

聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料的 湿热老化性能

杨瑞成^{1,2}, 吴 量¹, 马建忠¹

(1. 兰州理工大学甘肃省有色金属新材料重点实验室, 甘肃 兰州 730050;

2. 兰州理工大学有色金属合金及加工教育部重点实验室, 甘肃 兰州 730050)

摘要:用熔融插层法制备了2种聚丙烯/蒙脱土(PP/OMMT)纳米复合材料,考察了在90℃的水中进行0~80 d不同时间的湿热老化后的产物特征。添加少量纳米化蒙脱土的PP表面形貌被破坏时间可延长20 d左右,比纯PP拉伸强度保持率提高67.5%,冲击强度保持率提高12.4%。PP/PP/OMMT复合材料湿热老化的损伤主要是环境中的水分子的直接物理作用,其中PP/季铵型OMMT纳米复合材料优良的抗湿热老化能力是其较高的结晶度、剥离性纳米化OMMT片层对水分子和热的物理阻隔效应以及OMMT与PP间较强的相互作用的结果。

关键词:聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料;湿热老化;结晶度

中图分类号:TB383

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2010)04-0066-03

Hygrothermal aging performance of polypropylene/montmorillonite nanocomposites

YANG Rui-cheng^{1,2}, WU Liang¹, MA Jian-zhong¹

(1. Gansu Provincial Key Laboratory of Advanced Non-ferrous Metal Materials, Lanzhou University of Technology,

Lanzhou 730050, China; 2. Key Laboratory of Non-ferrous Metal Alloys of the Ministry of Education,

Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Two kinds of polypropylene/montmorillonite nanocomposites are prepared with melting intercalation. After hygrothermal aging in distilled water at 90℃ for 0 to 80 days their properties are studied. Adding a small amount of nano-montmorillonite can extend PP's surface breaching time for 20 days, and improve the keeping rate of tensile strength by 67.5% and impact strength by 12.4%, compared with pure PP. The reason of the hygrothermal aging damage is mainly the direct physical interaction between water molecules and the material. The excellent anti-hygrothermal aging properties of PP/(quaternary-ammonium-hybridized) OMMT nanocomposites mainly result from its high crystallinity degree, the physical barrier of OMMT nano-layer to thermal effects and water molecules, and the strong interaction between OMMT and PP.

Key words: polypropylene/montmorillonite nanocomposites; hygrothermal aging; crystallinity degree

聚丙烯(PP)其抗紫外与湿热老化性能差,致使聚合物材料及制品的储存和使用寿命缩短。近年来研究者研究了湿热老化条件下影响聚对苯二甲酸乙二醇酯、玻璃纤维增强热塑性聚酯复合材料、氰酸酯/环氧树脂、聚酰亚胺/碳纤维复合材料等性能的因素^[1-5]。笔者以熔融插层法制备PP/PP/季铵型OMMT与PP/有机铵型OMMT纳米复合材料,通过表面形貌观察、力学性能测试和傅里叶红外(FT-IR)分析对其湿热老化性能进行研究。

1 实验部分

1.1 PP/MMT复合材料的制备

均聚聚丙烯(S800粉料,甘肃兰港石化有限公司)与不同有机化处理的MMT(季铵型OMMT为TJ-2季铵型蒙脱土,有机铵型OMMT为KH-V6有机铵型蒙脱土,北京北清联科纳米塑料有限公司)按不同配比,在国产GH-100Y型高速混料机中混合,然后经德国Leistritz公司ZSE-34型双螺杆挤出机熔融混合,制备出PP/OMMT复合材料粒料。最

收稿日期:2010-01-14

基金项目:甘肃省有色金属新材料重点实验室开放基金(SK105011)

作者简介:杨瑞成(1946-),男,教授,博士生导师,主要研究方向有机-无机纳米复合材料、材料微观结构与性能、合金电子论与材料设计,0931-2755239, yangruicheng@lut.cn.

后将所制的纯 PP、PP/季铵型 OMMT(4.0% 质量分数)、PP/有机铵型 OMMT(4.0% 质量分数)在国产 SZ100/800 型注塑机上注塑成标准样条。

1.2 湿热老化实验

参照 GB/T 12000—89 将试样放置在 DK-89-1 型电热恒温水浴锅中,温度控制在 $(90 \pm 1)^\circ\text{C}$,每隔一定时间取出试样观察其表面形貌;拉伸强度按 GB/T 1040—92 在上海华龙 DL-5 电子式拉力试验机上以 2 mm/min 的速度连续加载,V 型缺口(Izod 试样)冲击强度在承德实验机厂的 X CJ-4 冲击试验机上按照 GB/T 1043—1993 标准进行测试(取均 3 次实验的平均值)。在美国 Avatar-360 型傅里叶变换红外光谱仪上进行红外光谱分析(FT-IR)。

2 结果与讨论

2.1 PP/OMMT 复合材料 X 射线衍射分析

图 1 为 PP/OMMT 纳米复合材料的 X 射线衍射(XRD)图。在蒙脱土晶体结构中, d_{001} 面的 2θ 值始终小于 10° ,从图 1(a)可知,在 $2\theta = 2^\circ \sim 10^\circ$ 范围内,PP/季铵型 OMMT 复合材料没有出现明显的衍射峰,此复合材料为剥离型纳米复合材料。图 1(b)中 PP/有机铵型 OMMT 复合后 2θ 衍射峰均向前移动,在 $2^\circ \sim 10^\circ$ 范围内向前移动幅度较小,被聚丙烯插层的有机铵型 OMMT 片层的层间距从 0.928 nm 被撑开到 0.937 nm 左右,说明此复合材料为插层型纳米复合材料。故 PP/季铵型 OMMT 的插层效果明显好于 PP/有机铵型 OMMT。

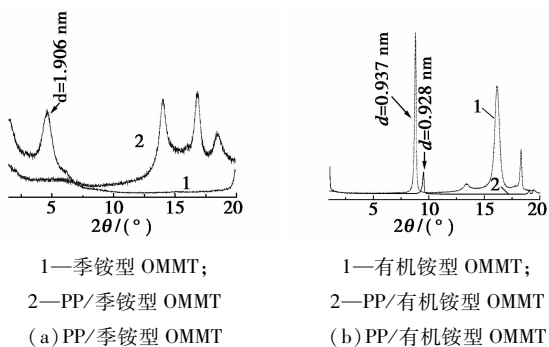


图 1 PP/OMMT 纳米复合材料的 XRD 图

2.2 表面状态的变化

图 2 为湿热老化对材料表面宏观形貌的影响。当老化 20 d 时,PP/季铵型 OMMT 的表面形貌基本没有发生明显变化。随老化时间的延长,3 种材料表面都出现裂纹,老化从表面到内部逐渐进行的,同时出现分层和剥落现象。老化 60 d 后纯 PP 材料表面全部剥落,并有大量裂纹存在,PP/有机铵型 OM-

MT 表面发生剥落并有粗大裂纹存在,而 PP/季铵型 OMMT 只是表层产生了细小裂纹,形貌保持为 3 者中最好的。

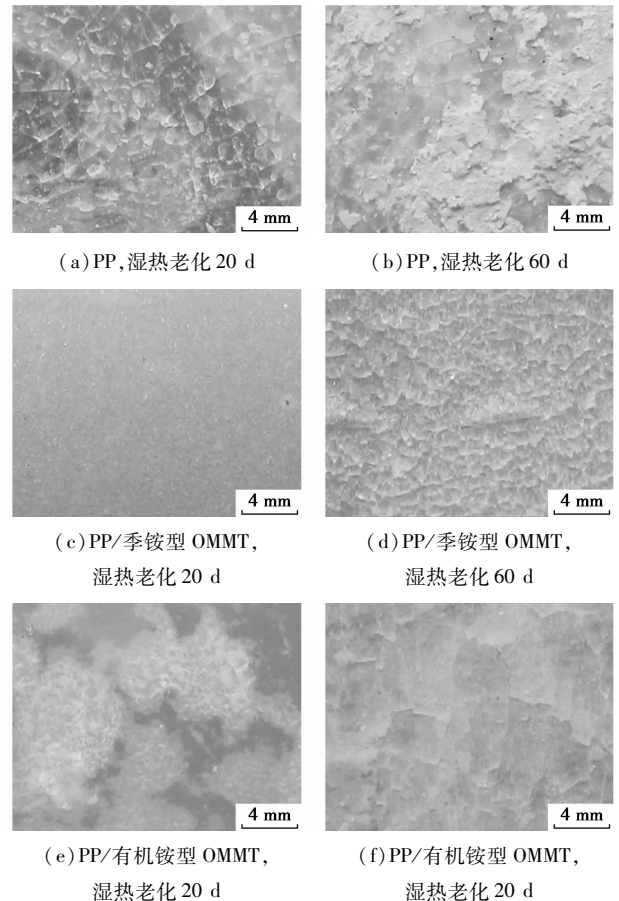


图 2 湿热老化对材料表面形貌的影响(放大 4 倍)

随着老化时间的延长,PP 的表面微孔和龟裂数增加,形成毛细现象,水渗透扩散速度增高,吸水率也变大,使聚丙烯材料裂纹进一步增大,进而使表层脱落^[6-7],同时纯 PP 基体内空隙的存在加剧了水分的吸收。而 PP/季铵型 OMMT 复合材料中由于纳米季铵型 OMMT 片层在基体中均匀分散、高度扩散,阻滞了水分子和热向基体内部、向大分子链的扩散和侵蚀^[8],从而使得 PP/季铵型 OMMT 复合材料表现出更好的抗湿热老化性能(前期未出现微孔和龟裂,60 d 后形貌相对完整,表面损伤最小)。而在 PP/有机铵型 OMMT 复合材料中,有机铵型 OMMT 片层虽然也阻碍了水份和热的侵蚀(表面形貌保持好于纯 PP),但其有机铵型 OMMT 片层与 PP 插层效果较差,水分子较容易从 PP 与有机铵型 OMMT 界面处向基体扩散,使得其抗湿热老化能力低于 PP/季铵型 OMMT 材料。

2.3 力学性能

表 1 为湿热老化后测得的力学性能数据,老化

实验前添加蒙脱土后 PP 的力学性能均好于纯 PP, 经湿热老化后纯 PP 的力学性能急剧下降。而添加少量的蒙脱土尤其剥离型纳米化季铵型 OMMT, 可显著提高聚丙烯材料的力学性能和抗湿热老化性能。

表 1 湿热老化对 PP 和 PP/MMT 复合材料的力学性能的影响

老化时间/d	PP		PP/季铵型 OMMT		PP/有机铵型 OMMT	
	拉伸强度/MPa	冲击强度/ $J \cdot m^{-1}$	拉伸强度/MPa	冲击强度/ $J \cdot m^{-1}$	拉伸强度/MPa	冲击强度/ $J \cdot m^{-1}$
	0	31.28	17.5	35	25	33.12
20	24.25	17.63	32.12	25.46	30.1	24.25
40	20.22	15.31	29.85	21.28	25.25	18.75
60	14.83	12.62	25.13	18.02	22.53	16.25
80	12.53	8.92	23.44	14.32	15.82	13.13

从图 3 可看出, 在湿热老化条件下 PP/季铵型 OMMT 力学性能衰减最慢, 纯 PP 力学性能衰减最快。这与其结晶度的差异有较大关系^[9] (添加 4.0% 质量分数的蒙脱土后, PP/季铵型 OMMT 结晶度为 70.9%, PP/有机铵型 OMMT 的结晶度为 66.1%, 而纯 PP 的结晶度为 51.1%^[8]), 结晶限制了链段的运动, 减少了材料中的自由体积, 阻止了介质的渗透, 且晶区分子结构紧密, 在湿热老化过程中水分子将首先扩散进入材料的无定形部分并开始发生水解反应^[10]。其次, 剥离性的纳米季铵型 OMMT 片层高度分散、表面积大, 对 PP 分子链起了遮蔽作用。还有, 季铵型 OMMT 与 PP 分子链之间还存在较强的分子链结合力^[8]。这些作用阻碍了水分子和热对基体内部的侵蚀和老化降解, 使其具有更高的力学性能保持率。

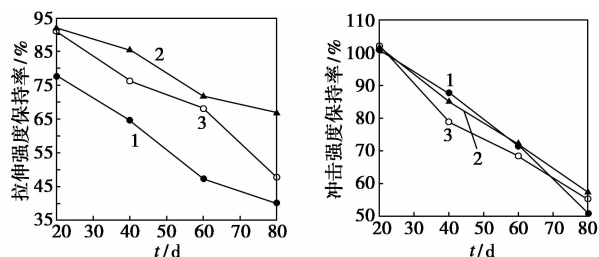


图 3 (a) 拉伸强度保持率 (b) 冲击强度保持率
1—PP; 2—PP/季铵型 OMMT; 3—PP/有机铵型 OMMT

图 3 PP 和 PP/MMT 复合材料湿热老化力学性能保持率

2.4 FT-IR 分析

图 4(a) 为 PP 及复合材料经过 80 d 湿热老化后的红外谱图和其未经老化的红外图, 可看到湿热老化后 $3\ 400\ cm^{-1}$ 附近振动峰峰强变大, 这是因为湿热老化中水分子扩散的缘故, 而 $2\ 960 \sim 2\ 830$ 、 $1\ 460$ 、 $1\ 370$ 、 $1\ 170$ 、 945 、 $845\ cm^{-1}$ 等 PP 的特征峰仍显著的存在, 排除水分子的影响后, 其红外图谱基本可恢复至老化前的状态。从图 4(b) 还可以看到, PP/季铵型 OMMT 在湿热老化前后, 红外图谱上特征峰无明显变化, 老化试样也未出现任何新的特征峰, 表明 PP/季铵型 OMMT、PP 在湿热老化中不可逆的化学反应, 也说明本实验中湿热老化主要为环境中的水进入聚合物内部, 并逐步扩散侵蚀, 积累形成水泡, 产生裂纹、界面脱黏、分子链断裂的物理过程。

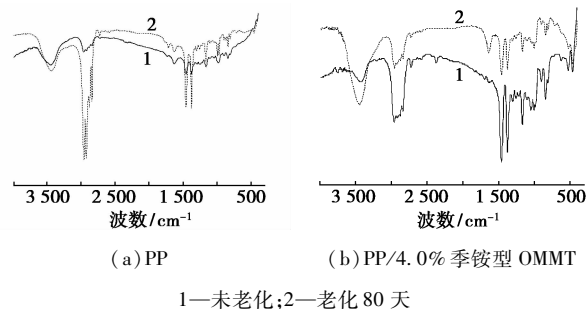


图 4 湿热老化对 PP 和复合材料红外谱图的影响

3 结语

PP/季铵型 OMMT 剥离性纳米复合材料具有良好的抗湿热老化性能, 老化后力学性能保持率高, 其 $90\ ^\circ C$ 下老化后的拉伸强度与冲击强度均显著高于纯 PP 材料和 PP/有机铵型 OMMT 复合材料。PP/季铵型 OMMT 复合材料所具有的较高的抗湿热老化性是其较高的结晶度、剥离性纳米化季铵型 OMMT 片层对水分子和热的物理阻隔效应以及季铵型 OMMT 与 PP 间较强的相互作用 3 方面共同作用的结果。PP 和 PP/MMT 复合材料湿热老化的损伤主要是水分子直接物理作用的结果。

参考文献

[1] 肖迎红, Bergeret A, Foulcnp M-P. PET 的湿热老化性能研究[J]. 塑料科技, 2001, 144(4): 22-24.
 [2] 过梅丽, 肇研, 谢令. 航空航天结构复合材料湿热老化机理的研究[J]. 宇航材料工艺, 2002, (4): 51-54.
 [3] 肖迎红, 汪信, 陆路德, 等. 玻璃纤维增强热塑性聚酯复合材料湿热老化研究[J]. 工程塑料应用, 2001, 29(9): 35-37.

(下转第 70 页)

性质很少,如表 1 所示。

表 1 2-乙基丙烯酸酯物理性能数据

项目	泡点 温度/°C	密度/ kg·m ⁻³	相对分 子质量	$\Delta H_{vap}/$ kJ·mol ⁻¹
2-乙基丙烯酸酯(文献值)	92~93	859	84.11	36.81
2-乙基丙烯酸酯(估算值)	85.87	—	84.11	32.86

在反应釜中加入甲醛和正丁醛,在脱水催化剂存在下反应,升温回流 1 h,冷却分层,从水洗有机层获得的合成液为含有 2-乙基丙烯酸酯的液体混合物,根据组分的水溶解特性,用新鲜水溶液水洗有机层,再经对该层溶液简单闪蒸分离,最终获得合成液组成如表 2。

表 2 合成液组成情况

组分	甲醛	2-乙基丙烯酸酯	水	醋酸及重组分
质量分数/%	5	83.0	4	8
常压沸点/°C	-15	92.7	100	118
溶解水特性	易溶于水	不溶于水		溶于水

由于有机层中有少量的醛、醇及酸类重组分存在,2-乙基丙烯酸酯层(有机层)中总是含有一定量的水,实验表明:甲醛、重组分的存在使得水和 2-乙基丙烯酸酯出现部分互溶的现象,难于清晰分层。单纯靠水溶解的特性无法将产品 2-乙基丙烯酸酯提纯到 99% (质量分数),需采用其他工艺进一步分离。鉴于以表 2 中的组分的组成和沸点情况,在接下来的研究中拟采用精馏分离过程进一步提纯 2-乙基丙烯酸酯。但由于 2-乙基丙烯酸酯相关热力学和其他物性数据缺少,难以直接进行 2-乙基丙烯酸酯精馏分离过程的设计。借助模拟软件,对上述分离液的分离精制进行模拟计算,取得各分离塔的操作参数,以期获得高纯度 2-乙基丙烯酸酯产品的生产设计提供支撑。

1.2 模拟研究

模拟软件可以在给定可靠的热力学方法、根据物料平衡、热量平衡、相平衡和化学平衡等,确定合

理的操作条件和设备,通过模拟还可进行方案比较、灵敏度分析和最优化等。模拟既可以对待建装置优化设计也可以对已有装置增效改造。本文采用大型通用化工稳态流程模拟软件 Aspen Plus。

1.2.1 物性方法及数据估算

物性方法的选择是模拟计算的关键,本分离体系为含水的液相体系,存在一定的液液分层,且有羧酸,体系中 2-乙基丙烯酸酯为非 Aspen Plus 数据库组分。UNIFAC-HOC 模型的突出优点是可以准确地描述含水和有机物体系的活度系数^[7],特别是对羧酸体系模拟较好。同时可以方便估算非 Aspen Plus 数据库组分的物性数据^[8],首先运用 molecular structure 模块将 2-乙基丙烯酸酯的结构式(如图 1 所示)输入到物性数据库中,并利用 Estimation 模块对 2-乙基丙烯酸酯进行物性估算,填充系统缺少的数据,由于 UNIFAC-HOC 模型需要偶极矩数据,这里 2-乙基丙烯酸酯偶极矩数据采用 2-甲基丙烯酸酯的偶极矩数据替代,然后再进行流程运算,由于 2-乙基丙烯酸酯文献数据很少,模拟结果与文献值对比仅限于表 1 所示,模拟估算的其他数据未一一列出。

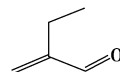


图 1 2-乙基丙烯酸酯结构式

1.2.2 相平衡分析与简捷法设计

通过相平衡曲线的分析可以洞察待分离体系的相平衡规律和特点,由于本体系统中 2-乙基丙烯酸酯的物性数据缺少,其与其他组分间能否形成共沸物不得而知,通过软件所生成的相平衡曲线功能,分别模拟了体系中各组分的气液平衡情况^[9],重点对水、酸等强极性组分进行了研究,图 2 给出了 2-乙基丙烯酸酯与水、醋酸的二元 T-X-Y 图,图 3 给出了 2-乙基丙烯酸酯与水、醋酸的三元残余曲线图,由图 2 同时可以看出,分离所需理论板数不多,2-乙基丙烯酸酯与水有共沸物生成倾向,通过改变压力,发现压力

(上接第 68 页)

- [4] 郑亚萍,张娇霞,许亚洪,等. 氰酸酯/环氧树脂的湿热老化机理[J]. 宇航材料工艺,2008(5):51-54.
- [5] Han M H, John A N. Hygrothermal aging of polyimide matrix composite laminates[J]. Composites, 2003, 34: 979-986.
- [6] Foulc M P, Bergeret A, Ferry L, et al. Study of hygrothermal aging of glass fiber reinforced PET composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005(89):461-470.
- [7] 周同悦,于运花,陈伟明,等. 乙烯基酯树脂及其碳纤维复合材料

的湿热老化行为[J]. 高分子材料科学与工程, 2006, 22(5): 166-169.

- [8] 马建中. 聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料老化性能研究[D]. 兰州:兰州理工大学, 2007.
- [9] Bastioli C, et al. Effect of water sorption on the physical properties of PET, PBT and their long fibers composites[J]. Polym Comp, 1990, 11(1):1.
- [10] 张新鹏,张军,王军. 湿热老化对 LDPE/POE 结晶行为和力学性能的影响[J]. 塑料科技, 2009, 37(2):59-64. ■