复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 5 期 10 月 2009 年
Vol. 26 No. 5 October 2009

文章编号：1000-3851(2009)05-0033-06

苯乙烯原位聚合改性氢氧化镁/聚丙烯复合材料的流变特性

刘生鹏[1,2]，应继儒[1]，周兴平[1]，解孝林*[1]
(1. 华中科技大学 化学与化工学院 材料化学与服役失效湖北省重点实验室，武汉 430074；
2. 武汉工程大学 绿色化工过程省部共建重点实验室，武汉 430073)

摘 要： 采用乙烯基硅烷在纳米氢氧化镁(MH)表面引入乙烯基后与苯乙烯进行原位聚合，制备了苯乙烯原位聚合改性氢氧化镁(MMH)。将改性前后的 MH 分别与聚丙烯(PP)熔融复合制备了不同的 MH/PP 复合材料，采用扫描电镜和毛细管流变仪研究了复合材料的形态结构和流变特性。结果表明：MH/PP 复合材料为剪切变稀的非牛顿流体，其表观黏度、非牛顿指数大于 PP。随着填充量的增加，MH/PP 复合材料表观黏度增大，非牛顿指数总体上也表现出增大的趋势。低的填充量降低了 PP 的黏流活化能，随着 MH 填充量的增加，复合材料的黏流活化能明显增大。然而，MH 的苯乙烯原位聚合改性显著改善了复合材料的分散性，改性后 MH 的“滚珠”效应明显降低了复合材料的表观黏度，非牛顿指数和黏流活化能也比 PP 熔体的小，且黏流活化能随改性 MH 填充量的增加而进一步减小。

关键词： 聚丙烯；氢氧化镁；树脂基复合材料；表面处理；流变特性
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Effect of surface modification of magnesium hydroxide via in situ polymerization of styrene on rheological properties of magnesium hydroxide/polypropylene composites

LIU Shengpeng[1,2], YING Jiru[1], ZHOU Xingping[1], XIE Xiaolin*[1]
(1. Hubei Key Laboratory of Materials Chemistry and Service Failure, School of Chemistry and Chemical Engineering, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China; 2. Key Laboratory for Green Chemical Process of Ministry of Education, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: Nano-sized magnesium hydroxide particles (MH) were modified with vinyl silane followed by in situ polymerization of styrene. The MH/polypropylene (PP) composites were prepared by melt compounding of PP with MH and modified MH (MMH), respectively. The morphological structure and rheological properties were characterized by scanning electron microscopy and capillary rheometer. The results show that the MH/PP composite is a shear-thinning non-Newtonian, and its apparent viscosity and non-Newtonian index (n) are bigger than those of the PP melt. With increasing the MH content, its apparent viscosity and n increase. The low MH content decreases the flow activation energy (ΔE) of the MH/PP composites melts, but ΔE values of the composites increase with MH content. However, the in situ polymerization of styrene on the surface of MH enhances the dispersion of MH in composites. The “ball bearing” effect of the modified MH particles decreases the apparent viscosity of MMH/PP composites, their n and ΔE values are lower than those of PP, and ΔE values decrease with increasing the MMH content in composites.

Keywords: polypropylene; magnesium hydroxide; polymer-matrix composite; surface treatments; rheological property

聚丙烯(PP)是广泛使用的通用高分子材料，但其易燃特性限制了其应用[1]。氢氧化镁(MH)是一种新型无机阻燃剂，具有热稳定性好、不挥发、不产生有毒气体、不腐蚀加工设备、价格便宜和抑烟

收稿日期： 2008-09-18；**收修改稿日期：** 2008-11-27
基金项目： 国家自然科学基金资助项目(50573026)
通讯作者： 解孝林，博士，教授，主要从事高分子基复合材料和液晶高分子的研究 E-mail：xlxie@mail.hust.edu.cn

等优点，是目前最具发展前途、环境友好型阻燃剂之一[2-3]。但要达到良好的阻燃效果需要较高的填充量[4-5]。由于 MH 与 PP 缺乏相容性，MH/PP 复合材料界面黏结性差，在满足阻燃性能的同时会导致 MH/PP 复合材料的力学性能和加工性能恶化。为改善 MH 与 PP 的界面相互作用，科学家们对 MH 的表面改性进行了广泛的研究[6-8]。另一方面，聚合物基复合材料的流变特性与其微观结构、聚合物链在特定环境下的黏弹松弛过程紧密相关，研究其流变特性有利于揭示材料结构与性能之间的关系，并为材料成型加工提供工艺参数[9-10]。本文中采用原位共聚合的方法[11]，先用乙烯基硅烷对 MH 进行表面处理，在 MH 表面引入乙烯基，然后与苯乙烯进行原位聚合反应，包覆在 MH 表面的聚苯乙烯赋予了 MH 粒子表面以疏水性，有利于促进无机粒子与基体之间的界面相互作用[9]。着重研究了 MH 表面改性对 MH/PP 复合材料流变特性的影响，从而为 MH/PP 复合材料的界面设计与成型加工提供理论依据。

1　实验部分

1.1　材料与试剂

聚丙烯(PP，T36F)，中国石化集团公司武汉分公司生产，熔融指数 4 g/10 min；硅烷偶联剂(KH－570，γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷)，武汉大学有机硅新材料股份有限公司生产；纳米氢氧化镁(MH)，江苏瑞佳化学有限公司生产，平均粒径为 50～90 nm；苯乙烯(St)，分析纯，购于天津市广成化学试剂有限公司；十二烷基硫酸钠(SDS)和过硫酸钾($K_2S_2O_8$)，分析纯，均购于中国医药(集团)上海化学试剂公司。

1.2　苯乙烯原位聚合改性 MH

按照文献[11]的方法，将 MH、KH－570(MH 与 KH－570 的质量比为 10∶1)和二甲苯置于三颈瓶中，在超声作用下分散 1 h 后，在 N_2 保护下使 γ-甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷水解，并与 MH 表面的羟基缩合反应 3 h，过滤后用无水乙醇、去离子水对滤饼洗涤数次，得到表面含乙烯基的 MH。然后，取适量乳化剂 SDS 溶于水中，加入表面含乙烯基的 MH 后，用超声波均匀分散，升温到设定的反应温度，在 N_2 保护下，同时滴加单体 St(MH 和 St 的质量比为 10∶2.5)和引发剂 $K_2S_2O_8$ 的水溶液，反应 6 h 后破乳、干燥得到苯乙烯原位聚合改性 MH(记为 MMH)。经测定单体 St 的转化率为 81%，聚苯乙烯(PS)在 MH 表面的包覆量和接枝率分别为 7.2%和 4.7%。

1.3　MH/PP 复合材料的制备

将未改性氢氧化镁(MH)、改性氢氧化镁(MMH)干燥、计量，分别与 PP 和适量的抗氧剂在高速混合机中混合；然后在 RHEOCORD90 型 HAAKE 转矩流变仪的 Rheomix 600 密炼系统中熔融共混，温度 200℃，转速 40 r/min。冷却、粉碎后制得粒料备用。

1.4　形态结构与流变性能表征

采用 QUANTA 200 型环境扫描电镜(荷兰 FEI 公司)观察复合材料断面喷金后的形态结构。采用 XLY－2 型毛细管流变仪(吉林大学科教仪器厂)测定复合材料的流变性能。

2　结果与讨论

2.1　MH/PP 复合材料的形态结构

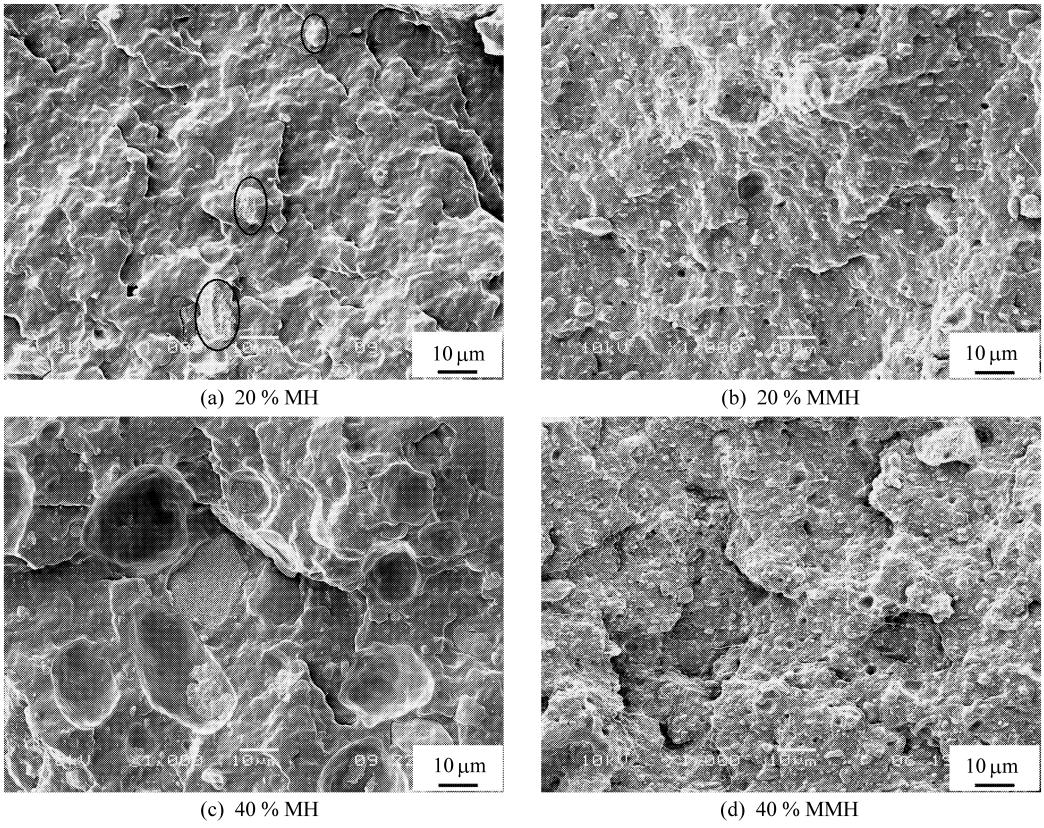
图 1 为 MH 改性前后复合材料断面的 SEM 照片。从图 1 中可以看出，未改性 MH 在 PP 基体中易于团聚，且两相界面黏结性差。当填充量为 20%时，MH 最大的聚集体尺寸达 10～20 μm(见图 1(a))；当填充量为 40%时，MH 最大的聚集体尺寸达 30～40 μm(见图 1(c))；然而经原位聚合改性的 MMH 则较均匀地分散在 PP 基体中，MMH 与 PP 之间具有较好的界面黏结(见图 1(b)、1(d))。这是由于未改性 MH 与 PP 不相容，包覆在 MH 表面的 PS 降低了其表面能，提高了 MH 的疏水性，加强了 MH 与 PP 之间的相容性。

2.2　剪切速率对复合材料表观黏度的影响

图 2 为 MH 改性前后复合材料在 190℃下的表观黏度(η_a)与剪切速率的关系图。可以看出，PP 和 MH 改性前后不同填充量 MH/PP 复合材料的表观黏度均随剪切速率的增加而降低，表现出聚合物熔体典型的剪切变稀的非牛顿流体行为。在相同剪切速率下，MH/PP 复合材料的表观黏度明显比 PP 的高；而 MH 经原位聚合改性后的 MMH/PP 复合材料熔体的表观黏度则明显低于 MH/PP 复合材料的表观黏度。

2.3　填充量对复合材料表观黏度的影响

图 3 给出了 190、210、230℃下填充量对 MH 改性前后的 MH/PP 复合材料熔体表观黏度的影响。可以看出，在相同剪切速率下，MH/PP 复合



(a) 20 % MH (b) 20 % MMH

(c) 40 % MH (d) 40 % MMH

图 1 不同 MH/PP 复合材料断面的 SEM 照片

Fig. 1 SEM fractographs of MH/PP composites with different mass fractions of MH and MMH

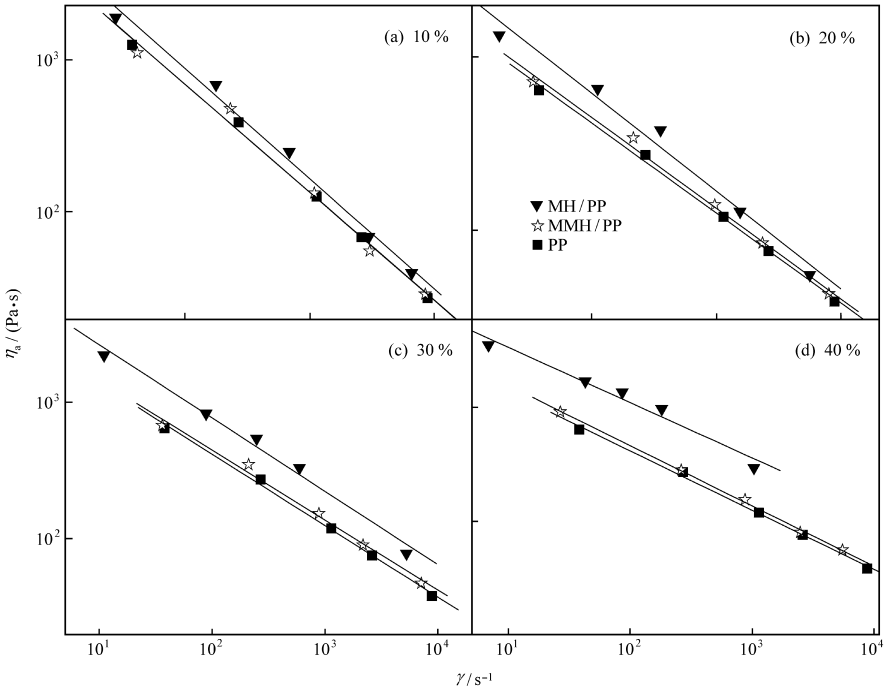


图 2 MH/PP 复合材料熔体在 190℃下表观黏度与剪切速率的关系

ig. 2 Relationship between apparent viscosity and shear rate for MH/PP composites with different mass fractions of MH and MMH at 190℃

材料的表观黏度随着 MH 填充量的增加而增大。如温度为 190℃、剪切速率为 200 s^{-1}、填充量为 40%时，MH/PP 复合材料的表观黏度约为 PP 熔体的 2.5 倍。这是由于未改性 MH 与 PP 不相容，它的填充阻碍了 PP 熔体的流动。随着其填充量的增加，MH 团聚现象加剧，高填充量复合材料的熔体流动呈现较强的类固态(Solidlike)效应，团聚体内纳米粒子间强的相互作用、形成阻碍复合材料熔体流动的逾渗网络结构，从而导致复合材料熔体黏度进一步升高[12-13]。然而，MH 的原位聚合改性显著降低了复合材料熔体的表观黏度，当填充量为 10%～20%时，MMH/PP 复合材料熔体的表观黏度甚至低于 PP 熔体；当 MMH 的填充量为 40%时，其复合材料熔体的表观黏度也只比 PP 熔体表观黏度高约 10%。且在较高剪切速率(如 1000 s^{-1})下，MMH/PP 复合材料熔体的表观黏度随着填充量的增加而几乎不变。在其它温度(如 210℃ 和 230℃)下也表现出类似的行为。这是由于改性后的 MMH 表面包覆了一层 PS，一方面促进了 MMH 在 PP 基体中的分散，降低了其对 PP 熔体流动的阻碍作用；另一方面，这些均匀分散在聚合物基体中的 MMH 粒子在较大的填充量(如 30%、40%)时起“滚珠”的作用[14]，有利于降低复合材料熔体的表观黏度，一定程度上抵消了其对 PP 熔体流动的阻碍作用。

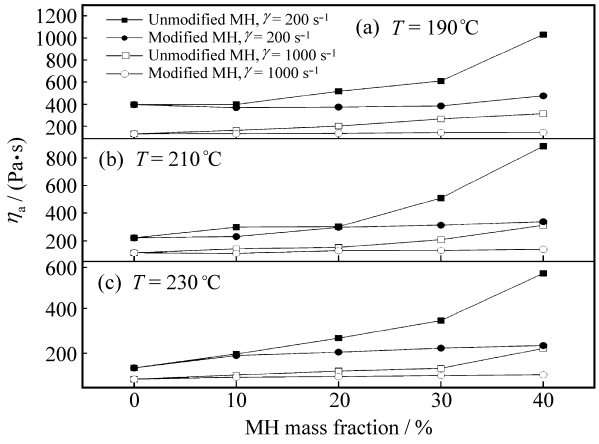


图 3　填充量对 MH 改性前后的 MH/PP 复合材料熔体表观黏度的影响

Fig. 3　Effect of the MH content on the apparent viscosity of the MH/PP composite melt with different mass fractions of MH and MMH

2.4　复合材料熔体的非牛顿指数(n)

前面的讨论表明 MH 改性前后复合材料熔体的表观黏度(η_a)与剪切速率呈线性关系，满足幂律模型

$$\eta_a = k\gamma^{n-1} \tag{1}$$

式中：k 为常数；n 为幂律指数。根据 MH 改性前后复合材料熔体的表观黏度(η_a)与剪切速率的关系可以计算出复合材料熔体在不同温度下的幂律指数 n，结果列于表 1 中。

表 1　PP 及其复合材料的幂律指数

Table 1　Power law index (n) of PP and its composites

Sample	Mass fraction/%			Power law index (n)				
	PP	MH	MMH	190℃	200℃	210℃	220℃	230℃
PP	100	—	—	0.48	0.48	0.48	0.49	0.50
MH/PP 10	90	10	—	0.47	0.49	0.50	0.50	0.50
MH/PP 20	80	20	—	0.47	0.51	0.51	0.51	0.50
MH/PP 30	70	30	—	0.46	0.51	0.52	0.51	0.52
MH/PP 40	60	40	—	0.54	0.52	0.53	0.52	0.53
MMH/PP 10	90	—	10	0.48	0.50	0.47	0.46	0.48
MMH/PP 20	80	—	20	0.47	0.47	0.48	0.47	0.48
MMH/PP 30	70	—	30	0.48	0.44	0.48	0.49	0.49
MMH/PP 40	60	—	40	0.47	0.47	0.44	0.48	0.49

一般地，流体的幂律指数 n 代表其非牛顿性，因此 n 也称为非牛顿指数。n 值越小，表明熔体的表观黏度(η_a)对剪切速率的依赖性越大，即剪切变稀行为越强。从表 1 可以看出，在相同温度下，MH/PP 复合材料熔体的幂律指数总体上表现出随填充量的增加而增大的趋势，且略大于 PP 熔体的幂律指数。这也是由于未改性 MH 在 PP 基体中易于团聚、且两相界面黏结性差所致。而经原位聚合改性后的复合材料熔体的幂律指数则比 PP 熔体的幂律指数略小，表明 MMH/PP 复合材料熔体的非牛顿性变强，这从另一个侧面证明了均匀分散在聚合物基体中的纳米粒子的“滚珠”效应[14]。

2.5 复合材料的黏流活化能

聚合物熔体的流变行为受温度影响很大，其对温度的依赖性可由黏流活化能(ΔE)来表征。根据 Arrhenius 方程，聚合物熔体的表观黏度与温度符合下列方程

$$\ln\eta_a = \ln A' + \frac{\Delta E}{R} \cdot \frac{1}{T} \qquad (2)$$

选取剪切应力为 196000 Pa 时的表观黏度与温度数据，以 $\ln\eta_a$ 对 $\ln(1/T)$ 作图，由线性回归求得各熔体的黏流活化能(ΔE)，其结果见图 4。由图 4 可以看出，当 MH 填充量在 10%时，MH/PP 复合材料熔体的 ΔE 值比纯 PP 稍有下降；随着 MH 填充量的增加，复合材料的 ΔE 值明显增大；当 MH 填充量达到 30%时，其 ΔE 值明显高于纯 PP。然而，MH 经原位聚合改性后的复合材料熔体的 ΔE 值均小于纯 PP，且随改性 MH 填充量的增加而下降。当改性 MH 填充量为 20%时，其 ΔE 值的降低趋于平缓。

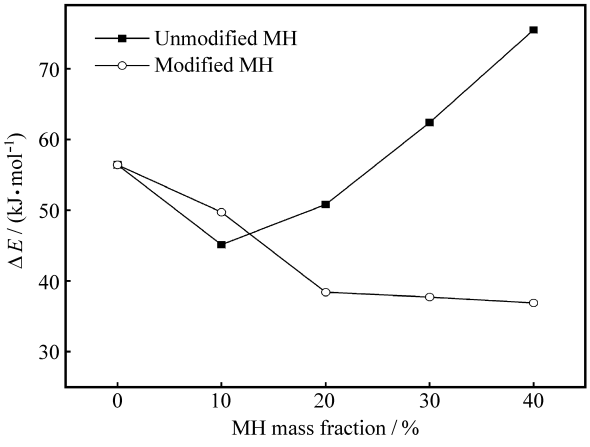


图 4 填充量对 MH 改性前后的 MH/PP 复合材料 ΔE 的影响

Fig. 4 Effect of the MH content on ΔE of the MH/PP composite melt with different mass fractions of MH and MMH

其原因可能与 MH/PP 复合材料中 MH 的分散性、界面相互作用和均匀分散的纳米粒子的“滚珠”效应有关。

3 结 论

(1) MH/PP 复合材料为剪切变稀的非牛顿流体，其表观黏度、非牛顿指数大于 PP。

(2) 随着填充量的增加，MH/PP 复合材料表观黏度增大，非牛顿指数总体上表现出增大的趋势。低的填充量降低了 PP 的黏流活化能，随着 MH 填充量的增加，复合材料的黏流活化能明显增大。

(3) MH 的苯乙烯原位聚合改性显著改善其在 PP 基体中的分散性，改性后 MH 的“滚珠”效应明显降低了复合材料的表观黏度，非牛顿指数和黏流活化能也比 PP 熔体的小，且黏流活化能随改性 MH 填充量的增加而进一步减小。

参考文献：

[1] Karger-Kocsis J. Polypropylene: An A-Z reference [M]. London: Kluwer Academic, 1999: 247.

[2] Zhang S, Horrocks A R. A review of flame retardant polypropylene fibres [J]. Prog Polym Sci, 2003, 28(11): 1517-1538.

[3] Tai C M, Li R K Y. Studies on the impact fracture behaviour of flame retardant polymeric material [J]. Mater Des, 2001, 22(1): 15-19.

[4] Rothom R N, Hornsby P R. Flame retardant effects of magnesiumhydroxide [J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 54(2): 383-385.

[5] Liauw C M, Lees G C, Hurst S J, Rothon C R N, Ali S. Effect of silane-based filler surface treatment formulation on the interfacial properties of impact modified polypropylene magnesium hydroxide composites [J]. Composite Part A: Appl Sci Manuf, 1998, 29(9/10): 1313-1318.

[6] Mai K, Qiu Y, Lin Z. Mechanical properties of $Mg(OH)_2$/polypropylene composites modified by functionalized polypropylene [J]. J Appl Polym Sci, 2003, 88(9): 2139-2147.

[7] Su Z P, Jiang P K, Li Q, Wei P. The properties and morphologies of composites based on sulfated EPDM ionomer toughed polypropylene highly filled with $Mg(OH)_2$ [J]. J Appl Polym Sci, 2006, 102(1): 295-302.

[8] Chang S Q, Xie T X, Yang G S, et al. Effects of elastomer on morphology, flammability and rheological properties of HIPS/PS-encapsulated $Mg(OH)_2$ composites [J]. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2007, 45(15): 2023-2030.

[9] 周彤辉，阮文红，王跃林，等. 原位接枝改性纳米二氧化硅/聚丙烯复合材料Ⅰ：结构表征[J]. 复合材料学报，2006，23(3)：71-77.
Zhou Tonghui, Ruan Wenhong, Wang Yuelin, et al. Polypropylene composites with nano-silica modified by in-situ grafting polymerization Ⅰ: Structure characterization [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2006, 23(2): 71-76.

[10] 王　新，王许云，吴其晔，等. 超高分子量聚乙烯复合材料的流变行为[J]. 复合材料学报，2004，21(1)：124-128.
Wang Xin, Wang Xuyun, Wu Qiye, et al. Rheological behavior of UHMWPE based composite [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2004, 21(1): 124-128.

[11] Xie X L, Tang C Y, Zhou X P, et al. Enhanced interfacial adhesion between PPO and glass beads in composites by surface modification of glass beads via in situ polymerization and copolymerization [J]. Chem Mater, 2004, 16(1): 133-138.

[12] Galgali G, Ramesh C, Lele A. A rheological study on the kinetics of hybrid formation in polypropylene nanocomposites [J]. Macromolecules, 2001, 34(4): 852-858.

[13] Lim S T, Lee C H, Choi H J, Jhon M S. Solidlike transition of melt-intercalated biodegradable polymer/clay nanocomposites [J]. J Polym Sci, Polym Phys, 2003, 41(17): 2052-2061.

[14] Xie X L, Liu Q X, Li R K Y, et al. Rheological and mechanical properties of PVC/$CaCO_3$ nanocomposites prepared by in situ polymerization [J]. Polymer, 2004, 45(19): 6665-6673.