

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.03.024

# 凹凸棒石/弹性体协同改性无规共聚聚丙烯性能

关鹏<sup>1</sup>,王婧婧<sup>2</sup>,杨英朝<sup>1</sup>,宋玉洪<sup>1</sup>,龚晓龙<sup>1</sup>,沈国兴<sup>1</sup>,李国钰<sup>1</sup>

(1. 甘肃银光聚银化工有限公司,甘肃白银 730900; 2. 甘肃银光化学工业集团有限公司,甘肃白银 730900)

**摘要:**以无规共聚聚丙烯(PP-R)为基料,采用纳米凹凸棒石(APT)和聚烯烃弹性体(POE)协同改性,通过熔融共混法制备出PP-R/POE/APT三元复合材料,研究了APT和POE对PP-R材料的协同改性效果。升温淋洗分级检测结果表明,单纯添加弹性体POE对PP-R进行改性,增加了室温下可溶物的含量,让PP-R复合材料中的分子链分布更加均匀,进而能够增强PP-R材料在室温下的抗冲击性能。结晶性能测试结果表明,APT与弹性体POE协同改性效果比单纯添加弹性体POE的效果明显;添加了2% APT纳米粒子和20% POE弹性体组合后,提高了材料的熔融温度与结晶温度,同时细化了PP-R中的 $\alpha$ 晶型,有利于提高材料的韧性。

**关键词:**无规共聚聚丙烯;凹凸棒石;弹性体;协同改性

**中图分类号:**TQ322.2 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2020)03-0134-05

## Synergistic Modification of Polypropylene Random Copolymer with Attapulgite/Elastomer

Guan Peng<sup>1</sup>, Wang Jingjing<sup>2</sup>, Yang Yingzhao<sup>1</sup>, Song Yuhong<sup>1</sup>, Gong Xiaolong<sup>1</sup>, Shen Guoxing<sup>1</sup>, Li Guoyu<sup>1</sup>

(1. Gansu Yingguang Juyin Chemical Industry Co., Ltd., Baiyin 730900, China;

2. Gansu Yingguang Chemical Industry Group Co., Ltd., Baiyin 730900, China)

**Abstract:** With polypropylene random copolymer (PP-R) as basic material, nanometer attapulgite (APT) and polyolefin elastomer (POE) as synergistic modifiers, PP-R/POE/APT composites were prepared by using melt-blending method. The synergistic modification effects of POE and APT on PP-R were studied. The results of temperature rising elution fractionation test showed that the modification of PP-R by simply adding elastomer POE increased the content of soluble substances at room temperature and made the distribution of molecular chains in PP-R composites more uniform, thus enhancing the impact resistance of PP-R materials at room temperature. The results of crystallization performance test showed that APT and elastomer POE were more effective than adding elastomer POE. The addition of 2% APT nanoparticles and 20% POE elastomer increased the melting temperature and crystallization temperature of the material, and refined the  $\alpha$  crystallography in PP-R, which was conducive to improving the toughness of the material.

**Keywords:** polypropylene random copolymer; attapulgite; elastomer; synergistic modification

由于综合性能优良、原料来源丰富和生产能耗低等优点,无规共聚聚丙烯(PP-R)是目前通用塑料在工业应用中最具潜力的品种。不过PP-R也有一些不足,主要是韧性较差。目前,最常用的方法是将PP-R与橡胶粒子或热塑性弹性体进行共混来增韧改性<sup>[1-6]</sup>。这些橡胶粒子或弹性体材料添加后能够尽可能地提高材料的韧性,但降低甚至损失了聚合物材料基体的一些重要性能。近年来,随着无机粒

子和弹性体协同改性聚合物研究的出现<sup>[7-8]</sup>,采用多元协同改性聚合物将成为以后改性研究的热点。这种复合材料可以在提高韧性的同时保持刚性不变,甚至还能使刚性有一定程度提高。

不同于蒙脱土类硅酸盐,凹凸棒石(APT)的晶体呈针状或纤维棒状,其棒晶长1~2  $\mu\text{m}$ ,宽为10~25 nm,这种特殊的结构使它具有良好的力学强度和热稳定性,是一种有效的增强材料。目前的研

通讯作者:关鹏,工程师,主要从事高分子材料的研究与开发 E-mail: guanpeng0123@126.com

收稿日期:2019-12-15

引用格式:关鹏,王婧婧,杨英朝,等.凹凸棒石/弹性体协同改性无规共聚聚丙烯性能[J].工程塑料应用,2020,48(3):134-138.

Guan Peng, Wang Jingjing, Yang Yingzhao, et al. Synergistic modification of polypropylene random copolymer with attapulgite / elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(3):134-138.

究主要是将 APT 表面进行修饰改性后,以填充剂的方式来单独提高聚合物基体的强度<sup>[9-14]</sup>,如加入到尼龙 6、聚乙烯、聚对苯二甲酸乙二酯、环氧树脂、聚丙烯、聚氨酯以及高支化脂肪族树脂中,改性效果显著。

笔者以燕山石化生产的 PP-R 管材专用树脂 4220 为基料,采用纳米粒子 APT 和聚烯烃弹性体 (POE) 进行协同改性研究,考察了多元协同改性效果,以期拓宽 PP-R 复合材料的应用前景。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

PP-R: 4220, 北京燕山石油化工股份有限公司;

POE: 8150, 美国陶氏公司;

APT: 37  $\mu\text{m}$  (400 目), 江苏圣一纳米科技有限公司。

### 1.2 主要仪器与设备

恒温油浴锅: DF-101S 型, 巩义市予华仪器有限公司;

精密电子天平: CP214 型, 赛豪斯仪器有限公司;

双辊炼塑机: HAAKE 40 型, 德国哈克公司;

平板硫化机: QLB-400X400Z 型, 烟台橡胶机械厂;

升温淋洗分级 (TREF) 检测仪: TREF300 型, Polymer ChAR 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC 214 Polyma 型, 耐驰科学仪器商贸有限公司;

热台偏光显微镜 (HSPLM): Leica DM2500P 型, 徕卡显微系统责任有限公司。

### 1.3 试样制备

#### (1) APT 酸化。

先将纯化的 APT 和 1 mol/L 稀盐酸以 1 : 30 的比例配成溶液, 再在室温条件下超声 10 min、电动搅拌 1 h, 进行酸活化处理。在强酸作用下, APT 粉末中的束状纤维首先进行解聚, 矿物表面积随之逐渐增加。最后抽滤, 并用去离子水反复洗涤直至溶液 pH=5, 烘干, 研磨过筛备用。

#### (2) 复合材料制备。

将 PP-R、酸化后的 APT 纳米粒子、弹性体 POE 按一定比例进行混合, 配方比例见表 1。均匀混合后, 在 85℃ 烘箱中充分烘干, 然后在双辊炼塑机上 190℃ 混合 10 min, 混炼均匀后取下拉片, 得到复合

材料。

表 1 试样配方

| 试样               | 编号                | PP-R | POE  | APT |
|------------------|-------------------|------|------|-----|
| PP-R / POE       | 2 <sup>#</sup> -1 | 90   | 10   |     |
|                  | 2 <sup>#</sup> -2 | 80   | 20   |     |
|                  | 2 <sup>#</sup> -3 | 70   | 30   |     |
|                  | 2 <sup>#</sup> -4 | 60   | 40   |     |
| PP-R / APT / POE | 3 <sup>#</sup> -1 | 88.2 | 9.8  | 2   |
|                  | 3 <sup>#</sup> -2 | 78.4 | 19.6 | 2   |
|                  | 3 <sup>#</sup> -3 | 68.6 | 29.4 | 2   |
|                  | 3 <sup>#</sup> -4 | 58.8 | 39.2 | 2   |

### 1.4 测试方法

#### (1) TREF 测试。

采用 TREF 检测仪对原料及其复合材料的组成及其分布进行测试。精准称取 40 mg 样品放入容器中, 注入 20 mL 的 1,2,4- 三氯苯作为溶剂, 升高温度至 180℃ 保持 180 min, 保证 PP 的长分子链可以解缠节并充分溶解。快速降温至 PP 的结晶温度, 保持 45 min 后, 以 0.5℃ / min 的速率降到 35℃。再用 1,2,4- 三氯苯对结晶后的固体进行二次升温淋洗, 淋洗速率为 1℃ / min。最后用红外光谱检测各个级分的浓度, 得到不同温度下的浓度值。

#### (2) DSC 测试。

采用 DSC 仪考察试样的熔融与结晶行为。用 N<sub>2</sub> 作为保护气, 首先快速升温至 190℃ 并保持 5 min 以消除热历史, 然后以 10℃ / min 的速率降温至 40℃, 恒温 3 min, 记录非等温结晶曲线, 再以 10℃ / min 的速率升温至 190℃, 记录二次熔融曲线。样品质量为 5 ~ 15 mg。

#### (3) 偏光显微镜测试。

采用 HSPLM 观察样品的结晶行为。设置热台升温速率 20℃ / min、降温速率 10℃ / min、上限温度 190℃、下限温度 30℃。取少量样品置于两载玻片之间, 并放入热台上压成薄膜。快速升温到 190℃, 保温 5 min 以消除热历史。然后降温至结晶温度, 等温结晶 3 min。在倍率镜头下观察样品的结晶行为, 拍照频率 2 s / 次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 复合材料组成分布

TREF 技术是根据待测样品中不同聚合物结晶能力的不同对其进行升温淋洗分级, 不同的温度范围对应着不同的级分, 对于 PP-R / POE / APT 复合材料, 由于 APT 无机粒子会溶解析出, 不适用该方法。PP-R 树脂在 35℃ 以下的可溶级分为乙丙无规共聚物, 起增韧作用; 35 ~ 115℃ 的可溶级分

为可结晶的乙丙嵌段共聚物,起增容作用;115℃以上的可溶级分等规均聚物是PP-R材料的基体<sup>[15]</sup>。对PP-R基料(0<sup>#</sup>)和PP-R/POE(2<sup>#</sup>-2)复合材料进行淋洗分级,结果见图1。可见,两种材料的TREF曲线和淋洗峰位置差异较小,说明两种材料中的可溶级分种类基本相同。其中复合材料在58.7℃处出现了一个淋洗峰,这可能是添加了POE弹性体后,出现了POE的特征可溶级分。在28℃附近处复合材料的可溶物淋洗峰明显高于PP-R基料,这是由于添加POE弹性体后,两种聚合物的相互作用,分子链缺陷增加,增加了室温下可溶物的含量。

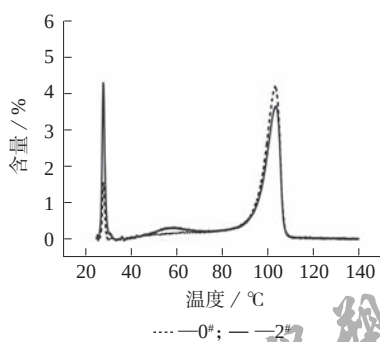


图1 两种材料的TREF曲线

表2是由TREF曲线得到的两种样品不同温度下的可溶物含量。可以看出复合材料在室温下的可溶物含量13.7%明显高于PP-R基料的可溶物含量,同时复合材料在35~65℃有较高的组分含量,比PP-R基料高出一倍,达到11.8%。而两种材料的主要组分集中在95~108℃,分别是64.6%(0<sup>#</sup>)和48.6%(2<sup>#</sup>-2),表明95~108℃级分降低热封温度的作用大。添加了POE弹性体,让两种聚合物共同作用,能够增加35~65℃级分,减少90~108℃级分,让PP-R复合材料中的分子链分布更均匀,进一步增强了PP-R材料在常温下的抗冲击性能。

表2 两种材料不同温度下可溶物含量 %

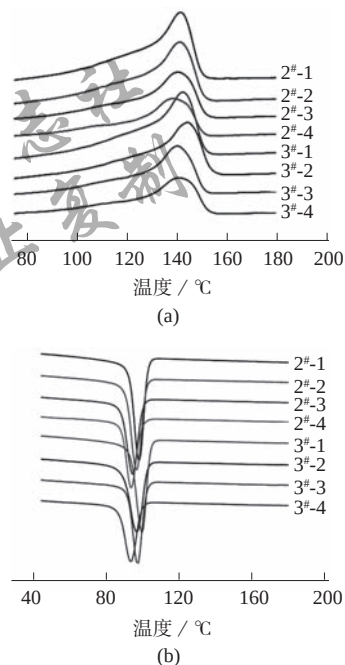
| 样品名               | ≤35℃ | 35~65℃ | 65~95℃ | 95~108℃ | >108℃ |
|-------------------|------|--------|--------|---------|-------|
| 0 <sup>#</sup>    | 4.7  | 5.7    | 15.3   | 64.6    | 9.7   |
| 2 <sup>#</sup> -2 | 13.7 | 11.8   | 16.7   | 48.6    | 9.2   |

## 2.2 复合材料结晶性能

聚合物在加工过程中的结晶行为能够直接影响聚合物的物理性能,而弹性体POE和纳米粒子APT的同时加入对PP-R的结晶晶型和结晶状态等有着重要的作用和影响。

图2为PP-R/POE和PP-R/POE/APT两种

复合材料的DSC曲线,相关数据见表3。从图2a的熔融曲线可知,PP-R/POE复合材料的熔融峰是单峰,改变POE含量,峰形状基本未发生改变,说明POE的加入没有改变结晶类型。添加了2% APT纳米粒子后,PP-R/POE/APT复合材料熔融峰的形状基本未发生改变,只是熔融温度较之前略有提升。从图2b的非等温结晶曲线可知,不同组分下两种复合材料的结晶峰的形状基本未发生明显改变。分析表3结晶温度和结晶焓发现,添加了APT后三元复合材料的结晶温度略微升高,α球晶的结晶焓也得到了降低。说明添加的纳米粒子对PP-R/POE复合材料球晶的异相成核也有促进作用,同时对结晶速率有着重要的影响。



a—熔融曲线;b—结晶曲线

图2 复合材料的DSC曲线

表3 复合材料DSC分析结果<sup>[1]</sup>

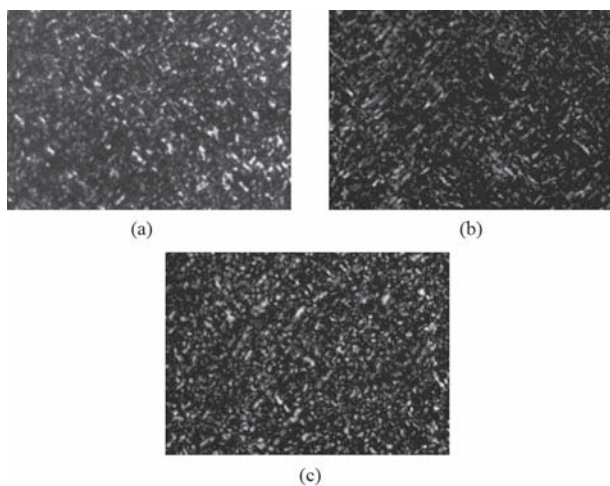
| 样品编号              | $T_m / ^\circ\text{C}$ | $T_c / ^\circ\text{C}$ | $\Delta H_{f\alpha} / (\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$ | $X_{\alpha} / \%$ |
|-------------------|------------------------|------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------|
| 2 <sup>#</sup> -1 | 141.6                  | 97.8                   | 68.1                                                  | 38.5              |
| 2 <sup>#</sup> -2 | 141.3                  | 96.3                   | 62.9                                                  | 35.6              |
| 2 <sup>#</sup> -3 | 140.5                  | 94.1                   | 49.8                                                  | 28.1              |
| 2 <sup>#</sup> -4 | 138.5                  | 93.2                   | 42.5                                                  | 24.1              |
| 3 <sup>#</sup> -1 | 142.4                  | 99.2                   | 66.1                                                  | 37.3              |
| 3 <sup>#</sup> -2 | 144.3                  | 96.4                   | 57.5                                                  | 32.5              |
| 3 <sup>#</sup> -3 | 140.1                  | 96.8                   | 48.2                                                  | 27.3              |
| 3 <sup>#</sup> -4 | 140.3                  | 93.1                   | 39.9                                                  | 22.5              |

注: $T_m$ 为熔融温度; $T_c$ 为结晶; $\Delta H_{f\alpha}$ 为样品中α球晶的结晶焓; $X_{\alpha}$ 为α球晶的绝对结晶度。

由图2及表3还可看出,PP-R/POE和PP-R/APT/POE两种复合材料中只有一种结晶晶型,

为 $\alpha$ 球晶。随着弹性体含量的增加,结晶焓随之降低,对应结晶度也在降低。添加了APT后,PP-R/POE/APT材料的结晶度降低。主要是因为添加了适量的APT后,APT和POE相互作用增强了这种异相成核的效果,更有效降低了 $\alpha$ 球晶的结晶焓,完整 $\alpha$ 球晶的相对含量降低,能够提高PP-R的韧性和抗冲击能力。

PP-R基料、PP-R/POE (2<sup>#</sup>-2) 和 PP-R/APT/POE (3<sup>#</sup>-2) 复合材料在120℃下等温结晶照片如图3所示。通过对比图3a和图3b可知,添加了弹性体POE后,PP-R/POE复合材料的晶粒尺寸相对较大,晶粒之间相互有重叠且分布不均匀。再进一步观察图3c可以看出,添加了纳米粒子的PP-R/POE/APT三元复合材料的晶粒尺寸逐渐变小且分布比较均匀。主要是适量纳米粒子的添加增加了PP-R/POE复合材料的成核中心,起到细化晶体的作用。从图中还可以看出,PP-R/APT/POE复合材料中晶体的分布密度比PP-R/POE复合材料的明显增多,而且其分布相对均匀些,表明在基体中添加少量的纳米粒子起到异相成核作用,增加了成核数目,导致晶型分布密度进一步增大。对比PP-R/POE和PP-R/APT/POE复合材料的照片发现,APT引起的成核作用不仅有助于PP-R/POE中晶体的均匀生长,而且细化了基体中 $\alpha$ 球晶的尺寸,使得PP-R/APT/POE复合材料在力学性能上得到了提高。



a—PP-R基料;b—2<sup>#</sup>-2样品;c—3<sup>#</sup>-2样品。

图3 PP-R/POE材料在120℃的等温偏光照片

### 3 结论

(1) 单纯添加弹性体POE对PP-R进行改性,

增加了室温下可溶物的含量,让更多级分在较低温度被淋洗出来,使PP-R复合材料中的分子链分布更加均匀,进而能够增强PP-R材料在室温下的抗冲击性能。

(2) 对比PP-R/POE二元复合材料,APT纳米粒子对三元复合材料的结晶性能影响效果显著。APT引起的异相成核作用不仅促进了材料中晶体能够均匀生长,而且细化了基体中 $\alpha$ 球晶的尺寸,进而提高了三元复合材料的韧性。

### 参考文献

- [1] 石璞,晋刚,吴宏武,等. 纳米SiO<sub>2</sub>增强增韧聚丙烯的研究[J]. 中国塑料,2002,16(1):41-44.  
Shi Pu, Jin Gang, Wu Hongwu, et al. Nano-SiO<sub>2</sub> reinforced and toughened polypropylene[J]. China Plastics, 2002, 16(1):41-44.
- [2] 周琦,王勇,邱桂学. PP/POE及PP/EPDM共混改性研究[J]. 塑料科技,2007,35(7):46-49.  
Zhou Qi, Wang Yong, Qiu Guixue. PP impact-modified by blending of PP/POE and PP/EPDM[J]. Plastics Science and Technology, 2007, 35(7):46-49.
- [3] 伍增勇,彭娅,童荣柏,等. SEBS弹性体对聚丙烯形貌、力学性能和结晶性能的影响[J]. 塑料,2010,39(3):37-40.  
Wu Zengyong, Peng Ya, Tong Rongbai, et al. Influence of SEBS elastomer on morphology, mechanical and crystallization of polypropylene[J]. Plastics, 2010, 39(3):37-40.
- [4] 秦小梅,王军,陈玉,等. PP-R/POE-g-MAH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>复合材料的制备与性能研究[J]. 塑料科技,2019,47(4):18-21.  
Qin Xiaomei, Wang Jun, Chen Yu, et al. Study on preparation and properties of PP-R/POE-g-MAH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites[J]. Plastics Science and Technology, 2019, 47(4):18-21.
- [5] 陈光明,沈德言,陈士娟,等. 聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料中的剪切诱导有序结构(II)—红外二向色性研究[J]. 高等学校化学学报,2000,21(4):657-658.  
Chen Guangming, Shen Deyan, Chen Shijuan, et al. A shear-induced ordered structure in PS/montmorillonite nanocomposite(II)—Infrared dichroism study[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2000, 21(4):657-658.
- [6] Oya A, Kurokawa Y, Yasuda H. Factors controlling mechanical properties of clay mineral/polypropylene nanocomposites[J]. Journal of Materials Science, 2000, 35(5):1 045-1 050.
- [7] 楼娣,钟明强,陈枫,等. 凹凸棒石/弹性体协同改性聚丙烯[J]. 材料科学与工程学报,2010,28(5):735-738, 764.

- Lou Di, Zhong Mingqiang, Chen Feng, et al. Synergistic modification of polypropylene with attapulgite / elastomer[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2010, 28(5):735-738, 764.
- [8] Zhang M X, Mao L X. Ternary polypropylene / polyolefin elastomer / attapulgite composites[C]. Advanced Materials Research. Trans Tech Publications, 2006, 11:477-480.
- [9] Pan B, Yue Q, Ren J, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of PA6 / attapulgite composites prepared by melt compounding [J]. Journal of Macromolecular Science, Part B:Physics, 2006, 45(6):1 025-1 037.
- [10] 王平华, 徐国永. 原位聚合制备 LDPE / 凹凸棒土纳米复合材料 [J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(3):266-269.
- Wang Pinghua, Xu Guoyong. Preparation of LDPE / attapulgite nanocomposites by in-situ polymerization[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2005, 21(3):266-269.
- [11] Wang Z, Zhou Y, Sun Y. Preparation characterization and infrared emissivity study of attapulgite/helical polyurethane composites [J]. Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials, 2009, 19(2):202-207.
- [12] Liu P. Hyperbranched aliphatic polyester grafted attapulgite via a melt polycondensation process[J]. Applied Clay Science, 2007, 35(1):11-16.
- [13] 祖风华, 李荣波, 王莉, 等. 乙丙抗冲共聚物的分级与性能 [J]. 合成树脂及塑料, 2016, 33(5):53-57.
- Zu Fenghua, Li Rongbo, Wang Li, et al. Structure-property investigation of impact ethylene-propylene copolymer[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2016, 33(5):53-57.
- [14] Liu N C, Yao G P, Huang H. Influences of grafting formulations and processing conditions on properties of silane grafted moisture crosslinked polypropylenes[J]. Polymer, 2000, 41(12):4537-4542.
- [15] 刘晓辉, 范家起, 李强, 等. 聚丙烯 / 蒙脱土纳米复合材料: I 制备、表征及动态力学性能 [J]. 高分子学报, 2000(5):563-567.
- Liu Xiaohui, Fan Jiaqi, Li Qiang, et al. Polypropylene / montmorillonite nano-composites: I Preparation, characterization and dynamic mechanical properties[J]. Acta Polymerica Sinica, 2000(5):563-567.
- 
- (上接第 133 页)
- [8] Kim S J, Cho M H, Lim D S, et al. Synergistic effects of aramid pulp and potassium titanate whiskers in the automotive friction material[J]. Wear, 2001, 251(1-12):1 484-1 491.
- [9] 员荣平, 吕亚非. 芳纶浆粕增强制动摩擦材料摩擦性能的可拓评价 [J]. 北京化工大学学报: 自然科学版, 2010, 37(3):87-91.
- Yuan Rongping, Lyu Yafei. Extension evaluation of the friction performance of aramid pulp-reinforced brake friction composites[J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology: Natural Science Edition, 2010, 37(3):87-91.
- [10] 尤秀兰, 潘婉莲, 傅群, 等. 芳纶浆粕取代石棉摩擦材料的摩擦学性能 [J]. 化工学报, 2005, 56(11):2 219-2 222.
- You Xiulan, Pan Wanlian, Fu Qun, et al. Frictional properties of PPTA pulps replacement of asbestos reinforced friction materials[J]. Journal of Chemical Industry and Engineering(China), 2005, 56(11):2 219-2 222.
- [11] 王雪明, 张佐光, 李敏, 等. 铜纤维 / 芳纶浆粕混杂增强摩擦材料的冲击性能研究 [J]. 材料工程, 2009(3):27-31.
- Wang Xueming, Zhang Zuoguang, Li Min, et al. Studies on impact strength of friction materials reinforced by aramid pulp and copper fiber[J]. Journal of Materials Engineering, 2009(3):27-31.
- [12] 曹献坤, 杨晓燕. Kevlar 短纤维对摩擦材料性能的影响效应 [J]. 非金属矿, 2004(3):48-50.
- Cao Xiankun, Yang Xiaoyan. Effect of short Kevlar fiber on performances of friction materials[J]. Non-Metallic Mines, 2004(3):48-50.
- [13] 郭洪涛, 张佐光, 仲伟虹, 等. 碳纤维 / 芳纶浆粕摩擦阻复合材料初步研究 [J]. 复合材料学报, 2001, 18(2):50-53.
- Guo Hongtao, Zhang Zuoguang, Zhong Weihong, et al. Study on the carbon fiber / aramid pulp friction composites[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2001, 18(2):50-53.
- [14] Gopal P, Dharani L R, Blum F D. Hybrid phenolic friction composites containing Kevlar®: Part 1. Enhancement of friction and wear performance[J]. Wear, 1996, 193(2):199-206.
- [15] 凡艳丽, 吕亚非. 汽车制动过程中摩擦层的作用和形成机制 [J]. 润滑与密封, 2007, 32(6):125-128.
- Fan Yanli, Lyu Yafei. Role and formation mechanism of friction layer during braking[J]. Lubrication Engineering, 2007, 32(6):125-128.