

聚丙烯 / 纳米 SiO₂ 复合材料的制备和表征

石 璞, 王正祥, 邓凌峰, 刘跃军

(湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412008)

摘要: 使用熔融共混法制备了聚丙烯 (PP) / 纳米 SiO₂ 复合材料。研究发现, 硅烷偶联剂对纳米 SiO₂ 在 PP 中的分散起一定的作用, 但不是非常有效。添加马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH) 相容剂后, 可以使纳米 SiO₂ 均匀地分散于 PP 中。当纳米 SiO₂ 的质量分数为 2% 时性能较优, 与纯 PP 相比, V 形缺口冲击强度提高了 90%, 拉伸强度提高了 5%, 弯曲强度提高了 23%。最后, 对 PP-g-MAH 大幅度改善纳米 SiO₂ 在 PP 中分散效果的机理作了初步推断。

关键词: 聚丙烯; 纳米 SiO₂; 偶联剂; 相容剂

中图分类号: O656.22

文献标识码: A

文章编号: 1673-9833(2007)02-0060-04

Study on Preparation Method and Characterization of PP/Nano-SiO₂ Composites

Shi Pu, Wang Zhengxiang, Deng Lingfeng, Liu Yuejun

(Key Laboratory of New Material and Technology for Package, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412008, China)

Abstract: Polypropylene(PP)/nano-SiO₂ composites were prepared through direct melt mix processing method. The results showed that silane coupling agent had certain effect on the dispersion of nano-SiO₂, and the nano-SiO₂ particles were well-distributed in PP matrix when mixed PP-g-MAH acted as compatibilizer. The properties of PP/SiO₂ were optimum at 2% nano-SiO₂, compared with pure PP, the Izod impact strength increased 90%, the tensile strength increased 5% and the flexural modulus increased 23%. Finally, the mechanism was deduced on the reason why PP-g-MAH could improve the dispersing effect of nano-SiO₂ particles in PP matrix.

Key words: Polypropylene; nano-SiO₂; silane coupling agent; compatibilizer

使用纳米无机粒子增强增韧聚合物是当前研究的一个重要课题, 且研究得非常多的无机粒子是蒙脱土, 但由于蒙脱土插层后呈片状结构分散于材料中, 这样的结构可以提高材料的强度和阻隔性能, 却不能提高材料的韧性^[1]。而纳米 CaCO₃ 或 SiO₂ 由于大致呈球形结构, 研究证明它能提高材料的韧性并且强度也稍有提高, 还可提高材料硬度和耐磨能力^[2-7]。对于如聚丙烯 (Polypropylene, 简称 PP) 这类韧性需要改善的材料或聚苯乙烯 (PS)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 等光学材料而言, 使用纳米 SiO₂ 对它们进行改性是有意义的。但是, 纳米 SiO₂ 比表面积很大, 表面能高, 表面极性大, 加工时粒子间特别容易团聚。而 PP 属非极

性高分子材料, 两者之间极性相差较大, 因此不容易使纳米 SiO₂ 均匀地分散于 PP 中, 复合材料的优秀性能难以实现。所以不管采用什么加工方法, 必须解决好两者的极性匹配问题。本文结合纳米 SiO₂ 的特点, 通过添加硅烷偶联剂和相容剂来逐步解决 PP 和纳米 SiO₂ 的极性匹配问题, 并制备了性能较优的 PP/ 纳米 SiO₂ 复合材料。

1 实验部分

1.1 原料

均聚 PP F401: $MI=0.23$ g/min, 广州石化公司; 纳

收稿日期: 2006-12-22

基金项目: 湖南省教育厅基金资助项目 (05C511)

作者简介: 石 璞 (1976-), 男, 安徽宿松人, 湖南工业大学讲师, 博士生, 主要从事高分子材料改性方面的研究。

米SiO₂: 浙江舟山明日纳米材料有限公司; 抗氧剂: Irganox 1010, 瑞士汽巴; 助抗氧剂: Iragfos 168, 瑞士汽巴; 增容剂: PP-g-MAH, 自制, 接枝率1.4%; 其它助剂: 市售。3种硅烷偶联剂由美国威科提供, 其结构与物理性能见表1。

表1 3种硅烷偶联剂的结构与物理性能
Table 1 Structure and physical properties of three silane coupling agents

牌号	结构	状态	密度/(g·cm ⁻³)
A-187™	$\text{CH}_2-\text{CHCH}_2\text{O}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	液体	1.069
A-1110	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	液体	1.014
A-1120	$\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$	液体	1.030

1.2 纳米SiO₂的表面处理

将纳米SiO₂在80℃烘箱中干燥4h后放入高混机中, 添加一定数量醇解后的硅烷偶联剂, 开机混匀。

1.3 材料复合及试样制备

将PP与处理过的纳米SiO₂, 在高混机中混合10min后出料。然后使用科亚TE-35双螺杆挤出机造粒, 6段温度为100℃、220℃、225℃、225℃、225℃、220℃; 再使用海天注塑机HTF86X1注射标准样条。样条测试前在23℃冷却96h。

1.4 主要性能测试

采用日本JEOL-100CX II透射电镜(TEM)观察纳米SiO₂粒子形态; Nicolet 670傅立叶红外光谱仪(FTIR)测试纳米SiO₂粒子表面官能团; 按照GB/T 1040-92用Instron 5566测试PP/纳米SiO₂复合材料的拉伸强度、拉伸模量和断裂伸长率; 按照GB/T 1042测试材料的弯曲强度; 按照GB/T 1843在Instron dynatup930-1上测试材料的V形缺口冲击强度(IZOD强度); 用HITACHI S-550扫描电镜(SEM)观察IZOD测试后新鲜冲击断面的表面形貌。

2 结果与讨论

2.1 纳米SiO₂粒子的表征

经过分析, 纳米SiO₂粒子的性能如表2所示。从表2可知, 纳米SiO₂粒子的松密度非常小, 外观很蓬松, 内部夹带大量空气, 给加工带来困难。在双螺杆挤出机的排气口处强力抽真空, 可以有效消除空气的不良影响, 否则材料性能很差。

表2 纳米SiO₂粒子特性

Table 2 Summary of the SiO₂ particles characteristics

外观	松密度/(g·cm ⁻³)	摇实密度/(g·cm ⁻³)	含水量/%	比表面积/(m ² ·g ⁻¹)	粒径范围/nm
蓬松白色粉末	0.15	0.23	1.8	134	40~260

从TEM照片(见图1)可知, 纳米SiO₂粒径分布大, 表面模糊, 表面空隙多, 有些纳米SiO₂在烧结的过程中团聚成簇状, 这与德国德国萨公司AEROSILR 974纳米SiO₂类似^[8]。

纳米SiO₂的红外光谱测试表明, 在2900~3650cm⁻¹有很强的吸收峰^[4], 该峰为Si—OH键的伸缩振动峰, 由此可知, 纳米SiO₂上带有大量极性的—OH基团。

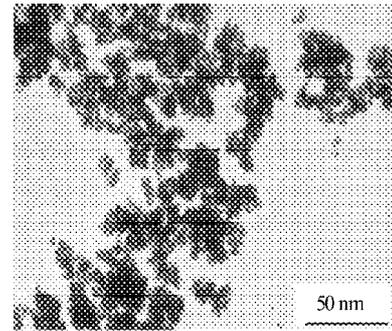
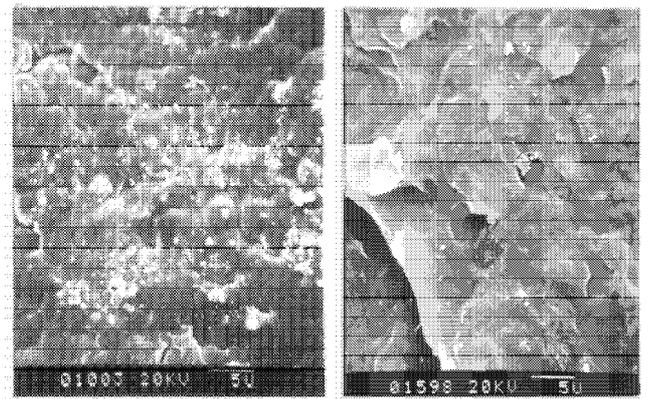


图1 纳米SiO₂的透射电镜图

Fig. 1 The TEM graph of nano-SiO₂

2.2 偶联剂对纳米SiO₂在PP中分散的影响

因纳米SiO₂表面含有大量的Si—OH, 因此使用含有能与—OH反应或形成氢键的硅烷偶联剂效果可能较好。因此选择A-187™(带环氧基团)、A-1110(带一个—NH₂基团)和A-1120(带一个—NH₂和一个—NH—基团)分别处理纳米SiO₂, 同时使用一组没有任何处理的纳米SiO₂与PP混合做比较。使用扫描电镜可以清楚地比较它们的分散效果, 图2为两张典型的电镜照片。



a) 没有处理的SiO₂

b) 用A-1120处理

图2 不使用偶联剂和使用偶联剂对纳米SiO₂分散情况比较

Fig. 2 Dispersion effect of Nano-SiO₂ treated by silane coupling agent or not in PP matrix

从图2a)可以看出, 没有使用偶联剂的纳米SiO₂团聚体较多、较大(白色团聚体), 分散极不均匀; 而添加硅烷偶联剂A-1120后, 虽然有一些小的纳米SiO₂团聚体存在, 但大部分都均匀地分散于PP中。因此, 硅烷偶联剂对纳米SiO₂在PP中的分散有一定的

效果。从力学性能来看(见表3),直接加入纳米SiO₂后材料力学性能较纯PP有所下降;而经偶联剂处理后与纯PP相比,力学性能下降很小,有些指标还有

少许上升,如冲击强度。总体说来,3种偶联剂的效果接近,但A-1120稍好,因此选用A-1120做下一步试验。

表3 PP/1%纳米SiO₂复合材料的力学性能

Table 3 The mechanical properties of PP/1% SiO₂ composites

材 料	测 试 项 目						
	Izod 缺口冲击强度 /(kJ·m ⁻²)	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /MPa	断裂伸长率 /%	弯曲模量 /MPa	弯曲强度 /MPa	硬度 /R
PP	8.9	35.6	570.3	290.7	1 530	40.5	96.3
PP+1%SiO ₂ (不处理)	5.8	29.8	587.0	140.1	1 557	41.7	97.0
PP+1%SiO ₂ (A-187 TM)	9.3	32.2	568.2	176.1	1 534	41.2	97.2
PP+1%SiO ₂ (A-1110)	10.0	33.7	574.6	180.0	1 542	42.6	97.2
PP+1%SiO ₂ (A-1120)	10.2	33.5	564.4	206.3	1 539	43.1	97.5

2.3 PP-g-MAH对纳米SiO₂在PP中分散的影响

单纯使用硅烷偶联剂,纳米SiO₂不能完全均匀地分散于PP中,或多或少存在团聚体,而大的团聚体对力学性能,尤其是对材料的冲击强度有较大的负面影响,因为它们在受到冲击时,是应力集中点,因此,只要有团聚体,纳米SiO₂的优良性能就得不到体现。由于纳米SiO₂有较大的极性,而PP属于非极性材料,因此只有使二者极性匹配,才能使纳米SiO₂均匀地分散于PP中。

PP-g-MAH经常作为高分子材料间的相容剂,它是将极性的马来酸酐(MA)单体接枝在聚丙烯(PP)链上。图3为添加1.5%质量分数PP-g-MAH后,PP/纳米SiO₂冲击断面的扫描电镜图,纳米SiO₂使用A-1120作表面处理。从图3可以看出,纳米SiO₂(图中小白点)均匀地分散于PP基体中,约80% SiO₂粒子直径在300 nm内,约12% SiO₂粒子直径在300~500 nm内,约8% SiO₂粒子直径在500 nm以上,与文献[6,9]相比较,纳米SiO₂在PP中的分散效果很好。

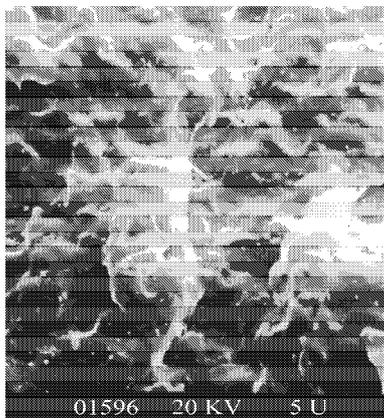


图3 添加PP-g-MAH后PP/纳米SiO₂的扫描电镜图

Fig. 3 The SEM micrograph of PP/nano-SiO₂ composites after mixing PP-g-MAH

为什么PP-g-MAH可以使纳米SiO₂均匀地分散于PP中呢?从分子反应的角度看,可能是由于PP-g-MAH

在PP/纳米SiO₂中发生如图4所示的化学反应。因为马来酸酐(MAH)属于羧酸^[9],性质类似于酸,它很容易和纳米SiO₂表面上的-OH基反应形成酯键,所以大量纳米SiO₂可以键合在PP-g-MAH长链上;而PP-g-MAH的主链依然是聚丙烯PP,它的长链可融合在PP球晶区和非晶区中,也可以处于晶区和非晶区的界面上^[10],这样,纳米SiO₂就可以分散于整个PP基体了。因此,PP-g-MAH起到了相容剂的作用,能提高纳米SiO₂在PP中的分散效果。而单纯的硅烷偶联剂仅仅能包覆部分纳米SiO₂,与聚丙烯的相容性还不是很很好,所以有效果但不是很理想。

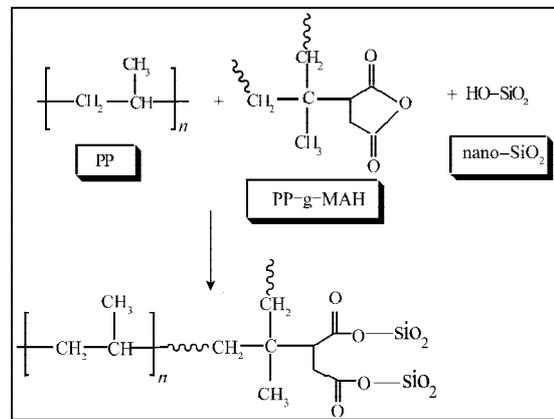


图4 PP/PP-g-MAH/nano-SiO₂可能发生的化学反应

Fig. 4 Possible chemical reactions between PP/PP-g-MAH/nano-SiO₂ composites

添加少许PP-g-MAH后,由于提高了纳米SiO₂的分散效果,因此,PP/纳米SiO₂的力学性能也会上升。使用质量分数为1.5%的PP-g-MAH作为相容剂,用A-1120作为偶联剂,测试纳米SiO₂的质量分数为0%、1%、2%、3%、4%和5%的PP/纳米SiO₂力学性能,结果见表4。从表4可以看出,当纳米SiO₂的质量分数为2%时,复合材料的力学性能最优;与纯PP相比,V形缺口冲击强度提高了90%,拉伸强度提高了5%,弯曲强度提高了23%。可见,添

加PP-g-MAH后, 比单纯用A-1120偶联剂效果要好很多。

表4 添加PP-g-MAH后PP/纳米SiO₂力学性能与SiO₂含量的关系

Table 4 The mechanical properties of PP/SiO₂ composites

Vs. SiO₂ content after mixing PP-g-MAH

SiO ₂ 质量分数 /%	测 试 项 目						
	Izod 缺口冲击强度 (kJ·m ⁻²)	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /MPa	断裂伸长率 /%	弯曲模量 /MPa	弯曲强度 /MPa	硬度 /R
0	8.9	35.4	566.1	281.3	1 522.4	39.3	96
1	12.2	36.1	612.9	246.3	1 678.9	40.8	97
2	16.9	37.4	687.4	230.1	1 877.5	45.7	98
3	15.5	37.8	712.4	224.9	1 830.1	43.6	98
4	15.3	37.2	710.0	208.0	1 823.2	42.5	98
5	14.4	37.3	703.1	197.4	1 795.6	42.1	98

3 结论

通过以上试验, 可知:

1) 纳米SiO₂粒子的松密度非常小, 比表面积很大; 粒径范围在40~260 nm, 它的表面上带有大量极性的—OH基团。

2) 硅烷偶联剂如A-1120对纳米SiO₂粒子在PP中的分散有一定的效果。

3) PP-g-MAH对纳米SiO₂粒子在PP中的分散有非常好的效果。

参考文献:

- [1] Chan Chi-Ming, Wu Jing-shen, Li Jian-Xiong, Ying-Kit Cheung. PolyPropylene/Calcium carbonate nanocomposites [J]. Polymer, 2002, 43: 2981-2992.
- [2] Lee M W, Hu X, Yue C Y, et al. Effect of fillers on the structure and mechanical properties of LCP/PP/SiO₂ in-situ hybrid nanocomposites [J]. Composites Science and Technology, 2003, 63:339-346.
- [3] Friedrich K, Rong Ming-zhi, Zhang Ming-qiu, et al. The role of functionalized polypropylene in reactive

compatibilization of grafted SiO₂ nanoparticles/Polypropylene composites[C]// Proceeding of the 8th polymers for advanced technologies international symposium. Budapest:[s.n.], 2005:13-16.

- [4] 石璞, 晋刚, 吴宏武, 等. 纳米SiO₂增强增韧聚丙烯的研究[J]. 中国塑料, 2002, 16(1): 37-40.
- [5] 石璞, 吴宏武, 何和智, 等. PP/纳米SiO₂复合材料凝聚态结构的研究[J]. 塑料工业, 2002, 30(3):34-36.
- [6] Ruan Wen-hong, Zhang Ming-qiu, Friedrich K, et al. Polypropylene composites filled with in-situ grafting polymerization modified nano-silica particles[J]. Journal of Materials Science, 2004, 39:3475-3478.
- [7] 石璞, 罗卫华, 吴宏武, 等. 纳米SiO₂增强增韧聚丙烯界面模型的研究[J]. 塑料科技, 2002(5):34-36.
- [8] Papageorgiou G Z, Achilias D S, Bikiaris D N, et al. Crystallization Kinetics and nucleation activity of filler in polypropylene/surface-treated SiO₂ nanocomposites[J]. Thermochemica Acta, 2005, 427:117-128.
- [9] 徐寿昌. 有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004:335.
- [10] Chow W S, Mohd Ishak Z A, Karger-Kocsis J, et al. Compatibilizing effect of maleated polypropylene on the mechanical properties and morphology of injection molded polyamide6/polypropylene/organoclay nanocomposites[J]. Polymer, 2003, 44:7427-7440.