

蒙脱土/聚丙烯成核机理的 $\alpha \rightarrow \beta$ 转变*

戴欣, 章自寿, 陈春燕, 李美, 麦堪成

(中山大学化学与工程学院材料科学研究所//教育部聚合物基复合材料及功能材料重点实验室//广东省高性能树脂基复合材料重点实验室, 广东 广州 510275)

摘要: 蒙脱土 (MMT) 填充等规聚丙烯 (iPP) 仅形成 α -晶。该文利用 MMT 的 Ca^{2+} 与庚二酸 (PA) 反应形成庚二酸钙 (CaPA) 制备了表面负载 β -成核剂的 MMT (β -MMT), FTIR 和 TGA 证实了 β -MMT 表面 CaPA 的形成。采用 DSC 和 XRD 研究了 β -MMT 填充 iPP 纳米复合材料的 β -成核作用和 β -晶含量, 观察到随着 MMT/PA 质量比减小 (即 PA 用量增加), iPP 复合材料的结晶峰温提高, α -晶熔融峰强逐渐减弱, β -晶熔融峰强逐渐增强, 最后仅出现 β -晶熔融单峰, 表明 β -成核作用增强。XRD 结果表明随着 MMT/PA 质量比减小, β -晶含量逐步提高, 当 MMT/PA 质量比为 100 制备的 β -MMT 填充 iPP 纳米复合材料全部形成 β -晶。以上结果表明, MMT 粒子表面负载 β -成核剂可实现 MMT 填充 iPP 复合材料结晶从 α -晶转变为 β -晶。

关键词: 蒙脱土; 聚丙烯; β -成核作用

中图分类号: O631 文献标志码: A 文章编号: 0529-6579 (2015) 02-0062-04

Transformation from α to β of Nucleation Mechanism of Montmorillinite Filled Isotactic Polypropylene Composites

DAI Xin, ZHANG Zishou, CHEN Chunyan, LI Mei, MAI Kancheng

(Materials Science Institute//Key Laboratory of Polymeric Composites and Functional Materials of Ministry of Education//Guangdong Provincial Key Laboratory of High Performance Polymer-based Composites, School of Chemistry and Chemical Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Montmorillonite (MMT) filled isotactic polypropylene (iPP) forms α -crystal. In this paper, β -MMT with β -nucleating surface supported by calcium pimelate (CaPA) was prepared through chemical reaction between Ca^{2+} and pimelic acid (PA). The results of FTIR spectroscopy and TGA analysis of β -MMT confirmed the formation of CaPA on the surface of MMT. The crystallization temperature, β -nucleating ability and the β -crystal content of β -MMT filled iPP composites were investigated by DSC and XRD analyses. It was observed that the crystallization temperature and intensity of β -crystal melting peak increased with decreasing MMT/PA mass ratio, indicating the enhanced β -nucleating ability. The XRD results showed that the β -crystal contents of β -MMT filled iPP composites increased with decreasing MMT/PA mass ratio. In addition, MMT filled iPP composites with β -crystal of 99% could be obtained by β -MMT prepared with MMT/PA mass ratio of 100. These results indicated that the β -nucleating agent supported on the surface of MMT particles could change from α - to β -nucleation in the MMT filled iPP composites.

Key words: montmorillonite; polypropylene; β -nucleation

* 收稿日期: 2014-10-19

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (51173208, 51373202); 广东省自然科学基金重点基金资助项目 (S2011020001212); 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目 (20110171120018)

作者简介: 戴欣 (1989年生), 男; 研究方向: 高性能填充 PP 复合材料; 通讯作者: 麦堪成; E-mail: cesmkc@mail.sysu.edu.cn

蒙脱土 (MMT) 作为一种纳米填料, 广泛应用于制备聚合物纳米复合材料, 尤其是等规聚丙烯 (iPP) 纳米复合材料^[1-2]。已有大量研究表明 MMT 的存在能明显提高 iPP 结晶温度, 加快 iPP 结晶速率, 球晶尺寸变小, 提高 iPP 刚性和强度。然而, MMT 填充 iPP 复合材料主要形成 α -晶^[3-4]。

业已知道, β -晶 iPP 不仅保持了 α -晶 iPP 良好的综合性能, 且具有高于 α -晶 iPP 的冲击强度和热变形温度^[5], 采用 β -晶 iPP 作为基体可望获得高韧性和高使用温度的填充 iPP 复合材料^[6-7]。至今制备 β -iPP 复合材料, 许多研究者常用的方法是直接在 iPP 中加入填料粒子和 β -成核剂。由于填料表面对 iPP 结晶通常具有 α -成核作用, 与 β -成核剂的 β -成核作用相对抗, 难于低成本得到高 β -晶含量的 β -iPP 复合材料, 将填料粒子表面的 α -成核作用转变为 β -成核剂成为制备高 β -晶含量 β -iPP 复合材料的关键。

据文献报道, 由硬脂酸钙与庚二酸 (PA) 反应形成庚二酸钙 (CaPA) 为 iPP 的高效 β -成核剂。本文依据这一化学原理, 利用 MMT 纳米粒子中的 Ca^{2+} 替代硬脂酸钙与 PA 反应形成 CaPA^[8], 制备了负载 CaPA 作为 β -成核剂的蒙脱土纳米粒子 (称为 β -MMT), 研究了不同质量比 MMT/PA 制备的 β -MMT 对 iPP 的结晶与熔融行为, β -成核作用和 β -晶含量影响, 证实了 MMT 纳米粒子表面成核机理发生了 $\alpha \rightarrow \beta$ 转变, 获得了表面具有高 β -成核作用的 MMT, 避免了 MMT 表面 α -成核作用的影响, 为制备高性能 β -iPP 复合材料提供了基础。

1 实验部分

1.1 主要原料

有机纳米蒙脱土 (MMT): DK 系列, 浙江丰虹有限公司提供; 庚二酸 (PA): 上海虹生实业有限公司提供; 等规聚丙烯 (iPP): HP500N, 熔体流动速率 (230 $^{\circ}\text{C}$, 2.16 kg): 12 g/10 min, 中海壳牌提供。

1.2 β -MMT 的制备

将 MMT 加入 PA 丙酮溶液, 混合均匀后室温挥发丙酮, 粉碎, 过筛。不同 MMT/PA 质量组成比 x 处理的 MMT 简称为 M_x 。

1.3 iPP 纳米复合材料的制备

干燥后的 MMT 或 β -MMT 同 iPP 粒料混合均匀, 在吉林大学科教仪器厂的 HL-200 型混炼机中混炼, 温度 190 $^{\circ}\text{C}$, 转速 50 r/min, 8 min, 制备的 M_x 填充 iPP 纳米复合材料简称为 PM_x 。

1.4 表征方法

红外光谱 (FTIR) 分析。采用美国 Nicolet 公司的 Nicolet Avatar 370 型傅立叶红外光谱仪, 分辨率为 2 cm^{-1} , 扫描次数为 32 次。

热重分析 (TGA) 表征。采用美国 TA 公司的 Q10 型热失重仪, 在流量为 50 mL/min 的 N_2 保护下, 以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 800 $^{\circ}\text{C}$ 。

差示扫描量热法 (DSC) 表征: 采用美国 TA 公司的 Q-10 型差示扫描量热仪, 在 N_2 保护下, 从 50 $^{\circ}\text{C}$ 快速升温到 220 $^{\circ}\text{C}$, 恒温 3 min, 然后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 速率降温至 100 $^{\circ}\text{C}$, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 220 $^{\circ}\text{C}$ 。

X 射线衍射表征 (XRD): 用日本 Rigaku 公司的 D/Max-III A 型 X-射线 (粉末) 衍射仪 (管电压 40 kV, 管电流 20 mA, CuK_α 射线) 收集样品的 XRD 图。扫描范围 8 $^{\circ}$ ~ 35 $^{\circ}$ (2θ), 步长 0.02, 扫描速率为 4 ($^{\circ}$)/min。根据 Turner-Jones 公式计算 β -晶含量 K_β ^[9]。

2.1 MMT 表面形成 CaPA 的证据

图 1 是 MMT、CaPA 和 M_5 的红外光谱。可见, MMT 在 2 849 ~ 2 921 cm^{-1} 和 1 467 cm^{-1} 附近出现碳氢键 C-H 伸缩和弯曲振动特征吸收峰, 在 673 ~ 764 cm^{-1} 附近出现了多个亚甲基 - CH_2 - 振动特征吸收峰, 归结于有机改性蒙脱土表面处理剂的特征吸收。3 430 cm^{-1} 处的 -OH 伸缩振动峰, 1 046 cm^{-1} 处 Si-O 的伸缩振动峰, 470 ~ 520 cm^{-1} 处的 Si-O 和 Al-O 的弯曲振动峰, 为 MMT 的特征吸收峰。在 CaPA 红外吸收谱图中, 1 560 ~ 1 600 cm^{-1} 和 1 410 ~ 1 440 cm^{-1} 间的吸收峰分别对应于 C=O 的对称伸缩振动和反对称伸缩振动特征吸收峰。 M_5 在 1 580 cm^{-1} 和 1 541 cm^{-1} 附近出现相应 CaPA 的 C-O 键和 C=O 的伸缩振动峰^[10], 表明 MMT 中的 Ca^{2+} 与 PA 反应在 MMT 表面形成了 CaPA。

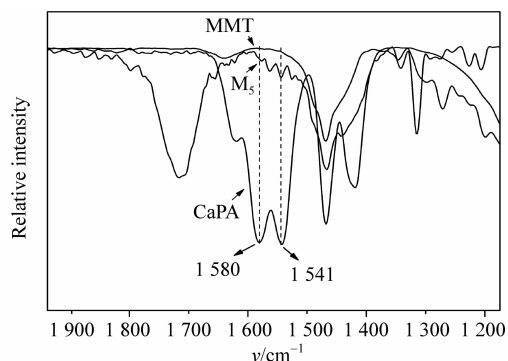


图 1 MMT、 M_5 和 CaPA 的红外光谱

Fig. 1 FTIR spectrum of MMT, M_5 and CaPA

图 2 是经过 110 °C 真空干燥的 MMT、M₅、PA 和 CaPA 在氮气环境下的热失重曲线。可见 MMT 的起始热分解温度为 240 °C，热失重过程分为两个阶段：第一失重阶段从 240 °C 到 500 °C，认为与表面处理剂分解有关，其失重量 42.8% 与文献报道相似^[11]。为提高 MMT 与聚合物的相容性，通常采用大量的处理剂修饰 MMT，导致 MMT 在 240 ~ 500 °C 温度范围失重明显。第二失重阶段从 500 °C 到 800 °C，其失重量仅为 3.2%，可能与硅酸盐晶层上的羟基基团失水有关^[12]。最后残留量为 53.0%。

对于 PA，在 200 ~ 360 °C 温度范围一次性完全分解。CaPA 在失重过程，130 ~ 240 °C 温度范围失重量为 6.0%，为结晶水的脱去；400 ~ 500 °C 间失重量为 42.0%，为 CaPA 有机成分的分解；而 500 °C 以上的失重量 14.0%，为 CaPA 在氧化过程形成 CaCO₃ 的分解，最后残留量为 31.0%。

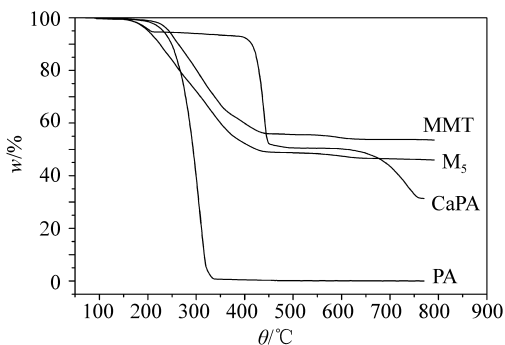


图 2 MMT、M₅、PA 和 CaPA 在氮气环境下的热失重曲线

Fig. 2 TGA curves of MMT, M₅, PA and CaPA

M₅ 起始分解温度均为 130 °C 左右，与 CaPA 第一分解阶段温度相同，归结于 MMT 表面形成 CaPA 结晶水的脱去。M₅ 与 MMT 热失重曲线相似，主要分为两个阶段。第一阶段在 150 ~ 500 °C 温度范围，主要为表面处理剂和形成的 CaPA 分解。第二阶段失重温度在 500 ~ 800 °C 间，与硅酸盐晶层上的羟基基团失水有关。由于 CaPA 在 400 °C 开始分解，500 °C 时热失重基本完成，通过以下公式计算可知 M₅ 的 CaPA 含量 w 约为 0.5%。

$$w(\text{CaPA}) = \frac{\Delta w(\beta - \text{MMT}) - \Delta w(\text{MMT})}{\Delta w_0} \times 100\%$$

其中， $w(\text{CaPA})$ 为 β -MMT 试样中 CaPA 的质量分数， $\Delta w(\beta\text{-MMT})$ 为 β -MMT 在 400 ~ 500 °C 间失重量， $\Delta w(\text{MMT})$ 为 MMT 在 400 ~ 500 °C 间失重量 (值为 3.0%)， Δw_0 为 CaPA 在 400 ~ 500 °C

间失重量 (值为 39.3%)。

2.2 β -MMT 在聚丙烯结晶中的 β -成核作用

为了证实 MMT 表面 $\alpha \rightarrow \beta$ 成核机理的转变，研究了不同 MMT/PA 质量比制备 M_x 对 iPP 结晶成核作用的影响。从图 3 可见，随着 MMT/PA 质量比降低 (PA 用量增加)，制备的 M_x 填充 iPP 纳米复合材料结晶峰温逐渐提高，尤其 PM₁₀₀、PM₂₀₀ 和 PM₄₀₀，M₁₀₀ 填充 iPP 复合材料的结晶峰温达到 124.8 °C，表明 M₁₀₀ 具有很强的成核作用。从熔融曲线可见，iPP 纳米复合材料的熔融行为与 MMT/PA 质量比有关。高 MMT/PA 质量比 (PA 用量少) 制备的 M₂₀₀₀ 和 M₄₀₀₀ 填充 iPP 复合材料熔融过程如同纯 iPP 在 160 ~ 170 °C 范围出现明显的熔融峰，为 α -晶熔融峰，表明主要形成 α -晶。认为 PA 用量低，在 MMT 表面形成 CaPA 少，未能完全包覆 MMT，MMT 表面的 α -成核作用起控制作用。而 M₁₀₀₀、M₈₀₀ 和 M₄₀₀ 填充 iPP 复合材料 DSC 升温曲线完全不同于 iPP，熔融过程出现三个熔融峰，两个低温峰为 β_1 -和 β_2 -晶熔融峰，高温熔融峰归结于 α -晶熔融， β -晶熔融峰强明显高于 α -晶。且随着 MMT/PA 质量比变小 (PA 用量增加)， α -晶和 β_2 -晶熔融峰强降低， β_1 -晶熔融峰强提高。对于 M₂₀₀ 和 M₁₀₀ 填充 iPP 复合材料，虽然熔融过程仅出现单一单峰，但熔融峰温明显低于 α -晶，归结于 β -晶的熔融，表明 M₂₀₀ 和 M₁₀₀ 填充 iPP 复合材料几乎形成 β -晶。认为随着 PA 用量增加，能与 MMT 表面的 Ca²⁺ 反应形成 CaPA 完全包覆 MMT，避免了 MMT 粒子表面 α -成核作用的影响，实现了 MMT 表面成核机理 $\alpha \rightarrow \beta$ 转变，获得表面具有 β -成核作用的 MMT，从而使传统的 MMT 填充 α -晶 iPP 纳米复合材料转变为 MMT 填充 β -晶 iPP 复合材料。

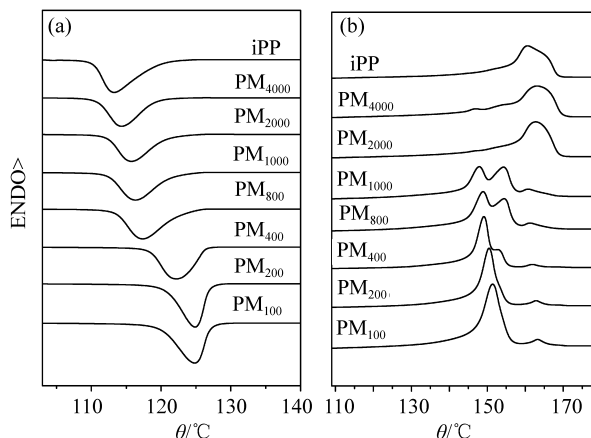


图 3 $w = 1\%$ M_x 填充 iPP 复合材料的结晶 (a) 和熔融 (b) 曲线

Fig. 3 Crystallization (a) and melting (b) curves of iPP composites filled by $w = 1\%$ M_x

2.3 β -MMT 对聚丙烯晶型的影响

从图4可见, iPP 呈现 α -iPP (110)、(040) 和 (130) 的衍射峰, 而 M_x 填充 iPP 复合材料 α -晶衍射峰强随着 MMT/PA 质量比降低而降低, 并在 $2\theta = 16^\circ$ 出现强的 β -晶的 (300) 特征衍射峰, 对于 M_{200} 和 M_{100} 填充 iPP 复合材料, α -晶衍射峰基本消失, 仅出现明显的 β -晶衍射峰, 随着 MMT/PA 质量比降低, K_β 值提高; M_{100} 填充 iPP 的 K_β 值为 0.99, 几乎全部形成 β -晶, 也表明 MMT 填充 α -晶 iPP 纳米复合材料转变为 MMT 填充 β -晶 iPP 复合材料。

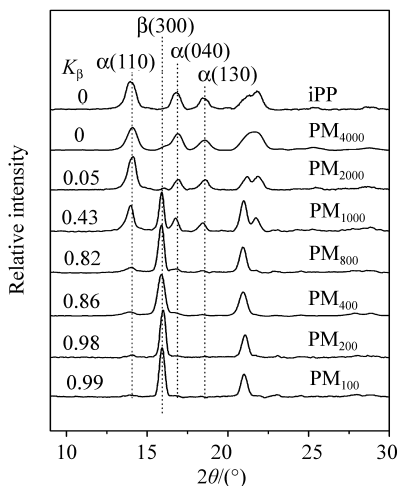


图4 $w = 1\%$ M_x 填充 iPP 复合材料的 XRD 曲线

Fig.4 XRD patterns of iPP composites filled by $w = 1\%$ M_x

3 结论

利用 MMT 的 Ca^{2+} 与庚二酸 (PA) 反应形成庚二酸钙 (CaPA) 可实现 MMT 的 α -成核机理向 β -成核机理转变, 而获得具有高 β -成核效应的 MMT (β -MMT), 实现 iPP 纳米复合材料从 α -晶转变 β -晶。随着 MMT/PA 质量比降低 (即 PA 用量提高), iPP 纳米复合材料的结晶温度提高, β -成核作用增强, β -晶含量增加。当 MMT/PA 质量比为 100 时可获得 99% β -晶的 MMT 填充 iPP 复合材料。粒子表面负载 β -成核剂是制备填充 β -iPP 复合材料的有效方法。

参考文献:

- [1] PAUL D R, ROBESON L M. Polymer nanotechnology: Nanocomposites [J]. Polymer, 2008, 49: 3187 - 3204.
- [2] LEPOITTEVIN B, PANTOUSTIER N, DEVALCKENAE-RE M, et al. Polymer/layered silicate nanocomposites by combined intercalative polymerization and melt intercalation: a masterbatch process [J]. Polymer, 2003, 44: 2033 - 2040.
- [3] NOWACKI R, MONASSE B, PIORKOWSKA E, et al. Spherulite nucleation in isotactic polypropylene based nanocomposites with montmorillonite under shear [J]. Polymer, 45: 4877 - 4892.
- [4] SUN T, CHEN F, DONG X, et al. Shear-induced orientation in the crystallization of an isotactic polypropylene nanocomposite [J]. Polymer, 2009, 50: 2465 - 2471.
- [5] ZHAO S C, XU N, XIN Z, et al. A novel highly efficient beta-nucleating agent for isotactic polypropylene [J]. J Appl Polym Sci, 2012, 123: 108 - 117.
- [6] 章自寿, 张均萍, 张扬帆, 等. 碳酸钙填充 β -成核 PP 复合材料的力学性能 [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2014, 53(2): 73 - 77.
- [7] 章自寿, 张扬帆, 张均萍, 等. 纳米和微米碳酸钙填充 β -聚丙烯的结晶行为与熔融特性 [J]. 中山大学学报: 自然科学版, 2013, 52(6): 81 - 85.
- [8] ZHANG Z, WANG C, YANG Z, et al. Crystallization behavior and melting characteristics of PP nucleated by a novel supported beta-nucleating agent [J]. Polymer, 2008, 49: 5137 - 5145.
- [9] TURNER-JONES A, AIZLEWOOD J, BECKETT D. Crystalline forms of isotactic polypropylene [J]. Makromol Chem, 1964, 75: 134 - 158.
- [10] ZHANG Z, TAO Y, YANG Z, et al. Preparation and characteristics of nano- $CaCO_3$ supported β -nucleating agent of polypropylene [J]. Eur Polym J, 2008, 44: 1955 - 1961.
- [11] SOARES V L P, NASCIMENTO R S V, MENEZES V J, et al. TG characterization of organically modified montmorillonite [J]. J Therm Anal Calorim, 2004, 75: 671 - 676.
- [12] QIN H L, ZHANG S M, LIU H J, et al. Photo-oxidative degradation of polypropylene/ montmorillonite nanocomposites [J]. Polymer, 2005, 46: 3149 - 3156.