

聚丙烯/蒙脱土纳米复合专用料的开发

邹恩广 宋磊

(中国石化大庆石化公司研究院, 163714)

着重进行了蒙脱土插层、活化试验, 通过对复合牵引剂用量, 活化剂选择, 加工条件等对聚丙烯 / 蒙脱土纳米复合专用料性能的影响研究, 结果在采用蒙脱石含量 75% 的普通蒙脱土时, 所研制专用料的弯曲模量提高 70%, 冲击强度提高一倍, 回缩率降低 35%, 并且加工性能良好。

1、前言

聚丙烯 (PP) 与其他通用热塑性塑料相比, 具有密度小、强度高、耐挠曲、较高的耐热温度和良好的耐化学腐蚀、耐应力龟裂等优点, 但作为代钢、代木等的结构材料和工程塑料应用时, 存在着模量明显不足、冲击强度差和形变收缩率大等缺点, 极大地限制了聚丙烯的应用。

采用纳米蒙脱土进行聚丙烯改性是近年发展起来的一项新技术, 这一技术是将蒙脱土粒子经科学经济的方法, 使其均匀分散到树脂中。由于纳米粒子的颗粒尺寸小、表面积很大, 其表面效应、体积效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应, 使纳米复合树脂呈现出很多独特的特性。纳米粒子不仅使聚合物的强度、刚性、韧性、形变性得到了明显的改善, 还可以提高树脂的透光性、防水性、阻隔性、耐热性及抗老化性能等功能特性。

纳米改性的常用技术方法主要有溶液插层、原位聚合、熔融插层三种。溶液插层存在工艺复杂、成本高等缺点; 原位聚合技术复杂, 实施灵活性差; 熔融插层应用较多, 目前主要方法是采用离子交换牵引插层技术。

本项目聚丙烯 / 蒙脱土纳米复合专用料的开发, 主要针对家电底座、建筑模壳、机械零部件等用途中的性能需要, 采用纳米粉体分散新技术方法, 其特点是填充量小、专用料模量提高幅度大、生产工艺简单、成本低, 加工成型性好。研究中, 采用复合牵引插层技术, 以 PP 为基础树脂, 蒙脱土为改性剂, 通过复合插层牵引剂 / 活化剂配方研究及加工工艺优化、蒙脱土用量试验等系列研究工作, 结果开发的聚丙烯 / 蒙脱土复合专用料在蒙脱土含量 4% 时, 弯曲模量提高 70% 以上, 冲击强度提高 110%, 回缩率降低 35%, 其它各项性能较好。

2、试验部分

2.1 试验原料

PP	大庆石化公司
蒙脱土(天然, 蒙脱石含量 70%左右)	浙江产
复合牵引剂 FQ - 1	自制
活化剂 A	江苏南京
活化剂 J	江苏南京
活化剂 K	江苏南京

2.2 设备仪器

高速混合机	CH-10DC 型	北京塑料机械厂
-------	-----------	---------

双螺杆挤出机	ZSK25 型	西德巴登菲尔公司
万能材料试验机	4667 型	英国 INSTRON 生产
熔融指数仪	6542 型	意大利 CEAST 公司
X - 衍射	DMAX-3B	日本理学
红外光谱	GX-2000	美国 PE 公司
扫描电镜	JSW-6360LA 型	日本电子

2.3 分析方法

熔体流动速率：GB3682-83。

拉伸性能：GB/T1040-92。

冲击强度：GB/2411-80。

弯曲强度：GB9341-88

弯曲模量：GB9341-88

软化点：GB1633-79

3 结果与讨论

3.1 复合插层牵引剂 FQ - 1 用量对聚丙烯 / 蒙脱土复合专用料性能的影响

由于聚丙烯分子的非极性和蒙脱土片层间距较小，直接插层时 PP 分子链无法进入层间而使土层剥离，需要将其层间距扩大并使片层有机化。利用插层牵引剂既可以实现这一目标。

插层牵引剂要具备两个要点，一是合适的分子尺寸，二是必须带有可与片层起一定作用力的官能团。FQ - 1 是一个具有一定分子量且端基带有活性基团的有机物，它可与蒙脱土片层发生化学作用而使其层间距加大且表面充分有机化，从而达到良好的聚丙烯改性效果。本实验在相同原料和加工工艺条件情况下，采用不同用量 FQ - 1 牵引剂处理蒙脱土，复合专用料的性能见图 1、图 2。

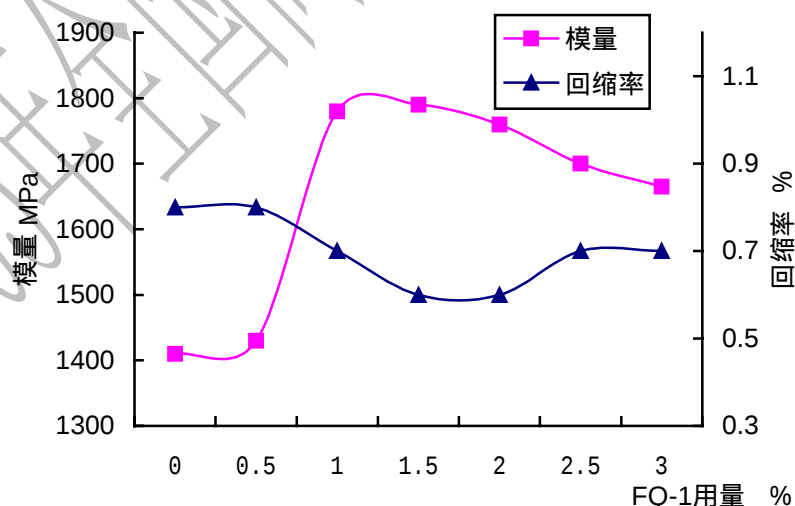


图1 FQ-1用量对专用料模量和回缩率的影响

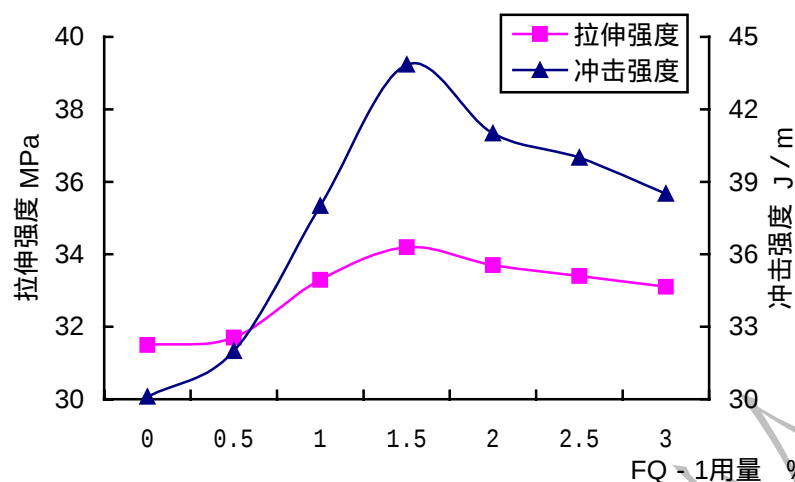


图2 FQ - 1用量对专用料拉伸强度和冲击强度的影响

从图 1 可以看到，专用料模量和回缩率呈相反变化规律，随着牵引剂 FQ - 1 用量增加，专用料模量增加，当其用量达到 1~1.5% 时，专用料模量达到最大值，进一步增加用量则专用料模量有所下降；专用料回缩率则随着牵引剂 FQ - 1 用量增加呈降低趋势，当其用量达到 1.5% 时，回缩率达到较低值，进一步增加用量则回缩率上升。

从图 2 可见，专用料的拉伸强度和冲击强度均随 FQ - 1 的用量增加而增加，当 FQ - 1 增加到一定值后，专用料的拉伸强度略呈下降，冲击强度有较明显降低。

FQ - 1 牵引剂产生作用效果的原因，可能是通过其极性端基上的 H、N 与蒙脱土发生化学键作用(图 3 所示)。为验证这一机理，首先采用含有相同官能基团的 C_{18} 牵引剂进行分析：蒙脱土晶体呈片层结构，每一晶层单元由 2 片硅氧四面体和夹在中间的 1 片铝氧八面体组成，层间距为 1nm。按照化学键长进行理论推算：C - H 键长 109pm、C - C 键长 154pm、C - N 键长 147 pm、N - H 键长 101pm，则 C_{18} 牵引剂的分子长度应为 1.84nm，如果极性端基与片层起化学键作用， C_{18} 牵引剂在蒙脱土层间呈直立态，层间距将由 1nm 增加到 1.84nm。通过 X - 衍射实际测试，蒙脱土层间距达到了 1.75nm，与理论推算基本一致。

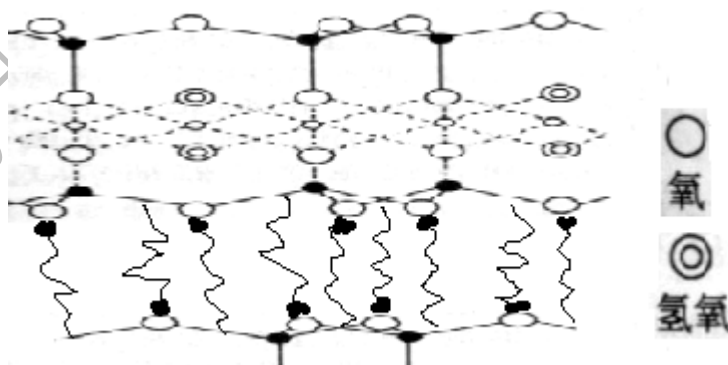


图3 FQ - 1 与蒙脱土片层作用示意图

进一步对纯蒙脱土和 C_{18} 牵引剂处理后的蒙脱土样品进行红外分析，在 C_{18} 牵引剂处理后的蒙脱土红外谱图上 3425cm^{-1} 处 -OH 峰加宽，且 1638cm^{-1} 处羰基峰后移到 1657cm^{-1} 处，说明产生了氢键。

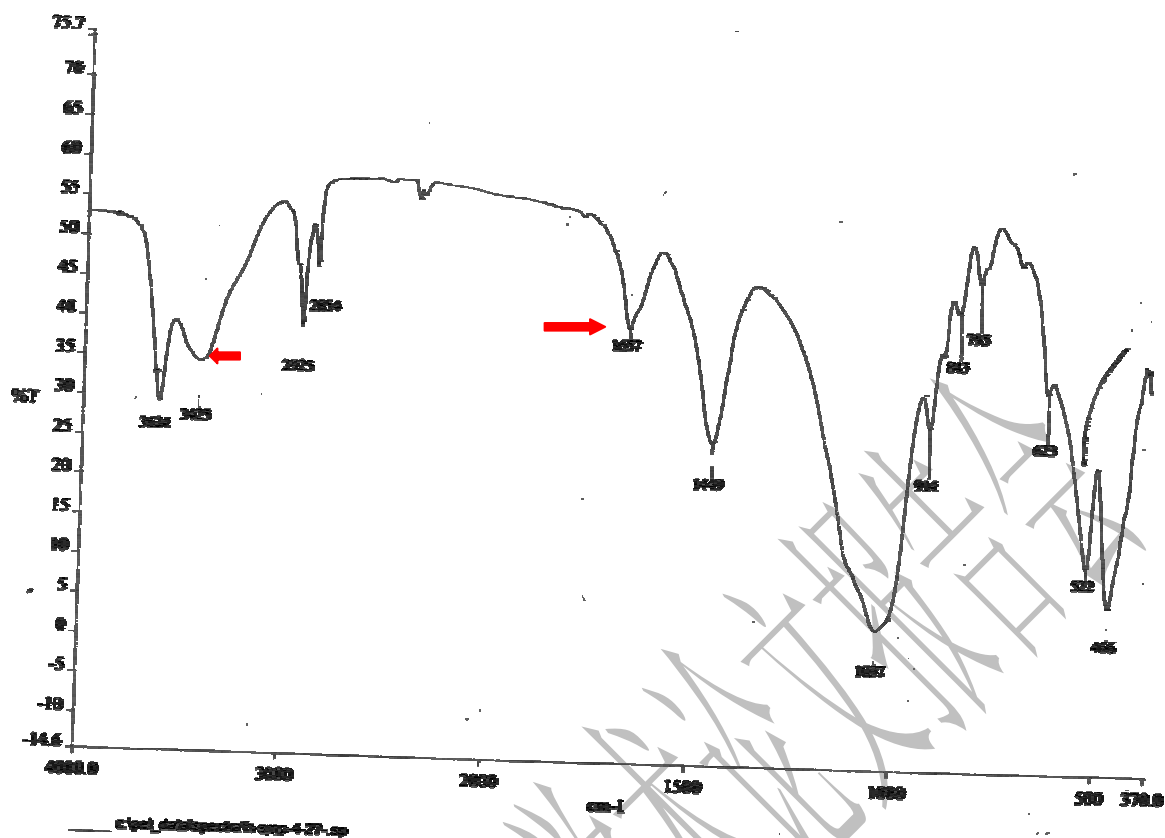


图 4 插层蒙脱土红外谱图

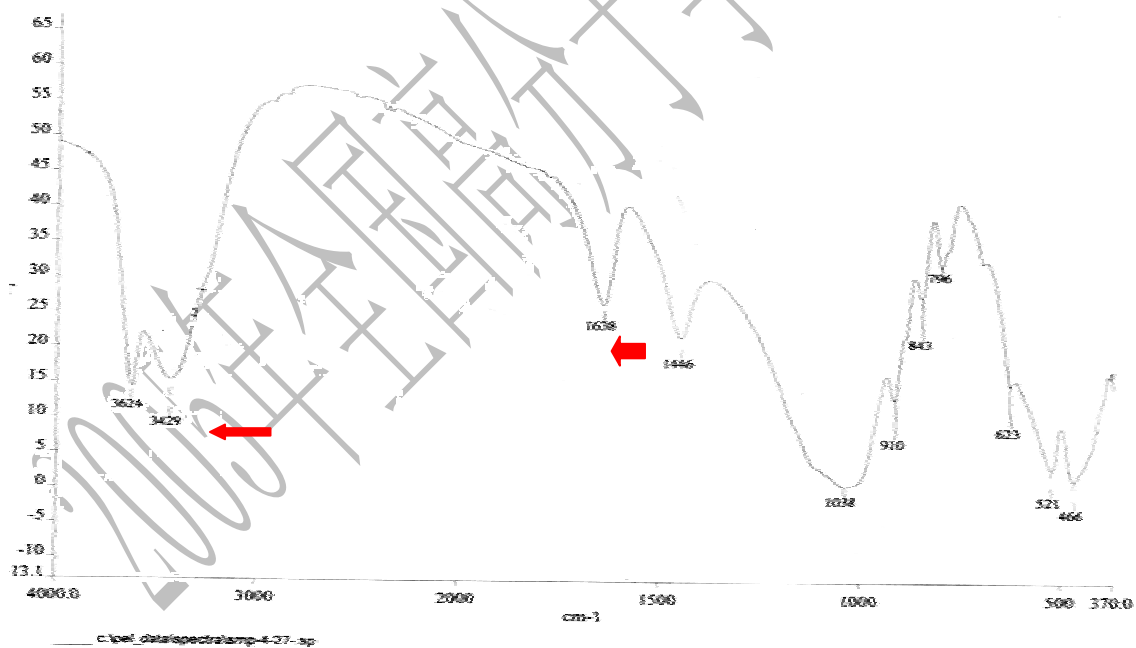


图 5 纯蒙脱土红外谱图

3.2 活化剂对聚丙烯 / 蒙脱土纳米复合专用料性能的影响

纳米粉的巨大相互作用力, 使剥离后的蒙脱土片层极易团聚, 需要将其表面充分有机化并分散在聚丙烯基体中才能阻断其团聚倾向, 保持其一维纳米尺寸状态并发挥纳米效应。由于 PP 为非极性聚合

物，其与牵引剂处理蒙脱土直接共混存在热力学不相容问题，最终导致加工产生相分离而影响产品性能。活化剂与牵引剂起协同作用，主要解决相容性问题，提高蒙脱土片层分散效果。

试验中，采用相同蒙脱土用量、加工条件、牵引剂用量，不同活化剂与牵引剂配合时，专用料的模量、回缩率及力学性能不同，结果见图 6、图 7、图 8、图 9。

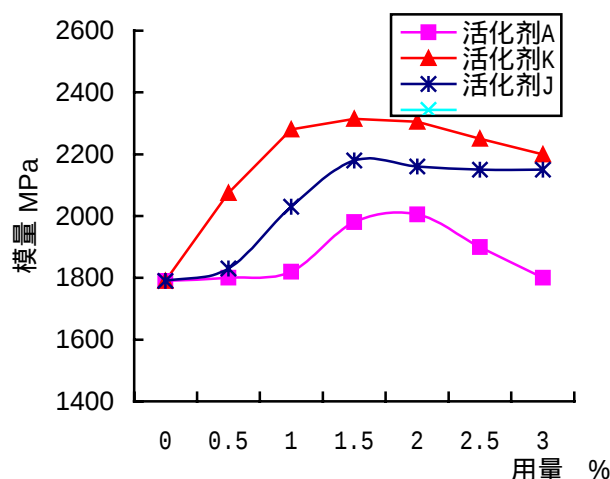


图6 活化剂对专用料模量的影响

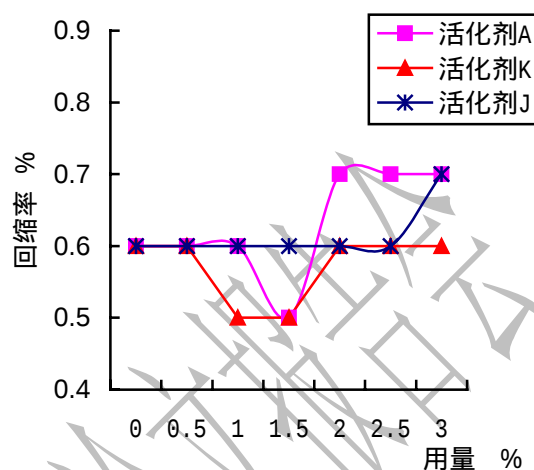


图7 活化剂对专用料回缩率的影响

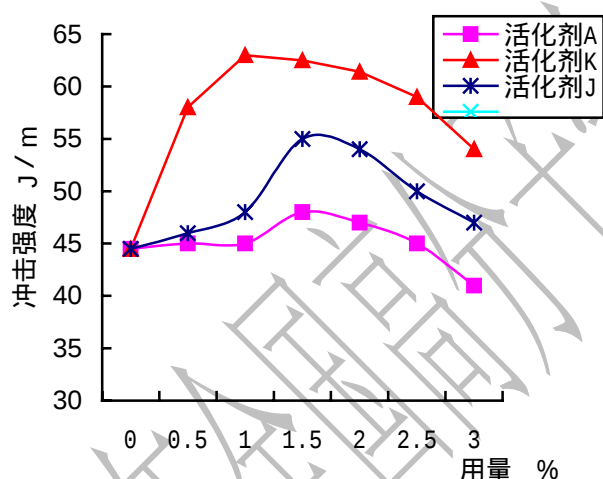


图8 活化剂对专用料冲击强度的影响

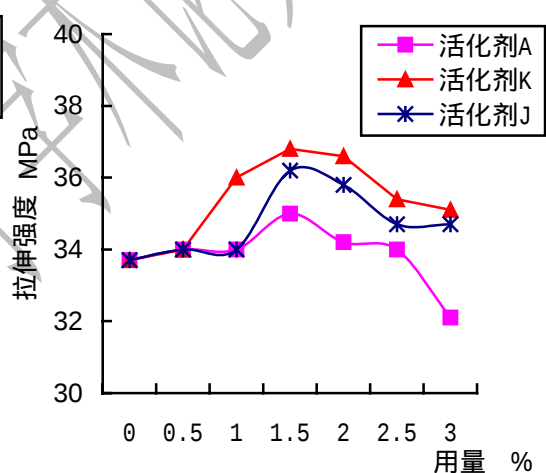


图9 活化剂对专用料拉伸强度的影响

由上图可见，不同活化剂配合牵引剂使用时，聚丙烯 / 蒙脱土复合专用料的性能区别较大。随着活化剂用量增加，专用料的模量、拉伸强度、冲击强度提高，回缩率降低，其中活化剂 K 的效果最好，专用料的模量高达 2309MPa，拉伸强度、断裂伸长率、回缩率等性能较好。这主要是由于，活化剂分子与蒙脱土表面羟基形成桥联结构并包覆蒙脱土片层表面，形成有机化层，大大降低了片层团聚力，提高了蒙脱土与 PP 的热力学相容性，因此提高了蒙脱土的纳米分散效果，使专用料性能大幅提高。

3.3 加工工艺条件对聚丙烯 / 蒙脱土复合专用料性能的影响

纳米插层过程遵守热力学定律，取决于过程自由能 $G = H - TS < 0$ ($S = S_2 - S_1$) 才能实现插层。当插层时，PP 分子链在蒙脱土片层中的运动受限，至使 $S < 0$ 。所以当 H 负值且 $H < TS$ 时，才能使 $G < 0$ ，既才能完成插层和纳米分散过程，因此 TS 越小对插层越有利。所以，在加工中一

方面适当提高熔体剪切强度有利于提高 S_2 值，使 S 变小，有利于插层；另一方面在满足加工需要前提下，加工温度尽量低，有利于插层；另外，两步法中第一阶段蒙脱土片层间引入了 PP 分子链，大大增大了片层间距，由此增大 S_2 ，补偿熵变，使材料综合性能提高。

从图 10、图 11 中可以看到，相同配方情况下，加工温度对蒙脱土片层间距和专用料的模量、回缩率均有较大影响。在图 10 中，专用料加工熔体温度不同蒙脱土改性聚丙烯的 X 射线衍射峰值位置不同，180 - -200 即曲线 1、2 区别不大，当熔体温度达到 220 时，衍射峰的位置（曲线 3）向后偏移，说明插层效果变差。在图 11 中，随着加工温度的增加，专用料的模量增大，当加工温度达到 180 ~ 190 时，专用料模量达到最大值，进一步增加加工温度则专用料模量下降。而专用料的回缩率则随着加工温度的提高呈降低趋势，当加工温度达到 180 ~ 190 时，专用料回缩率达到较低值，进一步提高加工温度则回缩率上升。

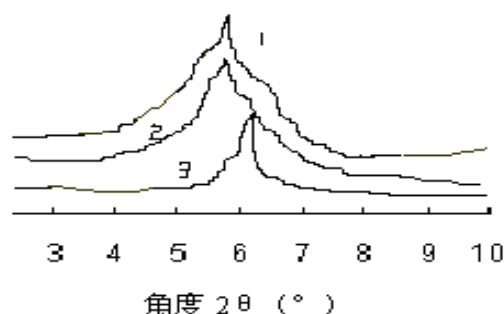


图 10 不同加工温度的蒙脱土改性聚丙烯 X 射线衍射图谱
1-180 , 2-200 , 3-220

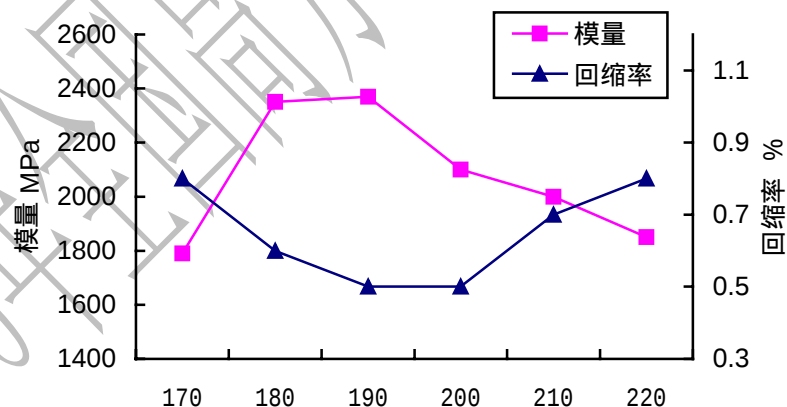


图11 加工温度对专用料模量和回缩率的影响

从图 12、图 13、图 14 中可以看到，相同配方情况下，工艺路线不同，蒙脱土片层间距和专用料的模量、回缩率均有较大区别。在图 12 中，曲线 1（原土）的峰值对应的 2θ 角度比较大；曲线 2 两步法加工的专用料峰值对应的角度最小，说明蒙脱土间距最大，插层效果最好；曲线 3 一步法加工的专用料峰值对应的角度介于原土和两步法之间，说明蒙脱土间距较两步法小，插层效果不如两步法好。在图 13、图 14 中可以清楚看到，采用一步法加工专用料时，专用料的模量较低，回缩率较大；而采用两步法加工专用料时，专用料的模量高，回缩率低，说明两步法工艺有利于提高蒙脱土的分散效果。

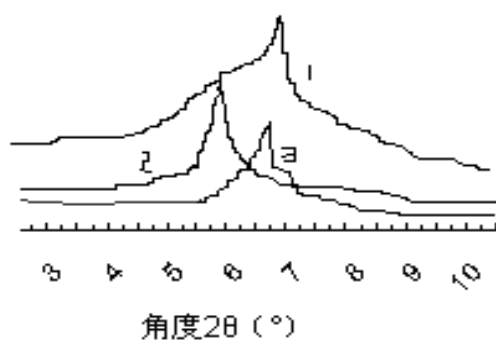


图 12 不同工艺路线的蒙脱土改性聚丙烯 X 射线衍射图谱

1-原土, 2-二步法, 3-一步法

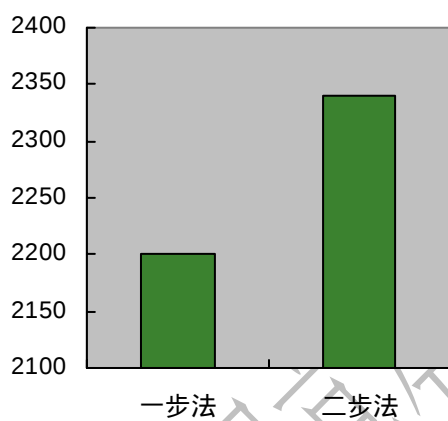


图 13 工艺路线对专用料模量的影响

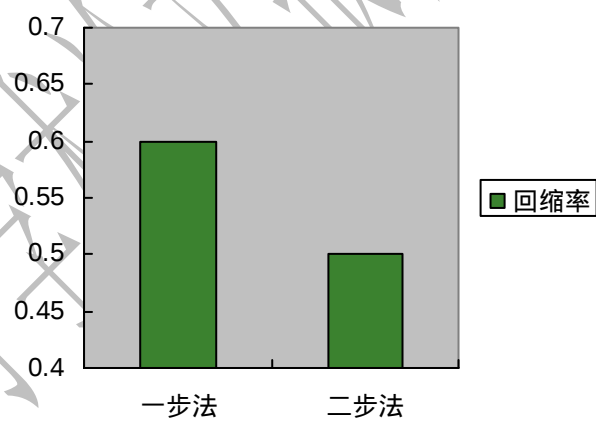


图 14 工艺路线对专用料回缩率的影响

3.4 蒙脱土含量对专用料性能的影响

在相同助剂配方和加工工艺条件情况下, 蒙脱土含量不同, 专用料性能有较大差别, 结果如图 15、

图 16。

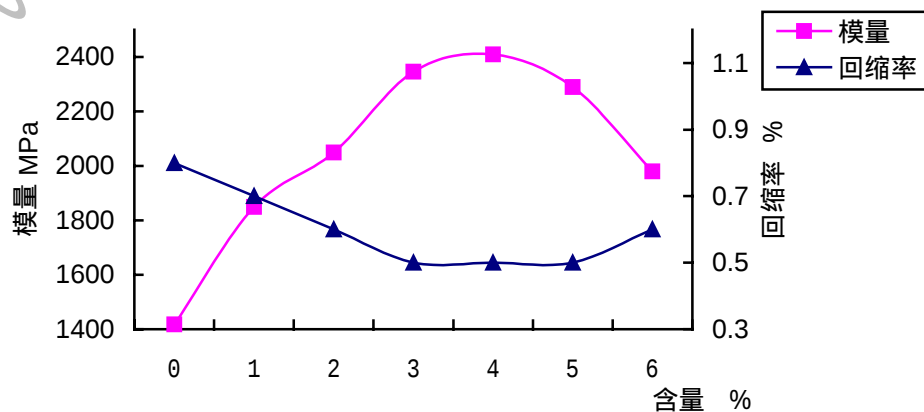


图 15 蒙脱土含量对专用料模量和回缩率的影响

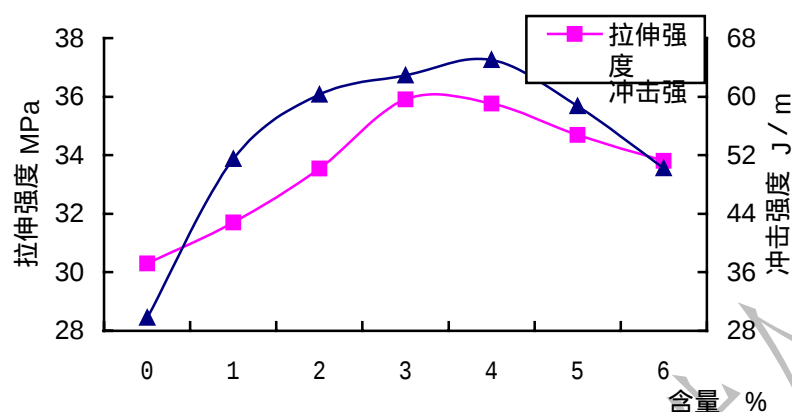


图16 蒙脱土含量对专用料拉伸强度和冲击强度的影响

由图 15、图 16 可见，随着纳米蒙脱土含量增加，专用料的模量、拉伸强度、冲击强度均有提高，回缩率降低。当蒙脱土含量超过一定值后，专用料性能有所降低。图中可以看到，蒙脱土含量 3~5% 时，专用料模量较高，各项综合性能较好。

3.5 专用料性能评价

3.5.1 基础性能评价

表 1 专用料与基础料性能比较

种 类	MFR g/10min	拉伸 强度 MPa	断伸率 %	弯曲 强度 MPa	弯曲模量 MPa	冲击 强度 J/m	软化 点	回缩率 %
PP 基础料	11.9	33.5	30	42.6	1506	29.6	155.9	0.8
蒙脱土改性 专用料	11.3	35.9	40	50.3	2308	65.8	157.2	0.5

从表中结果可以看出，专用料各项性能较好，较 PP 基础料的拉伸强度、冲击强度、弯曲模量、软化点等性能均有提高，其中弯曲模量由 1500MPa 提高到 2300MPa，冲击强度由 29J/m 提高到 65J/m。

3.5.2 热稳定性评价

将上述专用料进行不同时间的热密炼处理，考察专用料热稳定性，结果如图 17。

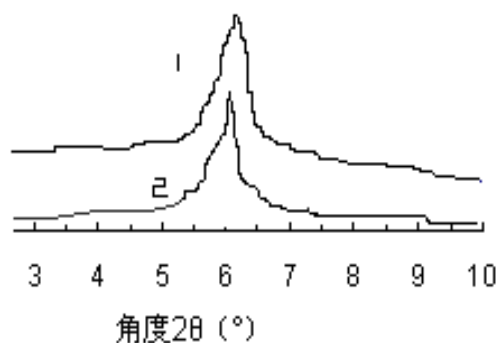
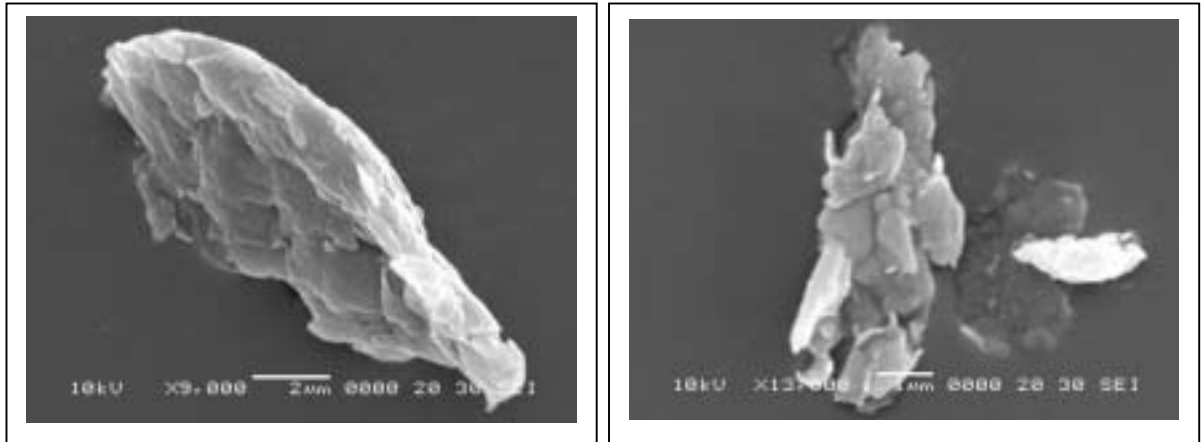


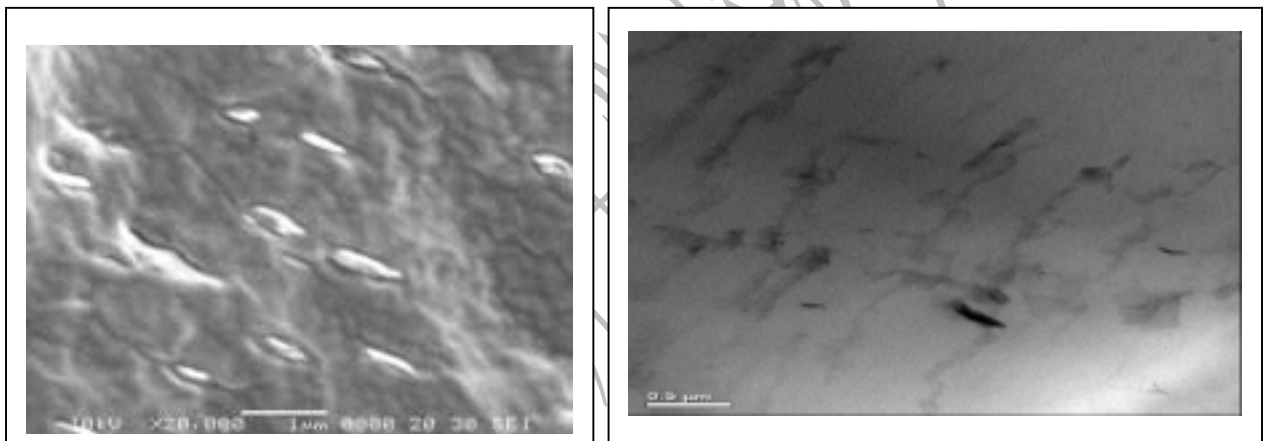
图 17 不同热密炼时间的专用料 X 射线衍射图谱

从图中可以看出，样品进行 30 分钟热密炼处理后，X 射线衍射图谱峰值位置与热密炼处理 30s 样品的峰位置基本一致，说明专用料中的蒙脱土分散稳定效果好，受热熔融后不发生团聚。

3.5.3 纳米分散性能评价



a 蒙脱土晶体的扫描电镜形貌



b 蒙脱土在 PP 中分散的扫描电镜形貌

c 蒙脱土在 PP 中分散的透射电镜形貌

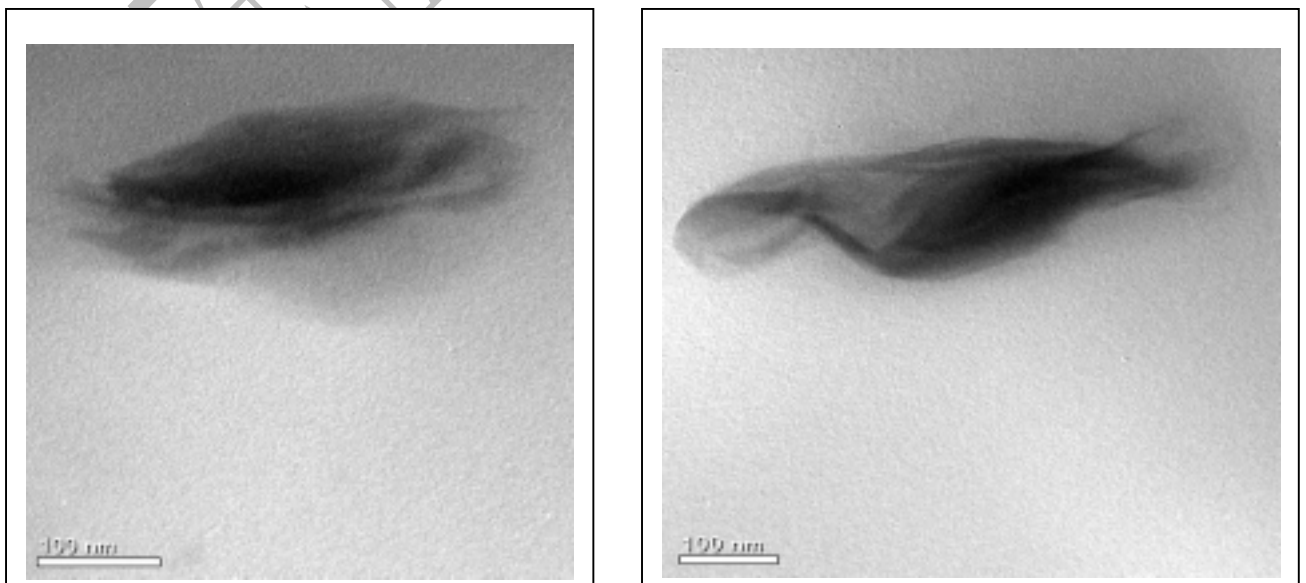


图 18 原土及专用料电镜照片

从上述专用料的透镜照片可以看出，蒙脱土在专用料中呈片状分散，2~3 个单片重叠结构较多，片层厚度 3~4nm，宽 100 nm 以内，长 200 nm 以内的不规则形状。

5、结论

(1) 采用复合插层剂 FQ - 1 插层蒙脱土时，聚丙烯 / 蒙脱土纳米复合专用料各项性能得到提高；利用红外、X-衍射的表征方法，证实了插层剂 FQ - 1 与蒙脱土片层发生氢键作用。

(2) 通过试验，筛选出活化剂，配合 FQ - 1 使用时对聚丙烯 / 蒙脱土纳米复合专用料的性能提高具有较好效果，当其使用量 1~1.5% 时专用料模量高达 2300MPa，冲击强度达到 60J / m。

(3) 在加工工艺研究中，通过 X-衍射测试活化蒙脱土衍射角的方法，确定加工温度为 180-200，并通过试验，确定采用二步法的加工方法。

(4) 蒙脱土用量为 3~5% 时，专用料拉伸强度、弯曲模量，回缩率等性能最佳。热稳定性试验表明专用料中蒙脱土分散稳定性好，无团聚倾向。通过电镜表征，蒙脱土在 PP 中呈 2~3 个单片重叠结构的片状分散，片层厚度 3~4nm，达到了理想状态。