

聚丙烯/蒙脱土复合材料热稳性能的研究

戎欠欠

(枣庄学院 化学与化工系, 山东 枣庄 277160)

[摘要] 文章通过熔融共混法制备了聚丙烯/蒙脱土复合材料, 对蒙脱土的分散状态进行了表征, 并对复合材料的热稳性进行了研究, 结果表明, 蒙脱土可以防止氧气的渗入, 同时蒙脱土片层的阻隔作用也可以阻挡一些低分子降解产物从体系中逸出, 延缓热氧化降解的进行, 但是在制备有机蒙脱土中常用的蒙脱土有机改性剂(烷基季铵盐)会对聚丙烯的热稳性产生不利影响。

[关键词] 聚丙烯; 蒙脱土; 热稳定性

[中图分类号] TQ

[文献标识码] A

[文章编号] 1007-1865(2011)01-0016-02

The Thermal Property of Montmorillonite/Polypropylene Composite

Rong Qianqian

(Department of Chemistry, Zaozhuang University, Zaozhuang 277160, China)

Abstract: The montmorillonite/polypropylene composite was prepared by melt compounding, and the dispersion of montmorillonite was characterized. The investigation of thermal property showed: montmorillonite can hinder the penetration of oxygen and the transgression of degradation production, which can hinder the process of oxidation degradation. But the organic modification reagent (alkyl ammonium salt) had disadvantage influence on the thermal property of polypropylene.

Keywords: polypropylene; montmorillonite; thermal property

聚丙烯在受热或者受到能量激发时非常容易产生自由基, 自由基可以互相交联也可以直接降解^[1-2], 但是因为聚丙烯特殊的结构, 其交联比较困难, 当体系中有氧气存在时, 自由基很容易被氧气氧化降解。蒙脱土的加入既可以阻隔氧气的渗入^[3], 又可以阻隔聚合物降解产生的低分子产物的逸出^[4], 延缓降解的进程, 提高热性能^[5-11], 但是蒙脱土中的有机改性剂、金属阳离子等会对体系的热性能带来不利的影响^[5,12-15]。文章通过熔融共混法制备了有机蒙脱土/聚丙烯复合材料, 对蒙脱土的分散状态及复合材料的热氧化、热降解性能进行研究。

1 实验设备、原料及表征方法

HBI System 90 Hakke, 德国 Hakke 公司;

半自动 45 t 压机;

聚丙烯, F401, 扬子石化, MFR=2.30 g/10 min;

聚丙烯接枝马来酸酐(PPMA), GPM200 A, 宁波能之光新材料有限公司;

有机蒙脱土 nanomer 1.44 P, nanocor;

XRD 测试: 使用 Rigaku D/max -3B 型 X 射线衍射仪测定;

热重分析(TGA): 美国 Perkin-Elmer 公司热重分析仪, 20 °C/min。

2 实验步骤

(1) 将一定量的有机蒙脱土、PPMA、聚丙烯在哈克流变仪中熔融共混 8 min, 温度为 190 °C; (2) 将以上所得产品在 200 °C 下压成 1 mm 厚的薄片。

3 结果及讨论

3.1 蒙脱土的分散状态

图 1 是蒙脱土/聚丙烯复合材料的 XRD 图, 当有机蒙脱土的含量为 1(g/100 gPP) 时, 没有出现明显衍射峰, 说明蒙脱土在复合体系中已经完全剥离, 当蒙脱土的含量为 3(g/100 gPP) 时, 在 5.60 度出现衍射峰, 层间距为 1.58 nm, 这是无机土的衍射峰, 当蒙脱土的含量增加到 5 (g/100gPP) 时, 有机土和无机土的衍射峰均出现。

3.2 热氧化性质

在制备聚丙烯蒙脱土复合材料的过程中要加入相容剂 PPMA, PPMA 的加入一般不会影响体系的热性能^[5]。图 2、3 分别为纯聚丙烯和蒙脱土/聚丙烯复合材料在空气氛围中的 TGA 图, 对应的数据列于表 1 中, 正是由于蒙脱土对空气中氧气的阻隔作用, 复合了蒙脱土的体系其初始降解温度 $T_{5\%}$ 和最大降解速率时的温度 T_{MAX} 都有了显著的提高。

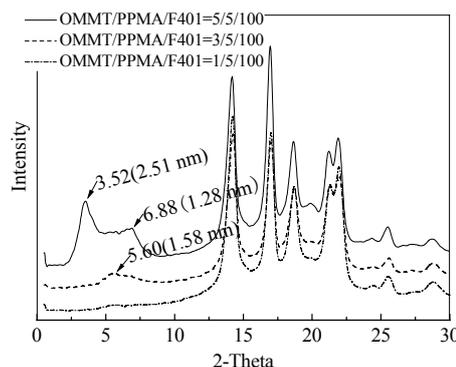


图 1 蒙脱土/聚丙烯复合材料 XRD

Fig.1 The XRD graph of MMT/Polypropylene composites

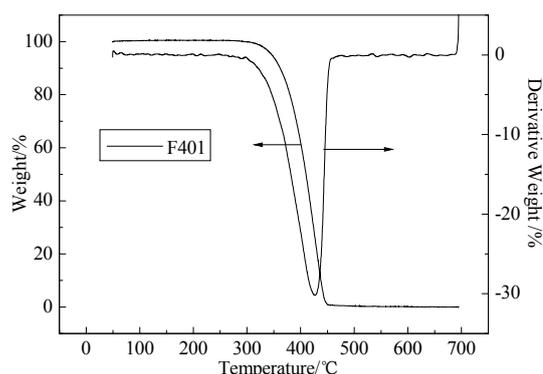


图 2 聚丙烯 F401 在空气氛围中的热失重

Fig.2 The TGA graph of polypropylene F401 under air atmosphere

3.3 热降解性质

虽然蒙脱土的可以滞后降解过程, 但是片层间的羟基、金属离子、季铵盐改性剂等对聚丙烯的降解起到催化作用作用^[12-15], 图 4 为氮气氛围下纯聚丙烯 F401 的热失重图, 图 5 为一定量的 CTAB 与聚丙烯 F401 共混后体系的热失重图, 对应

[收稿日期] 2010-11-07

[作者简介] 戎欠欠(1985-), 女, 山东德州人, 硕士, 助教, 主要从事有机合成及塑料改性的研究。

的数据列于表2中,烷基季铵盐的引入明显的降低了聚丙烯的初始降解温度以及最大降解速率时的降解温度。

图6为蒙脱土/聚丙烯复合材料在氮气氛围下的TGA图,对应的数据列于表2中,虽然蒙脱土的引入提高了聚丙烯的初始降解温度 $T_{-5\%}$,但是烷基季铵盐促进了蒙脱土的降解,使得最大降解速率时对应的温度有所降低。

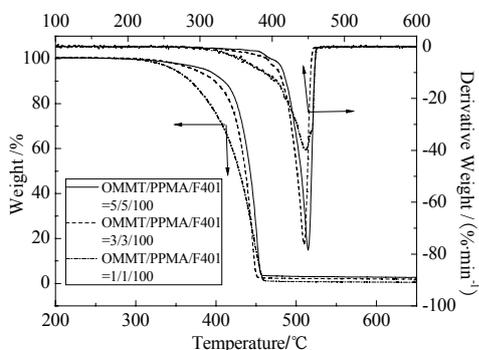


图3 蒙脱土/聚丙烯复合材料在空气氛围下热失重
Fig.3 The TGA graph of MMT/polypropylene composites under air atmosphere

表1 复合材料在空气氛围中热失重数据

试样	气体氛	$T_{-5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{MAX}}/^{\circ}\text{C}$
F401	空气	346.5	426.86
OMMT/PPMA/F401=1/5/100	空气	348.3	446.59
OMMT/PPMA/F401=3/5/100	空气	373.8	444.02
OMMT/PPMA/F401=5/5/100	空气	388.2	449.65

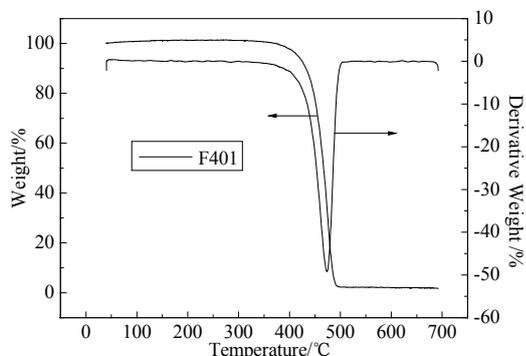


图4 氮气氛围下聚丙烯 F401 热失重
Fig.4 The TGA graph of polypropylene F401 under nitrogen Atmosphere

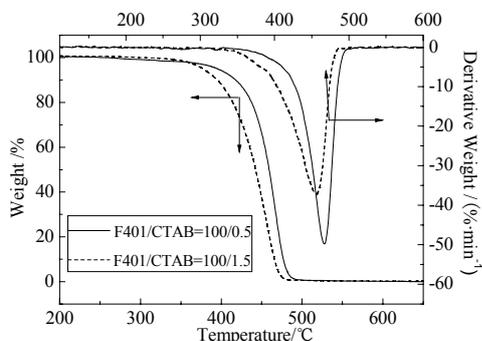


图5 在氮气氛围中 F401/CTAB 复合材料热失重
Fig.5 The TGA graph of F401/CTAB composites under nitrogenatmosphere

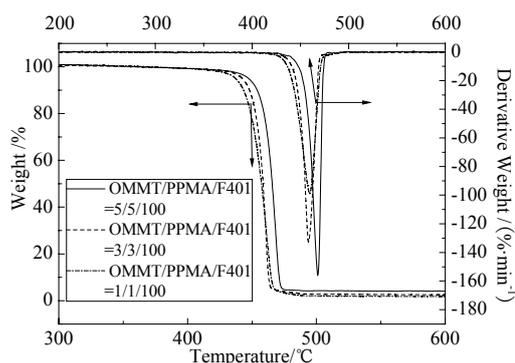


图6 蒙脱土/聚丙烯复合材料氮气氛围下TGA
Fig.6 The TGA graph of MMT/polypropylene composites under nitrogen atmosphere

表2 复合材料在氮气氛围中热失重数据

试样	气体氛围	$T_{-5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{MAX}}/^{\circ}\text{C}$
F401	氮气	416.4	473.37
F401/CTAB=100/0.5	氮气	395.5	466.88
F401/CTAB=100/1.5	氮气	377.2	455.91
OMMT/PPMA/F401=1/5/100	氮气	437.3	459.50
OMMT/PPMA/F401=3/5/100	氮气	442.5	458.59
OMMT/PPMA/F401=5/5/100	氮气	447.3	468.18

4 结论

蒙脱土的加入可以阻隔氧气的渗入,降低聚丙烯的热氧化速率,同时蒙脱土的片层结构又可以阻隔降解产物的挥发,提高体系的热性能,但是有机蒙脱土中的有机改性剂等往往会促进聚丙烯热降解,对体系的热稳定性产生不利的影响。

参考文献

- [1]Adams T, Oliver W, Martina M P, et al. Polypropylene-graft-maleic anhydride-nanocomposites: I-Characterization and thermal stability of nanocomposites produced under nitrogen and in air[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 82: 133-140.
- [2]Jitendra K Pandey, Raghunatha K R, Pratheep A K, et al. An overview on the degradability of polymer nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 88: 234-250.
- [3]Adams T. Polypropylene-graft-maleic anhydride nanocomposites: II fire behaviour of nanocomposites produced under nitrogen and in air[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 87: 43-49.
- [4]Marco Z, Giovanni C, Peter R, et al. Thermal Behaviour of Poly(propylene) Layered Silicate Nanocomposites[J]. Macromol Rapid Commun, 2001, 22: 176-180.
- [5]Chiu F C, Lai S M, Chen J W, et al. Combined Effects of Clay Modifications and Compatibilizers on the Formation and Physical Properties of Melt-Mixed Polypropylene/Clay Nanocomposites[J]. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2004, 42: 139-4150.
- [6]Chao D, De M J, He H, et al. How organo-montmorillonite truly affects the structure and properties of polypropylene[J]. Polymer Testing, 2005, 24: 94-100.
- [7]Tang Y, Hu Y, Zhang R, et al. Investigation Into Poly(propylene)/Montmorillonite/Calcium Carbonate Nanocomposites[J]. Macromolecular Materials Engineering, 2004, 289: 191-197.
- [8]Tang Y, Hu Y, Wang S F, et al. Preparation of Poly(propylene)/Clay Layered Nanocomposites by Melt Intercalation from Pristine Montmorillonite (MMT)[J]. Polymers For Advanced Technologies, 2003, 14: 733-737.
- [9]Zhang J G, David D J, Charles A. Wilkie. Thermal and flame properties of polyethylene and polypropylene nanocomposites based on an oligomerically-modified clay[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 298-304.
- [10]Diagne M, Gue M Y, Vidalb L, et al. Thermal stability and fire retardant performance of photo-oxidized nanocomposites of polypropylene-graft-maleic anhydride/clay[J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 89: 418-426.

(下转第31页)

表8 凝结时间及坍落度经时损失
Tab.8 Setting time and slump loss

名称	掺量/%	5 min	30 min	损失率/%	60 min	损失率/%	初凝时间/h	终凝时间/h
基准	—	80	52	35	30	63	6:10	8:15
复合	0.75	85	80	6	76	11	6:50	8:45
	1.0	83	79	5	75	10	6:55	8:50

掺入C缓凝剂复配的高效减水剂坍落度损失与基准相比,坍落度损失率降低5~6倍,对混凝土的凝结时间没有影响,说明其掺量合适。

(5)参照《混凝土外加剂》(GB8076—1997),《混凝土外加剂匀质性试验方法》(GB8077—2000)中有关规定进行实验:试验基准配合比:水泥:砂:石子:水=1:2.38:3.89:0.63;

水泥:310 kg,砂率:38%,水:195 kg。拌制过程:在实验室强制式搅拌机中,先把砂子、石子、水泥、高效减水剂按一定比例量投入搅拌机中,先干搅3 min,然后加水再搅拌2 min出料成型,按照普通混凝土力学性能实验制作混凝土试块,测定各龄期强度表9、10。

表9 各龄期强度实验数据
Tab.9 Strength of the experimental data in each age

外加剂掺量/%	减水率/%	1 d抗压强度比	3 d抗压强度比	7 d抗压强度比	28 d抗压强度比	初凝时间	终凝时间	泌水率/%
0	—	15.9/100	20.5/100	27.8/100	38.0/100	6:05	6:55	5.0
0.75	23	24.8/156	31.4/153	42.0/151	47.1/124	6:20	7:15	2.5

表10 与国标要求性能指标对比
Tab.10 Performance indicators with the national standard requirements compared

检测项目	减水率% ≥	泌水率比 %≤	含气量/%	凝结时间之差 /min	1 d抗压 强度	3 d抗压 强度	7 d抗压 强度	28 d抗压 强度	收缩率比 /不大于
国标一等品	12	90	≤3.0	-90--+120	140	130	125	120	135
国标合格品	10	95	≤4.0		130	120	115	110	135
受检混凝土	23	50	2.5	-30--+60	156	153	151	124	116

从新拌混凝土外观上看,受检混凝土的和易性、粘聚性、流动度等方面都明显好于基准混凝土,混凝土的工作性得到了明显的改善。该工艺配制的高效减水剂减水率为23%,泌水率50%,初凝时间差-15 min、终凝时间差-20 min,各龄期强度都远远超过一等品要求,各项性能指标完全符合或超过了国家一等品标准,并且配制所使用的原材料中不含氯离子,对钢筋无锈蚀。

2 结论

(1)复配比例N:50%~80%,A:45%~15%,C:5%~3%,填料粉煤灰:2%,掺量范围:0.5%~1.5%时,该高效减水剂其减水率高,提高新拌混凝土的和易性、降低水灰比、改善水泥水化程度,可以提高混凝土各个龄期的强度。

(2)三次试验结果较为理想,说明本高效减水剂稳定性好,提高了新拌混凝土的各项性能。

(3)各个龄期强度的提高,表明高效减水剂已改善了硬化水泥石的微观结构,从而提高了水泥石的密实度,使硬化混凝土的抗冻、抗渗等耐久性性能得到了提高。

(4)由于高效减水剂具有减水率高、流动性好、混凝土强度高高等特点,特别适用于自流平混凝土、高强高性能混凝土、泵送混凝土及其他特殊要求的混凝土。

参考文献

- [1]朱晓东,陆松华. QSN-201型氨基磺酸系高效减水剂性能研究[J]. 低温建筑技术, 2005, 4: 24-27.
- [2]张长松,石蔚云. 聚羧(磺)酸系高性能减水剂作用机理及分子结构设计[J]. 广东化工, 2006, 3: 35-36.
- [3]张勇,马双平,杨富民,等. 高效减水剂的性能及其发展趋势[J]. 桂林工学院学报, 2005, 2: 10-15.
- [4]蔡希高. 高性能外加剂的新分类系统和单元结构模型[J]. 广西土木建筑, 2002, 3: 29-39.
- [5]钱静. 聚羧酸减水剂与木销复配性能研究[J]. 建材世界, 2010, 2: 10.

(本文文献格式:滕英跃. 新型混凝土减水剂复配工艺研究与应用[J]. 广东化工, 2011, 38(1): 29-31)

(上接第13页)

- [2]Jae P L A, Seon W L A, Choul S K. Evaluation of formulations of Bacillus Licheniformis for the biological control of tomatto gray mold caused by Botrytis cinerea[J]. Biological Control, 2006, 37: 329-337.
- [3]江镇海. 丙烷脒杀菌剂的市场发展前景[J]. 农药市场信息, 2009, 3: 22.
- [4]陈安良. 丙烷脒杀菌剂开发研究[D]. 西北农林科技大学, 2004.
- [5]范如霖,徐传宁. 有机合成中的相转移催化作用[M]. 上海:科学技术出版社, 1982.

(上接第17页)

- [11]Parija S, Nayak S K, Verma S K, et al. Studies on Physico-Mechanical Properties and Thermal Characteristics of Polypropylene/Layered Silicate Nanocomposites[J]. Polymer composites, 2004, 25: 646-652.
- [12]Fabio B, Maurizio C, Guido A, et al. Characterization and thermal degradation of polypropylene/montmorillonite nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91: 600-605.
- [13]Qin H L, Zhang S M, Zhao C G, et al. Thermal stability and flammability of polypropylene/montmorillonite composites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2004, 85: 807-813.

- [6]Mieczyslaw M. Phase-transfer catalysis. A general green methodology in organic synthesis [J]. A special topic issue on green chemistry. 2000, 72(7): 1399-1403.

(本文文献格式: 谌聪,程原. 四苯基溴化磷催化合成丙烷脒的研究[J]. 广东化工, 2011, 38(1): 12-13)

- [14]Yong T G, Yuan H, Lei S G, et al. Preparation and thermal stability of polypropylene/montmorillonite nanocomposites[J]. Polymer Degradation and Stability, 2003, 82: 127-131.
- [15]Zanetti M, Kashiwagi T, Falqui L, et al. Cone Calorimeter Combustion and Gasification Studies of Polymer Layered Silicate Nanocomposites[J]. Chem Mater, 2002, 14: 881-887.

(本文文献格式: 戎欠欠. 聚丙烯/蒙脱土复合材料热稳性能的研究[J]. 广东化工, 2011, 38(1): 16-17)