

长支链聚丙烯 / 有机蒙脱土纳米复合材料的结构及性能

苏峰华 黄汉雄

华南理工大学机械与汽车工程学院, 广州 510641

摘要 采用熔融共混法用双螺杆挤出机制备了长支链聚丙烯 (LCB-PP) / 有机蒙脱土 (OMMT) 纳米复合材料, 并对其结构、流变和力学性能进行了研究. 透射电镜 (TEM) 测试结果表明, 大部分 OMMT 在 LCB-PP 中发生剥离. 流变行为研究发现, 当 OMMT 的填充量达到一定临界值后, 制备的纳米复合材料呈现出在低频处储能模量增加、剪切变稀行为明显等线性黏弹性行为, 表明 LCB-PP / OMMT 内部形成了紧密和稳定的网络结构, 从而抑制了大分子链的松弛和运动. 力学测试结果表明, OMMT 显著提高了 LCB-PP 的拉伸强度、缺口冲击强度和弯曲模量, 但降低了其弯曲强度.

关键词 聚丙烯; 有机蒙脱土; 纳米复合材料; 微观结构; 性能

分类号 TQ 325.1⁺4

Structure and properties of long chain branching polypropylene / organomontmorillonite nanocomposites

SU Feng-hua, HUANG Han-xiong

School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510641, China

ABSTRACT Long chain branching polypropylene (LCB-PP) / organomontmorillonite (OMMT) nanocomposites were prepared in a twin-screw extruder via a melt blending method, and their microstructures, rheology and mechanical properties were investigated. The results of transmission electron microscopy (TEM) showed that the clay layers were mostly exfoliated in the LCB-PP matrix. Rheology test results showed that when the clay loading reached a threshold value, the nanocomposite exhibited an increased storage modulus at low frequency and more obvious shear thinning behavior, indicating that a compact and stable network structure formed and hindered macromolecular chain relaxation and mobility. The results of mechanical property test showed that the addition of OMMT improved the tensile strength, notched impact strength and flexural modulus of LCB-PP, but reduced its flexural strength.

KEY WORDS polypropylene; organomontmorillonite; nanocomposites; microstructure; properties

聚丙烯 (PP) 是一种综合性能优异的热塑性塑料, 具有耐热性好、化学稳定性高和成型性好等优点. 但是, 普通 PP 链结构为线形, 其软化点与熔点较接近, 熔程较短, 这一缺点限制了其在工业上的进一步广泛应用. 长支链聚丙烯 (LCB-PP) 与普通 PP 相比, 在成型过程中具有抗熔垂性能好、热成型制品壁厚均匀以及挤出发泡时泡空不塌陷等一系列优点^[1-2]. 虽然与普通 PP 相比, LCB-PP 在性能和

应用上具有很大优势, 但目前有关 LCB-PP 复合改性的研究, 能见到的报道很少^[3].

有机蒙脱土是采用长链季铵盐类有机物, 通过层间插层和层离技术, 进入蒙脱石层间取代可交换阳离子而制得的一种纳米材料, 广泛用于作为增强材料来提高聚合物基体的力学和热力学等性能^[4-5]. 近十年来, 有关 PP / OMMT 纳米复合材料的结构及其性能等研究已开展较多工作^[6-8], 但对成

收稿日期: 2009-11-02

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 20904012); 中央高校基本科研业务费专项资金资助项目 (No. 2009ZM 0157)

作者简介: 苏峰华 (1980-), 男, 讲师, 博士, E-mail: fhs@scut.edu.cn

型加工性能优于普通 PP 的 LCB-PP 基纳米复合材料的研 究却至今未见报道. 本文将研究 LCB-PP/OMMT 纳米复合材料的微观结构及其力学和流变性能, 并考察 OMMT 含量对材料结构和性能的影响及影响机理.

1 实验过程

1.1 原料和仪器设备

LCB-PP 通过反应挤出法改性直链 PP, 自制; 均聚 PP 粉料, MPWH 16Q 中国石油化工股份有限公司茂名分公司提供; 1,6-己二醇二丙烯酸酯 (HDDA), 酯的质量分数大于 97%, 天津市天骄化工有限公司提供; 过氧化苯甲酰 (BPO), 纯度为 75%, 兰州助剂厂提供; 有机蒙脱土, 纯度大于 98%, NANOCOR 公司提供, 型号为 1.44P, 马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MA); PP-G-4 接枝率为 0.8%, 南京德巴化工有限公司提供; 高速混合器, SHR 10A, 张家港市贝斯特机械有限公司生产; 双螺杆挤出机, TE35 型, 南京科亚实业有限公司生产; 高级流变仪, 英国马尔文仪器有限公司生产的旋转流变系统, 型号为 Bohlin Gemini 20Q 熔体流动速率仪, 7027 型, 意大利西斯特科学仪器公司生产; 注射成型机, CJ-150M2 型, 宁波振雄机械有限公司生产; 悬臂梁缺口冲击试验机, 6967 型, 意大利西斯特公司生产; 电子拉力试验机, 5565 型, 美国英斯特朗公司生产; TEM, JEM-100CX II 型, 日本电子株式会社生产; 差示扫描量热仪, DSC204F1 型, 德国耐驰仪器公司生产.

1.2 样品制备

LCB-PP/OMMT 纳米复合材料的制备分两步实现. 第 1 步利用 BPO 和 HDDA 通过反应挤出法改性直链 PP 制备 LCB-PP, 其中 BPO 和 HDDA 相对 PP 的含量分别为 $1.2 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $1.2 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$, 反应挤出条件见文献 [9-10]. 第 2 步将制备的 LCB-PP 与 PP-g-MA、OMMT 按照一定比例在混合器中混合均匀, 再通过 TE35 型双螺杆挤出机熔融共挤出制备 LCB-PP/OMMT 纳米复合材料, 其中加热段温度为 180~215℃, 螺杆转速为 $120 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$, 挤出后用水冷却, 干燥, 切粒机造粒, 然后注射成标准样条. 注射试样时, 料筒温度为 200~220℃, 模温为 40~50℃, 注射压力为 80 MPa. 本文共考察六种配比的 LCB-PP 基纳米复合材料,

其质量组分配比见表 1.

表 1 LCB-PP/OMMT 纳米复合材料组分配比
Table 1 Composition of LCB-PP/OMMT nanocomposites

样品	LCB-PP	PP-g-MA	OMMT
PP1	95	5	0
PP2	95	5	2
PP3	95	5	4
PP4	95	5	6
PP5	95	5	8
PP6	95	5	10

1.3 性能测试

结晶度采用差示扫描热量法 (DSC) 测量: 按 ISO11357 标准测试, 结晶度计算公式如下:

$$\text{结晶度} = \frac{\text{样品熔融热}}{\text{完全结晶聚丙烯的熔融热}} \times 100\% = \frac{\text{样品熔融热}}{209} \times 100\% \quad (1)$$

式中, 熔融热单位为 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$.

熔体流动速率 (MFR) 按 GB 3682-2000 标准测试. 动态流变测试: 将 PP 粒料用平板硫化机压制 成厚度为 2mm、直径为 25mm 的圆片, 测试过程中 上、下两块平行板的间距固定在 1.75mm. 进行动态 频率扫描的扫描条件为: 190℃, 1% 应变, 频率为 0.01~100 Hz. 拉伸性能: 按 GB/T 1040-1992 标准 测试, 拉伸速率为 $50 \text{ mm} \cdot \text{min}^{-1}$. 弯曲性能: 按 GB/T 9341-2000 标准测试. 悬臂梁缺口冲击强度: 按 GB1843-1996 标准测试. TEM 分析: 将复合材料在 -100℃ 冷冻超薄切片后, 在 10 万倍条件下观察 OMMT 分散情况.

2 结果与讨论

2.1 OMMT 在 LCB-PP 基体中分散情况分析

图 1 给出了 PP4 和 PP6 试样的 TEM 照片. 从 图中可以看出, 6×10^{-2} 份 $\cdot \text{g}^{-1}$ 的 OMMT 基本在 LCB-PP 中发生剥离, LCB-PP 链插入 OMMT 片层中, 几乎看不到 OMMT 的聚集体, 被撑开的 OMMT 层长 100~200 nm、厚 2~5 nm. 当 OMMT 填充量达到 10×10^{-2} 份 $\cdot \text{g}^{-1}$ 后, 大部分发生剥离, 但可见到少量聚 集体分散在 LCB-PP 基体中. 总体而言, 当 OMMT 填充量在 10×10^{-2} 份 $\cdot \text{g}^{-1}$ 范围以内, 在 LCB-PP/PP-g-MA 质量比为 95/5 的条件下, LCB-PP/OMMT 形成了剥离型纳米复合材料结构.

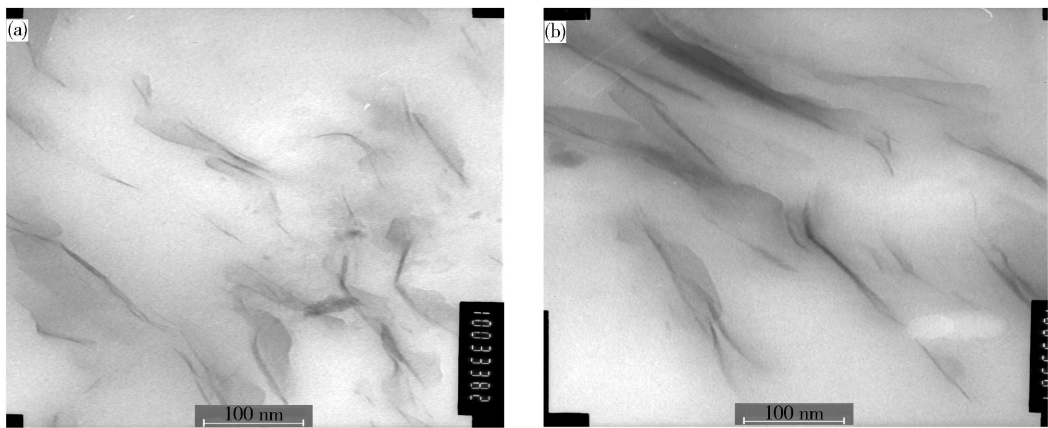


图 1 OMMT 在 LCB-PP 基纳米复合材料中分散情况的 TEM 照片. (a) PP4 (b) PP6
 Fig 1 TEM images of the dispersion of OMMT in LCB-PP based nanocomposites (a) PP4; (b) PP6

2.2 LCB-PP/OMMT 纳米复合材料流变行为及结晶度分析

流变学方法是分析聚合物基复合材料结构的有效手段, 常用于分析有机黏土填充聚合物的互穿网络纳米复合材料结构和材料黏弹性行为^[8, 11]. 图 2 和图 3 分别给出了不同 OMMT 填充量的 LCB-PP/OMMT 纳米复合材料的储能模量和复数黏度随扫描频率变化的关系曲线. 从图中可以看出, 填充量为 2×10^{-2} 份 $\cdot g^{-1}$ 的 OMMT 几乎不能改变 LCB-PP 的线形黏弹性行为, 说明要改变复合材料的黏弹性行为, 在其内部形成互穿网络纳米复合材料结构所需 OMMT 的最少含量要大于 2×10^{-2} 份 $\cdot g^{-1}$. 当 OMMT 填充量达到 4×10^{-2} 份 $\cdot g^{-1}$ 或更高时, 可以发现 LCB-PP/OMMT 纳米复合材料在低频处的储能模量和复数黏度显著高于未添加的 LCB-PP, $G' - \omega$ 曲线呈现明显的非终端行为, 剪切变稀行为显著; 而且这种非终端行为和剪切变稀行为随着 OMMT 含量的增加变得更为显著. 这些结果说明, 当 OMMT 填充量达到 4×10^{-2} 份 $\cdot g^{-1}$ 或更高时, OMMT 在 LCB-PP 基体中形成了互穿网络纳米复合材料结构. 这种互穿网络纳米结构的形成, 显著限制了 LCB-PP 链段的松弛和运动, 从而使 LCB-PP/OMMT 在 $G' - \omega$ 曲线中呈现所谓的非终端行为, 且出现剪切变稀行为的频率更低. Rohmann 等^[11] 在研究直链聚丙烯 (L-PP)/OMMT 纳米复合材料的线形黏弹性行为时, 得到了类似的结果.

一般通过聚合物的熔体流动速率可以简单地反映体系的流动性. 表 2 给出了 OMMT 填充量对 LCB-PP 基纳米复合材料熔体流动速率的影响. 从表中可以看出, OMMT 的加入降低了 LCB-PP 的熔体流动速率, 而且材料的熔体流动速率随 OMMT 填充

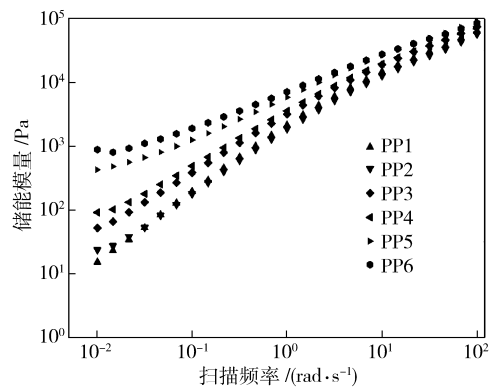


图 2 不同 OMMT 填充量的 LCB-PP 基纳米复合材料储能模量 (G') 随扫描频率 (ω) 变化的关系

Fig 2 G' vs ω relations of LCB-PP based nanocomposites filled with different contents of OMMT

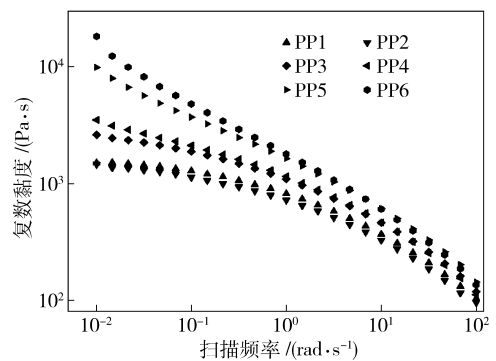


图 3 不同 OMMT 填充量的 LCB-PP 基纳米复合材料的复数黏度 (η^*) 随扫描频率变化的关系曲线

Fig 3 η^* vs ω relations of LCB-PP/OMMT nanocomposites filled with different contents of OMMT

量的增加而不断降低. 这主要是由于两个原因引起的: 其一是 LCB-PP/OMMT 纳米复合材料内部的互穿网络结构限制了大分子链的链段运动和松弛, 从而降低了材料的流动性; 其二是由于在剪切分散

过程中, OMMT 微颗粒间碰撞和摩擦产生流动阻力, 导致体系流动性下降。

表 2 OMMT 填充量对 LCB-PP 基纳米复合材料熔体流动速率的影响

Table 2 Effect of OMMT content on the melt flow rate (MFR) of LCB-PP based nanocomposites

	PP1	PP2	PP3	PP4	PP5	PP6
	1.664	1.468	1.026	0.809	0.720	0.675

表 3 给出了 OMMT 填充量对 LCB-PP 基纳米复合材料结晶度的影响, 结晶度计算如式 (1) 所示。从表中可以看出, OMMT 的加入可迅速提高 LCB-PP 的结晶度, 说明 OMMT 对 LCB-PP 有明显的异相成核作用。但 LCB-PP/OMMT 纳米复合材料的结晶度随 OMMT 填充量的增加先增加后降低, 可能是由于大量 OMMT 的加入会产生少量 OMMT 聚集体, 这些聚集体在一定程度上阻碍了复合体系中 LCB-PP 分子链的运动, 从而使其结晶度降低。

表 3 OMMT 填充量对 LCB-PP 基纳米复合材料结晶度的影响

Table 3 Effect of OMMT content on the crystallinity of LCB-PP based nanocomposites

	PP1	PP2	PP3	PP4	PP5	PP6
	46.11	51.50	51.88	48.59	46.46	46.30

2.3 LCB-PP/OMMT 纳米复合材料力学性能分析

图 4 给出了 OMMT 填充量对 LCB-PP 基纳米复合材料的拉伸断裂强度和缺口冲击强度的影响。从图中可以看出, 纳米复合材料的拉伸断裂强度随着 OMMT 填充量的增加而逐渐增加。这主要是由于 LCB-PP 链段插入 OMMT 片层, 使 OMMT 在基体中发生剥离, 这种剥离的 OMMT 片层长径比很大, 对 LCB-PP 起到了类似纤维增强的作用, 从而提高了材料的拉伸断裂强度。同时可以发现, 当 OMMT 填充量达到 2×10^{-2} 份 $\cdot g^{-1}$ 后, 材料的冲击强度随 OMMT 含量的增加而不断升高。这主要是由于纳米级的 OMMT 片层结构对体系起到异相成核的作用 (表 3), 使结晶度增加, 球晶尺寸减小, 从而使缺口冲击强度提高; 而且复合材料内部形成的互穿网络纳米结构阻碍了聚合物分子链的运动, 要吸收更多的能量才能破坏复合材料。但是, 从图 4 中可以发现, 当 OMMT 填充量达到 8×10^{-2} 份 $\cdot g^{-1}$ 后, 材料的拉伸断裂强度和冲击强度的增幅变慢, 这主要是由于填充量过高的 OMMT 片层将不被 LCB-PP 分子链嵌入, 一些 OMMT 以颗粒形式存在于基体中, 从而会对材料的力学性能产生负面影响。

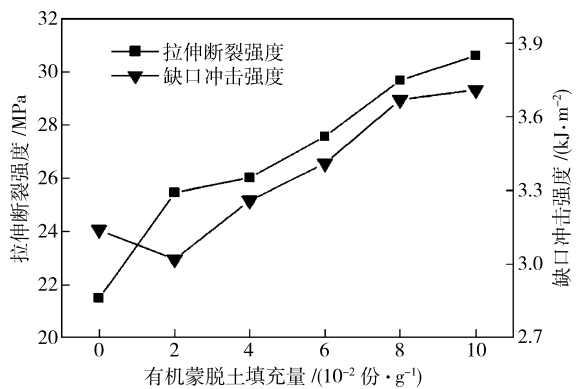


图 4 OMMT 填充量对 LCB-PP 基纳米复合材料的拉伸断裂强度和缺口冲击强度的影响

Fig 4 Influences of OMMT content on the tensile strength and notch impact strength of LCB-PP based nanocomposites

图 5 给出了 OMMT 填充量对 LCB-PP 基纳米复合材料的弯曲强度和弯曲模量的影响。从图中可以看出, OMMT 不能改善 LCB-PP 的弯曲强度, 材料的弯曲强度随 OMMT 填充量的增加不断减小。但是, OMMT 可以显著改善 LCB-PP 的弯曲模量, 当 OMMT 填充量达到 2×10^{-2} 份 $\cdot g^{-1}$ 后, 材料的弯曲模量随 OMMT 含量的增加不断增大。复合材料弹性模量一般可表示为:

$$E_0 = E_m V_m + E_p V_p \quad (2)$$

式中, E_0 为复合材料的模量; E_m 和 E_p 分别为基体和分散材料模量; V_m 和 V_p 分别为基体和分散材料的体积分数。

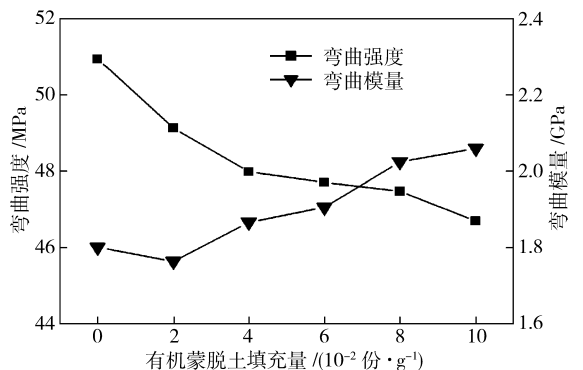


图 5 OMMT 含量对 LCB-PP 基纳米复合材料的弯曲强度和弯曲模量的影响

Fig 5 Influence of OMMT content on the flexural strength and modulus of LCB-PP based nanocomposites

在本研究中, OMMT 的模量显著大于基体 LCB-PP 的模量, 所以复合材料的弯曲模量随着 OMMT 填充量的增加不断提高。但是, 这种经验公式也有其不足, 即没有考虑材料的结构和各组分的界面结合情况的影响。从图 4 和图 5 还可以发现, 填充量

为 2×10^{-2} 份 $\cdot g^{-1}$ 的 OMMT 并不能改善 LCB-PP 的断裂拉伸强度和模量. 笔者认为, 填充量为 2×10^{-2} 份 $\cdot g^{-1}$ 的 OMMT 虽可在 LCB-PP 基体中发生完全剥离, 但加工过程的剪切作用会破坏 OMMT 纤维长度, 使 OMMT 起不到类似纤维的增强作用, 从而对材料的拉伸断裂强度和模量影响很小.

3 结论

(1) 采用熔体共混插层法制备了 LCB-PP/OMMT 纳米复合材料. TEM 分析发现, 在 PP-g-MA 相容剂存在下, 填充量为 $(2 \sim 10) \times 10^{-2}$ 份 $\cdot g^{-1}$ 的 OMMT 基本能在 LCB-PP 基体发生剥离, 形成了剥离型纳米复合材料结构.

(2) 当 OMMT 填充量达到 4×10^{-2} 份 $\cdot g^{-1}$ 后, LCB-PP/OMMT 复合材料内部形成了互穿网络纳米复合材料结构, 这种结构限制了 LCB-PP 链段的松弛和运动, 使材料呈现出低频处储能模量增加、剪切变稀行为明显和熔体流动速率降低等熔体流变行为.

(3) OMMT 可显著提高 LCB-PP 的拉伸强度、缺口冲击强度和弯曲模量, 但不能改善 LCB-PP 的弯曲强度. OMMT 对 LCB-PP/OMMT 纳米复合材料力学性能的影响受复合材料内部结构和 OMMT 分散情况等的影响.

参 考 文 献

- [1] Nam G J, Yoo JH, Lee JW. Effect of long chain branches of polypropylene on rheological properties and foam-extrusion performances. *J Appl Polym Sci*, 2005, 96: 1793
- [2] Liu C S, Wei D E, Zheng A N, et al. Improving foamability of

polypropylene by grafting modification. *J Appl Polym Sci*, 2006, 101: 4114

- [3] McInerney L F, Kao N, Bhattacharya S N. Melt strength and extensibility of talc-filled polypropylene. *Polym Eng Sci*, 2003, 43: 1821
- [4] Zhang L Q, Wang Y Z, Wang Y Q, et al. Morphology and mechanical properties of clay/styrene-butadiene rubber nanocomposites. *J Appl Polym Sci*, 2000, 78: 1873
- [5] Ma J, Xu J, Ren JH, et al. A new approach to polymer/montmorillonite nanocomposites. *Polym Int*, 2003, 44: 4619
- [6] Jiang M, Fan J Q, Wang Q G, et al. Effect of different organomontmorillonites on structure and properties of PP/montmorillonite nanocomposite materials. *Chem J Chin Univ*, 2008, 29: 1483
(江梅, 范家起, 王清国, 等. 不同有机化蒙脱土对聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料结构和性能的影响. 高等学校化学学报, 2008, 29: 1483)
- [7] Zhang Q, Zhuang W, Shan H T, et al. Preparation and characterization of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Polym Mater Sci Eng*, 2007, 23: 242
(张强, 庄韦, 单海涛, 等. 聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料的制备和表征. 高分子材料科学与工程, 2007, 23: 242)
- [8] Wang K, Liang S, Zhao P, et al. Correlation of rheology-orientation-tensile property in isotactic polypropylene/organoclay nanocomposites. *Acta Mater*, 2007, 55: 3143
- [9] Su F H, Huang H X. Rheology and thermal behavior of long branching polypropylene prepared by reactive extrusion. *J Appl Polym Sci*, 2009, 113: 2126
- [10] Su F H, Huang H X. Rheology and thermal properties of polypropylene modified by reactive extrusion with dicumyl peroxide and trimethyl propane triacrylate. *Adv Polym Technol*, 2009, 28: 16
- [11] Rohmann C O, Failla M D, Quinzani L M. Linear viscoelasticity and structure of polypropylene/montmorillonite nanocomposites. *Polym Int*, 2006, 47: 7791