

改性氧化石墨烯相容剂的制备 及在聚酰胺 6/聚丙烯共混物中的应用研究

李云艳 张 倩 李会凡 孟 清 王月欣*

(河北工业大学高分子科学与工程研究所,天津 300130)

摘 要 通过静电作用将氧化石墨烯(GO)与 2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(GTA)结合,得到 GO-GTA,再与极性部分(HDE)和聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH)反应制得相容剂 PP-HDE-g-GO,将其加入聚酰胺 6(PA6)/聚丙烯(PP)共混物中。通过扫描电子显微镜、X 射线多晶衍射仪、热重和力学性能分析,研究了 PP-HDE-g-GO 含量对 PA6/PP 共混物性能的影响。结果表明:PP-HDE-g-GO 改善了复合材料中两相的相容性,PP 粒子均匀地分散于 PA6 基体;复合材料的热稳定性和力学性能均提高;当 PP-HDE-g-GO 添加量为 0.2%(质量分数)时,复合材料综合性能最优。

关键词 氧化石墨烯,相容剂,聚酰胺 6,聚丙烯

Synthesis of PP-HDE-g-GO and its application in polyamide 6/polypropylene blend

Li Yunyan Zhang Qian Li Huifan Meng Qing Wang Yuexin

(Department of Polymer Science and Engineering, Hebei University of Technology,
Tianjin 300130)

Abstract GO-GTA was obtain by electrostatic interaction of graphene oxide (GO) and 2,3-epoxypropyl trimethylammonium chloride(GTA).The compatibilizer PP-HDE-g-GO was prepared by the reaction of polar segment (HDE),maleic anhydride grafted by polypropylene(PP-g-MAH) and the modified GO(GO-GTA),which was added to polyamide 6 (PA6)/polypropylene (PP) system. The influence of PP-HDE-g-GO with different contents on the properties of PA6/PP was analyzed using scanning electron microscopy, X-ray diffraction, thermogravimetric and mechanical analysis. The results indicated that the PP-HDE-g-GO in PA6/PP blends enhanced the compatibility between two phases,PP was homogeneously dispersed in PA6 matrix,both thermal stability and mechanical properties of blends were improved.When the adding amount of PP-HDE-g-GO was 0.2wt%,the material had the best overall performance.

Key words graphene oxide,compatibilizer,polyamide 6,polypropylene

聚酰胺 6(PA6)是一种强极性的结晶性聚合物,具有优良的力学性能、耐磨性和较好的加工成型性,但强极性的特点使其吸水率大、尺寸稳定性差,因此限制了其在工程塑料领域中的应用^[1]。聚丙烯(PP)具有拉伸性能优异、不吸水、易加工和成本低等优点,但也存在成型收缩率大和低温易脆裂的缺点^[2]。若将 PA6 和 PP 共混可克服单一聚合物的缺点,但两者的极性和晶体结构相差较大导致共混物不相容,影响混料的性能^[3]。目前,改善混料相容性的方法主要是加入带反应性官能团的增容剂与

PA6 和 PP 共混,使增容剂与 PA6 在共混过程中生成具有增容作用的共聚物,从而可以充分发挥两组分自身的优点,实现优势互补,得到质优价廉的新型复合塑料。国内外有关 PA6/PP 共混物相容剂的研究非常活跃,主要是一些含有酸酐和酯基等基团的共聚物。如:聚丙烯接枝马来酸酐^[4](PP-g-MAH)、苯乙烯-乙烯/丁二烯-苯乙烯接枝马来酸酐^[5-6](SEBS-g-MAH)和聚丙烯接枝甲基丙烯酸缩水甘油酯^[7](PP-g-GMA)等。然而这些增容 PA6/PP 的方法不仅相容剂添加量大,增容效果不明显,而且难以同

基金项目:河北省应用基础研究计划重点基础研究项目(14961210D);河北省高等学校科学技术研究项目(ZD20131071)

作者简介:李云艳(1994-),女,硕士研究生,主要研究方向为高聚物复合材料。

联系人:王月欣(1965-),女,教授,从事高聚物复合材料研究工作。

时增强增韧复合材料^[8]。

氧化石墨烯(GO)是一种具有独特的二维蜂窝状晶格结构的新型碳纳米材料,由于其比表面积大且综合性能优异,因此在增容增强等诸多领域应用潜力较大。但是 GO 易发生团聚并且与非极性高分子材料相互作用力弱,因此限制了其应用。研究发现,利用 GO 边缘的羧基、羟基和环氧基等活性官能团^[9]与非极性物质(如 PP-g-MAH)发生反应可以平衡 GO 的极性,然后将其发展成为高分子共混增容剂。

本研究合成了一种新型相容剂 PP-HDE-g-GO。其中,2,3-环氧丙基三甲基氯化铵(GTA)通过静电作用插层到 GO 片层,得到纳米片 GO-GTA,此方法使 GO 片层更容易剥离,提高 GO 在聚合物基体中的分散性,并且向纳米片中引入极性部分和非极性部分调节 GO 的极性。最终相容剂不仅能发挥组分各自的特性,而且还可发挥组分间的协同效应,对极性与非极性高分子共混体系起到了极好的增容作用。通过调节复合材料中 PP-HDE-g-GO 的含量改善 PA6/PP 共混物的耐热及力学性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

天然石墨鳞片(325 目),青岛兴和石墨有限公司;PP-g-MAH,熔融指数 0.853g/10min,苏州辉通旺塑化有限公司;GTA(纯度>96%),东营艺胜石油技术开发有限公司;己二胺(HDA)、环氧氯丙烷(ECH),均为分析纯,天津市福晨化学试剂厂;四丁基溴化铵,分析纯,天津市希恩思生化科技有限公司。

傅里叶变换红外光谱仪(FT-IR, VECTOR22 型),德国布鲁克公司;X 射线多晶衍射仪(XRD, D8FOCUS 型),德国布鲁克 AXS 有限公司;场发射扫描电子显微镜(SEM, Nova Nano SEM450 型),美国 FEI 公司;同步热分析仪(SDT/Q600 型),美国 TA 公司;万能试验机(CMT-6104 型)、冲击试验机(XCJ-40 型),河北承德市材料试验机厂。

1.2 相容剂 PP-HDE-g-GO 的制备

首先采用改良 Hummer^[10-11]法制备 GO;然后在 GO 水溶液中加入一定量 GTA,超声分散 30min,用玻璃棒搅拌直至析出浅棕色絮状物;最后将混合物用离心机水洗至中性,再经真空干燥,得到 GO-GTA。

在三口瓶中加入 0.09mol HDA 和 50mL 蒸馏水,缓慢滴加 0.05mol ECH,待单体滴加完毕,将体系温度控制在 25℃ 反应 6h,然后升温到 70℃ 回流

反应 1h。减压脱水、干燥,得到极性部分,记作 HDE。将 7.5g MAPP(MAPP 为 PP-g-MAH 的缩写)与 3g HDE 在二甲苯中混合,升温至 130℃ 回流反应 7h。然后将其倒入乙醇并用玻璃棒搅拌,洗去未反应的 HDE;抽滤、干燥,得到中间部分 PP-HDE。

将 1.00g PP-HDE 和二甲苯置于三口瓶中,升温至 100℃ 加入 0.50g GO-GTA,随后加入 0.015g (PP-HDE 与 GO-GTA 质量之和的 1%)四丁基溴化铵,于 130℃ 回流反应 7h,抽滤、干燥、研磨后得到 PP-HDE-g-GO。

1.3 复合材料的制备

以在 PA6/PP 共混物中添加质量分数 0.1% 的 PP-HDE-g-GO 为例。首先,将 0.05g PP-HDE-g-GO、45g PA6 和 5g PP 加入到 235℃ 哈克转矩流变仪中以 50r/min 的速度混合 10min,得到混料。将混料放在 235℃ 模具(170mm×170mm×4mm)中压制 30min,最后将模具放在压力试验机上冷却至室温,得到 PA6/PP/PP-HDE-g-GO 板料记作 PA6/PP₁。分别在 PA6/PP 共混物中添加 0.2% 和 0.3% 的 PP-HDE-g-GO,用相同方法制得板料,分别记作 PA6/PP₂、PA6/PP₃。采用类似方法制得 PA6/PP/MAPP 复合材料。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图 1 为 GO、GO-GTA、PP-HDE-g-GO 的 FT-IR 谱图。从 GO 的 FT-IR 谱图可以看出,3400cm⁻¹、1735cm⁻¹、1630cm⁻¹、1405cm⁻¹、1225cm⁻¹ 和 1055cm⁻¹ 处的吸收峰分别对应 O—H 的伸缩振动,GO 边缘羧基中 C=O 的伸缩振动,未被氧化的石墨结构中 C=C 骨架的振动,羧基中 C—OH 的弯曲振动以及环氧基中 C—O—C、C—O 的伸缩振动^[11-13]。与 GO 相比,GO-GTA 在 2920cm⁻¹、2855cm⁻¹ 处出现了 2 个新峰,分别对应于甲基和亚甲基的 C—H 伸缩振动;在 1472cm⁻¹ 处出现了一 N⁺(CH₃)₃ 的弯曲振动,证明 GTA 成功接枝到 GO 上。从 PP-HDE-g-GO 的 FT-IR 谱图可以看出:2923cm⁻¹、2855cm⁻¹ 处的峰增强,因 MAPP 富含甲基和亚甲基,并且在 1689cm⁻¹、1572cm⁻¹ 和 1462cm⁻¹ 处出现了 3 个吸收峰,分别对应于酰胺基团中 C=O 拉伸振动、N—H 弯曲振动和 C—N 拉伸振动。此外,在 726cm⁻¹ 处的吸收峰与—(CH₂)_n (n>4, n 为连续连接的亚甲基—CH₂ 的个数)的面内摇摆振动相对应,均表明 PP 链成功接枝到 GO 片层上。

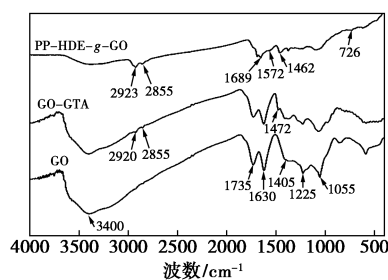


图1 GO、GO-GTA和PP-HDE-g-GO的FT-IR谱图

2.2 XRD 分析

图2为GO、GO-GTA和PP-HDE-g-GO的XRD谱图。由图看出:GO在 $2\theta = 11.6^\circ$ 出现1个尖锐的衍射峰,对应的层间距为0.76nm。与GO相比,GO-GTA的衍射峰值降低到 10.6° ,使GO层间距增加到了0.83nm,表明GTA通过静电作用插层到GO上。与PP-HDE耦合后,PP-HDE-g-GO的衍射峰值降到 10.3° ,层间距为0.86nm^[14]。与此同时,PP-HDE-g-GO在 $2\theta = 14.1^\circ$ 、 16.9° 、 18.5° 、 21.1° 、 21.9° 处出现5个新峰,对应PP的晶体结构。这些均表明PP成功接枝到GO片层,与FT-IR的分析结果一致。

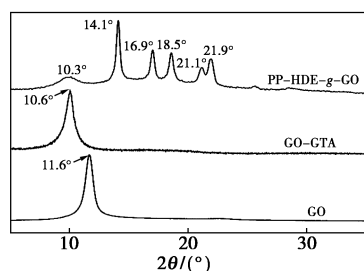
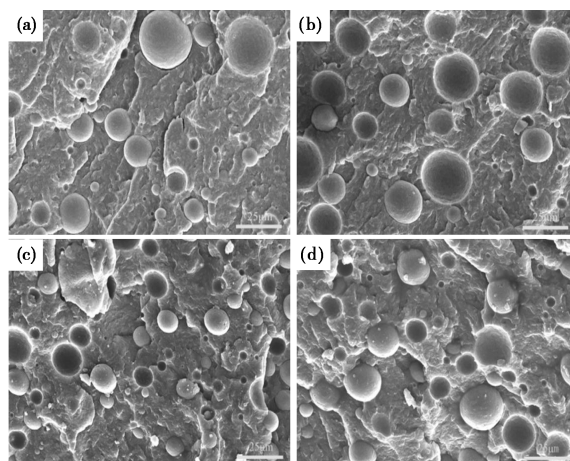


图2 GO、GO-GTA和PP-HDE-g-GO的XRD谱图

2.3 SEM 分析

图3为复合材料的SEM图(放大1500倍)。由图可知,PA6/PP两相相容性差,添加相容剂MAPP后,PP在PA6基体中的分散性有所改善,PP粒径为 $12\mu\text{m}$,但相容剂MAPP的增容效果不明显。加入相容剂PP-HDE-g-GO后,PP粒子在PA6基体中的分散性明显改善,PP相的粒径与PA6/PP/MAPP中的PP粒径相比均缩小,分别为 $7.92\mu\text{m}$ (PA6/PP₁)、 $5.53\mu\text{m}$ (PA6/PP₂)和 $7.04\mu\text{m}$ (PA6/PP₃)。这是因为,PP-HDE-g-GO一方面含有一NH、—C=O官能团与PA6链中的酰胺基形成的氢键,GO与PA6链之间的机械缠绕使得相容剂与PA6基体形成较强的作用力;另一方面相容剂中带有PP部分,PP是非极性聚合物,(一般情况下,可根据聚合物所含官能团的性质来判别,如带有酰胺基团、腈基、酯基、卤素等的聚合物都具有极性,而

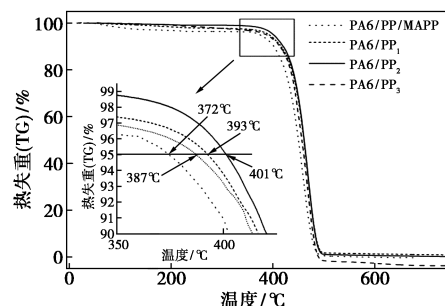
PP分子链上带的甲基不是极性基,故聚合物也没有极性),与PP链的相容性应该比较好。因此,PP-HDE-g-GO降低了混料中PP与PA6的界面张力,提高了两相的相容性。由图还可以看出,PA6/PP₂中PP在PA6中的分散性最好,即当PP-HDE-g-GO添加量为0.2%(wt,质量分数,下同)时,相容剂的增容效果最佳。

图3 PA6/PP/MAPP(a)及PA6/PP₁(b)、PA6/PP₂(c)和PA6/PP₃(d)复合材料的SEM图

2.4 复合材料的热性能及力学性能分析

2.4.1 热失重分析

图4为复合材料的热失重(TG)曲线图。由图看出:加入相容剂PP-HDE-g-GO后,复合材料的热稳定性与PA6/PP/MAPP相比均提高,而且PA6/PP₁、PA6/PP₂和PA6/PP₃质量损失5%时的温度(T_5)均比PA6/PP/MAPP的 T_5 高。原因在于GO与PA6基体间较强的相互作用在很大程度上限制了PA6大分子的活动,同时GO优异的耐热性能在共混体系中得以发挥。由图还可以看出,PA6/PP₂的 T_5 最大,即PP-HDE-g-GO添加量为0.2%时,相容剂与PA6的作用达到最佳。

图4 PA6/PP/MAPP及PA6/PP₁、PA6/PP₂和PA6/PP₃复合材料的TG曲线图

2.4.2 力学性能研究

复合材料的力学性能见图5。由图可知:加入

PP-HDE-g-GO 后,复合材料的力学性能均优于 PA6/PP/MAPP。当 PP-HDE-g-GO 添加量为 0.2% 时,复合材料 PA6/PP₂ 的拉伸强度、压缩强度和缺口冲击强度分别为 70.6MPa、98.9MPa 和 8.0kJ/m²,与 PA6/PP/MAPP 相比分别提高了 18.1%、15.8% 和 50.9%。这是因为 PP-HDE-g-GO 可以看作复合材料的应力集中器,在材料受到冲击时吸收大量的能量。相容剂的加入在一定程度上提高了两相的相容性,促进了分子链之间的相互作用,降低了界面张力,并且 PP-HDE-g-GO 也在一定程度上抑制了分子链的运动,所以当受到外力拉伸时,蜷曲的分子链需要吸收更多的能量才能在拉伸方向伸展开,宏观就表现为应力增大,材料强度提高。但是,当 PP-HDE-g-GO 添加量太高时,GO 含量提高,导致相容剂在 PA6 基体中分散不均形成表面气孔,可能会成为材料冲击破坏的应力集中点。综上所述,当 PP-HDE-g-GO 添加量为 0.2% 时,可获得力学性能最佳的复合材料。

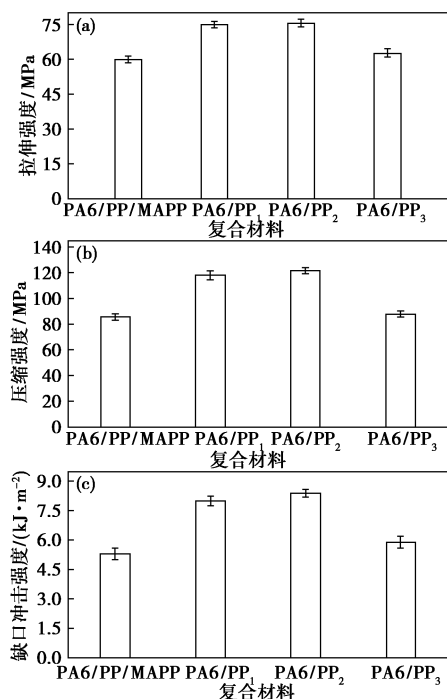


图 5 复合材料的拉伸强度(a)、压缩强度(b)和缺口冲击强度(c)

3 结论

(1)从改善 PA6/PP 共混物相容性、热稳定性以及力学性能出发,将 PP-HDE-g-GO 作为改性 PA6/PP 的相容剂,通过熔融共混制备了 PA6/PP/PP-HDE-g-GO 复合材料。

(2)在 PA6/PP 共混物中引入 PP-HDE-g-GO

后,降低了两相间的界面张力,起到很好的界面增容作用。

(3)通过调节 PA6/PP 共混物中 PP-HDE-g-GO 的添加量,考察了不同含量的相容剂对 PA6/PP 综合性能的影响。研究表明,复合材料的拉伸强度、压缩强度和缺口冲击强度均提高,且缺口冲击强度提高最为显著,较 PA6/PP/MAPP 提高 50.9%,相容效果和热稳定性也有所改善。其中,当 PP-HDE-g-GO 添加量为 0.2% 时,增容作用达到饱和,复合材料的综合性能最优。

参考文献

- [1] 孟永新,张哲国,李景庆,等.聚丙烯接枝马来酸酐增容聚酰胺 6/聚丙烯体系吸湿性能及力学性能的研究[J].中国塑料,2004,18(11):49-53.
- [2] Lee J D, Yang S M. Effects of mixing procedures on properties of compatibilized polypropylene/nylon 6 blends[J]. Polym Eng Sci, 1995, 35(23): 1821-1833.
- [3] 贺爱华,欧玉春,方晓萍,等.马来酸酐接枝热塑性弹性体在 PP/PA6 共混物中的作用[J].高分子学报,2004,1(4):534-540.
- [4] Kusmono K. Enhancement of properties of PA6/PP nanocomposites via organic modification and compatibilization[J]. Express Polym Lett, 2008, 2(9): 655-664.
- [5] Kusmono, Ishak Z A M, Chow W S, et al. Influence of SEBS-g-MA on morphology, mechanical, and thermal properties of PA6/PP/organoclay nanocomposites[J]. Eur Polym J, 2008, 44(4): 1023-1039.
- [6] 徐娜,唐凯,李军,等. PA6/PP/SEBS-g-MAH 共混物的相容性研究[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(9): 49-52.
- [7] Feng J X, Zhang G J, Macinnis K, et al. Formation of microporous membranes by biaxial orientation of compatibilized PP/Nylon 6 blends[J]. Polymer, 2017, 123: 301-310.
- [8] Adioo A, Sadeghi M, Masoomi M, et al. High performance polymeric bipolar plate based on polypropylene/graphite/graphene/nano-carbon black composites for PEM fuel cells[J]. Renew Energ, 2016, 99: 867-874.
- [9] Pei S F, Cheng H M. The reduction of graphene oxide[J]. Carbon, 2012, 50(9): 3210-3228.
- [10] Zhu Z J, Su M, Ma L, et al. Preparation of graphene oxide-silver nanoparticle nanohybrids with highly antibacterial capability[J]. Talanta, 2013, 117(22): 449-455.
- [11] Akhavan O. Bacteriorhodopsin as a superior substitute for hydrazine in chemical reduction of single-layer graphene oxide sheets[J]. Carbon, 2015, 81(1): 158-166.
- [12] Chua C K, Pumera M. Light and atmosphere affect the quasi-equilibrium states of graphite oxide and graphene oxide powders[J]. Small, 2015, 11(11): 1266-1272.
- [13] Chaudhry A U, Mittal V. High-density polyethylene nanocomposites using masterbatches of chlorinated polyethylene/graphene oxide[J]. Polym Eng Sci, 2013, 53(1): 78-88.
- [14] Hua D, Rai R K, Zhang Y, et al. Aldehyde functionalized graphene oxide frameworks as robust membrane materials for pervaporative alcohol dehydration[J]. Chem Eng Sci, 2017, 161: 341-349.

收稿日期:2018-01-29

修稿日期:2019-02-13