

文章编号:1673-9981(2010)04-0668-07

反应性增容制备纳米 SiO₂/PP 复合材料

陈精华, 容敏智, 阮文红, 章明秋

(中山大学聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275)

摘要:反应性增容技术可以在熔融加工过程中原位生成接枝或嵌段共聚物而在两相之间产生比纯物理作用更强的相容性和界面粘结。据此原理, 本工作采用溶液接枝的方法在纳米二氧化硅(nano-SiO₂)表面接枝改性引入带活性羟基的聚丙烯酸羟乙酯(PHEA), 然后将它与聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH)、聚丙烯(PP) 熔融共混, 制备了反应性增容型 nano-SiO₂/PP 复合材料。研究表明, 在熔融共混过程中发生了原位化学反应, 生成了接枝物, 从而增强了 nano-SiO₂ 与 PP 的界面粘结, 提高了两者的相容性。与纯 PP 相比, 复合材料的强度和韧性均得到了较大的提高, 尤其是缺口冲击强度, 当 nano-silica 为 1.43 vol. % 时, 是纯 PP 的 210%。

关键词: 纳米 SiO₂; 聚丙烯; 接枝改性; 反应性增容

中图分类号: TQ 050.4

文献标识码: A

在制备无机纳米粒子/聚合物复合材料时, 为获得较好的综合力学性能, 常需对纳米粒子进行表面改性。采用的方法有表面包覆、吸附改性, 偶联剂处理^[1], 高能射线辐照接枝^[2-3] 以及表面接枝聚合改性^[4-8] 等, 其中接枝聚合改性是比较有效的改性方式, 改性时单体能渗入粒子团聚体内部, 所以在纳米粒子团聚体内外均有聚合物的存在, 这样不仅改善了纳米粒子的表面性能, 也加强了团聚体内部的连接, 因而能促进粒子的分散, 消除松散团聚体的缺陷。但此类改性方法通常只是通过粒子表面分子链与聚合物基体链的缠结来发挥作用。很少考虑通过粒子表面的处理剂与基体之间的化学反应来促进粒子的分散及增强其与基体的界面粘结。

本课题组前期的研究表明, 利用反应性增容能在熔融加工过程中使纳米粒子与聚合物原位生成接枝或嵌段共聚物而在两相之间产生比纯物理作用更强的相容性和界面粘结^[7-8]。有利于发挥纳米粒子在聚合物基体中的增强增韧效应。因此, 本文首先将聚丙烯酸羟乙酯(PHEA)接枝到纳米二氧化硅(nano-SiO₂)的表面, 在粒子上引入活性羟基。然后将改性

纳米粒子与聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH)和聚丙烯(PP) 熔融共混, 通过熔融共混过程中羟基与酸酐基团的发生化学反应, 以期促进粒子的分散、增强粒子与基体的界面作用力, 从而提高了 PP 的性能。

1 实验部分

1.1 原材料

等规聚丙烯(PP), 韩国三星综合化学公司产品, 牌号 HJ400, 熔融指数为 0.80 g/min(230 ℃, 2.16 kg), 密度为 0.90 g/cm³; 纳米二氧化硅(nano-SiO₂), 德国 Degussa 产品, 牌号 Aerosil 200, 粒径 12 nm, 比表面积 200 m²/g, 密度 1.93 g/cm³; 聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MA), 大连海洲化工有限公司产品, 接枝率为 0.9%; 丙烯酸羟乙酯(HEA), 化学纯, 上海润捷化学试剂有限公司生产; γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(偶联剂 KH570), 工业品, 辽宁盖州化工厂生产; 过氧化苯甲酰(BPO), 化学纯, 广州化学试剂厂, 使用前经过氯仿重结晶。

收稿日期: 2010-10-20

作者简介: 陈精华(1977-), 男, 湖南祁东县人, 研究生。

1.2 纳米粒子表面接枝处理

首先用偶联剂 KH570 处理 nano-SiO₂ 得 SiO₂-KH570($\gamma_g=6.15\%$)以引入双键^[6],然后采用溶液自由基聚合法在 nano-SiO₂ 表面引入接枝聚合物。接枝方法:在 500 ml 的三口瓶中加入 SiO₂-KH570 (0.56 mol/l)和甲苯溶剂,然后在超声下分散 30 min 后,将反应器移至 80℃ 油浴中,通 N₂ 保护气体,在机械搅拌条件加入 BPO 引发剂(0.005 mol/l),5 min 后加入 HEA (0.29 mol/l),持续反应 6 h,冷却、抽滤,再经索氏提取器抽提 72 h 后,真空干燥,得到纳米二氧化硅接枝物(SiO₂-g-PHEA),其接枝率为 22.78%。

1.3 复合材料的制备

将 SiO₂-g-PHEA, PP-g-MAH 和 PP, 其中 m (PP-g-MAH)/ m (SiO₂) = 3, 在转子转速为 60 r/min, 温度为 180℃ 的 Haake 中熔融混合 10 min, 得反应性增容型复合材料 SiO₂-g-PHEA/PP-g-MAH/PP。作为对比, 同时将 nano-SiO₂ 或 SiO₂-g-PHEA 和 PP 在相同加工条件下共混分别得复合材料 SiO₂-g-PHEA/PP 和 SiO₂/PP。经破碎机破碎后, 用 Y-350 垂直注射机注射成力学性能测试的标准样条。

1.4 测试表征

红外光谱表征用德国产的 EQUINOX 55 型红外光谱仪, 测试前先空扫以排除空气中的水分及二氧化碳的影响。

热重分析采用 TG-209 型德国热失重分析仪, 测试条件为氮气气氛下、吹扫气体流速为 40 ml/min、保护气体流速为 20 ml/min、升温速率为 20℃/min。

按照 ASTM D638-98 Type V 标准, 在英国 Hounsfield H10K-S 万能试验机上进行材料的拉伸性能测试, 测试温度 25℃、拉伸速度为 50mm/min。在常温下按 ISO179-2 标准, 在 XJJ-5 冲击试验机上进行简支梁缺口冲击强度测试, 试样尺寸为 80 mm × 10 mm × 4mm, V 型缺口, 初始裂纹长度为 2 mm、摆锤冲击速度为 3.8 m/s、试样跨距 40 mm。

材料的结晶和熔融行为用美国 TA Instruments 公司 MDSC2910 型调制示差扫描量热仪测定。测试条件为在氮气气氛下, 先迅速升温到 210℃, 恒温 5 min 以消除热历史, 再以 10 K/min 降到

30℃, 再以同样的速率升温到 210℃, 记录结晶和熔融曲线。

材料的缺口冲击断面形貌观察采用 FEI Quanta 400F 场发射扫描电子显微镜(SEM)测试方法, 将相应材料缺口冲击性能测试后的冲击断面切下, 用双面胶固定到电镜样品台上进行喷金处理后观察、拍照。

2 结果与讨论

2.1 复合材料中反应性增容效应表征

为了证明复合材料中反应性增容作用的存在, 将熔融共混所制备的复合材料 SiO₂-g-PHEA/PP-g-MAH/PP 和 SiO₂-g-PHEA/PP 用二甲苯抽提, 除掉材料中的 PP 及未反应的 PP-g-MAH, 然后将残余物经干燥后进行红外表征及 TGA 分析。图 1 为抽提后残余物、PP-g-MAH, SiO₂-g-PHEA 和 SiO₂ 的红外光谱图。从图 1 可以看出, SiO₂-g-PHEA 谱图中除了在 1730 cm⁻¹ 出现了羰基的特征吸收峰, 还在 2960 cm⁻¹ 左右出了甲基亚甲基峰, 这说明 PHEA 成功地接枝到了 SiO₂ 粒子表面。在复合材料 SiO₂-g-PHEA/PP-g-MAH/PP 抽提残余物的红外谱图中, 不仅在 1730 cm⁻¹ 出现了羰基的特征吸收峰, 在 1100 cm⁻¹ 左右有 Si-O-Si 的特征峰, 同时出现了 PP 的特征峰(2820~2962 cm⁻¹ 出现的峰是 -CH₂ 和 -CH₃ 上的 C-H 的伸展振动峰, 1377~1457 cm⁻¹ 是 -CH₂ 和 -CH₃ 的弯曲振动特征峰), 说明在共混过程中确实发生了反应, 生成了共聚物。

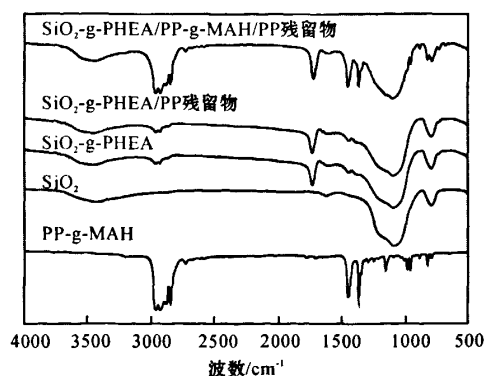


图 1 相关各材料的红外谱图

图 2 给出了复合材料 SiO₂-g-PHEA/PP-g-MAH/PP 抽提后残余物、SiO₂-g-PHEA, PP-g-MAH 和 PP 的热失重曲线图,其中 SiO₂ 体积百分数为 1.43%。从图 2 可以看出,抽提残余物的起始分解温度要低于纯 PP 和 PP-g-MAH 的起始热分解温度,但最大分解峰温和终止分解温度要明显高于纯 PP 和 PP-g-MAH,另外,抽提残余物的起始分解温度要高于 SiO₂-g-PHEA 的起始分解温度,这再次说明了在共混过程中确实生成了 SiO₂-g-PHEA 和 PP-g-MAH 的共聚物。抽提残余物的起始分解温度较低是由于 PHEA 的分解温度较低所引起的。最大分解峰温和终止分解温度要明显高于纯 PP 和 PP-g-MAH 是因为大量纳米二氧化硅粒子的存在起到了阻燃的作用。

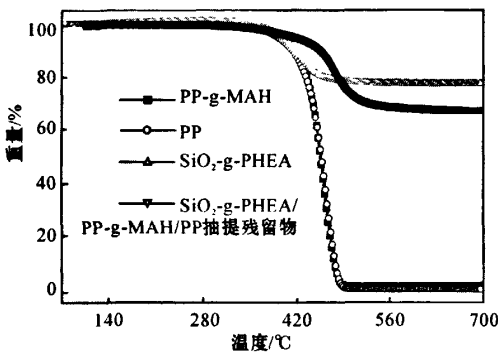


图 2 相关各材料的热失重曲线

2.2 反应性增容对复合材料力学性能的影响

图 3 给出了 SiO₂ 纳米复合材料的室温缺口冲击强度随 SiO₂ 体积含量的变化情况。在未处理纳米

粒子填充 PP 的复合材料的冲击强度变化不大。纳米粒子接枝 PHEA 后,填充的复合材料的冲击强度得到了较大的提高。加入反应性增容剂后,冲击强度进一步提高,当 SiO₂ 体积含量为 1.43% 时使缺口冲击强度提高一倍多。这是因为反应性增容改善了粒子与基体的界面粘结,增强了粒子与基体的界面作用,使复合材料能更有效的阻止裂纹扩展。

图 4(a)和图 4(b)分别是复合材料的拉伸强度、杨氏模量随纳米粒子含量变化的趋势图。从图 4 可以看出,未改性纳米 SiO₂ 粒子的加入虽然使复合材料的拉伸模量有了较大的提高,但对材料的拉伸强度影响不大。而经过改性的拉伸屈服强度比基体有了较大幅度的提高,但拉伸模量比未改性的有所降低。加入反应性增容剂的复合材料,具有最高的拉伸强度和拉伸模量,这归功于反应性增容效应增强了粒子与基体的界面作用,使复合材料在受到外力作用时,能更有效的传递应力。

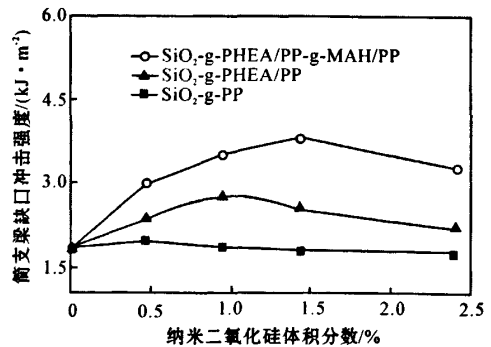


图 3 PP 基复合材料的缺口简支梁冲击强度与纳米二氧化硅含量的关系

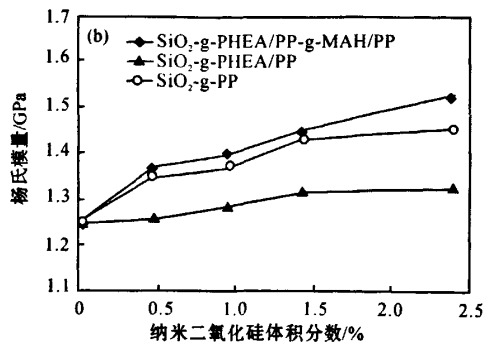
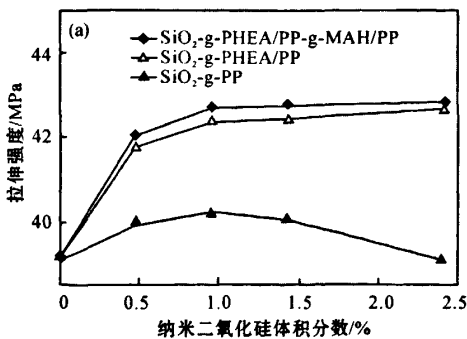


图 4 PP 基复合材料的拉伸强度和杨氏模量与纳米二氧化硅含量的关系 (a)拉伸强度; (b)杨氏模量

2.3 反应性增容对复合材料结晶性能的影响

对于半结晶性聚合物,其力学性能在很大程度上取决于其结晶相的结构,包括结晶度、不同晶型的相对含量、晶粒尺寸和完整性、晶片的取向等.填料的加入,通常会使得聚合物的结晶形态发生很大的变化^[9-10].本工作采用纳米二氧化硅填充 PP,纳米粒子的加入和不同相容剂的引入导致的界面作用的改变必将影响到 PP 的结晶行为,进而影响材料的力学性能,因此研究纳米复合材料的结晶和熔融行为是非常必要的.

图 5 为 PP 及其不同复合材料的结晶焓、熔融焓与温度的关系图,图中 A 代表 PP;B 代表 SiO₂/PP,其中 SiO₂ 体积分数为 1.43%;C 代表 SiO₂-g-PHEA/PP,其中 SiO₂ 体积分数为 1.43%;D 代表 SiO₂-g-PHEA/PP-g-MAH/PP,其中 SiO₂ 体积分数为 0.47%;E 代表 SiO₂-g-PHEA/PP-g-MAH/

PP,其中 SiO₂ 体积分数为 0.95%;F 代表 SiO₂-g-PHEA/PP-g-MAH/PP,其中 SiO₂ 体积分数为 1.43%;G 代表 SiO₂-g-PHEA/PP-g-MAH/PP,其中 SiO₂ 体积分数为 2.41%.从图 5 求出各体系的非等温结晶数据列于表 1.可以看出,所有复合材料体系的过冷度均小于纯 PP,说明 PP 的总体结晶速率增大.且结晶峰温都有较大提高,这表明纳米 SiO₂ 对 PP 具有异相成核作用,使 PP 在异相界面的诱导作用下进行结晶,缩短了成核的诱导期,使结晶速率加快.与未改性纳米粒子填充的复合材料相比,改性纳米粒子填充的复合材料的结晶峰温进一步升高,过冷度进一步减小,这说明纳米粒子表面接枝改性后,其与 PP 基体的亲和性更好,对 PP 分子链有较强的吸附作用,导致 PP 分子链容易在粒子表面进行规整排列,从而提高了改性粒子的异相成核能力.

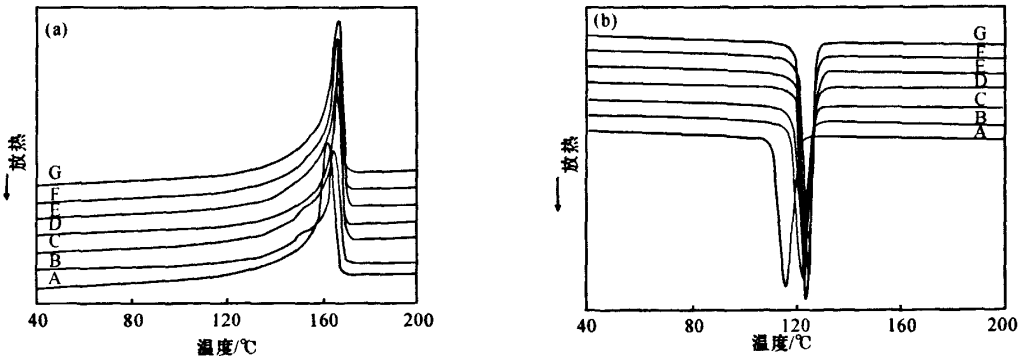


图 5 PP 和 PP 复合材料的结晶和熔融行为

当有相容剂加入的时候,相容剂和纳米粒子的共同作用使 PP 结晶峰温发生了明显的变化,加入 PP-g-MAH 使 PP 的结晶峰温提高了将 9°C,过冷度降低了近 5°C.说明反应性增容后更有利于粒子发挥异相成核作用.这种成核作用的增强可能是因为粒子与基体间的相互作用增强所致^[11].除结晶温度提高外,加入纳米粒子的各个复合材料体系的熔点也有所提高,这主要是由于纳米粒子的加入提高了复合材料的结晶温度,使 PP 分子链能在更高的

温度下进行结晶,从而提高了晶粒的完善程度,使其在较高的温度下才能熔融.与此同时,PP 的结晶度也有相应的提高.

当研究不同纳米粒子含量对 PP 结晶的影响时,发现了一个有趣的现象,在我们的试验范围内,增加纳米粒子的含量基本上对 PP 的结晶没有影响(表 1).这说明只需要有少量的纳米粒子就能起到有效的成核剂作用.这也说明复合材料性能的提高和 PP 基体的结晶微观结构没有明显的联系.

表 1 PP 和 PP 复合材料的 DSC 测试结果

材料	$T_m^{1)}/^{\circ}\text{C}$	$T_c^{1)}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{onset}}^{1)}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T^{1)}/^{\circ}\text{C}$	$X_c^{1)}/\%$
PP	161.6	116.0	120.8	45.6	47.5
SiO ₂ /PP	164.6	122.6	125.7	42.1	42.9
SiO ₂ -g-PHEA/PP	166.3	124.0	126.9	42.3	54.6
SiO ₂ -g-PHEA/PP-g-MAH/PP	166.0	125.0	127.6	41.0	46.3
SiO ₂ -g-PHEA/PP-g-MAH/PP	166.5	125.1	127.8	41.4	54.6
SiO ₂ -g-PHEA/PP-g-MAH/PP	166.2	124.8	127.6	41.4	53.6
SiO ₂ -g-PHEA/PP-g-MAH/PP	166.1	124.9	127.5	41.5	52.2

注: 1) 熔融峰温 T_m , 结晶峰温 T_c , 起始结晶温度 T_{onset} , 过冷度 $\Delta T = T_m - T_c$, PP 的结晶度 X_c .

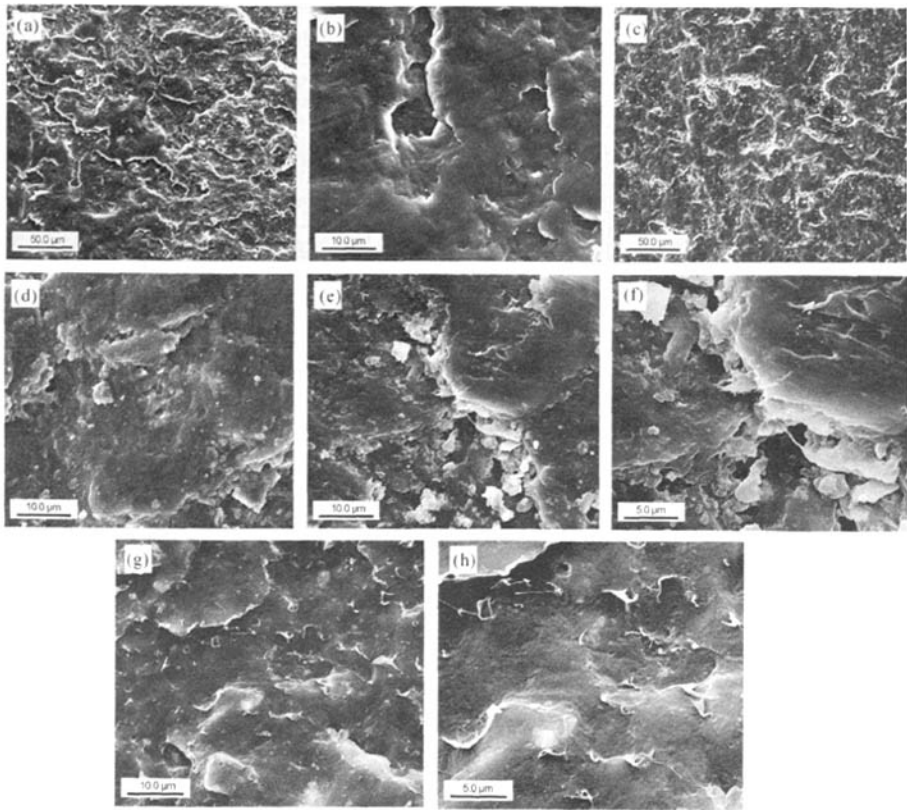


图 6 PP 及其复合材料的缺口简支梁冲击试样断口 SEM 照片
(a)和(b)为 PP; (c)和(d)为未处理 SiO₂/PP; (e)和(f)为 SiO₂-g-PHEA/PP;
(g)和(h)为 SiO₂-g-PHEA/PP-g-MAH/PP

2.4 纳米 SiO₂/聚丙烯复合材料的形态结构

对材料的缺口冲击强度进行了考察, 结果表明反应性增容能有效改善材料的缺口冲击强度, 增强

材料韧性. 为进一步研究纳米粒子对 PP 的增韧机理, 我们利用 SEM 对复合材料缺口冲击断面进行了观察. 缺口冲击强度反映的是材料瞬间抵抗裂纹

扩展的能力,用 SEM 观察缺口附近断裂形貌可以研究材料的断裂过程.图 6 给出了纯 PP 及其不同组成纳米复合材料缺口简支梁冲击断面的 SEM 图.从微观形态上看,纯 PP 的冲击断面(图 6(a)~图 6(b))呈现典型的鱼鳞状脆性断裂特征,断面光滑平整没有出现基体屈服的现象,表明纯 PP 的裂纹扩展阻力较低.图 6(c)~图 6(d)是未处理纳米 SiO₂ 填充体系的断面 SEM 图,从图可以看出有严重聚集的纳米粒子团聚体,且团聚体表面光滑,纳米粒子与 PP 基体完全脱粘,这是因为未改性粒子在基体中分散较差,团聚体与 PP 基体的界面粘结较弱.当材料受到冲击时,这种纳米粒子团聚体不能有效阻止裂纹的扩展,使复合材料的冲击性能提高不大.当填充接枝改性的纳米粒子后,相比未改性纳米粒子填充的复合材料,其冲击断面变得较为粗糙(图 6(e)~图 6(f)),在裂纹引发区的断裂表面上发生了部分塑性形变,纳米粒子或团聚体数量明显减少,出现了一些以纳米粒子或团聚体为中心的空洞化损伤,其在裂纹引发时能够耗散大量的能量,使得材料韧性提高.当加入反应性增容剂后,冲击断面形貌发生了明显的变化(图 6(g)~图 6(h)),断裂表面出现大量的微纤,呈现明显的基体树脂塑性变形,且很难发现裸露的纳米粒子.这是因为反应性增容使粒子与基体的界面作用大大增强,界面脱粘难以发生,反应性增容剂可能在共混过程中部分包裹纳米粒子.当受到冲击时,这种结构有利于阻止裂纹的扩展.

3 结论

采用溶液接枝的方法,制备的反应性增容型纳米 SiO₂/PP 复合材料.在熔融共混过程中发生了原位化学反应,生成了接枝物,从而增强了纳米 SiO₂ 与 PP 的界面粘结,提高了两者的相容性.与纯 PP 相比,复合材料的强度和韧性均得到了较大的提高.

参考文献:

- [1] WANG G, CHEN X Y, HUANG R, et al. Nano-CaCO₃/polypropylene composites made with ultra-high-speed mixer. [J]. *J Mater Sci Lett*, 2002, 21: 985-986.
- [2] RONG M Z, ZHANG M Q, ZHENG, et al. Nano-CaCO₃/polypropylene composites made with ultra-high-speed mixer. [J]. *Polymer*, 2001, 42: 167-183.
- [3] RONG M Z, ZHANG M Q, ZHENG, et al. Improvement of tensile properties of nano-SiO₂/PP composites in relation to percolation mechanism. [J]. *Polymer*, 2001, 42: 3301-3304.
- [4] RONG M Z, JI Q L, ZHANG M Q, et al. Graft Polymerization of Vinyl Monomers onto Nanosized Alumina Particles. [J] *Eur Polym J*, 2002, 138: 1573-1582.
- [5] RUAN W H, ZHANG M Q, RONG M Z, et al. Polypropylene composites filled with in-situ grafting polymerization modified nano-silica particles. [J]. *J Mater Sci*, 2004, 39: 3475-3478.
- [6] CAI L F, HUANG X B, RONG M Z, et al. Effect of grafted polymeric foaming agent on the structure and properties of nano-silica/polypropylene composites. [J]. *Polymer*, 2006, 47: 7043-7050.
- [7] ZHOU H J, RONG M Z, ZHANG M Q, et al. Role of reactive compatibilization in preparation of nanosilica/polypropylene composites. [J]. *Polym Eng Sci*, 2007, 47: 499-509.
- [8] 周红军, 容敏智, 章明秋, 等. 纳米 SiO₂/聚丙烯复合材料的反应性增容. [J]. *高分子学报*, 2007 (2): 158-164.
- [9] MUCHA M, MARSZALEK J, FIDRYCH A. Crystallization of isotactic polypropylene containing carbon black as a filler [J]. *Polymer*, 2000, 41: 4137-4142.
- [10] 马传国, 容敏智, 章明秋. 纳米碳酸钙及其表面处理对等规聚丙烯结晶行为的影响 [J]. *高分子学报*, 2003 (3): 381-386.
- [11] QIU W L, MAI K C, ZENG H M. Effect of silane-grafted polypropylene on the mechanical properties and crystallization behavior of talc/polypropylene composites [J]. *J Appl Polym Sci*, 2000, 77: 2974-2977.

Nano-silica filled polypropylene composites prepared by reactive compatibilization

CHEN Jing-hua, RONG Min-zhi, RUAN Wen-hong, ZHANG Ming-qu

(Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education of China, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Reactive compatibilization technology, generating graft or block copolymers during the process

of melt blending, is capable of establishing strong polymer/polymer or filler/polymer interactions at the interface. On the basis of this principle, we firstly grafted poly(hydroxyl ethyl acrylate) (PHEA) onto nano-silica (nano-SiO₂) by free radical graft polymerization. The grafted particles were then melting blended with PP and maleic anhydride graft PP (PP-g-MAH) to produce nano-SiO₂/PP composite. The results showed some graft copolymers were formed by the chemical reaction between nano-SiO₂ grafted PHEA and PP-g-MAH in the melting process, which improved the dispersion of nano-SiO₂ in PP and enhanced the interfacial interaction of PP and nano-SiO₂. As a result, the strength and toughness, especially notched impact strength, of the nano-SiO₂/PP composites were greatly enhanced.

Key words: nano-SiO₂; polypropylene; surface grafting polymerization; reactive compatibilization