

PP-g-NH₂ 对 PP/纳米 SiO₂ 复合材料流变行为的影响

周红军 葛建芳 严志云

(仲恺农业技术学院化学化工系, 广州 510225)

摘要 采用高级扩展流变仪研究了反应性增容剂氯化聚丙烯(PP-g-NH₂)对聚丙烯(PP)/纳米 SiO₂ 复合材料流变性能的影响。结果表明, 当 PP、环氧功能化纳米 SiO₂、PP-g-NH₂ 按 87/3/10 质量比共混时, 所得复合材料的储能模量、损耗模量和复合粘度均比纯 PP 明显增大, 流动活化能从 24.9 kJ/mol 增大到 26.9 kJ/mol, 呈现比纯 PP 更明显的剪切变稀现象。

关键词 聚丙烯 纳米 SiO₂ 反应性增容剂 氯化聚丙烯 流变行为

无机纳米粒子填充改性聚合物是近年来聚合物改性研究的热点, 其优势在于添加少量的纳米粒子就可以明显提高材料的综合性能。但在制备纳米复合材料时有两个问题难以解决: 一是纳米粒子易团聚、难分散的问题; 另一个是纳米粒子与基体的相容性问题。

为了提高无机纳米粒子与非极性聚合物的相容性, 改善纳米粒子在聚合物中的分散, 往往需要对纳米粒子进行表面处理。对于纳米粒子改性已有较多报道^[1-2], 但是这些方法大多通过改变纳米粒子的表面能来改善其与聚合物的相容性, 界面作用以物理作用为主, 很少考虑通过纳米粒子表面的处理剂与增容剂之间的化学反应来促进纳米粒子的分散及其与基体的界面粘结。

反应性增容在聚合物共混中得到了广泛的应用^[3-4], 其原理是在加工过程中原位生成接枝或嵌段共聚物而在两相之间产生强的相容性和界面粘结。但在无机纳米粒子填充聚合物的研究中, 此方法运用较少。在本研究前期工作中, 已将纳米粒子表面环氧功能化并确认了其在聚合物共混中的反应性^[5], 运用此原理制备了聚丙烯(PP)/纳米 SiO₂ 复合材料, 所得复合材料的力学性能显著提高^[6], 在反应性共混过程中纳米 SiO₂ 粒子表面的反应性基团与增容剂氨基化聚丙烯(PP-g-NH₂) 发生了化学反应, 改善了纳米 SiO₂ 粒子与 PP 基体的界面粘结, 促进了纳米 SiO₂ 粒子的分散。笔者现着重研究反应性增容剂 PP-g-NH₂ 对 PP/纳米 SiO₂ 复合材料流变行为的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: H1500, 韩国现代公司;

PP-g-NH₂: 接枝率为 1%, 自制;

纳米 SiO₂: 粒径 12 nm, 德国 Degussa 公司。

1.2 仪器及设备

转矩流变仪: Rheocord 300p 型, 德国 Haake 公司;

高级扩展流变仪: ARES/RFS 型, 美国 TA 公司。

1.3 复合材料制备

按文献[5]制得接枝率为 42.9% 的环氧功能化纳米二氧化硅(SiO₂-g-PGMA)。利用转矩流变仪将 PP/SiO₂-g-PGMA、PP-g-NH₂ 按 87/3/10 质量比共混均匀, 其共混条件为: 转速 60 r/min, 温度 180℃, 时间 10 min。作为对比, 按同样共混方法制备未加入 PP-g-NH₂ 的 PP/SiO₂-g-PGMA(99/3) 复合材料。

1.4 测试表征

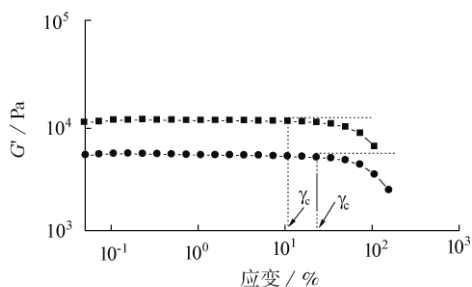
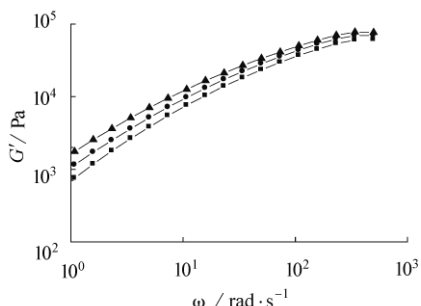
PP 及其复合材料的流变性能用流变仪测定, 条件如下: 采用直径 25 mm 的平行板, 测试间隙为 1.0 mm; 动态测试温度为 180、190、200、210℃, 扫描频率(ω) 为 1~400 rad/s; 稳态测试剪切速率范围为 0.01~10 s⁻¹。

2 结果与讨论

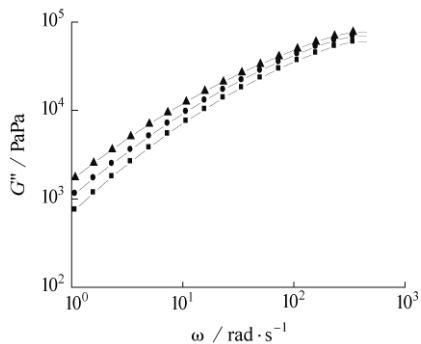
2.1 线性流变行为

图 1 是 PP 及其复合材料储能模量(G') 与应变的关系曲线。由图 1 可以看出, PP 及其复合材料均有很宽的线性粘弹区域, 当达到临界应变(γ_c) 时, G' 随应变增大而明显下降, 线性粘弹区域消失。由图 1 还可看出, 纳米粒子和 PP-g-NH₂ 的加入使 γ_c 降低, 说明复合材料的 G' 对应变的影响更敏感。在下面的线性粘弹性能测试中均采用应变为 0.1%。

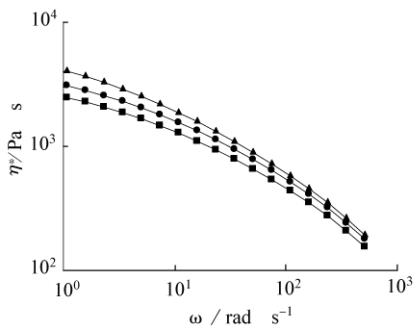
图 2 是 180℃ 下 PP 及其复合材料的 G' 、损耗模量(G'')、复合粘度(η^*) 与 ω 的关系曲线。从图 2

图1 PP 及其复合材料的 G' 与应变的关系曲线

(a)



(b)



(c)

■—PP; ●—PP/SiO₂-g-PGMA; ▲—PP/SiO₂-g-PGMA/PP-g-NH₂

a— G' ; b— G'' ; c— η^*

图2 PP 及其复合材料的 G' 、 G'' 、 η^* 与 ω 的关系曲线

可以看出,在 PP 中填充 SiO₂-g-PGMA 后复合材料的 G' 、 G'' 和 η^* 都比纯 PP 的要高,这是因为纳米粒子表面接枝物与基体链的缠结限制了 PP 分子链的

运动而引起, G. Luengo^[7] 认为受限聚合物熔体的粘度要高于其本体链。

当加入反应性增容剂 PP-g-NH₂ 后,体系的 G' 、 G'' 和 η^* 均明显增大,这说明已在体系中形成物理或化学网络,至少是粒子与基体间存在很强的界面作用。无机填料与聚合物基体间的物理化学作用造成聚合物分子的受限,以及大分子长程运动在纳米粒子间的内摩擦造成松弛谱低频区的 G' 随纳米粒子的加入而升高。在本研究体系中,由于 PP-g-NH₂ 表面的氨基和改性纳米粒子表面的环氧基发生化学作用而使纳米粒子与 PP 间的作用力大大增强,改善了界面粘结,限制了 PP 分子链的运动;另一方面,反应性增容也有利于纳米粒子的分散,使材料的力学性能提高。

从图2 还可以看出, G' 与 G'' 有一个交叉点,此交叉点所对应的 ω 与 PP 分子链的松弛特性有关,特征松弛时间(τ 为 $1/\omega$)。在高频区体系表现出弹性行为($G' > G''$);在低频区表现出粘性行为($G'' > G'$)。所谓交叉点就是流变性能从弹性向粘性的转变,这种转变与大分子的松弛有关。上述体系的转变 ω 分别为:PP 50.1 rad/s; PP/SiO₂-g-PGMA 41.6 rad/s; PP/SiO₂-g-PGMA/PP-g-NH₂ 27.0 rad/s。由此可见,直接与改性纳米 SiO₂ 共混时基体的松弛行为转向低频;而加入 PP-g-NH₂ 后基体的松弛行为为进一步向低频移动。对纯 PP 和 PP-g-NH₂ 增容体系,这种转变所对应的松弛时间相对比值为 0.54,说明大分子的流动性变差,松弛时间增加。纳米粒子填充聚合物体系在低频区的粘弹行为反映了纳米复合材料在长时区域的松弛过程,这种过程起源于复合体系内部结构的变化。在此研究中,改性纳米 SiO₂ 表面的接枝链与 PP 基体链有一定的缠绕,对 PP 分子链有一定的限制作用,PP-g-NH₂ 的加入增强了纳米粒子与 PP 基体的界面作用,同时也促进了纳米粒子的分散,这样就阻碍了 PP 分子链的运动,使 PP 链的松弛时间增加。

通常, $\lg G' - \lg G''$ 曲线可以用来解释在确定温度下聚合物结构的变化,是评估聚合物形态变化的一种方法^[8]。图3 是 180℃ 下 PP 及其复合材料的 $\lg G' - \lg G''$ 曲线。由图3 可以看出,各条曲线都比较相似。根据线性粘弹性理论^[9],在频率趋于 0(末端区)时, $\lg G' - \lg \omega$ 曲线、 $\lg G'' - \lg \omega$ 曲线和 $\lg G' - \lg G''$ 曲线均呈线性关系,其斜率分别为 2、1、2,但有时会出现偏离此线性关系的情况,称为“末端区效

应”。PP 及其复合材料在低频区模量响应的比较列于表 1。从表 1 可以看出, 对改性纳米 SiO₂ 填充体系而言, G' 、 G'' 对 ω 的依赖性均有所降低, $\lg G' - \lg \omega$ 曲线、 $\lg G'' - \lg \omega$ 曲线和 $\lg G' - \lg G''$ 曲线都偏离了线性关系, 且斜率均有所下降, 在低频区的 G' ($\omega=1.0$ rad/s) 比纯 PP 略有增大; 而对 PP-g-NH₂ 增容体系, 各个斜率明显减小, 表明对 ω 的依赖性显著降低, 同时在低频区的 G' 也远大于纯 PP 及改性纳米 SiO₂ 填充体系。

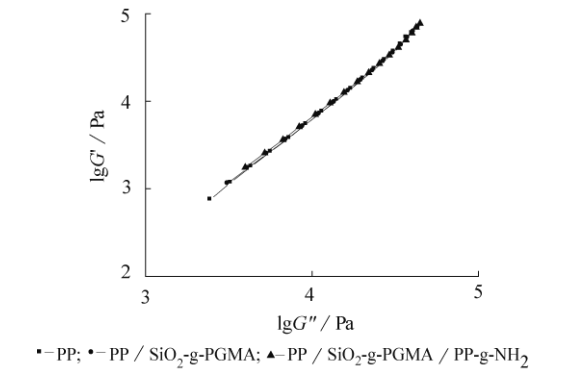


图 3 PP 及其复合材料的 $\lg G' - \lg G''$ 曲线

表 1 PP 及其复合材料在低频区模量响应比较

材料	$\lg G' - \lg \omega$ 曲线斜率	$\lg G'' - \lg \omega$ 曲线斜率	$\lg G' - \lg G''$ 曲线斜率	$G'(^1)$ / Pa
PP	1.16	0.736	1.58	753.3
PP/SiO ₂ -g-PGMA	1.06	0.718	1.47	1146.9
PP/SiO ₂ -g-PGMA/ PP-g-NH ₂	0.98	0.702	1.39	1750.8

注: 1) $\omega=1.0$ rad/s

图 4 是 PP/SiO₂-g-PGMA/PP-g-NH₂ 体系 4 种不同测试温度下的 $\eta^* - \omega$ 关系曲线。由图 4 可以看出, 该复合材料的粘度随温度升高而减小, 在低频区的差异更为明显。当 ω 为 1 rad/s 时, 180℃ 下 η^* 为 3216.1 Pa·s, 而 210℃ 下 η^* 则为 3049.5 Pa·s。

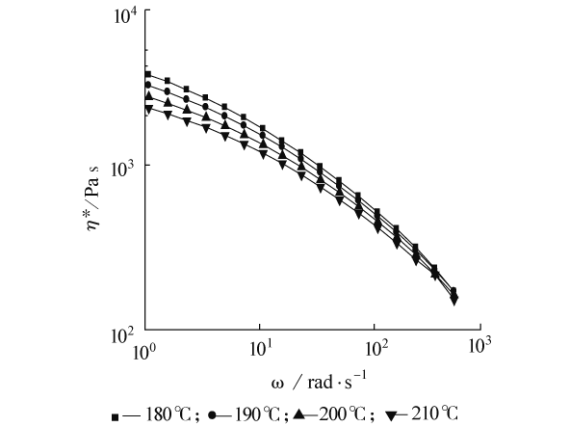


图 4 PP/SiO₂-g-PGMA/PP-g-NH₂ 体系不同温度下的 $\eta^* - \omega$ 关系曲线

对于高温 ($T > T_g + 100$) 下的聚合物而言, 其粘度与温度的关系满足 Arrhenius 方程:

$$\eta = Ae^{\frac{E_a}{RT}} \tag{1}$$

式中: A ——流动常数, 与聚合物分子结构和分子量有关;

E_a ——流动活化能, 是表征聚合物的粘度对温度敏感性的物理量。

聚合物分子链越刚硬, 分子间作用力越大, 则 E_a 越大; 相反, 随分子链柔顺性的增大, 分子间作用力变小, E_a 变小。图 5 是根据式 (1) 所绘制的 $\ln \eta^*$ 与温度倒数 ($1/T$) 的关系曲线。通过图 5 中直线斜率即可求得 E_a , 计算结果为: PP 24.9 kJ/mol; PP/SiO₂-g-PGMA 26.5 kJ/mol; PP/SiO₂-g-PGMA/PP-g-NH₂ 26.9 kJ/mol。由此可见, 在 PP 中填充改性纳米粒子后, 其 E_a 比纯 PP 稍有增大, 说明纳米粒子与 PP 基体间有一定的作用力, 使 PP 分子链运动受阻; 再加入 PP-g-NH₂ 后, 其复合材料的 E_a 进一步变大, 与 PP 相比约提高 8%, 表明 PP 分子链运动变得困难, 说明反应性增容剂的加入增强了纳米粒子与 PP 基体的界面作用, 界面粘结得到改善, 所以流动活化能要高于纯 PP 和 PP/SiO₂-g-PGMA 体系。

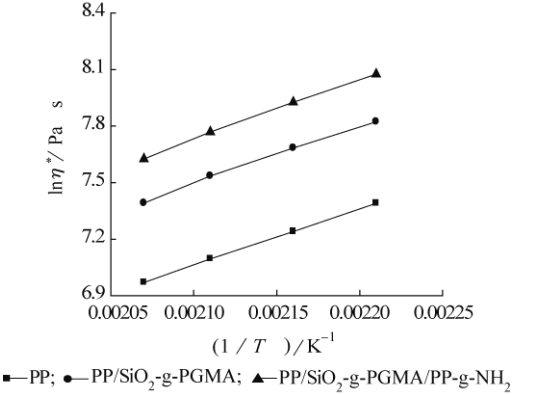


图 5 PP 及其复合材料的 $\ln \eta^* - 1/T$ 关系曲线

2.2 非线性流变行为

与动态扫描小应变下的线性粘弹行为相比, 稳态剪切性能可以为材料加工提供更有用的信息。图 6 是 PP 及其复合材料的稳态剪切粘度与剪切速率的关系曲线。由图 6 可以看出, PP/SiO₂-g-PGMA 复合材料的粘度在低频区远大于纯 PP, 特别是加入 PP-g-NH₂ 的增容体系, 当剪切速率为 0.014 s⁻¹ 时, PP/SiO₂-g-PGMA/PP-g-NH₂ 复合材料的稳态剪切粘度是纯 PP 的 3.76 倍。从图 6 还可以看出, 随着剪切速率的增大, 各体系的粘度逐渐减小, 出现典型的剪切变稀现象, 呈现假塑性流体特征, 且 PP-g-NH₂

增容体系的剪切变稀现象最明显。

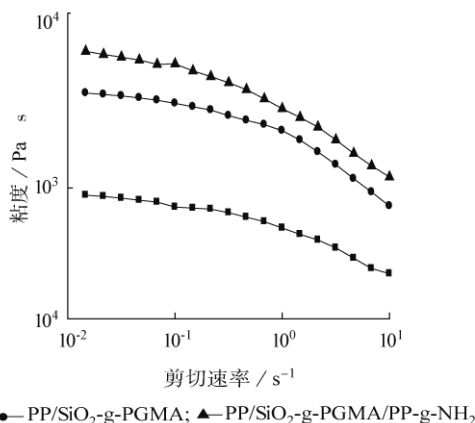


图 6 PP 及其复合材料稳态剪切粘度与剪切速率的关系曲线

3 结论

(1) 线性流变行为研究表明,反应性增容剂 PP-g-NH₂ 的加入使 PP/SiO₂-g-PGMA 复合材料的储能模量、损耗模量与复合粘度增大,流动活化能变大,储能模量和损耗模量对扫描频率的依赖性降低。

(2) 非线性流变行为研究表明,PP 及其复合材料均呈现假塑性特征,出现剪切变稀现象,PP-g-NH₂ 增容 PP/SiO₂-g-PGMA 体系的剪切变稀现象最为明

显。

参考文献

- [1] 邵军,王运华,李文春,等. 供水管用改性聚丙烯/纳米 CaCO₃ 复合材料的研究[J]. 工程塑料应用,2004,32(3):5-7.
- [2] 麦堪成,李日强. 丙烯酸改性 Sb₂O₃/PP 的化学作用与断裂形态[J]. 现代塑料加工应用,2003,15(6):7-10.
- [3] 陈玉君,何国山,陈仕国,等. 双恶唑啉化合物增容 PET/PA66 共混体系的研究[J]. 塑料工业,2002,30(5):13-15.
- [4] 冯威,胡洋. PPO-g-MA 对 PPO/PA66 共混物的原位增容作用[J]. 合成树脂及塑料,1999,16(5):31-33.
- [5] Zhou H J, Rong M Z, Zhang M Q, et al. Grafting of poly (glycidyl methacrylate) onto nano-SiO₂ and its reactivity in polymers [J]. Polym J, 2005, 37 (9): 677-679.
- [6] Zhou H J, Rong M Z, Zhang M Q, et al. Effects of reactive compatibilization on the performance of nano-silica filled polypropylene composite[J]. J Mater Sci, 2006, 41 (17): 5767-5770.
- [7] Luengo G, Schmitt F J, Hill R, et al. Thin film rheology and tribology of confined polymer melts: contrasts with bulk properties [J]. Macromolecules, 1997, 30 (8): 2482-2485.
- [8] Han C D, Kim S S. Shear-induced isotropic-to-nematic transition in a thermotropic liquid-crystalline polymer[J]. Macromolecules, 1995, 28 (6): 2089-2092.
- [9] Ferry J D. Viscoelastic properties of polymer [M]. New York: Wiley, 1980: 56-60.

EFFECT OF PP-g-NH₂ ON RHEOLOGY BEHAVIOR OF POLYPROPYLENE/NANO-SILICA COMPOSITES

Zhou Hongjun, Ge Jianfang, Yan Zhiyun

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Technology, Guangzhou 510225, China)

ABSTRACT The effects of reactive compatibilizer amine functionalized polypropylene (PP-g-NH₂) on rheology behaviors of nano-silica filled polypropylene (PP) composites were studied by advanced rheology expanded systems. The results showed that in the case of the mass ratio of PP, surface epoxy functionalized nano-silica and PP-g-NH₂ was 87/3/10, the modulus and viscosity of PP composites were increased markedly, the flow activation energy rised from 24.9 kJ/mol to 26.9 kJ/mol, and the composites displayed more serious shear thinning behaviors.

KEYWORDS polypropylene, nano-silica, reactive compatibilizer, PP-g-NH₂, rheology behavior

新型海底光缆加强芯线研制成功

一种可随时调节树脂粘度、纤维含量高达 80% 的不会影响光纤传播性能的海底光缆加强芯线最近由华东理工大学华昌聚合物有限公司研发成功。

该公司的科技人员用一种拉挤 FRP 型材逐渐取代钢丝成为新型的光缆加强芯。他们以玻璃纤维和新型环氧树脂基酯树脂 MFE-10 为主要原料,采用拉挤工艺制成的 FRP 光缆加强芯的耐腐蚀性强,不会生锈,不会导致氢离子腐蚀,对电击不敏感,尤其适用于多雷电、多雷击、多雨水等气候环境地区;可紧挨着电源线和电源装置安装,不受其产生的感应电流干扰。与钢丝芯相比,FRP 光缆加强芯的拉伸强度高、质量轻。该技术是制造高纤维体积含量、高性能、低成本

复合材料的一种连续的自动化生产工艺。(中质报)

NEC 公司开发出玉米导热生物塑料

据报道,最近日本电气株式会社(NEC)以植物为原材料,开发出热传导能力超过不锈钢的生物塑料。新材料以玉米等为原料,通过添加、混合特定长度的碳纤维和独自开发的粘合剂,使树脂中的碳纤维互相结合,形成网眼状,实现高度的热传导性,添加 10% 的碳纤维可以达到不锈钢的水平,添加约 30% 的碳纤维即可达到不锈钢热导率的 2 倍。

新材料除碳纤维外,其余约 90% 以上的原材料由植物中取得,实现了出色的环保价值。据悉,NEC 公司将在 2008 年内努力实现批量生产此原材料的实用技术,并积极进行电子产品以外领域的开拓。(工塑网)