

原位聚合对 PP/talc 复合材料微观结构与力学性能的影响*

周兴平, 仰大勇, 解孝林**

华中科技大学化学系, 武汉, 430074

关键词: 聚丙烯 滑石粉 纳米复合材料

同纯聚合物或传统复合材料相比, 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料由于其优良的综合性能, 近年来在研究和应用领域取得了重大进展^[1-3]。在这类复合材料中, 研究最多的层状硅酸盐是 2:1 型结构的蒙托土^[3]。滑石粉 (Talc) 也是 2:1 型层状硅酸盐矿石, 由于其大的长径比和低廉的价格, 一直是聚合物理想的增强材料^[4-5]。但 Talc 夹层结构中形成的是镁氧八面体而不是像蒙托土的铝氧八面体^[6], 在片层表面不易吸附可供交换的阳离子, 聚合物难以进入 Talc 的片层结构之中形成剥离或插层的聚合物/滑石粉纳米复合材料, 通常只能得到传统的聚合物复合材料。本文采用原位聚合改性的方法使聚合物插入到 Talc 片层之中并在其表面形成聚合物包覆层, 利用剪切作用使改性的 Talc 片层发生剥离, 形成具有纳米结构的聚合物/滑石粉复合材料。

将 2500 目的 Talc 按照文献处理无机蒙托土的方法^[7], 采用十六烷基三甲基溴化铵进行有机化处理。将未经有机化及有机化处理的 Talc 分别用甲基丙烯酸甲酯 (MMA) 和丙烯酸丁酯 (BA) (有机单体与滑石粉的质量比分别为 0:1, 1:4, 1:2, 1:1) 进行原位聚合改性处理^[8]。将改性的滑石粉和聚丙烯 (PP) 经过充分混合后挤出、造粒, 注塑成 Talc 含量为 5% 的 PP/talc 复合材料。

由 PP/Talc 复合材料的 XRD 曲线 (图 1) 可以看出在复合材料中未经 MMA 原位聚合改性的 Talc 在 2θ 分别为 6.3° 和 4.86° 附近存在衍射峰。根据 Bragg 方程可知其对应的晶面间距分别为 1.404nm 和 1.817nm。当 Talc 经过 MMA 原位聚合改性后, 除了在 6.3° 和 4.86° 附近存在衍射峰外, 在 3.2° 到 2.7° 之间出现一个新的衍射峰, 即部分 Talc 的晶面间距增大到 2.76nm 到 3.27nm, 而且随着原位聚合反应中单体量的增加, Talc 的晶面间距有增大的趋势。可能 Talc 在原位聚合或制备复合材料的过程中, PMMA 或 PP 插入到部分 Talc 的片层中间, 增大了 Talc 的层间距, 形成插层型的纳米复合材料。同时依靠剪切作用使 Talc 发生裂分, 部分 Talc 片层厚度达到纳米

*基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20474021)资助

**通讯联系人: xlxie@mail.hust.edu.cn

尺寸^[8]。

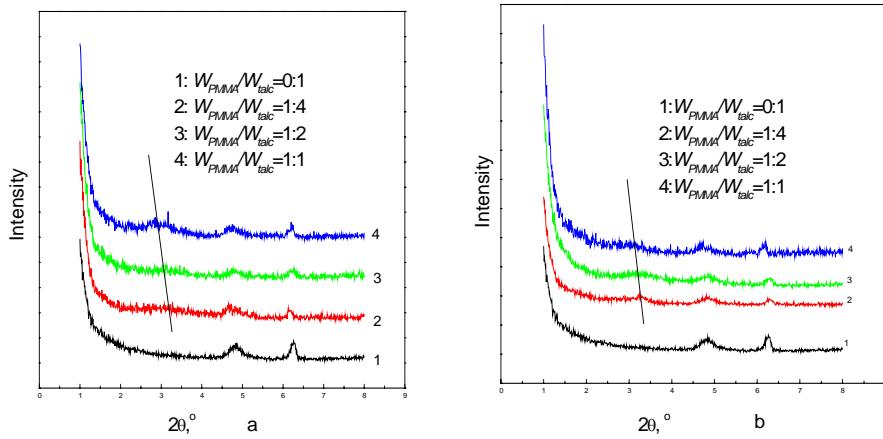


图 1, PP/经 MMA 原位聚合改性 Talc 复合材料的 XRD 曲线 (a, 未经过季氨盐处理, b, 经过季氨盐处理)

采用 BA 代替 MMA, 得到类似的 XRD 结果。

由于聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的力学性能相对较差, Talc 经过 MMA 原位聚合改性处理对 PP/Talc 复合材料拉伸强度和弹性模量影响不大。

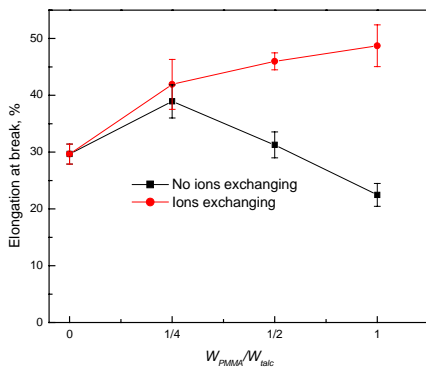


图 2 PP/MMA 原位聚合改性 Talc 复合材料的拉断裂伸长率

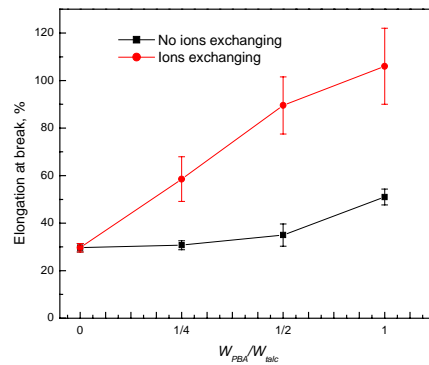


图 3 PP/BA 原位聚合改性 Talc 复合材料的拉断裂伸长率

当 PP/Talc 复合材料受到拉伸或冲击作用时, 破坏主要发生在聚合物和填料的界面, 但 Talc 经过表面改性处理后, 在 PP 和 Talc 之间存在一个 PMMA 的粘接层, 当复合材料受到外力作用时, 破坏可能发生在 PMMA 粘接层或粘接层与 PP 或 Talc 的

界面。由于 PMMA 是一种脆性材料，当其在 Talc 表面形成的粘接层较厚时，会在粘接层内产生内应力，并且可能出现应力集中现象和内应力分布不均匀。粘接层厚度越大，内应力越大，内应力分布越不均匀，因而引起聚合物粘接层强度下降。复合材料受到外力作用时，首先导致内聚破坏，即破坏发生在 PMMA 层，引起复合材料力学性能特别是断裂伸长率下降（图 2）。

当 Talc 用季铵盐有机化处理后，更有利于 MMA 或 PMMA 插入到 Talc 片层之间，有利于提高断裂伸长率。

当采用 BA 代替 MMA 对 Talc 进行表面聚合改性时，复合材料的拉伸强度和弹性模量表现出类似的规律。但由于 PBA 是一种韧性材料，当 PP 和 Talc 之间的 PBA 粘接层厚度增加时，虽然会引起复合材料拉伸强度和拉伸模量下降，但内应力的存在可以吸收材料破坏时的能量，提高材料的韧性，有利于提高复合材料的断裂伸长率（图 3）。

参考文献

- [1] Ray SS, Okamoto M, Progress in polymer science, 2003,28:1539
- [2] Alexandre M, Dubois P, Materials Science and Engineering, 2000,28:1
- [3] 陈光明,李强,漆宗能,王佛松,高分子通报,1999(4):1
- [4] Katz HS, Milewski JV, Handbook of fillers and reinforcements for plastics, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1978, P161
- [5] 于建,张庆,郭朝霞,合成树脂及塑料, 2001,18(3):1
- [6] 杨华明,邱冠周,王淀佐,硅酸盐学报, 1999,27(5):580
- [7] Kawasumi M, Hasegawa N, Kato M, et al. Macromolecules, 1997, 30:6333
- [8] 仰大勇,多单体固相接枝聚丙烯及其在聚丙烯/滑石粉复合材料中的应用,2005 届华中科技大学硕士学位论文
- [9] 解孝林,李伯耿,潘祖仁等,浙江大学学报, 1997,增刊:113

Effect of Talc Modified by in-situ Polymerization on Morphological Structures and Mechanical Properties of PP/Talc Composites

Xingping Zhou, Dayong Yang, Xiaolin Xie

Department of Chemistry, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan, 430074

Key words: Polypropylene talc in-situ polymerization nanocomposites

Abstract: After organised by cetyltrimethyl ammonium bromide (CTAB), talc was modified by in-situ emulsion polymerization of methylmethacrylate (MMA) or butyl acrylate (BA) on the surface of talc, respectively. The composites based on isotactic polypropylene and modified talc were prepared by melt mixing and injection molding. The results showed that polymers could insert into the interlayer space of talc and enlarge the interlayer distance of talc. As a result, the intercalated nanocomposites was obtained. At same time, it can be observed that the interlayer distance of talc increases with the in-situ polymerization monomer content. The talc modified by in-situ polymerization has less effect on tensile strength and modulus of PP/talc composites. However, there is a critical content of MMA on the elongation at break of composites modified only by in-situ polymerization of MMA, whilst the elongation at break of PP/talc composites increases with the content of monomers for composites modified by in-situ polymerization of BA or modified by CTAB and MMA at the same time.