7.
WANG Yanwen, HUANG Shaowen, HE Shengbao, et al. Application of lactate derivatives in poly(lactic acid) films processing[J]. China Plastics Industry, 2023, 51(2):1–7.
- [7] 王志文, 刘湘怡, 代希阳, 等. 可生物降解塑料PBAT改性进展[J]. 塑料, 2023, 52(4):178–182.
WANG Zhiwen, LIU Xiangyi, DAI Xiyang, et al. Research progress of modification of biodegradable plastic PBAT[J]. Plastics, 2023, 52(4):178–182.
- [8] 钱振超, 王睿, 龚润东. 聚乙醇酸的合成及其在生物医学领域的研究进展[J]. 塑料科技, 2023, 51(6):118–123.
QIAN Zhenchao, WANG Rui, GONG Rundong. Research progress in synthesis and biomedical applications of poly(glycolic acid)[J]. Plastics Science and Technology, 2023, 51(6):118–123.
- [9] SAMANTARAY P K, LITTLE A, HADDLETON D M, et al. Poly(glycolic acid) (PGA): A versatile building block expanding high performance and sustainable bioplastic applications[J]. Green Chemistry, 2020, 22(13):4 055–4 081.
- [10] 孙苗苗, 尹甜, 蒋志魁, 等. PBAT/PGA 共混材料制备及其发泡行为研究[J]. 塑料科技, 2022, 50(12):59–62.
SUN Miaomiao, YIN Tian, JIANG Zhikui, et al. Preparation and foaming behavior of PBAT/PGA blends[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(12):59–62.
- [11] 张鑫, 殷鹏, 黄少娟, 等. 反应挤出聚合制备聚乙醇酸及其合金的热行为、力学性能和降解行为[J]. 塑料工业, 2022, 50(6):143–148.
ZHANG Xin, YIN Peng, HUANG Shaojuan, et al. Preparation of polyglycolic acid via reactive extrusion polymerization and the thermal behavior, mechanical properties and degradation behavior of its alloys[J]. China Plastics Industry, 2022, 50(6):143–148.
- [12] 孙苗苗, 孙小杰, 王荣, 等. PBS 增韧改性 PGA 共混物的制备及性能[J]. 塑料科技, 2022, 50(3):5–8.
SUN Miaomiao, SUN Xiaojie, WANG rong, et al. Preparation and properties of PBS toughened modified PGA blends[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(3):5–8.
- [13] 钟维民, 刘立鹏, 魏志勇. 生物可降解塑料聚乙醇酸的合成及其工业化研究进展[J]. 合成树脂及塑料, 2021, 38(2):80–84.
ZHONG Weimin, LIU Lipeng, WEI Zhiyong. Synthesis and industrialization of biodegradable plastics PGA[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2021, 38(2):80–84.
- [14] 曹亚南, 张玉芳. 增容剂对聚对苯二甲酸丁二酯/聚丙烯共混体系相形态、热稳定性与流变性能影响研究[J]. 化工新型材料, 2019, 47(6):147–151, 155.
CAO Yanan, ZHANG Yufang. Influence of compatibilizer on phase morphology and thermal stability and rheological property of PBT/PP blend[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(6):147–151, 155.
- [15] 田银彩, 李世瑞, 胡少辉. 离子液体增容 PP/PBT 共混物[J]. 工程塑料应用, 2020, 48(12):128–132.
TIAN Yincui, LI Shirui, HU Shaohui. PP/PBT blends compatibilized by ionic liquids[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(12):128–132.
- [16] 樊炳宇, 陈鑫亮, 杨利, 等. 界面增容剂的结构对 PLA/PP 共混体系界面状态及性能的影响[J]. 过程工程学报, 2022, 22(3):413–420.
FAN Bingyu, CHEN Xinliang, YANG Li, et al. The influence of the structure of the interfacial compatibilizer on the interfacial state and performance of the PLA/PP blends[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2022, 22(3):413–420.
- [17] 贾天飞, 杨海存, 马文中, 等. 相容剂对聚丙烯/聚乙醇酸共混物结构与性能的影响[J]. 化工新型材料, 2019, 47(9):203–206.
JIA Tianfei, YANG Haicun, MA Wenzhong, et al. Influence of compatibilizer on the structure and property of PP/PGA[J]. New Chemical Materials, 2019, 47(9):203–206.
- [18] YANG Haicun, CAI Zinan, LIU Haotian, et al. Compatibilization of polypropylene/poly(glycolic acid) blend with maleated poe/attapulgit hybrid compatibilizer: Evaluation of mechanical, thermal, rheological, and morphological characteristics[J]. Journal of Polymer Science, 2020, 58(6):903–913.
- [19] 刘帅文, 沈金荣, 吉新柱, 等. 表面功能化多壁碳纳米管改性玻纤增强树脂基复合材料的拉-拉疲劳性能研究[J]. 复合材料科学与工程, 2023, 50(8):92–100.
LIU Shuaiwen, SHEN Jinrong, JI Xinzhu, et al. Tension-tension fatigue properties of surface-functionalized multi-walled carbon nanotubes modified glass fiber reinforced resin matrix composites[J]. Composites Science and Engineering, 2023, 50(8):92–100.
- [20] Peng R D, Zhou H W, Wang H W, et al. Modeling of nano-reinforced polymer composites: Microstructure effect on Young's modulus[J]. Computational Materials Science, 2012, 60:19–31.