

熔融插层聚乙烯-蒙脱土纳米复合材料 形态结构及流变行为

杨红梅

浙江大学高分子科学与工程学系

摘 要

采用两步法熔融插层工艺,在双螺杆挤出机上制备了以乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)为增容剂的低密度聚乙烯(LDPE)基蒙脱土纳米复合材料。通过X-衍射(XRD)、热重分析(TG)、透射电子显微镜(TEM)、扫描电子显微镜(SEM)以及傅立叶变换红外光谱(FT-IR)的表征结果讨论了影响蒙脱土剥离的因素,分析了复合材料的形态结构和性能。用高级流变扩展系统(ARES)及毛细管流变仪对复合体系熔体的线性粘弹行为、稳态剪切流变行为进行了表征,并对熔体粒子网络结构的形成与演化作了较系统的研究。

研究发现,非极性聚合物LDPE很难插层于无机蒙脱土片层间,即使用烷基季铵盐类的有机插层处理剂对蒙脱土进行有机化处理后,也较难与LDPE作用而良好剥离分散于基体中。而加入EVA作为增容剂后,聚合物分子易于插层。

复合材料的制备受多种因素的影响,其中蒙脱土结构的不稳定性不容忽视。由于在高温(200℃以上)或强机械剪切作用下,蒙脱土层状堆叠结构会坍塌,导致不能与聚合物分子作用生成聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料,因此熔融插层的温度选择显得十分重要。另一方面,EVA与LDPE的配比、添加方式等因素,均对复合材料中蒙脱土的最终分散状况造成影响。实验结果表明,LDPE/EVA=77/20是一比较理想的配比,可以兼顾插层效果和工艺的可行。在该配比下,可通过双螺杆挤出机,先将EVA与有机蒙脱土熔融挤出复合后,再与LDPE熔融挤出复合,制备具有剥离结构的LDPE基蒙脱土纳米复合材料。

TEM、FT-IR等表征发现,复合材料中蒙脱土片层可以很好地剥离分散于聚合物基体中,但片层并非完全以单片层分散状态剥离,而是以片层堆叠形成“准粒子”;同时,还存在一定量的团聚体。蒙脱土片层之间、蒙脱土片层与聚合物基体间均具有强烈的相互作用。由于片层在基体中不呈单片层分散状,故复合材

料的拉伸模量大大低于由 *Halpin-Tsai* 连续方程得到理论计算值。尽管如此, 复合材料的模量与基体相比仍有一定的提高。蒙脱土片层的良好剥离分散使复合材料流延薄膜的水蒸气透过量大为降低, 复合薄膜具有良好的水蒸气阻隔性。材料的特殊性能均得益于由径厚比较大的蒙脱土片层在基体中良好的分散。

复合材料熔体呈现独特的线性粘弹行为。在蒙脱土含量低至 3 wt % 时, 体系低频率区域 (末端区域) 的动态模量出现近似于固体的粘弹行为 (“类固 (solid-like)” 行为), 模量对频率依赖性降低甚至无依赖性。然而当蒙脱土含量低于 3 wt %, 或蒙脱土片层在基体中呈完全团聚状态, 则复合材料表现出与聚合物基体类似的线性粘弹特性。实验发现, 在熔体经大振幅振荡剪切后, 上述“类固”行为会明显减弱。表明良好剥离分散的蒙脱土片层在聚合物基体中由于强烈相互作用而形成的粒子网络结构是其独特粘弹行为的关键。研究结果表明, 复合体系的动态储能模量 G' 和动态损耗模量 G'' 的对数关系 ($\log G' \sim \log G''$) 曲线无温度依赖性, 体系动态模量满足时温叠加原理, 频率移动因子 (a_T) 的对数与温度的倒数即 $\ln a_T$ 与 T^{-1} 有良好的线性关系。

另一方面, 复合体系熔体的稳态剪切流变行为具有不同于普通粒子填充聚合物体系的特性。在低剪切速率下, 复合体系熔体仍存在牛顿流动区。同时可观察到填充聚合物体系特有的屈服和剪切变稀现象。与普通粒子填充聚合物体系相比, LDPE 基蒙脱土纳米复合体系在相对较低的填充量时剪切变稀即十分明显, 意味着该体系中无机分散相粒子的作用非常强烈。而剪切速率很高时, 蒙脱土片层会沿剪切方向优先排列, 表现为体系的剪切粘度与蒙脱土含量几乎无关。

基于流动反向实验, 研究 LDPE 基蒙脱土纳米复合材料熔体粒子网络结构。其粒子网络在静止状态下的形成与演化充分表明, 复合体系中粒子之间强烈相互作用的存在, 是该体系结构-性能关系的根源。

关键词: 纳米复合材料、熔融插层、流变行为、聚乙烯、蒙脱土

A Study on Morphology, Structure and Rheological Behavior of Polyethylene - Montmorillonite Nanocomposites Prepared by Melting Intercalation

Hongmei YANG

Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University

ABSTRACT

The nanocomposites with exfoliated structure composed of low density polyethylene (LDPE), of organically modified montmorillonite and ethylene vinyl acetate copolymer (EVA) were prepared through two steps melt intercalating technique using a twin-screw extruder. The factors relevant to montmorillonite intercalation and exfoliation were analyzed through X-ray diffraction (XRD), thermogravimetry (TG), transmission electron microscope (TEM), scanning electron microscope (SEM) and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The morphology, structure and properties for the composites were discussed. And the linear viscoelastic behavior, steady rheological behavior and the formation/evolution of particles net structure for molten nanocomposites were studied using an advanced rheometric expansion system (ARES) and capillary rheometry.

It is believed that the melt intercalation is a more efficient processing for formation of nanophase in polymer-layered silicates hybrids. LDPE intercalated into the space between the layers of organically modified montmorillonite (org-MMT), especially in the presence of compatibilizer EVA. The unstable stacking of layers of org-MMT was easily damaged under force and heat. Hence, it is very important to decide the process temperature for preparing the composites, and it was found that 200°C was a upper limitation of temperature. On the other hand, the proportion of LDPE/EVA and adding of EVA were very important factors for composites preparing. The results shown that the nanocomposites with exfoliated structure could be prepared in the case of LDPE/EVA=77/20, EVA/org-MMT melted firstly and then extruded with LDPE using a twin-screw extruder.

The layers of montmorillonite could disperse into polymer matrix uniformly rather than individually. Based on TEM images and FT-IR characteristics, it is found that most of layers formed as “pseudoparticles”, which connected due to very strong interaction. As a result, the tensile modulus of the composites were more lower than the corresponding values calculated by using *Halpin-Tsai* continuous equation, but higher than those of polymer matrix. While the steam barrier of films prepared by casting from the composites were enhanced as compared with that of the matrix film.

The linear viscoelastic behavior of melts for nanocomposites with different content of montmorillonite modified by cetyltrimethylammonium bromide and octadecyltrimethylammonium bromide was studied. The results obtained through examining the dynamic storage module G' , dynamic loss module G'' and transient stress relaxation module $G(t)$ of the composites revealed that the linear viscoelastic properties of composites strongly depended on the loadings of montmorillonite exfoliated into the composites. With the increasing of montmorillonite content, the composites showed a trend of pseudo-solidlike at lower frequencies. The montmorillonite layers could align along the stress direction, and as a result, the dependence of dynamic modules on the frequency was quite different before and after suffering from large amplitude oscillatory shear.

The results obtained through examining loss tangent $\tan \delta$ at deferent temperature and G' dependence on frequency ω of the composites revealed that the secondary relaxation and G' of samples depended on the loadings of montmorillonite exfoliated into the composites. With the increasing of montmorillonite loading, the peak position corresponding to secondary relaxation for composites moved to higher temperature, and the peak values appeared higher, too. Time-temperature superposition principle could be applied to G' dependence on ω , and the dependence of shifted factor a_T on temperature demonstrated a linear relationship by a plot of $\ln a_T$ vs. T^{-1} .

The steady rheological measurements for nanocomposites melts were conducted. The results revealed that the melts of exfoliated nanocomposites with lower loading of org-MMT exhibited shear-thinning even at lower shear rate as compared with polymers filled with common particles, while the melts flow depended weakly on the org-MMT loading at high shear rate. The non-Newtonian index n and the viscous flow activation energy ΔE_η of the composites melts were affected due to addition of exfoliated org-MMT layers to the polymers.

The flow reverse tests for polyethylene - montmorillonite nanocomposites melts were performed on ARES. The formation and evolvement of particles net for molten composites at steady state indicated that the strong filler-filler interactions would be the key of structure – property relationships for polymers based layered silicates.

Keywords: Nanocomposites, Melting intercalation, Rheological behavior,
Polyethylene, Montmorillonite

第一章 绪 论

1.1 聚合物基纳米复合材料

1.1.1 纳米尺度及纳米效应

作为一个度量单位,“纳米”就物理意义而言,仅表示 10^{-9} 即十亿分之一米。但若将这一尺度概念引入科学研究和技术应用中,则为人类提供了一个全新的视角,使得 20 世纪 80 年代以来,一个新兴的科技领域—纳米科学与纳米技术得以诞生并蓬勃发展。迄今,纳米科技已经渗透到材料、电子、化学、生物等领域,尤其是材料领域,自 20 世纪 90 年代始,继纳米颗粒、纳米晶须后,纳米复合材料迅猛发展,在表面性能、力学性能、耐热性能等方面表现出优越性,引起材料科学人员的极大关注,并迅速成为研究热点。

由于尺寸极小,表面能极高,因而具有不同于宏观粒子或一般小尺度粒子(如微米粒子)的体积效应、表面与界面效应等特殊效应,使纳米粒子具有独特的物理化学性质。纳米粒子一旦与其他材料复合,往往赋予此纳米复合材料独特的性能。特别是聚合基纳米复合材料,其性能通常优于本体或普通粒子填充的复合材料。这些新型的具有纳米效应的复合材料,在电子、建材、生物等领域得到广泛应用。

1.1.2 聚合物基纳米复合材料

以聚合物为连续相,以无机或有机颗粒、片材、纤维等作为分散相的聚合物基复合材料,以其优良的综合性能在许多应用领域备受青睐,成为聚合物材料大家庭中的重要一员。特别是以无机粒子填充的聚合物基复合材料,其发展已超越了增量、降低成本等初衷。随着填充无机粒子尺度的变小,其在聚合物中的作用,也相应改变。增强、增韧的功效日益明显,不可低估。而纳米粒子的添加及在聚合物基中良好的分散,对这一类复合材料的性能带来革命性的影响,产生了新型的纳米复合材料。

纳米复合材料的概念由 Roy 和 Kormarneni 等^[1]于 1984 年首次提出,即复合物的分散相中至少有一相,其三维尺寸中至少有一维尺寸小于 100 nm 的材料称为纳米复合材料。纳米粒子在纳米复合材料中的作用不仅仅是增强,还能赋予基体材料新的功能,如,抗菌、抗紫外、抗电磁、阻燃、磁性等。因此近十年来,纳米复合材料成了材料科学家研究的热点^[2-14]。涉及的无机纳米粒子包括:三维纳米尺度的 SiO_2 、 CaCO_3 、 TiO_2 、 Fe_3O_4 等球状粒子;二维纳米尺度的纳米碳管

以及一维纳米尺度的蒙脱土、滑石、膨胀石墨、蛭石等层状硅酸盐。所涵盖的聚合物有尼龙、聚酰亚胺、聚苯乙烯 (PS)、聚丙烯 (PP)、聚氯乙烯 (PVC)、环氧树脂、液晶聚合物等。而其中对聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料 (Polymer-Layered Silicates Nanocomposites, PLSN) 体系的研究相对成熟。

1.2 聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料

1.2.1 聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料的独特性能

1987年日本首次运用插层聚合的方法制备聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料。1993年,日本 Toyota Motor Co.报道了尼龙-6基蒙脱土纳米复合材料的特殊性能^[15-16]。与本体聚合物相比,复合材料的拉伸强度,拉伸模量均有较大提高。特别值得一提的是,蒙脱土含量为5.3 wt%的复合材料,热变形温度由尼龙-6基体的65℃升高到164℃。世界各国研究人员相继研究开发了各种聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料,结果表明,与聚合物本体或传统复合材料相比,聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料在较低的无机相含量(通常≤10 wt%)时即表现出较优良的综合性能,如高模量^[17]、低热膨胀系数^[18]、低气体透过率^[19]、优良的耐溶剂性^[20]和抗紫外性能^[21],导电^[22]和阻燃性能^[23]也得以提高。此外,复合材料还获得了其他新功能,如抗菌等。

1.2.2 层状硅酸盐及其结构

天然硅酸盐矿物的化学成分主要有 K^+ 、 Na^+ 、 Li^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Be^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 等阳离子及 $[SiO_4]^{4-}$ 络阴离子,有时还存在 $(OH)^-$ 、 F^- 、 Cl^- 、 O^{2-} 以及 $(SO_4)^{2-}$ 等附加离子。此外,某些矿物,如蒙脱土,还存在层间水^[24]。层状硅酸盐中含有由无限数硅氧四面体借助于桥氧而连结成的二维无限延展的络阴离子,每一硅氧四面体分别与相邻的三个硅氧四面体相连接,形成四面体片(tetrahedral sheet)。为了形成稳定的晶格,硅氧四面体尖端的活性氧,必须与结构片外的其他阳离子结合,形成六边型网格的结构面。与活性氧相配位的阳离子必须适应此六边型网格大小,才能构成晶格并使之稳定。这些离子与氧和氢氧形成配位八面体,彼此共棱相接构成八面体片(octahedral sheet)。八面体片与硅氧四面体片通过活性氧的方式相互连结组成结构层(layer)。通常用于制备聚合物-层状硅酸盐复合物的硅酸盐的结构层,由两个四面体片t与一个八面体片o组成,呈夹心饼干式的t-o-t层,即2:1层。这种结构层彼此堆叠相连,便构成了层状硅酸盐的晶体结构。这种结构中,结构层间通常富集负电荷,必须吸附一定的阳离子以达到电荷平衡。Fig.1-1给出了层状硅酸盐2:1层的示意图。层状硅酸盐

由厚度为 1 nm 左右的硅酸盐片层堆叠而成, 硅酸盐片层间一般吸附有 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 等阳离子。通过离子交换反应, 可将这些阳离子置换出来, 代之以其他有机大分子 (即将硅酸盐进行有机化处理), 使硅酸盐片层的层间距增大。在外界, 如溶剂、化学、机械混合以及剪切力的作用下, 使聚合物大分子插入层硅酸盐片层间, 克服片层间的作用力, 将片层剥离并分散到聚合物基体中, 得到聚合物-层状硅酸盐的复合物。

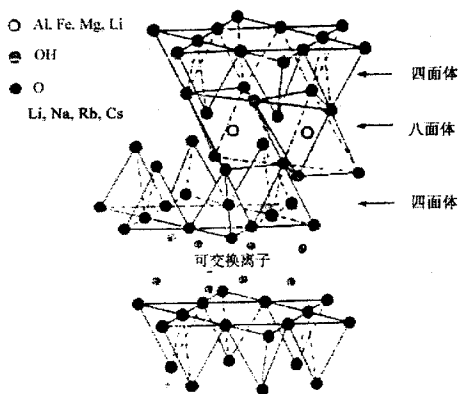


图 1-1 层状硅酸盐 2:1 层结构示意图

Figure 1-1 Scheme for layered Silicates with 2:1 layers structure.

1.2.3 聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料的典型结构及其表征

根据硅酸盐片层在聚合物基体中分散程度的不同, 可将聚合物基层状硅酸盐复合物分为四类 (Fig.1-2): (a) 不相容复合物, 即硅酸盐颗粒在聚合物基体中分散性特别差, 呈团聚结构, 表现出与聚合物基体的不相容性^{[17]、[20]}; (b) 部分相容复合物, 即硅酸盐颗粒与聚合物基体有一定的相容性, 可分散于聚合物基体中, 但聚合物无法插层于硅酸盐片层间, 体系呈现一般普通粒子填充聚合物的性能^[25]; (c) 插层型复合物, 即聚合物可以插层进入硅酸盐片层间, 但尚不能克服片层间作用力, 硅酸盐片层的有序性依然存在^[17]; (d) 剥离型复合物, 即聚合物完

全插层于硅酸盐片层，硅酸盐片层堆叠的有序性被破坏，并使片层剥离，均匀分散于聚合物基体中，得到真正意义的纳米复合材料^[26]。其中，剥离型复合物最能够充分体现聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料的独特性能，因此，任何聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料制备方法的研究与开发，均应以得到剥离型复合物为最终目的。

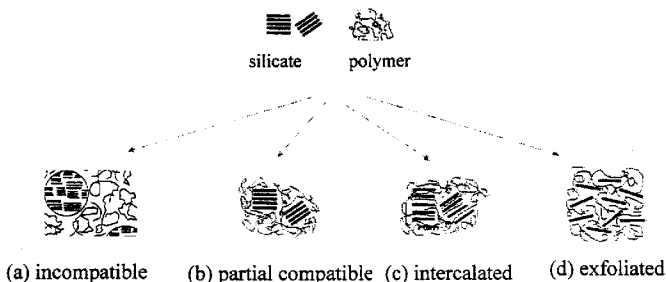


图 1-2 聚合物基层状硅酸盐复合物几种典型结构

Figure 1-2 Typical structures of polymer-layered silicates nanocomposites.

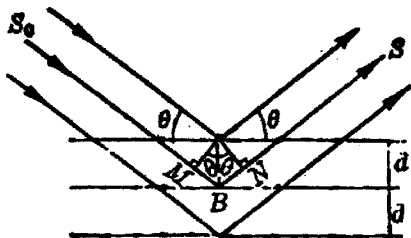


图 1-3 Bragg 公式示意图

Figure 1-3 Scheme of Bragg expression.

聚合物插层或硅酸盐片层剥离的程度,可以用其 X-衍射 (XRD) 图很好地表征。X-射线通过晶体时,会发生衍射效应而在某些方向产生强度不一的衍射线。衍射线的方向和强度,取决于晶体内部原子的种类及其在三维空间的排布方式。不同的排布方式得到的衍射线就形成衍射图谱。一个三维晶体对 X-射线的衍射,完全可以看作是晶体中不同取向的原子面网对 X-射线的反射。反射线的方向由 Bragg 公式 (Fig.1-3) 决定^[27]:

$$2d \sin \theta = \lambda \quad (1-1)$$

或

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \quad (1-2)$$

式中, d : 反射面网的面网间距

λ : 入射 X-射线的波长

θ : 入射角与反射角间的夹角, 2θ 称为衍射角

因此,可从其 XRD 图中,001 面衍射峰对应的衍射角 2θ 位置的变化,算出其片层间距 d_{001} (参见 Fig.2-3 d_{001} 的意义)。以表征聚合物一层状硅酸盐纳米复合材料中硅酸盐片层的分散状况,如果硅酸盐与聚合物复合前后的 001 面衍射峰对应的衍射角 2θ 位置不变,则表明得到的复合物中硅酸盐并未很好分散,而主要形成团聚体。对应 Fig.1-2, 不难想象此时得到的为不相容或部分相容复合物;若 001 面衍射峰对应的衍射角 2θ 位置向小角方向移动,则表明复合物中有一定聚合物分子插层进入硅酸盐片层间,致使层间距增大,得到插层型复合物;若在现有实验仪器观测范围内 (一般 $2\theta \geq 1^\circ$), 发现 001 面衍射峰弥散甚至消失,表明此时复合物中, $d_{001} > 8 \text{ nm}$, 或硅酸盐片层的有序度已经被破坏;若通过 TEM 观察证明已不存在硅酸盐的有序结构,则可认为硅酸盐片层已经剥离,得到剥离型复合物 (Fig.1-4)。

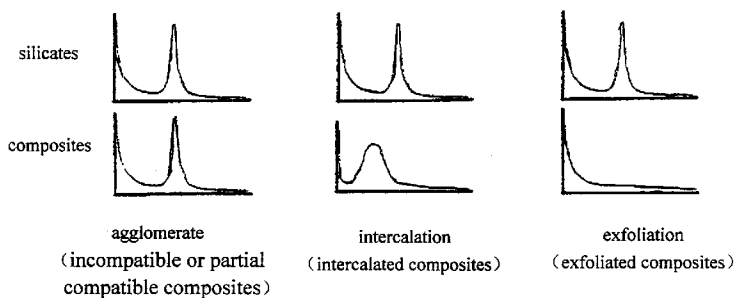


图 1-4 硅酸盐及其在复合物中分散程度所对应的 XRD 图

Figure 1-4 XRD patterns for silicates and the composites.

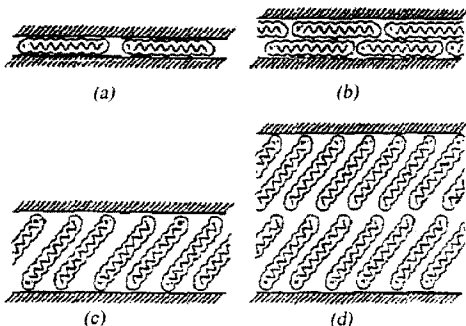


图 1-5 烷基链在层状硅酸盐片层间堆积方式模型

(a) 单层排列; (b) 双层排列; (c) 斜立排列; (d) 双斜立排

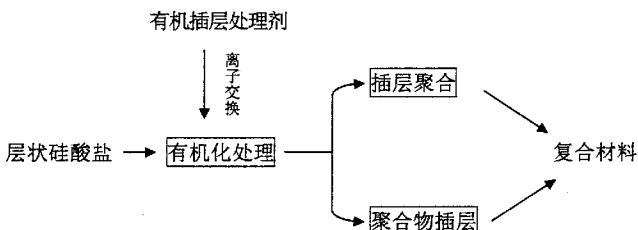
Figure 1-5 Alkyl chain aggregation in layered silicates:

(a) lateral monolayer; (b) lateral bilayer; (c) paraffin-type monolayer and (d) paraffin-type bilayer.

1.2.4 聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料制备方法简介

制备方法的合理可行,是得到性能优良复合材料的关键。对纳米复合材料,特别是对聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料制备方法的探索一直备受关注。选取适当的层状硅酸盐品种,采用适宜的合成、复合方法,制备具有剥离结构、性能优良的聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料,成为近年来研究热点。

通常,聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料的制备有以下工艺路线:



首先,通过离子交换反应,将有机阳离子(一般为烷基季铵盐)引入层状硅酸盐片层间,使其层间距增大。层间的阳离子与聚合物具有一定的亲和力,有利于单体或聚合物插层。迄今,聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料的制备方法主要有插层聚合^[28-31]和聚合物插层^[32]。聚合物插层又主要分为溶液插层^[33-35]和熔融插层^[36-42],用这些方法均成功制备了具有剥离结构的聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料。与插层聚合和聚合物溶液插层相比,熔融插层法无需使用大量溶剂,且能够使用普通的塑料加工设备,更环境友好,更高效、可行,更易工业化,同时也具有更广阔的应用前景。

一. 层状硅酸盐的有机化处理

要使聚合物进入层间距为 1nm 左右的硅酸盐片层,并克服片层间作用,得到剥离型的聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料是非常困难的。为此,必须通过两种途径以增加聚合物插层的可能性,一是增加片层间距,二是增加片层与聚合物的相互作用。有机化处理,即选用长链烷基季铵盐或阳离子表面活性剂等插层剂,通过离子交换反应,将有机阳离子引入其片层间,即可使亲水的硅酸盐片层表面变为亲有机物,改善硅酸盐与聚合物基体的界面作用。关于这方面的研究已经有大量的报道^[43]。

有机化处理的效果评价, 应该是较大的层间距与较强的亲聚合物作用相结合。层间距增大的程度与处理剂的种类、硅酸盐片层间阳离子的种类及硅酸盐的离子交换容量(CEC, Cation Exchange Capacity, meq/100g)有关, 而亲聚合物作用的强弱, 则主要与处理剂种类及其所带官能团的品种有关。通常, 通过离子交换反应, 烷基季铵盐的阳离子可以吸附于硅酸盐表面, 而亲聚合物的烷基链则远离硅酸盐表面, 并在片层间呈现如 Fig.1-5 所示的堆积方式^[44]:

硅酸盐的离子交换容量 CEC 的大小及插层剂中烷基链长度对有机化处理也有较大影响。Vaia 等^[36]用聚苯乙烯(PS)作基体, 选取烷基链长度分别为 6、9~16、18 个碳原子的有机处理剂, 与 CEC 分别为 150 meq/100g、100 meq/100g、80 meq/100g 的粘土复合。结果发现, 当硅酸盐的离子交换容量较低时, 无插层发生, 脂肪族烷基链在硅酸盐片层间呈单层排列, 层间距较小。采用静态退火法制备复合物, 当温度小于 160℃, 烷基链长小于 12 个碳原子时, 也无插层发生。

二. 插层聚合

尽管经过有机化处理, 但片层间距相对于聚合物分子而言仍然很小。因此, 最初对硅酸盐插层方法的研究自然始于插层聚合, 即先将小分子的单体插入硅酸盐片层中, 再原位聚合, 将片层剥离分散, 得到聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料。漆宗能等^[9]将己内酰胺插入蒙脱土片层中, 通过缩聚反应原位聚合, 制备了聚酰胺/蒙脱土纳米复合材料; Okamoto 等^[30]采用原位插层自由基聚合法, 制备了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/蒙脱土、PS/蒙脱土纳米复合材料, 并用 XRD 和 TEM 研究了复合物的结构, 证实得到了剥离型聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料。同时, 复合物表现出较高的储能模量和玻璃化转变温度, 具有优良的机械性能和耐热性。

插层聚合的局限在于, 很多聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料都不能用这种方法制备。除己内酰胺、甲基丙烯酸甲酯和苯乙烯外, 丙烯酸、丙烯腈等单体也可以进入蒙脱土片层间并聚合。插层聚合受单体浓度、反应条件、引发剂(自由基聚合时)品种和用量等因素的影响。

三. 溶液插层

溶液插层是一种应用较广的聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料制备方法。其过程为: 先将聚合物配制成一定浓度的溶液, 在一定的温度下, 将其与已有机化处理的硅酸盐溶液混合。在溶剂作用下, 聚合物插层于硅酸盐片层间。经干燥后, 即可得到聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料。目前, 能较好用于溶液插层的聚合物大多为极性聚合物, 这是因为能较方便地得到聚合物的溶液, 并能与层间插层

处理剂较好作用。见诸报道的有尼龙^[32]、聚酰亚胺^[33]、环氧树脂^[34]、聚氨酯^[35]等。而对于如 PP、PE 等不易制备其溶液的聚合物，溶液插层法有一定局限性。需要指出的是，即使聚合物溶液可容易得到，由于在制备过程中需要使用大量的溶剂，待插层结束后，又要除去这些溶剂，这就给环境带来极大的污染。因此，溶液插层的局限性较大。

四. 熔融插层

熔融插层指的是在聚合物玻璃化温度以上、静态退火状态下或在熔融温度以上、剪切作用下，聚合物直接插层进入层状硅酸盐片层间，从而得到聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料。这种方法无需使用大量溶剂，且环境友好。其使用的设备均为普通的塑料加工设备，如挤出机、压机、混炼机等。更加高效、可行，便捷，同时也具有更大的工业化前景。因此，熔融插层自出现之日起，就受到广泛关注。

1.3 熔融插层法研究进展

相对而言，近年来国内外对聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料熔融插层的报道不多，研究的大多是聚合物-蒙脱土体系。涉及的聚合物主要有尼龙 (PA-6, PA-66)^[37-38]、PS^[20, 25-26]、EVA^[40]、PP^[17]、聚醚酰亚胺 (PEI)^[42]等。见诸报道的熔融插层具体方法可大致分为静态退火 (statically annealing) 和剪切共混 (mixing under shear) 两种，或者两者的结合。熔融插层过程硅酸盐的分散剥离程度，除依赖于聚合物基体与硅酸盐片层插层处理剂的相互作用外，还受到混合剪切条件的强烈影响。熔体粘度、剪切速率、挤出机对熔体的剪切强度 (如螺杆结构) 以及混合温度和停留时间等因素，都会影响插层的效果和复合材料的最终性能。

1.3.1 静态退火熔融插层

Vaia 等^[36, 39]将聚合物与经有机化处理的层状硅酸盐 (有机硅酸盐) 进行机械混合。70MPa 下压制成粒子，再置入真空中，于聚合物玻璃化温度以上静态退火。随着退火时间的增加，得到不同插层程度的复合物。用 XRD 通过测试硅酸盐片层 (001) 面衍射峰位置的变化，根据 Bragg 公式^[27]计算硅酸盐片层间距，以表征不同退火时间所得到的复合物插层程度，并由此进行熔融插层动力学研究。用不同的烷基季铵盐作为钠基蒙脱土的有机插层处理剂，得到各种有机蒙脱土。将这些蒙脱土分别与 PS、聚 (3-溴苯乙烯) (poly(3-bromostyrene))、聚乙烯环己烷 (poly(vinylcyclohexane))、聚 (2-乙烯基吡啶) (poly(2-vinylpyridine))

等苯乙烯及其衍生聚合物进行静态退火熔融插层, 获得聚合物层状硅酸盐复合物, 并研究了有机插层剂处理、退火温度、聚合物分子量以及组分间的相互作用等因素对熔融插层的影响。结果表明, 对于静态退火熔融插层法, 插层的程度强烈依赖于硅酸盐的有机处理和组分间的相互作用。对于极性(如苯乙烯基类)聚合物, 其分子链所包含的基团可以和有机插层剂发生诸如 Lewis 酸碱等化学作用, 使聚合物能插层进入硅酸盐片层。在静态退火熔融插层过程中, 由于不存在其他有助于插层的外部作用, 插层的程度自然决定于插层剂和聚合物的相互作用。此外, 烷基季铵盐插层剂中烷基链的长度、烷基链中碳原子个数, 直接影响有机处理后硅酸盐片层间距, 进而影响插层的程度。相对而言, 退火温度的影响明显较小。聚合物分子量也是影响退火插层法的因素之一。分子量小, 插层较易进行, 插层效果较好。其结果是, 复合物中硅酸盐片层的层间距也较大。

1.3.2 剪切共混熔融插层

将聚合物-有机硅酸盐混合物在剪切作用下熔融共混以得到聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料的方法, 被认为是最高效的熔融插层法。Cho 和 Paul^[37]采用单螺杆和双螺杆挤出制备尼龙-6/蒙脱土复合物, 并研究了复合物的结构与性能。当聚合物熔体流动所产生的分散力, 达到可以使得纳米粒子的团聚体分散的程度时, 就可实现纳米粒子在聚合物基体中的分散并形成聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料。熔融插层时, 硅酸盐片层剥离的程度, 除受到聚合物-硅酸盐插层剂相互作用的影响外, 还受到熔体粘度、剪切速率以及物料在挤出机中停留时间等熔融混合条件的影响, 而复合物的性能则依赖于硅酸盐片层的剥离程度。

Table 1-1 给出了尼龙-6/蒙脱土(95/5)在不同挤出加工条件下的机械性能。可见, 与通常的混合效果一致, 即由于双螺杆挤出机具有更为强烈的对熔体的剪切作用, 更利于聚合物熔体的插层。

Furnes 等^[38]使用双螺杆挤出机熔融插层制备高、中、低三种不同分子量的尼龙-6/蒙脱土复合物时发现, 有机蒙脱土更易于分散在高分子量尼龙基体中, 成为剥离程度优良的聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料。而在低分子量尼龙体系中可观察到蒙脱土的团聚体。并认为, 这与基体聚合物的熔体粘度有关。分子量较大的聚合物, 其熔体粘度也较大, 易于传递较大的能量, 以使硅酸盐堆叠片层分散。这也与下述熔融插层“层一层剥皮”机理相符。

聚合物-硅酸盐插层剂相互作用对熔融插层的影响也不容忽视。Kawasumi 等^[17]通过双螺杆挤出制备 PP/蒙脱土复合物时发现, 非极性的 PP 由于无法与有机蒙脱土中的插层剂作用, 不能插层于蒙脱土层间, 得不到插层型或剥离型的复

合物。然而,如在体系中加入 PP-马来酸酐接枝低聚物后,PP 即可插层。进一步的研究发现,由于 PP-马来酸酐接枝低聚物带有极性基团,可和插层剂作用,导致 PP-马来酸酐接枝低聚物首先插层进入硅酸盐片层间,再使 PP 插层。

表 1-1 不同加工条件下尼龙-6/蒙脱土(95/5)复合材料机械性能

Table 1-1 Mechanical properties for Nylon-6/montmorillonite (95/5) composites prepared under different processing conditions.

挤出机类型 及加工次数	料筒温度 ($^{\circ}\text{C}$)	螺杆转速 (rpm)	Izod 冲击强度 (J/m)	模量 (GPa)	拉伸屈服强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)
单螺杆 1 次	240	40	34 ± 5	3.47 ± 0.1	74.0 ± 1.6	12 ± 3
单螺杆 2 次	240	40	33 ± 8	3.53 ± 0.1	76.9 ± 0.4	13 ± 1
双螺杆 1 次	230	180	46 ± 6	3.66 ± 0.0	82.1 ± 0.8	29 ± 3
	240	80	41 ± 4	3.66 ± 0.2	82.4 ± 2.0	36 ± 9
	240	180	38 ± 3	3.66 ± 0.1	83.4 ± 0.7	38 ± 19
	240	280	47 ± 8	3.85 ± 0.1	87.6 ± 0.8	38 ± 19
	280	180	44 ± 6	3.72 ± 0.1	81.1 ± 0.6	32 ± 4
双螺杆 2 次	240	180	56 ± 4	3.72 ± 0.1	85.7 ± 0.2	33 ± 6

1.3.3 熔融插层机理探索

熔融插层过程实际上是聚合物分子链向硅酸盐片层扩散的过程。随着扩散程度的不同,可以得到从插层型到剥离型的不同结构的复合物。在静态退火过程中,聚合物扩散主要由聚合物分子与硅酸盐有机插层剂的相互作用决定。

Fig.1-6 给出了在剪切作用下熔融插层逐步进行的“层一层剥皮(layer-by-layer peeling)”机理^[38]。此机理认为,在剪切力作用下,硅酸盐团聚体首先被破坏,形成堆叠的硅酸盐片层,并在剪切作用下,继续破碎,并堆叠成更小的片层。最终的结果是,层层剥离并扩散到聚合物熔体中,形成聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料。根据这一机理,熔融插层过程中剪切作用极为重要。显然,若需得到理想的剥离结构的复合物,对聚合物施加更强的剪切力是必要的。

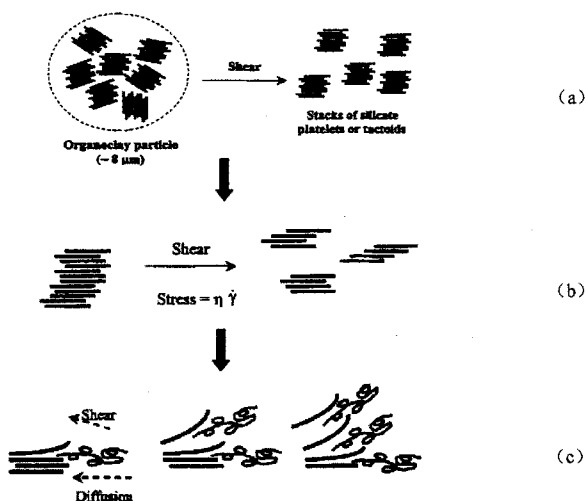


图 1-6 熔融插层过程中粘土片层逐步剥离机理：(a) 粘土粒子破碎
(b) 粘土片层堆叠破碎 (c) 片层剥离

Figure 1-6 Possible layer-by-layer peeling mechanism for melt intercalation: (a) clay particles break; (b) stacks of silicates platelets break and (c) exfoliation.

1.3.4 熔融插层热力学可行性分析

根据热力学原理，对于插层复合过程，其形成过程的自由能变化 ΔG_m 须小于零，即

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \cdot \Delta S_m < 0 \quad (1-3)$$

式中， ΔH_m 为插层过程焓变， ΔS_m 为熵变。在聚合插层过程中，聚合物与插层

剂之间的作用,需在外力作用下进行,故 $\Delta H_m < 0$ 。聚合插层过程中由于聚合物分子插层进入硅酸盐片层,无序度减小,是一个熵减过程,即 $\Delta S_m < 0$,对 $\Delta G_m < 0$ 不利。但若为溶液插层,由于插层过程中大量的溶剂的退出,导致熵增,并足以弥补插层导致熵减带来的不利,即过程总熵变 $\Delta S_m > 0$,有利于溶液插层的进行。然而,熔融插层过程的熵变,没有溶剂的补偿,导致过程熵变为负值,式(1-3)中, $-T \cdot \Delta S_m > 0$ 。故若要使熔融插层过程的自由能变化 $\Delta G_m < 0$,则必须过程的 $\Delta H_m < 0$,且 $|\Delta H_m| > |T \cdot \Delta S_m|$ 。因此,当聚合物与插层剂之间的相互作用足够大时,熔融插层是热力学可行的。

Vaia 等^[25, 36]提出用平均场格子模型 (mead-field lattic-based model) 描述熔融插层热力学。在熔融插层过程中,插层剂的作用除了可以提供与聚合物、粘土表面的相互作用外,还可以提供一定的熵增。高分子链插层进入硅酸盐片层,从熔融无规线团构象转变为受限于二维空间的约束状态,必然引起聚合物熵的减小,这对熔融插层的不利。当层状硅酸盐片层间距由 h_0 增加到 h ,即片层间距变化 Δh 时,体系单位体积内熵变 ΔS_V 由插层剂烷基链引起的熵增 ($\Delta S_V^{chain} > 0$),高分子链插入片层间的熵减 ($\Delta S_V^{polymer} < 0$) 以及增大硅酸盐片层间距引起的片层平动位移熵增 ($\Delta S_V^{clay} > 0$) 组成:

$$\Delta S_V = \Delta S_V^{chain} + \Delta S_V^{polymer} + \Delta S_V^{clay} \quad (1-4)$$

值得注意的是,由于硅酸盐片层的长和宽尺寸(约 100 nm)相对其厚度(约 1 nm)很大,故其平动位移熵增 ΔS_V^{clay} 相对于整体构象熵可以忽略不计,即:

$$\Delta S_V \approx \Delta S_V^{chain} + \Delta S_V^{polymer} \quad (1-5)$$

由此可见,要判断体系总熵变 $\Delta S_V \leq 0$ 是否成立,首先应判断聚合物分子链由熔融自由态变成插层后的受限态所引起的熵减,能否获得由插层剂在插层过程中自由度增加引起的熵增的补偿。但无论怎样,若插层过程有体系的焓变 $\Delta H < 0$ 来补偿熵的损失,在热力学上还是可行的。而熔融插层过程体系的焓变 ΔH 主要来自硅酸盐与聚合物 ϵ_{sp} 、聚合物与插层剂 ϵ_{ap} 以及插层剂与硅酸盐 ϵ_{sa} 之间的相互作用能。熔融插层过程聚合物体系的内能变化 ΔE 可以表示为:

$$\Delta E = A_{sp}^f \varepsilon_{sp} + A_{ap}^f \varepsilon_{ap} + (A_{sa}^f - A_{sa}^i) \varepsilon_{sa} \quad (1-6)$$

式中, A_{jk}^i 、 A_{jk}^f 分别表示插层前及插层后任意两种物质 j - k 相互作用的面积, 下标 s , p , a 分别表示硅酸盐表面、聚合物和插层剂, ε 表示单位面积的相互作用能。其中, 聚合物与硅酸盐间的相互作用能是熔融插层的主要动力。

1.4 聚合物基层状硅酸盐纳纳米复合材料流变学研究进展

流变学是材料表征的有效方法之一。聚合物的流变行为, 不仅反映了聚合物的组成、结构特点, 而且直接影响材料制品的最终性能。研究聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料的流变行为具有重要的学术价值和工程意义。聚合物熔体流变学研究, 不仅可以为材料的成型加工提供丰富的信息, 同时也是研究高分子材料结构-性能关系的重要手段。其中聚合物熔体的稳态流变行为反映了聚合物熔体分子链之间内摩擦的大小, 动态流变行为则主要反映分子链的柔顺性及粘弹性。对于填充聚合物体系流变特性的研究, 还可获得填料含量、形状尺寸、填料-聚合物相互作用等因素对其流变行为影响的信息, 从而进一步解体系微观结构的形成、演化以及高分子链在特定条件下的松弛过程。在这一领域的研究已获得了许多规律性的认识^[45-48]。近年来, 聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料由于具有独特的形态结构, 可作为分子受限聚合物模型, 对其结构性能关系的研究也日益受到重视^[36, 42]。然而相对于制备方法、力学性能而言, 对这类聚合物基纳米复合材料流变行为的研究明显不足。研究发现, 在剪切应力作用下, 均匀分散于聚合物基体中的层状硅酸盐片层能够沿应力方向取向, 而聚合物分子受限于硅酸盐片层^[49-51]。与聚合物本体或与普通的无机粒子填充聚合物复合材料相比, 聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料的流变行为, 有其独特之处^[30, 52]。

对聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料流变行为研究, 更多集中在动态粘弹性方面, 涉及的体系有尼龙-6 (nylon 6)^[37-38, 49]、苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物 (polystyrene-polyisoprene)^[50]、聚 ε -己内酯 (poly(ε -caprolactone))^[49, 53]、PS^[54]和 PP^[51, 55]基层状硅酸盐的插层或剥离型纳米复合材料。研究结果表明, (1) 对于聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料, 在硅酸盐含量很低 (约 1-2 vol.%) 即可在低频区观察到类固 (solid-like) 流变行为。而此时, 纯聚合物基体仍呈现类液 (liquid-like) 流变行为, 即在低频区, 聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料熔体的储能模量 G' , 与损耗模量 G'' , 的频率 ω 依赖性偏离线性粘弹关系

$G' \propto \omega^2, G'' \propto \omega^1$, 向类固行为转变, 出现所谓的“第二平台”现象^[52]。表明当聚合物分子链插层进入硅酸盐片层间时, 聚合物分子受限于硅酸盐表面, 即便硅酸盐含量很低, 仍可以对复合物的长时弛豫带来较大影响。(2) 可以利用时温叠加 (time-temperature superposition) 原理得到主曲线。

相对于动态粘弹性, 对聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料的稳态流变行为的研究更少。Solomon 等^[51]对 PP 基蒙脱土纳米复合体系的线性及非线性流变测试表明, 硅酸盐片层之间由于粒子相互作用, 在复合体系中形成了较弱的粒子网络, 使其呈现独特的流变特性; Krishnamoorti 等^[56]的研究则表明, 在高剪切速率下, 硅酸盐片层会取向, 取向流动控制了聚合物基层状硅酸盐复合材料的粘弹性; 而漆宗能^[57]等则认为, 对超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) /高岭土体系的稳态流变行为而言, 填充量越高, 体系熔体粘度越低; 致使在观测范围内, 可得到完整的流动曲线, 而并非如聚合物基体 UHMWPE 熔体那样出现熔体破碎。

由此可见, 与普通填充聚合物体系不同, 对聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料的研究, 除关注粒子含量等常规因素外, 更重要的是, 要对硅酸盐片层的拓扑形状、片层的剥离程度、片层的形态结构及片层与聚合物的相互作用给予更多的关注, 并与其他表征手段相联系, 以获得更多的结构-性能关系的信息。

1.5 聚乙烯-蒙脱土纳米复合材料及课题的提出

1.5.1 聚乙烯-蒙脱土纳米复合材料研究进展

蒙脱土是一类典型的层状硅酸盐矿物, 其基本结构单元是由一片铝氧八面体夹在两片硅氧四面体之间靠共用氧原子而形成的 2:1 型层状结构, 每一片层厚度约 1nm, 长和宽各约 100 nm, 层间充满了可交换阳离子^[24], 这些阳离子与片层的结合并不十分牢固, 在一定的, 并不苛刻的条件下, 通过离子交换反应, 即可将阳离子置换, 并使层间距改变, 利于聚合物插层进入其片层间, 并逐步剥离得到纳米复合材料。因此, 蒙脱土成为迄今制备聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料的最重要的研究对象。

就热力学可行性而言, 聚合物与硅酸盐表面的相互作用是插层 (特别是熔融插层) 得以顺利进行的重要推动力。尽管经过有机插层处理后, 蒙脱土的表面已有一定的亲有机性, 可很好地分散于尼龙, PS 等极性聚合物中, 形成插层或剥离的纳米复合材料。而对于在非极性聚合物中的分散, 由于无相互作用的官能团存在, 仍难以进行。但如果找到一种可以连接聚合物基体与蒙脱土表面的“桥梁”——相容剂, 则聚合物分子的插层与硅酸盐片层的分散剥离, 仍能顺利进行。

如 Solomon^[51] 用马来酸酐接枝 PP 做相容剂制备得到具有剥离结构的聚丙烯-蒙脱土纳米复合材料,即是这一设想的成功例证。相对于其他聚合物基体系,对聚乙烯基蒙脱土纳米复合材料体系的研究较少。Dubois等^[58]用所谓的“polymerization-filling technique, PFT”技术,制备高密度聚乙烯(HDPE)基纳米复合材料。该方法首先将含有甲基铝氧乙烷(methylaluminumoxane)的Ziegler-Natta 催化剂处理硅酸盐填料表面,然后使乙烯和/或 α -烯烃在填料表面聚合,得到高刚性、高韧性的超高分子量高密度聚乙烯基纳米复合材料。用熔融插层法制备聚乙烯基蒙脱土纳米复合材料的研究也有报道。Wang^[59]用阳离子表面活性剂做增容剂,将HDPE与钠基蒙脱土在双辊开炼机上混合,熔融插层得到插层型复合材料;Zhang等^[60]采用在HAKKE转矩流变仪混炼后再在真空烘箱中静态退火的熔融插层法,同样得到具有插层结构的LDPE-蒙脱土复合物。用锥型量热法(cone calorimetry)表征复合体系的燃烧性能,发现由于聚合物分子插层进入硅酸盐片层,使复合体系的难燃性增加。Gopakumar等^[61]用HDPE作基体,用马来酸酐接枝聚乙烯作增容剂,与经不同插层剂处理的蒙脱土在BRBENDER转矩流变仪熔融混炼复合,得到剥离型纳米复合材料,并研究了材料的力学性能、热性能及动态粘弹特性。结果表明,复合体系的结构及蒙脱土的含量对材料的上述性能影响较大;而剥离分散于聚合物基体中纳米尺度的硅酸盐片层,在结晶过程中起到成核剂的作用,使聚合物结晶速率增大、结晶温度升高、结晶度下降。

由此可见,用熔融插层法制备聚乙烯基蒙脱土纳米复合材料,在理论和实际上都是可行的。制备得到的复合材料,具有独特的性能,开展相关研究具有重要的理论价值和应用前景。

1.5.2 课题的提出

对一种性能优异的材料的研究,寻求工业化的可行性是除了学术意义外的另一目的。在对聚合物层状硅酸盐纳米复合材料的研究中,能达到这一目的的最成功的体系之一是尼龙-蒙脱土复合材料,它可以获得高出本体聚合物1~2倍的热变形温度;而PET-蒙脱土复合材料,以其较高的气体阻隔性也有工业化产品。除此之外,目前基于这一类复合材料的研究,大多数还停留在实验室,能规模生产应用的并不多见。在理论研究方面,鉴于研究手段的局限,对这一复合体系的理论研究,还有大量的领域值得探索,特别是对这一体系的流变学研究,尚不充分。在制备方法和制备工艺方面,最具有工业化前景的熔融插层法,尤其是机理还有待于进一步深入探讨,其动力学、热力学的研究也尚待更加系统。剪切共混熔融插层过程中,蒙脱土片层剥离的程度,除受到聚合物-插层剂相互作用影响外,还受到熔体粘度及挤出加工条件的影响,这些也值得深入探索。

LDPE 是一种应用广泛的通用塑料, 牌号众多, 熔体粘度差异较大, 具有较大的选择范围。但对以其为基体的聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料的报道相对较少。由于 LDPE 在包装工业领域具有不可替代的地位, 如果通过工艺简单、绿色环保、成本低廉的方法制备得到 LDPE 基蒙脱土纳米复合材料, 并使复合材料阻隔性能有较高的提高, 则材料将具有良好的应用前景, 产生较大的社会效益和经济效益。另一方面, LDPE 为非极性聚合物, 很难直接插层进入硅酸盐片层间, 需要借助于增容剂等第三组分才能与硅酸盐片层良好结合。因此, 对其制备方法的探讨, 在理论上也十分富有挑战性。

众所周知, 动态流变学方法是研究多相/多组分体系形态与结构的一种有效方法。作为一种性能独特的多组分体系, 聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料的分散相具有独特的形态, 与聚合物基体有独特的界面结合。在一定的条件下该复合体系又会表现出怎样的流变行为? 如何将动态流变学方法与研究该复合材料形态结构的其他方法相结合? 这些问题的解决无疑会令研究者深感兴趣。

为此, 我们拟用相对便捷并易于实现后续工业化的熔融插层方法, 选择合理的加工工艺条件, 制备具有插层、剥离结构及独特性能的聚乙烯基蒙脱土纳米复合材料。在此基础上, 研究其流变行为, 并结合其他表征手段和方法, 探索流变特性—结构—性能关系, 以期建立聚合物基蒙脱土纳米复合材料结构模型。

1.5.3 主要研究的内容

1. 蒙脱土结构稳定性的研究

采用热失重、球磨机研磨、X-衍射、动态流变等方法, 研究热、机械力对蒙脱土结构的影响, 以及蒙脱土结构的稳定性对复合材料最终结构、性能的影响。在此基础上, 探索适宜的熔融插层工艺。

2. 增容剂对复合物结构的影响

选用不同的增容剂, 用 X-衍射、透射电子显微镜等方法表征复合物结构, 考察不同增容剂对比对复合物结构的影响, 得到最佳配方, 制备具有剥离结构的聚乙烯基蒙脱土纳米复合材料。

3. 复合材料熔体稳态剪切流变行为

用高级流变扩展系统平板模式、毛细管流变仪等手段研究具有剥离结构的复合体系熔体的稳态剪切流变行为, 讨论不同蒙脱土含量的聚乙烯基蒙脱土纳米复合材料熔体在低剪切速率下的剪切变稀现象, 以及在高剪切速率下蒙脱土含量对熔体剪切粘度、非牛顿指数的影响; 探索蒙脱土在聚合物基体中的剥离分散与熔

体剪切流动的关系。

4. 复合材料动态粘弹性

用高级流变扩展系统研究在小应变条件下,不同蒙脱土含量的聚乙烯基蒙脱土纳米复合材料熔体的长时弛豫行为,讨论蒙脱土含量及复合材料结构对复合体系熔体动态粘弹特性的影响,并结合透射电子显微镜等表征方法研究复合体系的结构,建立硅酸盐片层形态结构、分散状态与体系独特粘弹行为之间的关系。

5. 复合体系熔体粒子网络的形成与稳定

用高级流变扩展系统,研究复合体系熔体硅酸盐片层粒子网络的形成与稳定,推测复合物结构的微观信息。

参考文献

- 1 R.Roy, S.Kormarneni, et al, *Mater, Res, Soc, Symp, Proc*, 1984, 32
- 5 R. A. Vaia, E. P. Giannelis, *Polymer*, 2001, 42:1281
- 6 G-M. Kim, D.-H. Lee, et al, *Polymer*, 2001, 42:1095
- 7 D. J. Suh, Y. T. Lim, O. O. Park, *Polymer*, 2000, 41:8557
- 8 Jian-Xiong Li, Jingshen Wu, Chi-Ming Chan, *Polymer*, 2000,41:6935
- 9 漆宗能, 等, 中国专利, CN 1138593A, 1996
- 10 陈光明, 沈德言, 等, *高等学校化学报*, 2000, 21 (4): 657
- 11 周重光, 李桂芝, 等, *高分子材料科学与工程*, 2000, 16 (2): 109
- 12 董元彩, 孟卫, 等, *塑料工业*, 1999, 27 (6): 37
- 13 刘立敏, 朱晓光, 漆宗能, *高分子学报*, 1999, (3): 274
- 14 舒中俊, 陈光明, 漆宗能, *塑料工业*, 2000, 28 (3): 24
- 15 Yoshitsugu Kojima, Arimitsu Usuki, MasayavKawasumi, et al, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1993, 31:983~986

- 16 Yoshitsugu Kojima, Arimitsu Usuki, MasayavKawasumi, et al, *Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry*, 1993, 31:1755~1758
- 17 Masaya Kawasumi, Naoki Hasegawa, et al, *Macromolecules*, 1997, 30:6333~6388
- 18 Yang Y, Zhu ZK, Yin J, Wang XY, Qi ZN, *Polymer*, 1999, 40:4407~4414
- 19 Strawhecker KE, Manias E, *Chem. Mater.* 2000, 12:2943~2949
- 20 王胜杰, 李强, 等, *高分子学报*, 1998, (2): 149~153
- 21 邹志明, 章永化, 龚克成, *中国塑料*, 2000, 14 (11): 81~83
- 22 Tsai HL, Schindler JL, Kannewurf CR, Kanatzidis G, *Chem. Mater.*, 1997, 9:875~878
- 23 Gilman JW, Jackson CL, Morgan AB, et al, *Chem. Mater.*, 2000, 12:1866~1873
- 24 罗谷风主编, *基础结晶学与矿物学*, 南京大学出版社, 1993
- 25 Richard A. Vaia, Emmanuel P. Giannelis, *Macromolecules*, 1997, 30:7990~7999
- 26 Cheon Il Park, O Ok Park, et al, *Polymer*, 2001, 42:7465
- 27 吴人杰主编, *现代分析技术*, 上海科技出版社
- 28 M. Okamoto, S. Morita, T. Kotaka, *Polymer*, 2001, 42:2685
- 29 E. Reynaud, T. Jouen, et al, *Polymer*, 2001, 42:8759
- 30 Masami Okamoto, Satoshi Morita, et al, *Polymer*, 2000, 41:3887
- 31 赵竹第, 李强, 等, *高分子学报*, 1997, (5): 519
- 32 J. S. Shelley, P. T. Mather, K. L. DeVries, *Polymer*, 2001, 42:5849
- 33 T. Agag, T.Koga, T. Takeichi, *Polymer*, 2001, 42:3399
- 34 X. Kormmann, H. Lindberg, L. A. Berglund, *Polymer*, 2001, 42:1303
- 35 T.-K. Chen, Y.-I. Tien, K.-H. Wei, *Polymer*, 2000,41:1345
- 36 Richard A. Vaia, Emmanuel P. Giannelis, *Macromolecules*, 1997,30:8000~8009
- 37 J. W. Cho, D. R. Paul, *Polymer*, 2001,42:1083~1094
- 38 T.D.Fornes, P.J.Yoon, H. Keskkula et al, *Polymer*, 2001, 42:9929

- 39 Richard A. Vaia, Klaus D. Jandt, et al, *Macromolecules*, 1995, 28:8080
- 40 M. Zanetti, G. Camino, et al, *Polymer*, 2001, 42:4501
- 41 T. D. Fornes, P. J. Yoon, et al, *Polymer*, 2001,42:9929
- 42 Jun-Chao Huang, Zi-Kang Zhu, Jie Yin, Xue-feng Qian, *Polymer*, 2001,42:873~877
- 43 Michael Alexandre, Philippe Dubois, *Materials Science and Engineering*, 2000,28:1~63
- 44 R.A. Vaia, R.K. Tetkolsky, E.P. Giannelis, *Chem. Mater.* 1994,6:1017~1022
- 45 卢红斌, 杨玉良, *高分子通报*, 2001, (6): 18~26
- 46 A. J. Poslinski, M. E. Ryan, R. K. Gupta, S. G. Seshadri and F. J. Frechette, *Journal of Rheology*, 1988,32(7):703~735
- 47 Mirta I. Aranguren, Elsi Moro, Jon V. Degroot, et al, *Rheology*, 1992, 36(6):1165~1182
- 48 A.J. Poslinski, M.E. Ryan, R.K. Gupta, et al, *Journal of Rheology*, 1988, 32(7):703~735
- 49 R. Krishnamoorti, and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, 1997, 30, 4097~4102
- 50 J. Ren, A. S. Silva, and R. Krishnamoorti, *Macromolecules*, 2000, 33, 3739~3746
- 51 M.J. Solomon, A.S. Almusallam, K.F. Seefeldt, *Macromolecules*, 2001, 34: 1864~1872
- 52 R. Krishnamoorti, K. Yurekli, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2001,6:446~470
- 53 E. P. Giannelis, R. Krishnamoorti, E. Manias, *Adv. Polym. Sci.* 1999, 138:107~147
- 54 B. Hoffmann, C. Dietrich, Thomann, C. Friedrich, et al, *Macromolecule Rapid Communication*, 2000, 21:57~61
- 55 G. Galgali, C. Ramesh, A. Lele, *Macromolecules*, 2001, 34:852~858
- 56 R. Krishnamoorti, J. Ren, A.S. Silva, *J. Chem. Phys.* 2001,114:4968~4973

- 57 漆宗能, 尚文宇, *聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践*, 化学工业出版社, 2002, 114~116
- 58 P. Dubois, M. Alexandre, F. Hindryckx, R. Jérôme, Homogeneous polyolefin-based composites, *J. Macromol. Sci.:Rev. Macromol. Chem. Phys.* 1998, C38: 511~565
- 59 Shaofeng Wang, Yuan Hu, Qu Zhongkai, et al, *Materials Letters*, 2003, 57:2675~2678
- 60 Jinguo Zhang, Charles A. Wilkie, *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 80:163~169
- 61 T.G. Gopakumar, J.A. Lee, M. Kontopoulou, *J. S. parent, Polymer*. 2002, 43:5483~5491

第二章 聚乙烯-蒙脱土纳米复合材料的制备

2.1 引言

对聚合物基蒙脱土纳米复合材料制备的研究,大部分从蒙脱土原土(MMT)的有机化处理开始,经处理后的蒙脱土称为有机蒙脱土(org-MMT),然后将聚合物与有机土复合得到复合材料。熔融插层法是制备聚合物基蒙脱土纳米复合材料的有效方法之一。熔融插层法主要有两种方式:(1)对于极性聚合物,通常采用聚合物熔体直接与有机蒙脱土复合,借助聚合物分子与有机蒙脱土表面有机插层剂的作用,使聚合物分子直接插层进入蒙脱土片层间^[1-4];(2)对于非极性聚合物,通常在聚合物分子链上接枝极性基团,同时依靠极性基团与有机蒙脱土的作用,实现熔融插层复合^[5]。或者添加相容剂,利用相容剂分别与聚合物基体、有机蒙脱土的相互作用,使聚合物插层导致蒙脱土片层间距增大或剥离分散^[6-9]。

对于聚乙烯基蒙脱土复合材料的熔融插层,有限的文献报道只论及用阳离子表面活性剂、马来酸酐接枝物作增容剂,经双辊混炼机或密炼机混炼,再静态退火。该法是非连续的,效率低,不易工业化,而且对物料的剪切作用不够,得到的复合物结构不完全是剥离态。另一方面,这些报道对三元复合体系中相容剂的作用机理及其对聚合物插层和有机蒙脱土片层剥离分散的影响、蒙脱土硅酸盐片层堆叠结构在热、强机械作用下的稳定性,以及复合过程中蒙脱土剥离分散机理等均未作深入讨论。

本论文拟选取 LDPE 作基体树脂, EVA 等作增容剂,用各种阳离子表面活性剂对钠基蒙脱土(Na-MMT)进行有机化处理,通过双螺杆挤出机的熔融共混实现熔融插层,连续熔融挤出,制备聚乙烯-蒙脱土纳米复合材料,详细讨论各种因素对插层的影响。

2.2 实验

2.2.1 实验原料

2.2.1.1 聚合物

低密度聚乙烯, LDPE, PE-H-18D075, 1C7A, MI=7.1 g/10 min (190°C, 2.16 kg), 北京燕山石油化工股份有限公司化工一厂产品。

2.2.1.2 蒙脱土

- a) 钠基蒙脱土, MMT-115, Kunipia F, 离子交换能力 $CEC = 115 \text{ meq}/100\text{g}$, 纯度 $\geq 99.5\%$, 日本 Kunimine Ind. Co. 产品。
- b) 钠基蒙脱土, MMT-90, 离子交换能力 $CEC = 90 \text{ meq}/100\text{g}$, 纯度 $\geq 95\%$, 浙江华特化工公司产品。
- c) 有机蒙脱土, C_{1618} -MMT, 离子交换能力 $CEC = 90 \text{ meq}/100\text{g}$, 纯度 $\geq 95\%$, 十六烷基三甲基溴化铵(70 wt %)与十八烷基三甲基溴化铵(30 wt %) 混合物共同处理钠基蒙脱土 (MMT-90) 而得, 浙江华特化工有限公司产品。

2.2.1.3 处理剂

- a) 十六烷基三甲基溴化铵, CTAB, Cetyltrimethyl ammonium bromide, 分析纯, 分子式: $C_{19}H_{42}BrN$, 分子量: 364.45, 中国医药集团上海化学试剂公司产品。
- b) 硬脂酸钙, CaSt, 工业品。
- c) 硬脂酸, HSt, 工业品

2.2.1.4 增容剂

乙烯-醋酸乙烯共聚物, EVA, H2020, $MI = 1.6 \text{ g}/10 \text{ min}$ (190°C , 2.16 kg), 新加坡 Polyolefin Co. 产品。

2.2.2 实验方法及样品制备

2.2.2.1 蒙脱土的有机化处理

- a) 用 CaSt 处理 MMT-115: 将 4g CaSt 与 1.5 ml 浓盐酸拌和, 加入 250 ml 去离水中加热溶解, 配成 CaSt 溶液备用; 将 10g Na-MMT-115 加入 400 ml 80°C 的去离水中, 搅拌成均匀溶液, 将已配置好的 CaSt 溶液加入, 强力搅拌 5 min, 静置 48 hr, 抽滤出沉淀物, 经真空干燥, 研磨, 得处理好的蒙脱土, 标记为 CaSt-MMT。
- b) 用 CTAB 处理 MMT-115: 将 4g CTAB 加 200 ml 去离水, 加热溶解, 配成 CTAB 溶液备用; 10g Na-MMT-115 加入 200ml 80°C 的去离水中, 搅拌成均匀溶液, 在 20 min 内搅拌滴加已配置好的 CTAB 溶液, 滴加完毕迅速升温至 90°C , 并伴强搅拌, 恒温搅拌 2 hr 后, 静置 2 hr 后抽滤, 用温度在 80°C 以上的去离水反复冲洗至无卤离子, 真空干燥, 研磨, 得处理好的蒙脱

土, 标记为 CTAB-MMT。

2.2.2.2 球磨

分别将 CTAB-MMT、CTAB-MMT/HSt(10/1) and CTAB-MMT/HSt(5/1) 在球磨机上研磨, 并于不同的球磨时间取样测其 XRD 图谱, 以观测其硅酸盐片层状结构在强机械作用下的变化。选取内径 $\Phi = 53$ mm, 壁厚 12 mm 的样品罐。球磨时, 每个样品罐中有 2 个直径 20 mm 和 16 个直径 10 mm 的不锈钢球, 转速 150 rpm。球磨开始时, 样品的量为 5 g。

2.2.2.3 熔融插层

熔融插层在双螺杆挤出机 (PRISM TES 16 TC, UK) 进行, 挤出工艺为:

料筒温度 140~180 °C

模头温度 170 °C

螺杆转速 50 rpm

复合分别按两种方式进行:

- 一步法, 即将聚合物、蒙脱土、增容剂按一定配比直接挤出。为了使试样经历相似的热历史, 一步法制备的材料在相同工艺条件下挤出两次。
- 两步法, 即将聚合物—增容剂或增容剂—蒙脱土共混挤出, 再与蒙脱土或聚合物复合。

2.2.3 测试仪器与表征方法

2.2.3.1 X-射线衍射 (XRD)

用 X-射线衍射 (XRD) 图谱表征蒙脱土片层状结构的变化及其在聚合物基体中的剥离分散状况。实验在日本理学 Regaku-D/III B 型 X-射线衍射上进行, 连续记谱扫描, CuK α 辐射 ($\lambda = 1.54\text{\AA}$), 管电压 40 KV, 管电流 40 mA, 扫描步宽 0.02°, 扫描范围 $2\theta = 1^\circ \sim 30^\circ$, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$ 。

2.2.3.2 热失重分析 (TGA)

用热失重分析 (TGA) 表征蒙脱土热稳定性。数据在 Perkin-Elmer Pyris1 型热失重分析仪上收集。空气环境中, 试样从 30°C 升到 1000°C, 升温速率为 20°C/min。

2.3 结果与讨论

2.3.1 蒙脱土的有机化处理

本论文分别采用十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 及硬脂酸钙 (CaSt) 对钠基蒙脱土 (MMT, CEC = 115meq/100g) 进行有机化处理, 分别得到有机蒙脱土 CTAB-MMT 和 CaSt-MMT。由 Fig.2-1 所示的 MMT、CTAB-MMT 及 CaSt-MMT 的 XRD 图可看出, 三个对应的 001 面衍射峰的位置是不同的。经有机化处理后, 001 衍射峰的位置向低 2θ 方向移动, 表明有机插层剂已成功插入蒙脱土片层间, 使片层间距变大。MMT、CTAB-MMT 及 CaSt-MMT 三种样品的 d_{001} 分别为 1.2 nm、1.4 nm、2.2 nm。此外, CTAB-MMT 的片层间距较 CaSt-MMT 的为大, 这与其他研究结果类似^[10], 即长链烷基季铵盐与蒙脱土之间能很好地进行阳离子交换反应而插层进入硅酸盐片层间。Fig.2-2 给出的由浙江华特化工有限公司提供的钠基蒙脱土 (MMT-90) 及有机蒙脱土 (C₁₆₁₈-MMT) 的 XRD 图也显示了类似的结果。用十六烷基三甲基溴化铵 (70 wt %) 与十八烷基三甲基溴化铵 (30 wt %) 混合物共同处理钠基蒙脱土 (MMT-90), 得到的有机蒙脱土 C₁₆₁₈-MMT 的硅酸盐片层间距由原来的 $d_{001} \approx 1.5$ nm 增大到 $d_{001} \approx 2.3$ nm。

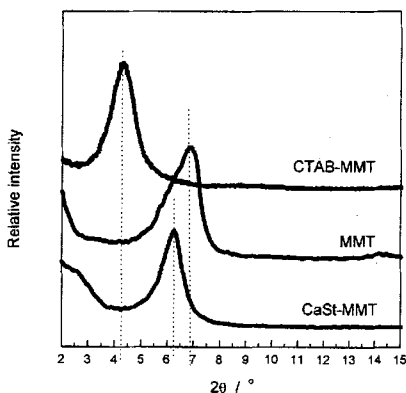


图 2-1 MMT、CTAB-MMT 及 CaSt-MMT 的 XRD 图

Figure 2-1 The XRD patterns for MMT, CTAB-MMT and CaSt-MMT.

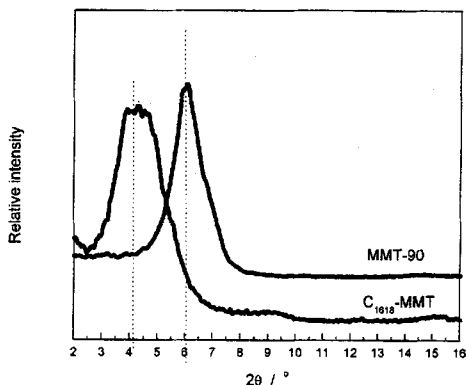


图 2-2 MMT-90、 C_{1618} -MMT 的 XRD 图

Figure 2-2 The XRD patterns for MMT-90 and C_{1618} -MMT.

2.3.2 蒙脱土的热稳定性

由 Fig.2-3 所示的蒙脱土的基本结构是，一片铝氧八面体夹在两片硅氧四面体之间靠共用氧原子而形成的 2:1 型层状结构，层间充满了可交换的阳离子并吸附了一定量的结晶水。蒙脱土的层状堆叠结构具有一定的不稳定性，在热作用下会发生“坍塌”^[11]，层状结构遭到破坏，影响复合过程的插层和剥离，从而影响材料的最终性能。由于双螺杆挤出熔融插层过程中，不可避免的要对聚合物基体和蒙脱土进行较强的热、机械剪切作用。为此，有必要考察在受热、机械作用下，蒙脱土结构的变化，以确定适宜的挤出工艺条件。

由 Fig.2-4 所示的 MMT、CTAB-MMT 及 C_{1618} -MMT 热失重 (TG) 曲线可见，对于 CEC = 115 meq/100g 的纯钠基蒙脱土 MMT，在 20 ~ 100℃ 范围内有一较明显的质量损失，失重大约 13%，这是一个失去片层间吸附水的过程。而在高于 100℃ 后，TG 曲线变得非常平缓，意味着随温度的升高，基本上不再有质量的损失。而经 CTAB 有机化处理后，有机蒙脱土 CTAB-MMT 的 TG 曲线表现

出与纯蒙脱土完全不同的热失重行为。对于 CTAB-MMT，其热失重始于 200℃ 左右，终于 410℃ 左右，失重约 20%。至 800℃ 后，失重趋于平衡，总失重约 26%。表明经有机化处理的蒙脱土与其纯蒙脱土的结构有很大差异。有机蒙脱土片层间充斥的有机插层剂，在 200℃ ~ 410℃ 时会发生热分解，片层间的吸附水明显减少；而纯蒙脱土的片层间仅有水份存在。对于用十六烷基三甲基溴化铵(70 wt %) 与十八烷基三甲基溴化铵(30 wt %) 混合物共同处理钠基蒙脱土(MMT-90, CEC=90 meq/100g) 而得到的有机蒙脱土 C₁₆₁₈-MMT，TG 曲线中呈现类似的行为。从 Fig.2-4 中还发现，C₁₆₁₈-MMT 在 100℃ 有一较小(约 6%) 的热失重，片层间有机物在 240℃ 左右开始分解，至 470℃ 左右结束，过程热失重约 25%。同样，到 800℃ 后，失重趋于平衡，总失重约 32%。

从有机蒙脱土的 TG 曲线可知，熔融插层应在较低的温度下进行，以防止蒙脱土片层间有机物受热分解。两种有机蒙脱土 CTAB-MMT 和 C₁₆₁₈-MMT 表现出不同的热失重行为表明，有机化处理效果，或有机插层剂进入片层间的数量与所选用的蒙脱土种类、有机化处理方法及工艺有关。若仅就热稳定性而言，C₁₆₁₈-MMT 较适宜用于熔融插层。此时，插层温度应低于 200℃，以避免熔融挤出时局部过热造成蒙脱土结构的变化。

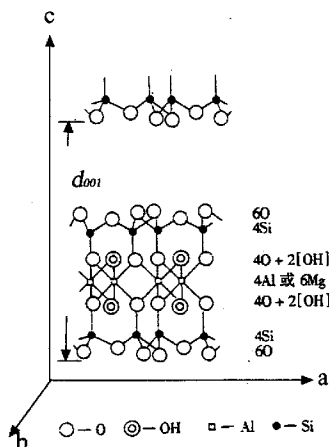


图 2-3 蒙脱土结构示意图

Figure 2-3 The scheme of structure for montmorillonite.

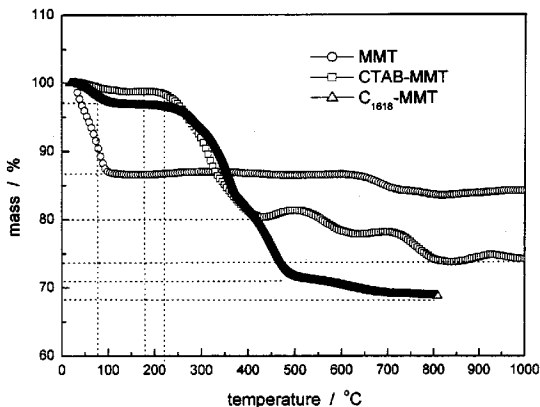


图 2-4 蒙脱土(○)MMT, (□)CTAB-MMT 和(Δ)C₁₆₁₈-MMT 的 TG 曲线

Figure 2-4 The TG curves of (○) MMT, (□) CTAB-MMT and (Δ) C₁₆₁₈-MMT

2.3.3 机械作用对蒙脱土结构稳定性的影响

熔融插层过程中,机械剪作用也是插层动力之一。但剪切作用并非越强越好。Dennis 等^[12]用不同螺杆组合的挤出机熔融插层制备尼龙-蒙脱土复合体系时发现,仅用中等剪切效果的挤出机,才获得完全剥离的纳米复合材料;而用较低或较高剪切效果的挤出机,只能得到插层型的复合物。由此可见,机械剪切作用一方面有利于将硅酸盐分散于聚合物基体中,使插层顺利进行。当剪切太低时,难以达到分散效果。另一方面,若剪切力太强,则可能导致硅酸盐层状结构的破坏,不利于插层。为了解强机械作用对硅酸盐结构稳定性的影响,我们将经有机化处理的蒙脱土 CTAB-MMT 用球磨机在一定条件下研磨,并实时取样进行 XRD 分析。根据 XRD 图上 001 衍射峰位置,用 Bragg 公式计算样品 d_{001} 。不同球磨时间对样品 d_{001} 的影响见 Fig.2-5(a)。随着球磨时间的增加,有机蒙脱土 CTAB-MMT 的层间距逐渐减小。若球磨时在 CTAB-MMT 中添加不同配比的硬脂酸(HSt)润滑剂,也可观测到类似的现象。Fig.2-5 (b)所示 CTAB-MMT/HSt = 10/1 体系的 d_{001} 与球磨时间的关系表明,润滑剂的加入并未改善球磨对蒙脱土结构稳定性的影响。

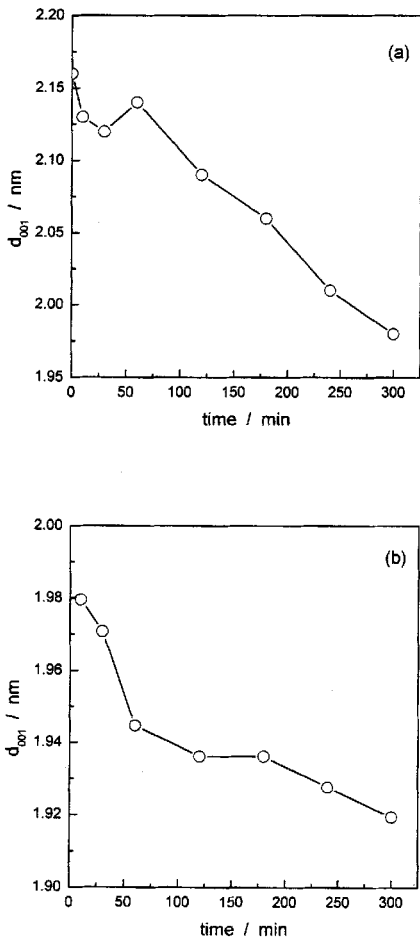


图 2-5 球磨时间对蒙脱土层间距的影响 (a) CTAB-MMT
(b) CTAB-MMT / HSt(10/1)

Figure 2-5 The effect of different mill time on the two layer space for (a) CTAB-MMT, (b)CTAB-MMT / HSt(10/1).

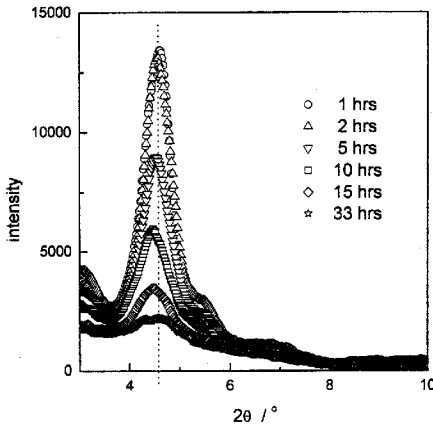


图 2-6 不同球磨时间时 CTAB-MMT/HSt = 5/1 的 XRD 图

Figure 2-6 The XRD patterns of org-MMT / HSt (5/1) for different mill time.

由 Fig.2-6 所示样品 CTAB-MMT/HSt = 5/1 的 XRD 图可见,随着球磨时间增加,001 面衍射峰的位置基本维持在 $2\theta \approx 4.6^\circ$ 处,但略向小角方向漂移。值得注意的是,随着球磨时间的增加,001 面衍射峰的强度逐渐变小。当球磨时间达 33 hr 时,001 面衍射峰变得弥散,几近消失,意味着球磨过程强烈的机械作用及由此产生的热使蒙脱土的层状堆叠结构遭到破坏。若将此蒙脱土用于制备复合材料,将得不到插层或剥离结构的复合材料,并在流变行为上表现出明显的差异。这将在后续相关章节中讨论。强烈机械剪切作用对蒙脱土层状结构的破坏,应是挤出共混熔融插层法关注的一个因素。

2.3.4 聚合物基体 (LDPE) 及增容剂 (EVA) 的插层能力

由于聚合物分子与钠基蒙脱土之间缺乏相互作用力,不能直接插层进入钠基蒙脱土片层间, Fig.2-7(a) 所示的钠基蒙脱土 MMT-90 及其与聚乙烯熔融挤出复合物 (LDPE/MMT-90 = 97/3) 的 X-射线衍射图表明,复合前后蒙脱土 001 面衍射峰位置 $2\theta \approx 6.0^\circ$ 基本不变,意味着蒙脱土片层间距 ($d_{001} \approx 1.46\text{nm}$) 在插层过程中没有变化, LDPE 分子不能直接插层于钠基蒙脱土片层间。Fig.2-7(b) 为有机蒙

脱土 C_{1618} -MMT 及其聚乙烯基复合物 ($LDPE/C_{1618}$ -MMT = 95/5) 的 XRD 图。可见, 钠基蒙脱土有机化处理后, 001 面衍射峰位置向小角 ($2\theta \approx 4.2^\circ$) 方向移动, 表明片层间距显著增大。同时有机化处理使硅酸盐片层表面亲有机性增加, 具有支链结构的 LDPE 可能与有机蒙脱土中的烷基链发生了相互作用而产生焓变, 可补偿熔融插层过程中 LDPE 分子链的构象熵的损失, 并借助剪切作用, 插层进入蒙脱土片层间。但这些因素只能使小部分 LDPE 分子插层, 故 XRD 图上在较小的 $2\theta \approx 3^\circ$ 处出现一较小的衍射峰, 这种现象在 LDPE/ C_{1618} -MMT 复合体系中增大 C_{1618} -MMT 含量时更为明显 (Fig.2-8)。随着 C_{1618} -MMT 含量的增加, $2\theta \approx 3^\circ$ 处的衍射峰强度变化不大, 而 $2\theta \approx 4.2^\circ$ 处所代表的 C_{1618} -MMT 001 面衍射峰强度却逐渐增大, 表明作为非极性聚合物, 聚乙烯分子链上由于不存在与有机蒙脱土表面亲和性较好的基团, 其插层能力相当有限, 只有极少分子在强剪切作用下插层, 使极少数蒙脱土片层间距有限增大, 而大多数蒙脱土在复合过程中仍保持原有的团聚状态, 插层复合前后的 001 面衍射峰位置基本不变。

由此可见, 寻求第三组分作为增容剂, 使其在 LDPE 与 C_{1618} -MMT 之间建立相互作用的“桥梁”, 增加聚乙烯的插层能力, 得到剥离型复合材料, 是熔融插层法制备聚乙烯基蒙脱土纳米复合材料的关键。EVA 具有良好的可熔融挤出加工性、较强的熔融插层能力、与聚乙烯的相容性良好, 可作为增容剂的首选。Fig.2-9 为 C_{1618} -MMT 及其与 EVA 熔融挤出复合前后的 XRD 图谱。可见, 当复合物中 C_{1618} -MMT 含量为 5 wt % 时, 观测不到 001 面衍射峰, 表明 C_{1618} -MMT 在 EVA 基体中完全剥离; C_{1618} -MMT 含量为 15 wt % 时, 分别在 $2\theta \approx 2.4^\circ$ 处和 $2\theta \approx 4.8^\circ$ 处出现衍射峰, 表明此时体系中 C_{1618} -MMT 结构可能为团聚, 插层, 剥离三者共存。

由此可见, 带有极性基团的 EVA, 能与有机土产生较强的相互作用, 在熔融插层过程中使较低含量的有机蒙脱土剥离, 得到剥离型纳米复合材料。而当蒙脱土含量增大 (15 wt %) 时, EVA 具有的插层能力不足以使蒙脱土完全剥离, 复合体系中存在团聚和插层型共存结构。

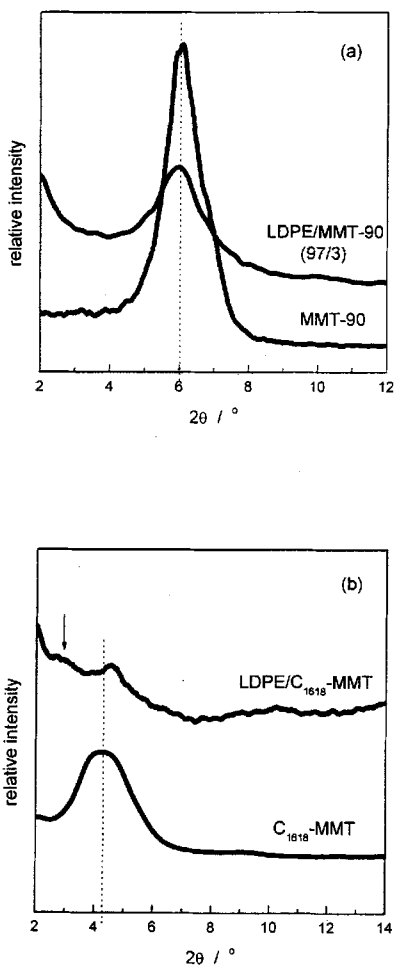


图 2-7 蒙脱土及其聚乙烯基复合材料 XRD 图

Figure 2-7 The XRD patterns for montmorillonites and the composites based on LDPE.

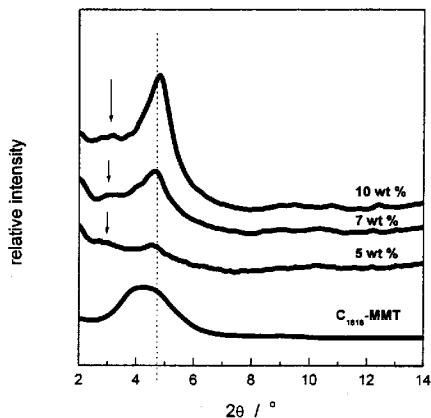


图 2-8 有机蒙脱土及其聚乙烯基复合材料 XRD 图

Figure 2-8 The XRD patterns for mentmorillonites and the composites based on LDPE with different C₁₆₁₈-MMT content.

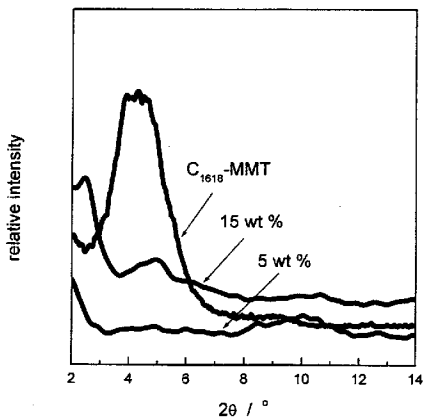


图 2-9 有机蒙脱土及其 EVA 基复合材料的 XRD 图

Figure 2-9 The XRD patterns for mentmorillonites and the composites based on EVA with different C₁₆₁₈-MMT content.

2.3.5 增容剂 (EVA) 对熔融插层的影响

2.3.5.1 复合方式的影响

为了探索最佳的熔融插层工艺路线, 对 LDPE/EVA/C₁₆₁₈-MMT (85/12/3 重量比) 体系的熔融复合, 分别采用了不同的添加 EVA 的方式。方式一为一步法, 即将 LDPE, EVA, C₁₆₁₈-MMT 按配比同时熔融挤出。为了保证相同的热历史, 挤出两次(a)。方式二为两步法, 并且有两种不同的方式, 一是先将 LDPE, EVA 按配比熔融挤出后再与 C₁₆₁₈-MMT 挤出 (b), 二是先将 EVA, C₁₆₁₈-MMT 按配比熔融挤出后再与 LDPE 挤出 (c)。各种方式所得的复合材料, 保持了相同的组分和配比 (85/12/3)。其 XRD 图 (Fig.2-10) 显示, 方式 a 及方式 b 得到的复合材料在 $2\theta \approx 4.6^\circ$ 处均出现明显的衍射峰, 说明这两种方式得到的复合材料中, 蒙脱土团聚体依然存在; 相对而言, 方式 c 得到的复合材料在 $2\theta \approx 4.6^\circ$ 处的衍射峰非常弥散, 表明复合物中蒙脱土片层间距变大, 片层的剥离分散效果最好。由此可知, 一步法对于类似体系熔融插层复合的效果并不理想; 两步法中的方式 c 不失为一种熔融插层制备聚乙烯基-蒙脱土纳米复合材料的良好方法。在方式 c 中, 增容剂首先插层于有机蒙脱土片层间, 增大片层间距, 减小片层间的相互作用力, 同时使有机蒙脱土初始粒子尺寸减小, 提高有机蒙脱土与基体的相容性, 有利于改善下一步聚合物基体分子插层和硅酸盐片层剥离分散。

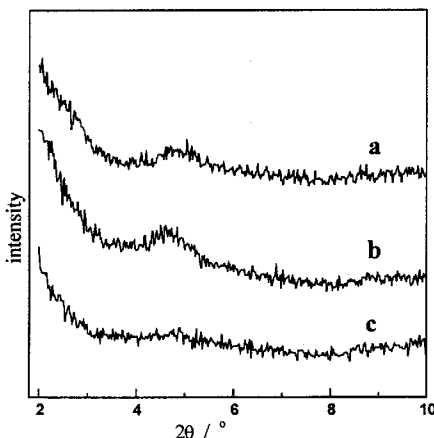


图 2-10 不同复合方式得到的 LDPE/EVA/C₁₆₁₈-MMT (85/12/3) 的 XRD 图

Figure 2-10 The XRD patterns for LDPE/EVA/C₁₆₁₈-MMT (85/12/3) compounds prepared by different melt intercalation methods.

2.3.5.2 聚合物与相容剂配比的影响

采用 2.3.4.1 中方式 c 制备一系列 LDPE/EVA 配比不同,但 C68-Mt 含量均为 3 wt % 的复合材料。通过对其 XRD 图谱 (Fig.2-11) 的分析,发现 LDPE/EVA 对比对复合物中蒙脱土片层间距和片层分散效果的影响呈非线性关系。提高 EVA 含量并非可提高蒙脱土片层的剥离分散效果。Fig.2-11 显示, LDPE/EVA = 77/20 体系的 XRD 图上观测不到 001 衍射峰, LDPE/EVA=90/7 体系 XRD 图上 001 衍射峰也几乎观测不到,表明体系蒙脱土具有很好的片层剥离效果。而 LDPE/EVA = 94/3, LDPE/EVA = 85/12 体系,在 $2\theta \approx 4.6^\circ$ 处的衍射峰比较弥散,表明体系中蒙脱土片层没有完全剥离,还存在一定数量的插层、团聚结构。值得注意的是, LDPE/EVA = 70/27 体系在 $2\theta \approx 2.5^\circ$ 处出现一明显的衍射峰,在 $2\theta \approx 4.6^\circ$ 处的衍射峰几乎消失,表明此复合体系为插层型复合材料。

可见,增容剂 EVA 对熔融插层效果的影响以及在复合体系中的作用机理相当复杂,增容效果应取决于基体树脂、增容剂、蒙脱土三者之间的相互作用的平衡。由于 EVA 与 C68-Mt 之间相互作用较强,有可能对蒙脱土形成一定的“包覆”。当其含量较高时,这种“包覆”会减弱 LDPE 与蒙脱土表面的相互作用,并阻碍 LDPE 插层,只能形成插层型复合材料;当三者相互作用平衡时,先期与蒙脱土复合的增容剂已使蒙脱土片层有一定的剥离但“包覆”并未形成,在随后的复合过程中,允许基体树脂插层,使硅酸盐片层剥离分散,可产生具有剥离结构的复合材料。Dirk Kaempfer 等^[13]采用一步法熔融插层制备的 PP 基蒙脱土纳米复合材料中,也能观察到增容剂对蒙脱土的“包覆”现象。此外还发现,复合物中蒙脱土片层被剥离分散,并被“密封”在相容剂 iPP-g-MA 中。

2.3.6 聚乙烯基蒙脱土纳米复合材料的制备

综上所述,确定采用二步法的方式 c 进行熔融插层,考虑到方式 c 的第一步 EVA 与 C₁₆₁₈-MMT 复合中,若 C₁₆₁₈-MMT 含量太高,不便于加工,故选取 LDPE/EVA=77/20 为最佳配比。为了避免蒙脱土在高温作用下层状堆叠结构坍塌,熔融挤出时,料筒温度控制在 140~180 °C。所得到的不同有机蒙脱土 C₁₆₁₈-MMT 含量复合体系的 XRD 图谱由 Fig.2-12 给出。可见,各体系 XRD 图中 001 衍射峰均不明显,表明蒙脱土的剥离分散状况良好,复合材料为剥离型结构。

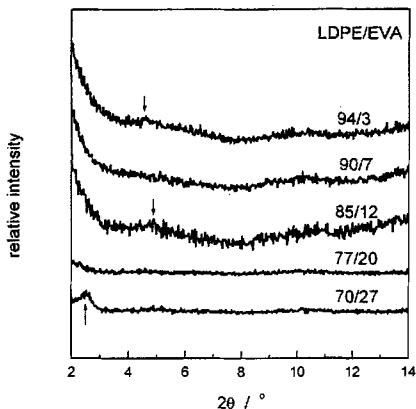


图 2-11 不同 LDPE/EVA 配比复合物的 XRD 图(C_{1618} -MMT 含量为 3 wt %)

Figure 2-11 The XRD patterns for LDPE/EVA/ C_{1618} -MMT compounds with 3 wt % C_{1618} -MMT and varied proportion of LDPE/EVA.

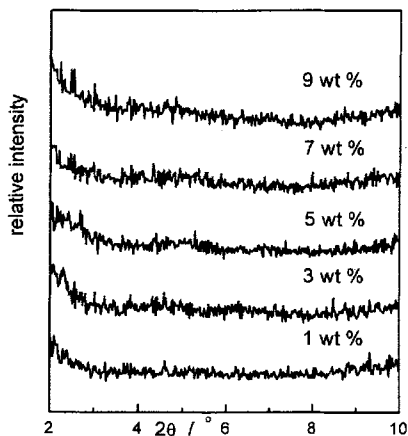


图 2-12 不同蒙脱土含量的 LDPE/EVA/ C_{1618} -MMT (LDPE/EVA=77/20) 复合材料的 XRD 图

Figure 2-12 The XRD patterns for LDPE/EVA/ C_{1618} -MMT composites with various C_{1618} -MMT (LDPE/EVA=77/20).

2.4 小结

1. 聚乙烯分子不能直接插层进入蒙脱土原土的片层间，但却对经有机化处理过的蒙脱土有一定的插层作用；烷基季铵盐及其混合物是蒙脱土有效的有机插层处理剂。
2. 蒙脱土片层的层状堆叠结构具有不稳定性，在热和/或强机械剪切作用下会发生坍塌，影响熔融插层过程中聚合物分子的插层。
3. 相对而言，EVA 比 LDPE 具有更强的插层能力，可以使少量有机蒙脱土完全剥离，得到剥离型纳米复合材料；而 LDPE 只能使蒙脱土片层间距有限增大。增容剂 EVA 的加入，使得 LDPE/EVA/ C₁₆18-MMT 复合物中 LDPE 的插层及蒙脱土片层的剥离成为可能。
4. 增容剂 EVA 的添加方法或者说复合材料的复合制备方式，直接影响复合材料的最终结构；而 EVA 含量对熔融插层效果的影响呈非线性关系，存在最佳配比区。
5. 当恒定 LDPE/EVA=77/20，采用先将 EVA 与有机蒙脱土熔融挤出复合，再与 LDPE 熔融挤出复合的方式，则可用双螺杆挤出机熔融挤出复合，制备具有剥离结构的聚乙烯基蒙脱土纳米复合材料。

参考文献

1. Richard A.Vaia, Klaus D.Jandt, et al, *Macromolecules*, 1995, 28:8080~8085
2. T.D.Fornes, P.J.Yoo, et al. *Polymer*, 2001, 42:9929~9940
3. Chong Min Koo, Hyeong Taek Han, et al. *Macromolecules*, 2002, 35:5116~5122
4. M.Zanetti, G.Camino, et al. *Polymer*, 2001, 42:4501~4507
5. Xiaohui Liu, Qiuju Wu, *Polymer*, 2001, 42:10013~10019
6. Cheon Il Park, O Ok Park, et al. *Polymer*, 2001, 42:7465~7475
7. Masaya Kawasumi, Hasegawa, et al. *Macromolecules*, 1997, 30:633~6338
8. Naoki Hasegawa, Masaya Kawasumi, et al. *J. Appl. Polym. Sci*, 1998, 67:87~92

9. M.J.Solomon, A.S.Almusallam, et al. *Macromolecules*, 2001, 34:1864~1872
10. 王胜杰, 李强, 等, *高分子学报*, 1998, (2): 149~153
11. Xie W., Zongming G, et al, *Thermochimica Acta*, no. 367-368(2001), 339
12. H.P. Dennis, D.L. Hunter, D. Chang, et al, *Polymer*, 2001,42:9513~9522
13. Dirk Kaempfer, Ralf Thomann, et al. *Polymer*,2002,43:2909-2916

第三章 复合材料的形态结构与性能

3.1 引言

聚合物及其复合材料的性能强烈地依赖于其微观形态结构, 结构-性能关系成为材料研究的重点。本论文选取 EVA 作增容剂, 通过合适的工艺路线和聚合物/增容剂配比, 采用熔融插层法, 在双螺杆挤出机上成功制备了 LDPE-C₁₆₁₈-MMT 纳米复合材料。其 XRD 图显示复合物中蒙脱土片层达到良好的剥离分散效果。为了进一步考察复合材料中蒙脱土的加入及其片层的插层、剥离分散状况对复合材料性能的影响, 以建立结构-性能关系, 本章拟就熔融插层过程中硅酸盐片层的剥离分散以及复合材料的力学性能、形态结构及其相关性进行研究。同时分析增容剂存在时非极性聚合物的熔融插层机理。

针对聚合物基蒙脱土纳米复合材料的结构, 及蒙脱土在聚合物基体中分散形态, 人们提出所谓的“尾端栓联 (end-tethered)”模型^[1]。此模型认为聚合物分子链端受限于蒙脱土片层表面。而所谓“片层堆叠 (tactoid)”模型^[2], 认为, 在复合材料中, 硅酸盐片层堆叠形成了附加的蒙脱土粒子的逾渗网络结构。无论用什么模型描述该类复合物的结构, 有一点应该是肯定的, 那就是高刚性并具有高径厚比且良好剥离分散于聚合物基体的蒙脱土片层或片层堆叠, 将对复合材料的模量等力学性能有较大影响。

3.2 实验

3.2.1 实验原料

3.2.1.1 聚合物

低密度聚乙烯 (LDPE), PE-H-18D075, 1C7A, MI = 7.1 g / 10 min (190°C, 2.16 kg), 北京燕山石油化工股份有限公司化工一厂产品。

3.2.1.2 蒙脱土

有机蒙脱土, C₁₆₁₈-MMT, 离子交换能力 CEC = 90 meq/100g, 纯度 ≥ 95%, 由十六烷基三甲基溴化铵 (70 wt %) 与十八烷基三甲基溴化铵 (30 wt %) 混合物共同处理钠基蒙脱土 (MMT-90) 而得, 浙江华特化工有限公司产品。

3.2.1.3 增容剂

乙烯-醋酸乙烯共聚物 (EVA), H2020, MI = 1.6 g/10 min (190°C, 2.16 kg), 新加坡 Polyolefin Co. 产品。

3.2.2 样品制备

3.2.2.1 复合材料制备

采用 2.2.2.3 所述的两步法方式 c 熔融插层复合。复合在双螺杆挤出机 (PRISM TES 16 TC, UK) 进行, 挤出工艺为:

料筒温度	140~180	°C
模头温度	170	°C
螺杆转速	50	rpm

所得复合材料的组成及样品标记见 Table 3-1。

表 3-1 复合材料组成及样品标记

Table 3-1 Components and signs of the samples

Org-MMT 含量 (% wt)	0	1	3	5	7	9
基体树脂 LDPE/EVA	77/20	77/20	77/20	77/20	77/20	77/20
标 记	C0	C1	C3	C5	C7	C9

3.2.2.2 力学性能测试试样的制备

将制备的复合材料按 GB1040-92 规定的尺寸在压机上压制出试样, 供拉伸性能测试。

3.2.2.3 复合材料薄膜的制备

在日本东洋经济公司 Labo Plastomill Model 20R200 型双螺杆流延薄膜挤出机上制备复合材料薄膜。薄膜纵、横两向均未经过拉伸。膜厚度约 50 μm , 料筒温度 140 ~ 160 °C, 螺杆转速 40 rpm。

3.2.2.4 TEM 试样的制备

将制备的复合材料, 在 150 °C 下以 10^5 s^{-1} 的剪切速率通过毛细管 ($L/D = 40/1$), 挤出料条自然冷却, 采用冷冻超薄切片方法切取料条横截面试样 (Fig.3-1)。

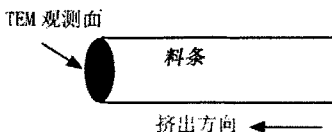


图 3-1 TEM 试样切取示意图

Figure 3-1 Scheme of cutting samples for TEM observation.

3.2.3 测试仪器与表征方法

3.2.3.1 XRD

用 X-射线衍射 (XRD) 表征蒙脱土片层在聚合物基体中的剥离情况。实验在日本理学 Regaku-D/III B 型 X-射线衍射上进行, 连续记谱扫描, CuK α 辐射 ($\lambda = 1.54\text{\AA}$), 管电压 40KV, 管电流 40mA, 扫描步宽 0.02° , 扫描范围 $2\theta = 1^\circ \sim 30^\circ$, 扫描速度 $4^\circ / \text{min}$ 。

3.2.3.2 扫描电子显微镜 (SEM)

用日本电子公司 (JEOL) 的 JSM-5510LV 型低真空扫描电子显微镜 (Low Vacuum SEM) 观察有机蒙脱土 C₁₆₁₈-MMT 的形貌。

3.2.3.3 TEM

用 JEM-1200EX 型透射电子显微镜 (TEM) 观察基体中硅酸盐片层的分散状况。

3.2.3.4 傅立叶变换红外光谱分析 (FT-IR)

用 BRUKER VECTOR22 型 FT-IR 光谱仪 ($\lambda = 633 \text{ nm}$) 测定样品红外吸收光谱, 表征复合材料的微观结构。

上述所有测试前均需将样品于 80°C 真空干燥数小时。

3.2.3.5 力学性能测试

用 RG2000-10 型电子万能试验机 (深圳瑞格尔仪器有限公司) 测试材料及其薄膜的拉伸模量、拉伸强度、断裂伸长率及直角撕裂强度等性能。拉伸速率分别为: (a) 对于复合材料 50 mm/min , 100 mm/min ; (b) 对于薄膜 200 mm/min 。

3.2.3.6 薄膜水蒸气透过量的测试

委托杭州市塑料工业公司按 GB10372 测试, 测试所用仪器为上海实验仪器总厂生产的 302A 型调温调湿箱。

3.3 结果与讨论

3.3.1 复合体系中蒙脱土片层的剥离分散

蒙脱土在聚合物基体中剥离分散程度, 可根据其 XRD 谱图 001 面衍射峰出现的位置加以表征。Fig.3-2 给出了有机蒙脱土 C_{1618} -MMT 以及含有不同重量百分比 C_{1618} -MMT 的复合体系的 XRD 谱图。可见, 有机蒙脱土 001 面衍射峰出现在 $2\theta \approx 4.5$ 处。由 Bragg 公式可计算出 C_{1618} -MMT 片层间距 $d_{001} \approx 2.1$ nm。而对于 C_{1618} -MMT 含量分别为 1 wt %, 3 wt %, 5 wt %, 7 wt %, 9 wt % 的复合体系 C1、C3、C5、C7、C9, 对应的 XRD 谱图显示, 在 $2\theta \approx 4.5$ 处 001 面衍射峰非常弥散。说明样品中 LDPE 分子已借助 EVA 作用, 插层进入硅酸盐片层, 片层间距增大到一定程度后, 破坏了蒙脱土片层原有的有序性。由此可视为具有剥离结构的聚合物基层状硅酸盐纳米复合体系。

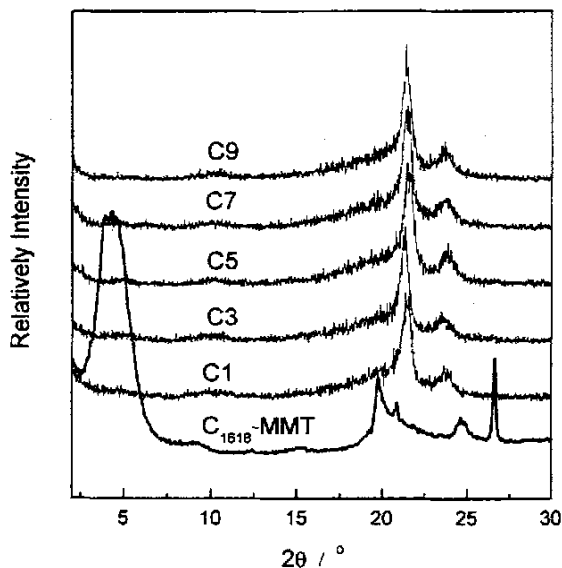
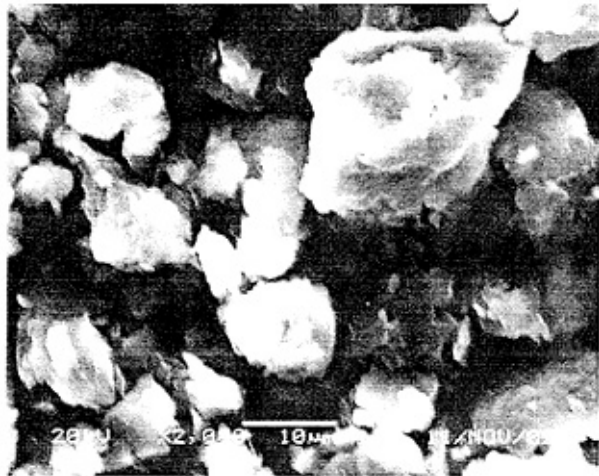
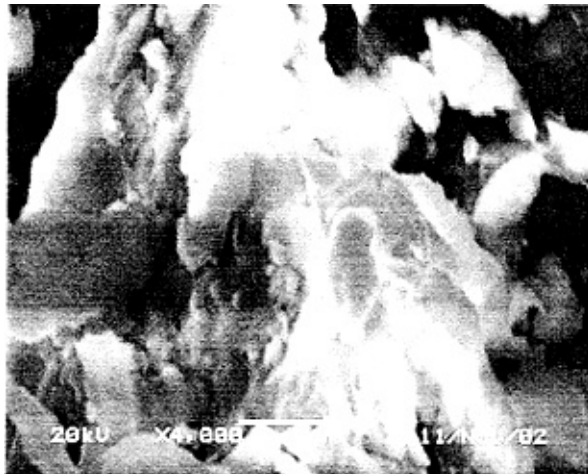


图 3-2 不同 C_{1618} -MMT 含量复合体系及 C_{1618} -MMT 的 XRD 图谱

Figure 3-2 X-ray diffraction patterns for C_{1618} -MMT and the composites with different C_{1618} -MMT contents.



(a)

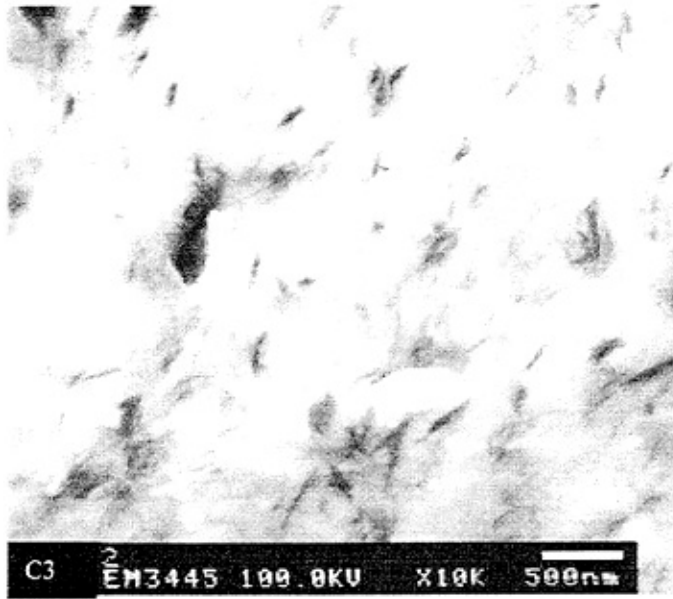


(b)

图 3-3 有机蒙脱土 C₁₆₁₆-MMT 不同放大倍数下的扫描电子显微镜照片

Figure 3-3 SEM images for organically modified montmorillonite C₁₆₁₆-MMT.

Fig.3-3 给出了有机蒙脱土 C₁₆₁₆-MMT 粒子形貌的 SEM 照片。可见，在放大倍数 2000 下(a)，有机蒙脱土初级粒子的粒径有一定的分布，但大部分初级粒子 < 10 μm；也有较大的初级粒子存在，表现为片状粒子团聚的特征形貌。在放大倍数 4000 下(b)，有机蒙脱土初级粒子的片状团聚形貌更为明显。



(a)



(b)

图 3-4 复合材料(a) C3 和(b) C5 的 TEM 照片

Figure 3-4 TEM images for the composites with (a) 3 wt % and (b) 5 wt % C_{1618} -MMT contents.



图 3-5 复合材料 C5 的 TEM 照片

Figure 3-5 TEM image for the composites with 5 wt % C₁₆₁₈-MMT contents.

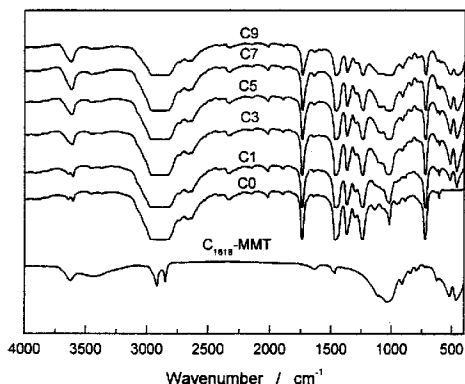
Fig.3-4 给出两种典型蒙脱土含量 (3 wt % 和 5 wt % C₁₆₁₈-MMT) 复合材料的 TEM 照片。可以看出, 经过熔融共混挤出, 蒙脱土的初级粒子已在高剪切作用下破碎。同时, 在剪切和化学的共同作用下, 聚合物分子插层进入蒙脱土片层, 将其剥离分散。在两种复合材料中, 蒙脱土片层的分散均较为均匀, 可以看到具有一维纳米级的片层粒子, 但片层的分散并不是以完全的单片层状态分散于基体中, 而是以一定数目的片层堆叠形式分散。在 C₁₆₁₈-MMT 含量相对较低的 C3 体系中, 片层的剥离分散程度也相对较好, 但较大的片层堆叠依然存在; 而含量较高的 C5 体系中蒙脱土片层堆叠相对较多, 堆叠的片层数目也较多。Fig.3-4 还表明, 体系中似乎存在尺寸较大的团聚体, 表面上与 XRD 分析所得的结果矛盾。实际上, 这并不矛盾。因为 XRD 的结果是一种平均效果。如果团聚体相对较少, 在 XRD 图中有可能反映不出; 另一方面, 也有可能照片中显示的大尺寸团聚体并非真实现象, 即不能排除是片层与观测面平行或片层斜立于观测面造成的类似“投影效应”而产生的假象。Fig.3-5 为复合材料 C5 放大倍数为 6 万倍的 TEM 照片。可以更清晰地观察到剥离分散非常良好的片层, 几乎可视为单分散状; 同时片层堆叠的情况也更为明显。从 Fig.3-5 更容易观察到, 如果将蒙脱土片层看作圆片, 则其直径大约在 100~200 nm。由于 TEM 样品取自如 Fig.3-1 所示的经

大应变取向的试样截面,因而,可以认为,TEM 照片反映的复合物中蒙脱土片层的形态较为真实可信,即复合材料中,蒙脱土以单分散片层、片层堆叠及极少量团聚的形态良好地剥离分散于聚合物基体,使基体中存在大量的局部有序区域。我们认为,聚乙烯蒙脱土纳米复合体系这种独特的形态结构将是其一切性能表象的根源。

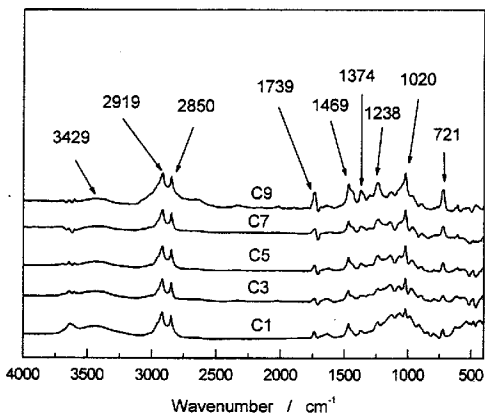
3.3.2 复合体系中蒙脱土与聚合物基体的作用

FT-IR 分析主要的优点就是可以对光谱进行数据化处理,即光谱可以相加、相减、相除或储存^[3]。将复合体系的光谱减去聚合物基体的光谱,即可从得到的差减谱上增加或消失的吸收峰得到分散相与聚合物基体相互作用的信息。

由于 LDPE 存在较多的支链,主要是乙基和丁基侧链,其 FT-IR 谱中主要特征吸收峰有 1379 cm^{-1} 处甲基的对称变形振动谱带,同时在 890 cm^{-1} 处和 1080 cm^{-1} 处也有弱谱带;此外,还存在 1462 cm^{-1} 处甲基和亚甲基的弯曲振动谱带以及 720 cm^{-1} 处 $(\text{CH}_2)_n$ ($n > 4$) 的摇摆谱带。而对于本论文所涉及的聚合物基体,即 LDPE/EVA (77/20) 体系 C0,可测得其 FT-IR 特征谱带 (Fig.3-6 (a)) 为: $720, 731\text{ cm}^{-1}$ 处 LDPE 非晶态与晶态亚甲基 CH_2 的摇摆振动谱带; $1020, 1241\text{ cm}^{-1}$ 为 C-O-C, O=C-O 的振动谱带; 1375 cm^{-1} 为甲基的对称弯曲振动谱带; 1468 cm^{-1} 为 CH_2 的弯曲振动谱带; 1739 cm^{-1} 是 C=O 的振动谱带; $2850, 2919\text{ cm}^{-1}$ 分别为 CH_2 的对称与非对称振动谱带; 3429 cm^{-1} 是氢键谱带。同时, Fig.3-6 (a) 还给出了有机蒙脱土 C_{1618} -MMT 及不同蒙脱土含量的复合材料的 FT-IR 吸收光谱。可以看出,随蒙脱土的加入,复合材料的光谱发生了明显的变化。如在低波数区出现了新的吸收峰;另外的谱带位置或峰的大小也有不同。这些变化通常被认为是由于蒙脱土与聚合物基体间相互作用的结果。为了更清楚地了解其中的变化,将 Fig.3-6 (a) 中复合物 C1、C3、C5、C7、C9 的光谱减去聚合物基体 C0 体系,即 LDPE/EVA (77/20) 共混物及 C_{1618} -MMT 的红外光谱,得到蒙脱土与聚合物基体的相互作用图 (Fig.3-6 (b))。可见,不同有机土含量的复合材料均在 $721, 1020, 1238, 1374, 1469, 1739, 2850, 2919$ 和 3429 cm^{-1} 出现不同强度的差减峰,且随蒙脱土含量的增加,各差减峰的位置略向高波数方向漂移,峰的高度也有增加。表明蒙脱土与聚合物基体分子间相互作用随蒙脱土含量的增加而增加。另一方面,由于所研究的复合材料是一复杂的多相多组分体系,其间相互作用也非常复杂。尽管要了解其作用方式和本质,仅就其红外光谱是难以实现的。但对于了解多组分体系的相互作用仍不失为一种简便的方式。



(a)



(b)

图 3-6 (a) 有机蒙脱土及复合体系的傅立叶变换红外光谱 (FT-IR) 及 (b) 复合体系与聚合物基体及有机蒙脱土的差减谱

Figure 3-6 (a) FT-IR and (b) difference spectra for/between C_{1618} -MMT, polymer matrix and the composites with various C_{1618} -MMT contents.

3.3.3 熔融插層過程中蒙脫土在聚合物基體中的剝離分散

關於熔融插層，Fornes^[4] 提出了所謂的“層一層剝皮 (layer-by-layer peeling)” 机理，即熔融插層是逐漸進行的。首先由蒙脫土初級粒子破碎成較小的次級粒子，然後聚合物分子在剪切作用下從次級粒子的邊沿插層，將片層剝離（在第一章相關章節已有描述）。在本論文研究的體系中，由於增容劑 EVA 的存在以及採取的兩步法工藝的特殊性，其熔融插層過程中蒙脫土在聚合物基體，特別是在工藝過程中的第一步 EVA 與有機蒙脫土先行複合已經完成的前提下，蒙脫土的分散過程顯得較為獨特。為此，我們設計了以下實驗，對其進行簡單研究，以期在此基礎上對插層机理有初步認識。

在實驗溫度及工藝條件下，將預先準備好的增容劑複合物 EVA/C₁₆₁₈-MMT (20/3) 與 LDPE 熔融擠出，最終複合材料配比为 LDPE/EVA/ C₁₆₁₈-MMT = 77/20/3。待擠出穩定後停機，並趁熱將擠出機料筒翻開，在螺桿的不同位置取樣並將樣品立即浸入冷水中驟冷，備 TEM 觀察用。螺桿的組合、物料沿螺桿軸向的熔融及各取樣點的位置由 Fig.3-7 給出，可清楚地看出，實驗所採用的螺桿組合有三組捏合塊，能提供較大的剪切作用和良好的共混效果；在經過捏合塊 1 後，物料已呈透明的熔融態；但在此之前，熔融尚未完成，物料仍呈不透明的半熔融狀態。

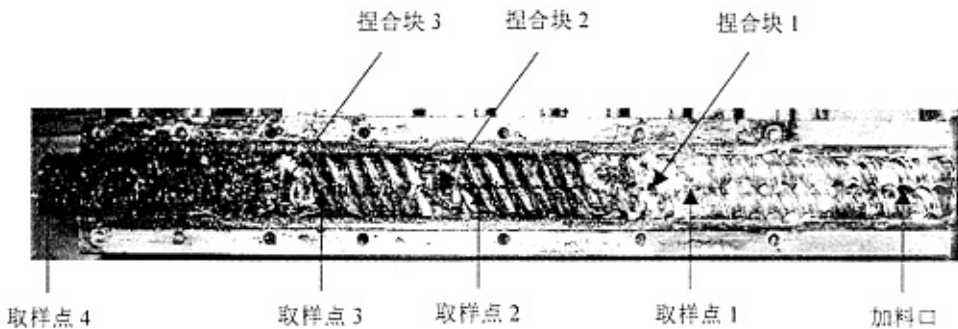


圖 3-7 螺桿組合及各取樣點位置示意圖

Figure 3-7 Scheme of the twin-screw design and the positions for samples getting.

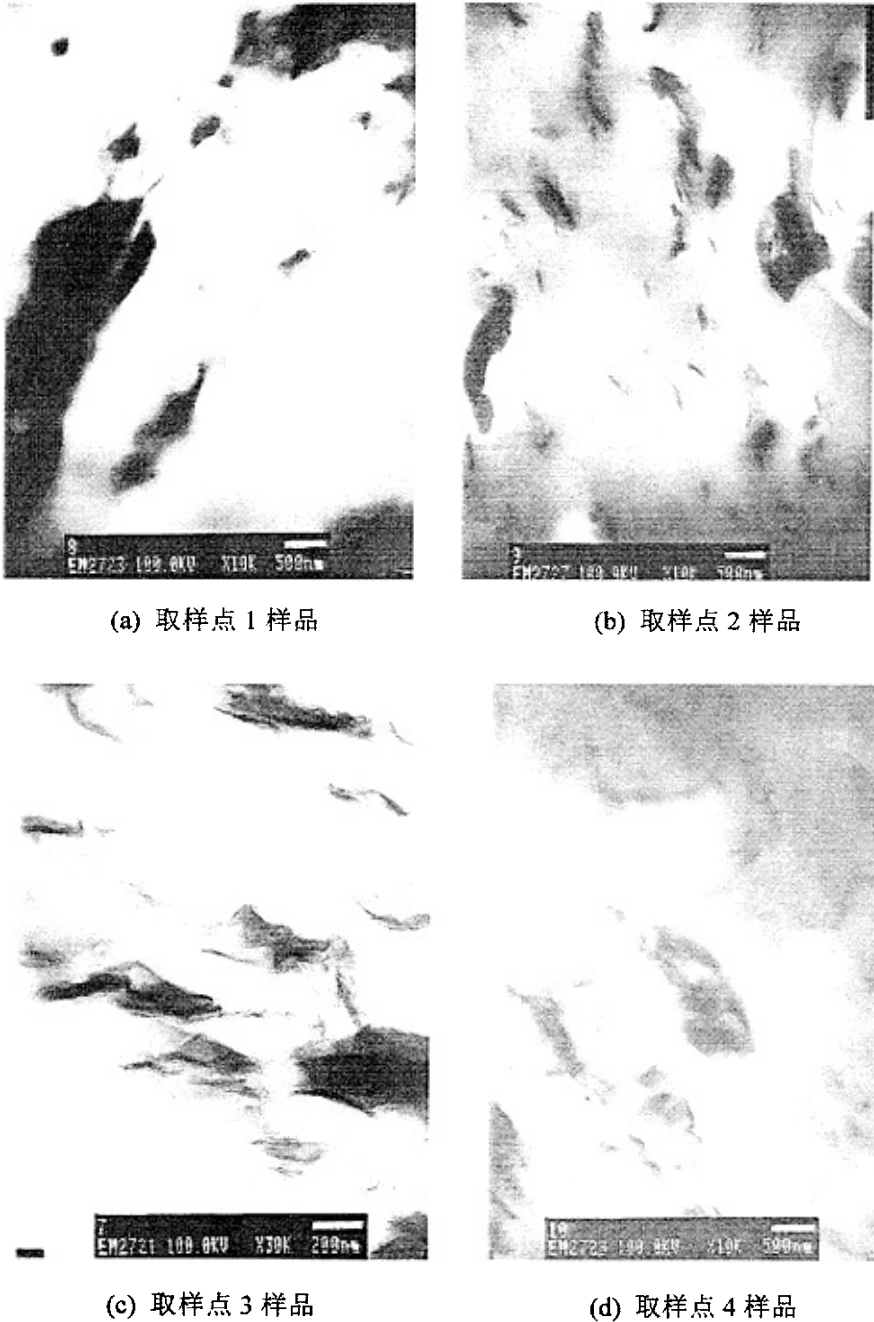


图 3-8 各取样点样品的 TEM 照片

Figure 3-8 TEM images for the samples getting at different positions along screws.

从沿螺杆轴向各取样点所获取样品的透射电子显微镜照片,可以较明显地观察到在熔融制备的第二阶段中蒙脱土的分散状态。在第一取样点,物料刚刚开始熔融,复合物 EVA/C₁₆₁₈-MMT (20/3) 尚未与 LDPE 混合,故 Fig.3-8(a)中显示的并非蒙脱土在聚合物基体中的分散状况,而更多地显示其在增容剂 EVA 中的分散状况。由于 EVA 中的蒙脱土片层已经与 EVA 有一定的插层作用(见第二章的相关章节),且其中蒙脱土浓度较大(约 15 wt%),故在电镜照片上可以看见大块状的团聚体和较薄的片层堆叠。随共混时间的延长,经过三组捏合块的强剪切作用,EVA/C₁₆₁₈-MMT (20/3) 复合物与 LDPE 充分混合,蒙脱土片层也逐渐被分散、剥离,呈现更小的片层堆叠。由于所取样品未经过一定优先方向的剪切定向,故片层的分散是无规的。综合各实验对聚乙烯基蒙脱土复合体系结构的分析,我们提出在增容剂 EVA 存在下,采用两步法挤出共混熔融插层制备复合材料时的插层机理(如 Fig.3-9 所示)。熔融插层第一步,EVA 在机械剪切和化学作用下,插层进入有机蒙脱土片层,使层间距增大;第二步 LDPE 分子继续插层,并将片层剥离分散,产生纳米复合材料。

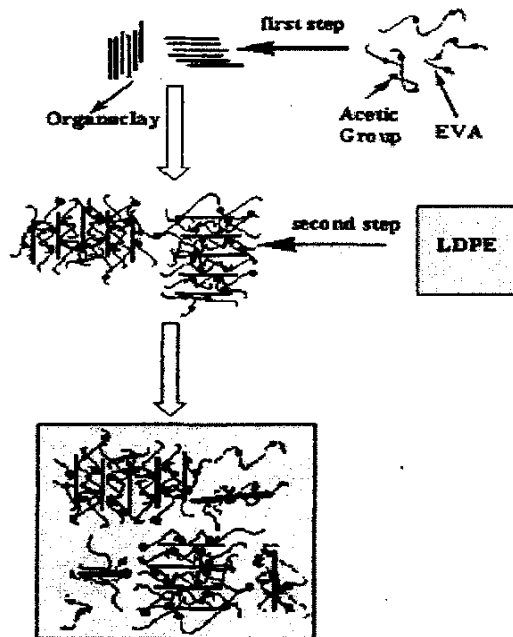


图 3-9 两步法挤出共混熔融插层制备聚乙烯基蒙脱土纳米复合材料的可能机理

Figure 3-9 Possible mechanism for preparing LDPE based montmorillonite nanocomposites in existence of EVA as a compatibilizer by the two-step melt intercalation.

3.3.4 复合材料的拉伸性能

片状填料填充聚合物复合体系的拉伸模量 E_c ，可用 Halpin-Tsai 连续方程来预测^[5]：

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + 2A_f \eta \phi}{1 - \eta \phi} \quad (3-1)$$

式中 E_m 为聚合物基体的拉伸模量， A_f 为片状填料的单片层径厚比（若为圆形，径厚比为直径与厚度之比）， ϕ 为复合材料中填料的体积分数， η 为一与填料模量和基体模量之比 E_f 及 A_f 有关的常数：

$$\eta = \frac{E_f - 1}{E_f + 2A_f} \quad (3-2)$$

对于聚合物基蒙脱土纳米复合材料，当蒙脱土片层以单片层完全剥离分散于基体中时，由于其片层厚度仅为 1 nm 左右，故径厚比极大（100~200）。根据复合材料增强机理，完全剥离的蒙脱土片层应该对复合材料的拉伸模量有很大的增强效应。理论上讲，复合体系中，若增强片材的 $A_f = 200$ ，则当蒙脱土的体积分数仅为 0.02 时，其 E_c/E_m 就有可能为 2.59，即复合材料的拉伸模量 E_c 比基体聚合物的拉伸模量 E_m 增加了近 1.6 倍。而实际上，若想使蒙脱土片层在聚合物基体中达到完全的单片层分散，是非常困难甚至是不可能的。这是因为复合材料中片状填料总是以数目不等的片层堆叠分散于基体中。由式（3-1）、（3-2）可知，对于片状填料一定的复合材料体系，当片状填料体积分数 ϕ 一定时，复合材料的模量则由片状填料的径厚比决定，径厚比越大，模量越大。而堆叠的片层，可以简单看成直径不变而厚度变大的“准粒子”（pseudoparticle）。显然这种“准粒子”的径厚比较单片层的为小，复合材料的实验值往往比理论值小很多。对于实际中的聚合物基蒙脱土纳米复合材料，若片层的剥离是不完全的，则可将体系看成由聚合物基体和准粒子组成的复合物。准粒子由单独的片层组成，片层间距离并非两两相等。则类似地，可用修正的 Halpin-Tsai 连续方程来预测复合材料模量^[6]：

$$\frac{E_c}{E_m} = \frac{1 + 2A'_f \eta' \phi'}{1 - \eta' \phi'} \quad (3-3)$$

$$\eta' = \frac{E'_r - 1}{E'_r + 2A'_f} \quad (3-4)$$

且分别有:

$$A'_f = \frac{A_f}{\hat{N}} \left[\frac{1}{1 + (1 - 1/\hat{N}) \frac{s}{t}} \right] \quad (3-5)$$

$$\varphi' = \varphi \left[1 + (1 - 1/\hat{N}) \frac{s}{t} \right] \quad (3-6)$$

$$E'_r = E_r \left[\frac{1}{1 + (1 - 1/\hat{N}) \frac{s}{t}} \right] + \frac{(1 - 1/\hat{N}) \frac{s}{t}}{1 + (1 - 1/\hat{N}) \frac{s}{t}} \quad (3-7)$$

$$\hat{N} = N + (1 - N) \left(\frac{s}{t} \right) \left(\frac{\varphi}{1 - \varphi} \right) \quad (3-8)$$

式中, N 为每个片层堆叠中单片层的数目, 即当 $N=1$ 时, 表示复合材料为完全剥离的单片层分散体系, 此时 $\hat{N}=N=1$, 且 $s=0$, 亦即 $s/t=0$, 式 (3-3) 即为 (3-1) 所示的 Halpin-Tsai 连续方程, t 、 s 分别为单片层厚度和片层层间距。

Fig.3-10 给出了各研究复合体系在不同拉伸速度下的拉伸模量实验值。可以发现, 加入蒙脱土后, 体系的模量较基体有所提高, 其模量比 $E_c/E_m > 1$; 但随蒙脱土含量的增加, E_c/E_m 不是线性增加。表明随含量的增加, 蒙脱土在聚合物基体中的剥离分散状况有所改变, 剥离片层所占比例降低, 而插层型、团聚体的比例增加。下面的分析更进一步说明了这一点。选取不同的 N 值、 s 值, 并取 $t=1\text{nm}$, $A_f=200$, $E_r=100$, 根据修正的 Halpin-Tsai 连续方程, 分别计算复合体系拉伸模量, 并将复合体系 E_c/E_m 的计算值与实验值比较 (Fig.3-11)。我们发现, 当 $N=1$, 即单片层分散时, 计算值大大高出实验值; 当 $s/t=5/1$ 时, N 值越大, 计算值越向实验值靠近, 且 $N=10$, $s/t=5/1$ 时, 复合体系 C1 的 E_c/E_m 计算值与实验值已经很接近。理论上表明, 此时的 C1 体系可视为剥离分散非常好的纳米复合材料体系, 其片层间距可为 5, 即 XRD 观测到的 $d_{001}=6$, 或者 2θ

$\approx 1.5^\circ$ 。值得注意的是,当 $N=15$, $s/t=1/1$, 含量 ≤ 5 wt% 的复合体系, E_c/E_m 的计算值与实验值非常吻合;但含量较高时,两者差距较大。这一结果显示的体系中准粒子所含片层数目以及片层间距似乎与前面所讨论的 XRD、电镜结果不相符。然而需要说明的是,实际上,根据修正的 Halpin-Tsai 连续方程计算的结果,仅反映了复合体系中片层分散的平均状态,是剥离、插层、团聚等片层分散状态的平均体现,并不能简单说明此时体系片层的分散就如 N 、 s/t 值所表明的状态那样堆叠。由此可见,修正的 Halpin-Tsai 连续方程,与其用来预测体系的模量,不如用于说明复合体系中片状填料的堆叠数目、堆叠方式等填料的分散状态对材料模量的影响。

Fig.3-12、Fig.3-13 给出了不同拉伸速度下的拉伸强度、断裂伸长率。可见,蒙脱土的加入及其片层在聚合物基体中良好的剥离分散,对材料的拉伸力学性能有很大的影响;而且,随着蒙脱土含量的增加,影响加大。同时施加拉伸应力的速度不同,材料所呈现的力学性能不一样,体现出复合材料独特的微观结构。

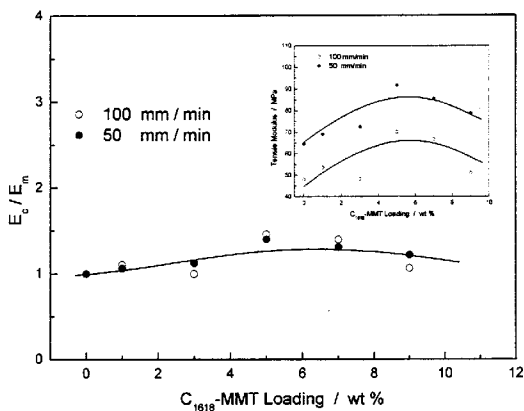


图 3-10 不同拉伸速度下复合材料拉伸模量与蒙脱土含量的关系

Figure 3-10 Tensile modulus for the composites with different C_{1618} -MMT contents at a drawing speed (open) 100 mm/min and (solid) 50 mm/min respectively.

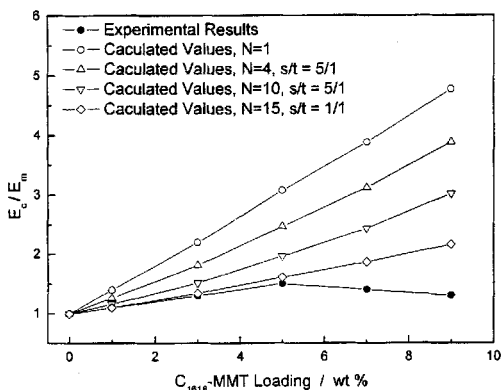


图 3-11 选取不同 N 值时, 复合体系模量计算值与实验值

Figure 3-11 The theoretical tensile modulus at different N together with experimental data for the composites.

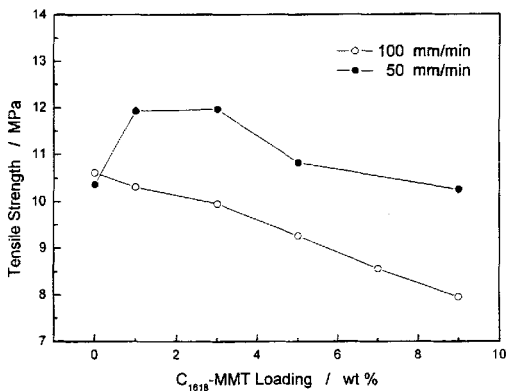


图 3-12 不同拉伸速度下复合材料拉伸强度与蒙脱土含量的关系

Figure 3-12 Tensile strength for the composites with different C_{1618} -MMT contents at drawing speed (open) 100 mm/min and (solid) 50 mm/min respectively.

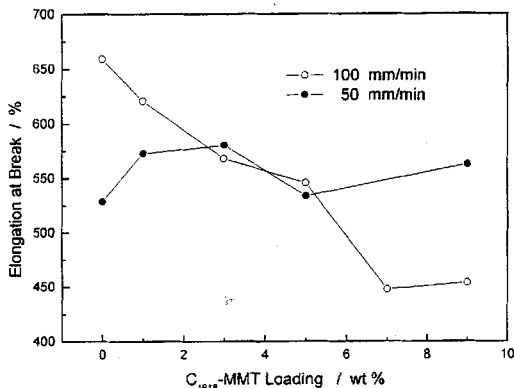


图 3-13 不同拉伸速度下复合材料断裂伸长率与蒙脱土含量的关系

Figure 3-13 Elongation at break for the composites with different C₁₆₁₈-MMT contents at drawing speed (open) 100 mm/min and (solid) 50 mm/min respectively.

3.3.5 复合材料的应用

将复合材料 C1、C3、C5、C7 流延成膜，测试薄膜的纵、横向的直角撕裂强度、纵向拉伸强度及断裂伸长率，并与聚合物基体的相应值比较，其结果如图 Fig.3-14、Fig.3-15 所示。可以看出，蒙脱土的加入，未使薄膜的纵向直角撕裂强度、纵向拉伸强度增加；随蒙脱土含量的增加，反而有下降的趋势。而蒙脱土对复合薄膜纵向断裂伸长率、横向直角撕裂强度的影响比较复杂。在蒙脱土分散较好的低含量体系 C1、C3，复合薄膜的纵向断裂伸长率、横向直角撕裂强度均比聚合物基体的为高，填料的加入反而有利于其力学性能，这一结果与普通粒子填充体系的薄膜有所不同。而含量较高时，纵向断裂伸长率、横向直角撕裂强度均下降，特别是断裂伸长率，C5、C7 体系复合薄膜的测试值比聚合物基体的还低，而横向直角撕裂强度仍保持比聚合物基体高。由于薄膜力学性能除了受材料本身的性能影响外，还与其加工工艺如拉伸比等密切相关。因此，蒙脱土的分散仅是其影响因素之一，且影响的机理也比较复杂。

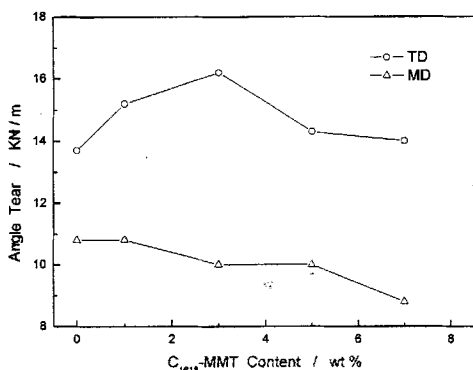


图 3-14 复合材料薄膜纵 (MD)、横 (TD) 向直角撕裂强度

Figure 3-14 Angle tear in machine direction (MD) and transverse direction (TD) for the composites with different C₁₆₁₈-MMT contents.

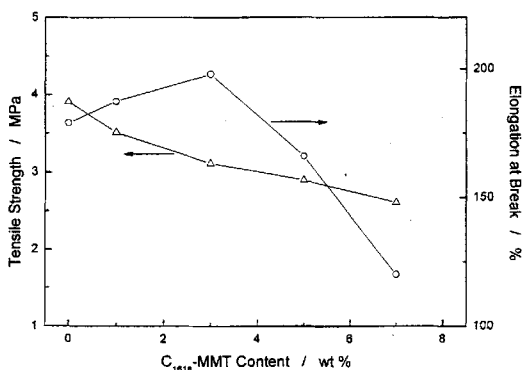


图 3-15 复合材料薄膜纵向拉伸强度及断裂伸长率

Figure 3-15 Tensile strength and elongation at break in machine direction for the composites with different C₁₆₁₈-MMT contents.

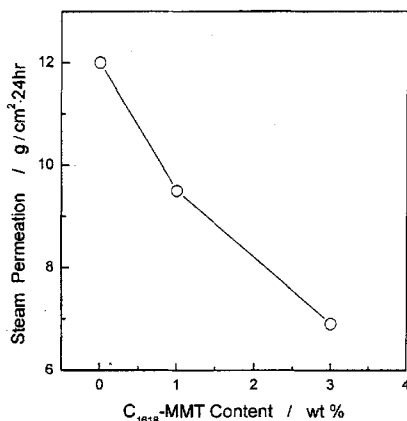


图 3-16 复合薄膜的水蒸汽透过量

Figure 3-16 Steam permeation for polymer matrix and the composites with different C₁₆₁₈-MMT contents.

力学性能测试结果表明, 相对而言, 蒙脱土含量分别为 1 wt % 和 3 wt % 的复合材料薄膜具有较好的综合性能; 且从薄膜的外观看, 这两种膜比较光滑, 由填料引起的薄膜表面粗糙不明显。因此, 从应用的角度考虑, 我们测试了其透湿性能, 用水蒸气透过量进行表征, 并与聚合物基体比较 (Fig.3-16)。测试结果表明, 蒙脱土片层剥离分散良好的 C1、C3 体系薄膜的水蒸气透过量降低, 且蒙脱土含量越高, 下降的幅度越大; 蒙脱土含量 3 wt % 的 C3 体系薄膜的水蒸气透过量已降低了 40 %, 表明复合薄膜较聚合物基体有更大的水蒸气阻隔性。这一性能, 使复合材料薄膜在包装工业中的应用具有一定的优势。

至于蒙脱土使聚合物阻隔性增加的机理, 一般认为是蒙脱土片层在基体中的良好分散, 使气体在透过时遭遇较多的阻力, 并且经过的路径变长; 另一方面, 对于水蒸气, 体系中的蒙脱土片层或许还会有些许吸附作用, 多方面的原因使得在相同的时间内, 水蒸气的透过量减小, 膜的阻隔性增加。

3.4 小结

1. 在机械共混剪切及化学作用下，蒙脱土片层可以很好剥离分散于聚合物基体中；但片层并不是完全以单分散状态剥离于基体，而是以片层堆叠所形成的“准粒子”状态分散，同时还存在一定量的团聚体。
2. 通过复合材料聚合物基体、蒙脱土的傅立叶红外光谱差减所得到的谱图比较，可以认为蒙脱土片层及其与聚合物基体间具有相互作用。
3. 增容剂 EVA 存在下，采用两步法熔融插层时，蒙脱土的剥离分散机制被认为是蒙脱土片层首先与增容剂 EVA 作用，导致片层间距增大，然后 LDPE 分子再进一步插层，得到分散良好的复合材料。
4. 复合材料的拉伸模量强烈地依赖于体系中蒙脱土片层的剥离程度或“准粒子”中片层数目及间距，修正的 Halpin-Tsai 连续方程可用来很好的说明这一结论。
5. 将所制备的复合材料用熔融流延法成膜，得到的薄膜具有良好的水蒸气阻隔性。

参考文献

1. R. Krishnamoorti, and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, 1997, 30, 4097~4102
2. Jian Li, Cixing Zhou, Gang Wang, Delu Zhao, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2003, 89:3069~3617
3. 薛奇编著, *高分子结构研究中的光谱方法*, 高等教育出版社, 1995 年
4. T.D.Fornes, P.J.Yoon, H. Keskkula et al, *Polymer*, 2001, 42:9929
5. Halpin J.C., Kardos J.L., *Polymer Engineering Science*, 1976, 16:344~352
6. Brune DA, Bicerano J., *Polymer*, 2002, 43:369~387

第四章 复合材料熔体的动态粘弹性

4.1 引言

聚合物基蒙脱土纳米复合材料以其独特的性能成为近十年来材料研究的热点之一^[1-3]。另一方面,由于该材料特有的形态结构,可作为分子受限聚合物模型,对其结构性能关系的研究也日益受到重视^[4-5]。用流变学方法研究材料的动态粘弹性,已经被证明为一种研究材料结构-性能关系有效的方法。通过对聚合物流变行为的研究,不仅可以得到聚合物的组成、结构特点的信息,而且由于材料的流变特性会直接影响材料制品的最终性能,因此研究聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料的流变行为具有重要的学术价值和工程意义。然而,相对于制备方法、力学性能而言,对这类聚合物基纳米复合材料流变行为的研究明显不足。已有的研究发现,与聚合物本体或与普通的无机粒子填充聚合物复合材料相比较,由于聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料体系具有独特的分散相形状和微观结构,填料-填料之间以及填料-聚合物之间具有特殊相互作用,因此体系呈现独特的流变行为^[6-7]。迄今,流变学研究所涉及的聚合物基蒙脱土纳米复合材料结构包括插层型和剥离型,涵盖了聚 ϵ -己内酯 poly(ϵ -caprolacton)^[8], 尼龙-6 nylon-6^[2, 8-9], PS^[10], 苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物 polystyrene-polyisoprene^[11], 以及 PP^[12-13]。研究结果均表明,在极低的无机相含量,即可观察到低频区域的“似固(pseudo solid-like)”行为,而且在体系受到相对长时间的大振幅震荡剪切作用后,这种“似固”行为会被弱化。显示出在复合材料制备过程中无机相填料形成了影响复合体系熔体粘弹性的粒子网络结构。

本章利用流变学方法,研究具有不同蒙脱土分散状态的聚乙烯基蒙脱土纳米复合材料体系熔体的动态粘弹响应,以期得到熔体结构信息,了解其粘弹松弛机理。

4.2 实验

4.2.1 实验原料

4.2.1.1 聚合物

低密度聚乙烯, LDPE, PE-H-18D075, 1C7A, MI=7.1 g/10 min (190℃, 2.16 kg), 北京燕山石油化工股份有限公司化工一厂产品。

4.2.1.2 蒙脱土

- a) 有机蒙脱土 CTAB-MMT, 采用 2.2.2.1 中方法 b) 对钠基蒙脱土 MMT-115 有机化处理制得。
- b) 有机蒙脱土 C_{1618} -MMT, 离子交换能力 $CEC = 90 \text{ meq}/100\text{g}$, 纯度 $\geq 95\%$, 十六烷基三甲基溴化铵(70 wt %)与十八烷基三甲基溴化铵(30 wt %) 混合物共同处理钠基蒙脱土 (MMT-90) 制得, 浙江华特化工有限公司产品。

4.2.1.3 增容剂

乙烯-醋酸乙烯共聚物, (EVA), H2020, $MI = 1.6 \text{ g}/10 \text{ min}(190^\circ\text{C}, 2.16 \text{ kg})$, 新加坡 Polyolefin Co. 产品。

4.2.2 复合材料制备

将 LDPE、EVA、 C_{1618} -MMT 采用与 3.2.2 相同的方法制备具有剥离结构的复合材料 C0, C1, C3, C5, C7, C9。

将 LDPE、EVA、CTAB-MMT 采用与 3.2.2 相同的方法制备 LDPE/EVA/CTAB-MMT (85/12/3); 在相同工艺条件下, 用相同的方法制备 LDPE/EVA (85/12)。为使材料有相同的热历史, 连续熔融挤出两次。

4.2.3 样品制备

将复合材料压制成(a) 长 25 mm, 宽 14 mm, 厚 1.4 mm 的长方型片, 用于 ARES 扭摆模式; (b) 直径 25 mm, 厚度 2 mm 的圆片, 用于 ARES 平行板模式。压制样品时上、下模板温度控制在 $175 \pm 5^\circ\text{C}$, 压力 20 Mpa, 加压后保压保温 10 min, 在室温下加压冷却。

4.2.4 测试仪器与表征方法

用 ARES 测试复合物熔体的粘弹性, 其测试条件为:

- (a) 动态应变扫描 (Dynamic Strain Sweep Test): 平行板模式, 测试温度为 150°C , 频率 $\omega = 10 \text{ rad/s}$, 应变范围 $\gamma = 0.01 \sim 100\%$ 。
- (b) 动态频率扫描 (Dynamic Frequency Sweep Test): 平行板模式, 测试温度为 $130 \sim 170^\circ\text{C}$ 。对于 C0, C1, C3, C5, C7, C9, 选取 $\gamma = 0.3\%$, 对于 LDPE 基 CTAB-MMT 复合体系, 选取 $\gamma = 1\%$, 以保证测试在线性区进行。
- (c) 动态时间扫描 (Dynamic Time Sweep Test): 即对样品施加长时间大振幅应力,

平行板模式，测试温度为 150℃， $\omega = 1 \text{ rad/s}$ ， $\gamma = 100\%$ ，测试时间 1 hr。

- (d) 热处理 (Thermal Treating Test): 将样品放在 ARES 的样品室中，在实验温度下受热 1 hr。
- (e) 应力松弛实验 (Stress Relaxation Test): 测试样品的瞬时模量，平行板模式，测试温度为 150℃，设置初始 $\gamma = 0.3\%$ ，顺时针方向。
- (f) 动态温度扫描 (Dynamic Temperature Ramp Test): 扭摆模式， $\omega = 10 \text{ rad/s}$ ，升温速度 2 °C/min，测试温度范围 30~120℃。

4.3 结果与讨论

4.3.1 聚合物线性粘弹性基本特征

众所周知，任何物质对外界刺激的响应总是滞后的，这就是所谓的松弛现象。而根据 Boltzmann 叠加原理，对于线性系统，刺激与响应的关系具有因果性，稳定性和叠加性。当给予聚合物的外部刺激为应力时，对应的响应则为应变。在一定的应变区域，存在着线性区，在此区域，应力与应变成正比，松弛模量仅为时间的函数而与应变无关。另一方面，随着时间的增加，各时刻响应产生的效果可以线性加和。若给予的应力是动态的，即应力随时间变化，则聚合物呈现动态粘弹性，聚合物的动态粘性表示其能量的耗散，而动态弹性则表示能量的储存。

经典的线性粘弹理论指出，在应力作用的频率 $\omega \rightarrow 0$ 的末端区域，关于储能模量 G' ，损耗模量 G'' 成立下列动弹粘弹函数关系^[14]：

$$G'(\omega) \Big|_{\omega \rightarrow 0} = \omega^2 \int_0^{\infty} H(\tau) \tau^2 d \ln \tau = J_e^0 \eta_0^2 \omega^2 \quad (4-1)$$

$$G''(\omega) \Big|_{\omega \rightarrow 0} = \omega \int_0^{\infty} H(\tau) \tau^2 d \ln \tau = \eta_0 \omega \quad (4-2)$$

式中 τ 为松弛时间， $H(\tau)$ 为松弛时间谱， J_e^0 为稳态柔量， η_0 为零切粘度。由式(4-1)、(4-2)有：

$$\log G' = \log(J_e^0 \eta_0^2) + 2 \log \omega \quad (4-3)$$

$$\log G'' = \log \eta_0 + \log \omega \quad (4-4)$$

$$\text{则,} \quad \log G' = 2 \log G'' + \log J_e^0 \quad (4-5)$$

由此可得到末端区 ($\omega \rightarrow 0$) 的粘弹函数关系 $\log G' \sim 2 \log G''$ 、 $\log G' \sim 2 \log \omega$ 、 $\log G'' \sim \log \omega$ 。

在动态振荡剪切实验中, 施加于样品的为一正弦应变 $\gamma(t)$:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (4-6)$$

式中 γ_0 为应变振幅, ω 为频率, t 为时间。相应地, 应力 $\sigma(t)$ 与时间的关系为:

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)] \quad (4-7)$$

有损耗因子:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (4-8)$$

4.3.2 复合体系的线性粘弹行为

聚合物熔体的粘弹行为强烈依赖于聚合物结构。对于粒子填充聚合物体系, 线性区域与粒子-粒子间、粒子-聚合物间的相互作用有关。已有结果表明, 对于大多数粒子填充橡胶复合体系, 随着粒子浓度的增大, 其线性粘弹区域通常会消失, 这种现象一般认为是复合体系中各相之间产生了极强的相互作用^[15]。为了寻找复合体系 C1、C3、C5、C7、C9 及其聚合物基体 C0 的线性粘弹区, 本文进行应变扫描实验, 储能模量 G' 与应变 γ 的关系曲线由 Fig.4-1 给出。在整个应变区, 复合体系熔体的 G' 值随蒙脱土含量的增加而增加; 在小应变区, 曲线出现一个对应线性粘弹区的平台。此时, 体系的 G' 与 γ 的变化无关。对于聚合物基体, 体系 C0 及有机蒙脱土含量为 1wt% 的体系 C1, 几乎在整个实验应变范围 (0.01% ~ 100%), 均可以观察到线性平台。而随着蒙脱土含量的增加, 线性区域的出现逐渐向小应变方向移动, 由线性粘弹性向非线性粘弹性转变的临界应变值也逐渐变小。这意味着, 随聚合物基体中良好剥离分散的蒙脱土含量的增加及其相互作用的增强, 体系 G' 的 γ 依赖性变大。因此, 应在合适的 γ 范围内测试体系的 G' 、 G'' , 以保证测试在线性区域进行。

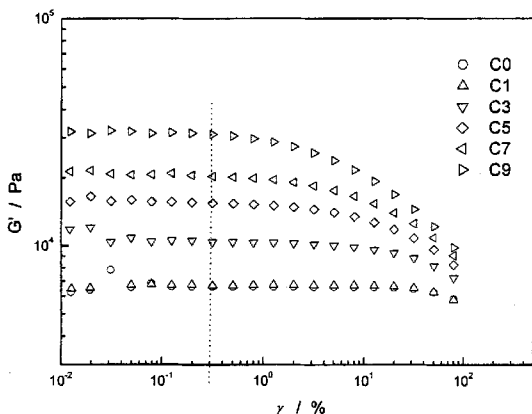


图 4-1 不同 C₁₆₁₈-MMT 含量复合体系 150°C 时储能模量 G' 的应变 γ 依赖性

Figure 4-1 Dependence of storage module G' on strain γ at 150 °C for the composites with different content of C₁₆₁₈-MMT.

为研究复合体系的线性粘弹性, 本文首先选取一较小应变 (0.3 %) 以保证频率扫描实验在线性区进行, 使施加的应变不会破坏体系熔体的结构。小应变频率扫描实验结束后, 立即对样品实行大振幅振荡剪切, 即选取一较大应变 (100 %) 进行时间扫描, 使样品的结构发生变化。随后, 再次对样品施行小应变 (0.3 %) 下的频率扫描, 观察频率扫描结果的变化。大振幅应变前后频率扫描结果由 Fig.4-2、4-3 给出。Fig.4-2 表明, 在对聚合物及其复合体系熔体施加较大振幅振荡剪切应变前, 在整个实验剪切频率范围内除体系 C1 外, 其他蒙脱土含量的复合体系的 G' 和 G'' 的值, 均比聚合物基体的高; 在高频区域 ($\omega \geq 10$ rad/s), 所有体系的 G' 和 G'' 对 ω 的依赖性都非常类似, 表现出“类液体 (liquid-like)”粘弹行为, 与未填充聚合物及普通粒子填充聚合物复合体系在高频区域呈现的行为相似。但在低频区域 ($\omega < 10$ rad/s), 体系 C1 的粘弹响应与聚合物基体几乎一致, 而其他复

合体系在末端区却表现出不同程度的“类固”行为，其 G' 和 G'' 的 ω 依赖性随蒙脱土含量的增加而减弱。当填充量较高（7 wt %、9 wt %）时，可以在末端区观察到明显的平台，此时， G' 和 G'' 对 ω 几乎没有依赖性。从Fig.4-2还可以看出， $\log G' \sim \log \omega$ 和 $\log G'' \sim \log \omega$ 曲线末端区的斜率随蒙脱土含量的增加而减小。而对于C0体系，其末端区斜率不完全符合经典线性粘弹理论中 $\omega \rightarrow 0$ 时曲线 $\log G' \sim \log \omega$ 和 $\log G'' \sim \log \omega$ 的斜率分别等于2和1，因此有理由认为，C0体系（复合物LDPE/EVA = 77/20）是非均相体系。这种末端区“类固”行为通常出现在高填充（30 wt %以上）的普通粒子填充聚合物熔体中。然而，在极低粒子含量（小于10 wt %）的聚合物基蒙脱土纳米复合体系中就可观察到类似的现象，意味着体系中剥离分散良好的蒙脱土片层间具有极强的相互作用，并形成了一定的粒子网络。

Fig.4-3给出了复合体系熔体在经历了大振幅振荡剪切后体系动态模量频率依赖性曲线。可以发现，与未经大振幅振荡剪切的样品相比，大振幅振荡剪切后不同体系动态模量的差值在整个频率范围内均变小；在末端区，模量的频率依赖性增强，即末端区的“类固体”行为变弱，意味着大振幅振荡剪切对体系熔体中粒子网络的破坏。这可以从Fig.4-4所示的体系在大振幅振荡剪切过程中动态模量随时间的变化曲线中得到证实。大振幅振荡剪切中，当时间短于100 s时，所有体系的动态模量几乎没有变化；而当时间达到某一临界值时，在大应变作用下所有体系熔体的模量均急剧下降，临界值随体系中蒙脱土含量的增加而增大；当时间达3600 s时，所有实验样品的模量与初始值相比均下降。说明，长时间的大振幅振荡剪切，已经破坏了体系原有的结构。Ren^[11]在对苯乙烯-异戊二烯嵌段共聚物基蒙脱土复合体系进行类似研究后认为，大振幅振荡剪切使蒙脱土片层无规分散状况改变，并使片层沿剪切方向有一定的优先排列，这种排列将破坏无规分散片层形成的粒子网络，使模量下降。类似的现象，通常在聚合物液晶的线性粘弹行为中出现^[6, 12]。

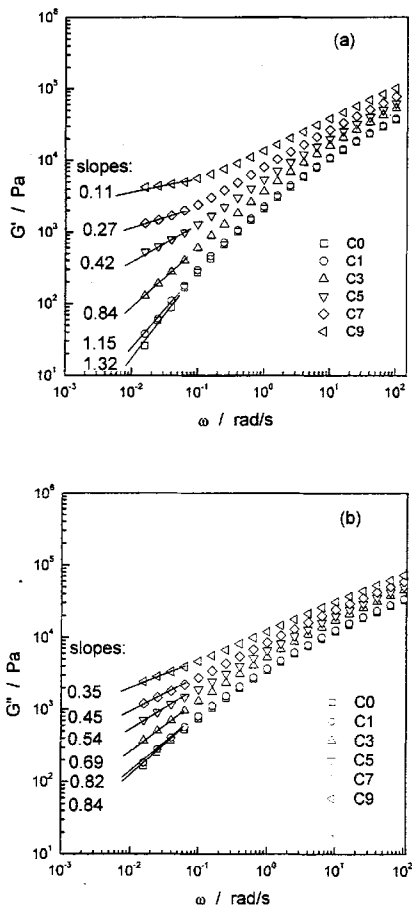


图 4-2 大振幅振荡剪切前复合体系动态模量与频率 ω 的关系曲线：
(a) 储能模量 G' , (b) 损耗模量 G''

Figure 4-2 Dependence of (a) storage module G' and (b) loss module G'' on frequency ω for the composites with different content of C_{1618} -MMT at 150°C before large amplitude oscillatory shear.

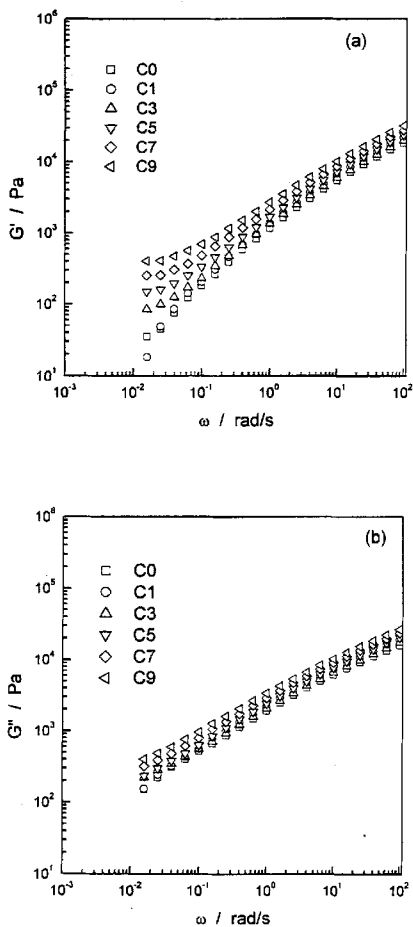


图 4-3 大振幅振荡剪切后复合体系动态模量与频率 ω 的关系曲线：
(a) 储能模量 G' , (b) 损耗模量 G''

Figure 4-3 Dependence of (a) storage module G' and (b) loss module G'' on frequency ω for the composites with different content of C₁₆₁₈-MMT at 150 °C after large amplitude oscillatory shear.

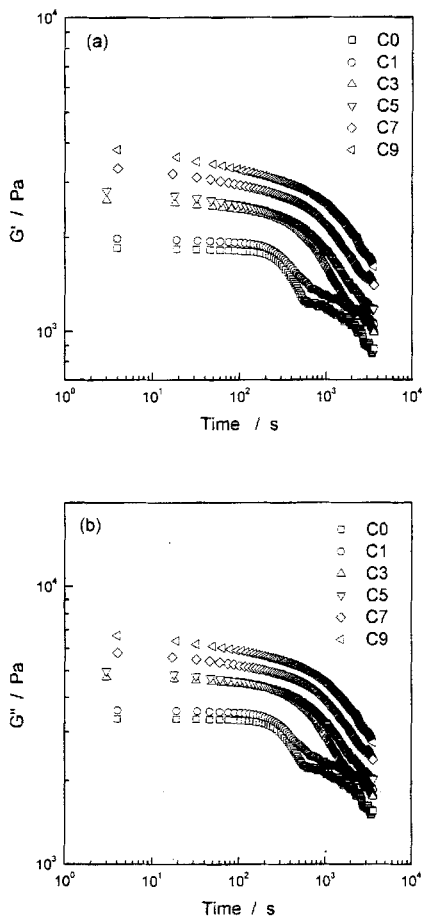


图 4-4 大振幅振荡剪切过程复合体系动态模量与振荡时间的关系曲线
(a)储能模量 G' , (b)损耗模量 G''

Figure 4-3 Dependence of (a) storage module G' and (b) loss module G'' on time for the composites with different content of C₁₆₁₈-MMT at 150 °C during large amplitude oscillatory shear.

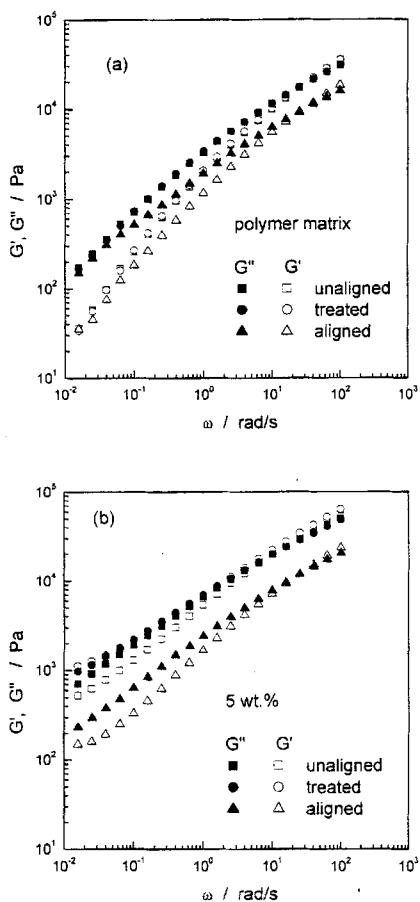


图 4-5 (a)聚合物基体, (b)5 wt.% C_{1618} -MMT 含量的复合物体系 150 °C 时大振幅振荡剪切前 (□■) 后 (△▲) 和热处理后 (○●) 的储能模量 G' (空心点)、损耗模量 G'' (实心点) 与频率 ω 的关系曲线

Figure 4-5 Dependence of storage module G' (hollow) and loss module G'' (solid) on frequency ω for (a) polymer matrix and (b) composite with 5 wt.% C_{1618} -MMT at 150 °C before (□■) or after (△▲) large amplitude oscillatory shear or treated 1 hr (○●).

值得注意的是,如完成首次小应变频率扫描后对样品施加的不是大振幅振荡剪切,而代之以1 h的热处理,即将频率扫描后的样品放置于流变仪的样品室中,保温1 h,再施以第二次小应变频率扫描。Fig.4-5给出了体系C0及C5经大振幅振荡剪切前(unaligned)后(aligned)及经热处理而不经大振幅振荡剪切(treated)的样品频率扫描结果。Fig.4-5(a)显示,对于聚合物基体C0体系,在整个频率范围内,未经大振幅振荡剪切样品的 G' 和 G'' 值与经热处理后样品的 G' 和 G'' 值相比未见变化。另一方面,在高频区域,大振幅振荡剪切后聚合物基体的 G' 和 G'' 值变低;而在低频区域,大振幅振荡剪切前后 G' 和 G'' 值几乎不变。说明实验温度下单纯受热并没有改变聚合物基体在整个频率范围内的线性粘弹性,大振幅振荡剪切对聚合物基体的短时弛豫有一定影响,但其长时弛豫粘弹行为却未受到影响。这被认为与其粘弹行为机制的不同有关。

对于有机蒙脱土含量为5 wt%的复合体系, Fig.4-5(b)所示的大振幅振荡剪切前后和热处理后 G' 、 G'' 与 ω 的关系曲线却表现出与聚合物基体完全不同的粘弹行为。首先,高频区域,热处理对体系熔体粘弹行为没有影响;在低频区域,热处理对 G'' 的影响不明显,却使 G' 变大。这是由于热处理的热退火效应,可能促使体系中不完善的熔融插层继续进行,使粒子网络更完善,这体现在更明显的末端区平台。而大振幅振荡剪切对复合体系的影响在整个频率区都非常明显。可以想象,复合体系中硅酸盐片层在大振幅振荡剪切后的排列,或者说硅酸盐片层在基体中分散规整性的增加,减弱了粒子间的相互作用,使复合体系熔体粘弹性改变。特别是,由于其低频区的粘弹响应对粒子网络形成与破坏、粒子相互作用强弱非常敏感,真实地反映出了大振幅振荡剪切引起的熔体结构的破坏。

一般认为,粒子填充体系在低频区域的动态粘弹性对复合体系中粒子网络的形成和改变非常敏感;而形成粒子网络的临界浓度与粒子的尺寸、形状密切相关^[16-17]。需要指出的是,实际上形成连续结构粒子网络的粒子临界浓度在更大程度上应该归功于粒子的特性、粒子-粒子之间、粒子-聚合物之间强烈相互作用。若相互作用极强,即使粒子浓度不高,甚至很低,也可能形成粒子网络,并在低频区域粘弹行为中敏感地反映出来。对于聚合物基蒙脱土纳米复合材料,当蒙脱土片层良好地剥离并分散于聚合物基体中时,片层的分散是无规的;而且由于硅酸盐片层具有很大的径厚比,粒子的不对称性非常大;加之良好的分散,粒子之间相互作用很强,则容易在相对很低的粒子浓度时就形成粒子网络,从而在极低粒子浓度(3 wt%)就表现出独特的动态粘弹行为。由此可见,复合物中聚合物分子链的插层和硅酸盐片层的剥离是粒子强相互作用的根本原因。

4.3.3 蒙脱土片层分散对复合体系线性粘弹行为的影响

为了进一步考察复合体系中硅酸盐片层剥离分散对体系粘弹行为的影响,我们用第二章所述的一步法按照与复合体系 C3 相同的配比配制了复合体系 C3-A,其 XRD 图 (Fig.4-6) 显示, C3-A 体系中蒙脱土片层呈团聚态,而 C3 体系为剥离态。

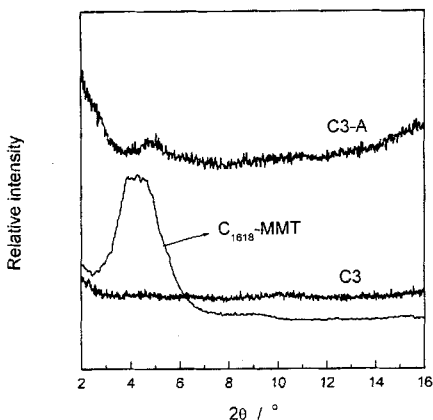


图 4-6 有机蒙脱土及其具有不同结构的 3 wt.% C1618-MMT 含量复合体系 XRD 图谱

Figure 4-6 XRD Patterns for C1618-MMT and the composite with 3 wt.% C1618-MMT and different structure.

Fig.4-7 为聚合物基体 C0、具有剥离结构的 LDPE/EVA/ C1618-MMT (77/20/3) 复合体系 C3 以及具有团聚结构的 LDPE/EVA/ C1618-MMT (77/20/3) 复合体系 C3-A 在 150 °C 时 G' 与 ω 的关系曲线。可以看出,在整个频率范围内, C3-A 体系 G' 的 ω 依赖性与 C3 体系的差异显著,而与聚合物基体的几乎一致;而在高频区域 C3 体系的 G' 与聚合物基体或 C3-A 体系的 G' 的差异要比在低频区域的差值小,说明其独特动态粘弹性并非完全取决于硅酸盐片层的含量,片层在聚合物基体中的分散,特别是剥离分散,才是关键因素。这是由于在聚合物中团聚态的硅酸盐,仅仅相当于普通粒子填充,粒子-粒子之间强相互作用而形成

的粒子网络, 必须在较高的粒子含量时才能实现。例如 C3-A 体系中团聚态硅酸盐的含量仅为 3 wt %, 远未达到临界含量; 且由于含量太低, 连普通粒子填充体系所表现出的较高模量值的优点都不能展现, 体系模量与聚合物基体的并无差别。可见, 聚乙烯基蒙脱土纳米复合体系熔体的独特流变行为, 确实是源自体系中剥离分散的硅酸盐片层所形成强烈相互作用的粒子网络。

第二章 (2.3.3) 已经讨论了机械作用对蒙脱土片层堆叠结构的影响。当有机蒙脱土 CTAB-MMT 被球磨 33 h 后, 其层状堆叠结构被破坏。分别将球磨 33 h 及 0.5 h 的 CTAB-MMT 按照两步法制备复合物 LDPE/EVA/CTAB-MMT(85/12/3), Fig.4-8 给出了 150 °C 动态模量与频率的关系曲线。与聚合物基体 LDPE/EVA/(85/12)比较, 发现添加经 33 h 球磨后 CTAB-MMT 的复合体系动态粘弹行为与聚合物基体类似; 而添加仅球磨 30 min CTAB-MMT 的复合体系, 呈现独特的动态粘弹行为。意味着, CTAB-MMT 经 33 h 球磨后层状堆叠结构被破坏, 与聚合物复合的效果仅为普通粒子填充; 而仅球磨 30 min 的 CTAB-MMT 仍保持了特有的层状堆叠结构, 能使聚合物分子插层于片层间。

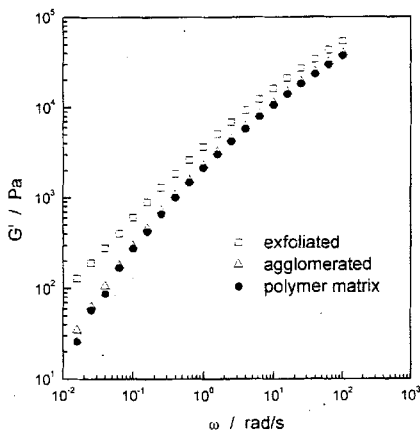


图 4-7 聚合物基体与具有不同结构的 3 wt.% C1618-MMT 含量复合物体系熔体储能模量 G' 的频率 ω 依赖性

Figure 4-7 Dependence of storage module G' on frequency ω for polymer matrix and the composite with 3 wt.% C1618-MMT and different structure at 150 °C.

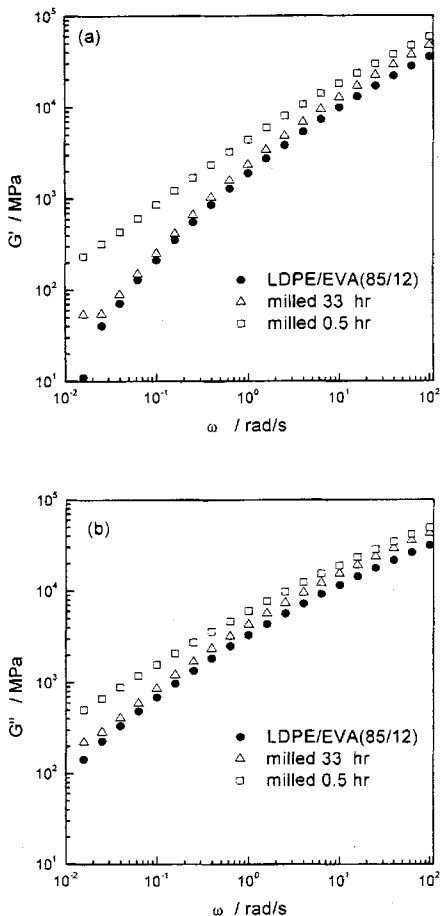


图 4-8 含经不同球磨时间蒙脱土的 LDPE/EVA/CTAB-MMT(85/12/3)体系 (a) 储能模量 G' , (b) 损耗模量 G'' 与频率 ω 关系

Figure 4-8 Dependence of (a) storage module G' and (b) loss module G'' on frequency ω for the composites LDPE/EVA/CTAB-MMT(85/12/3) milled for 33 hrs and 30 min respectively at 150°C .

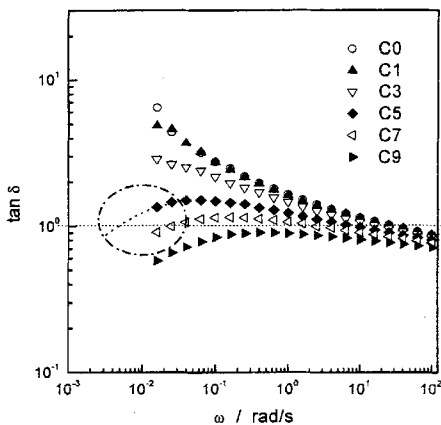


图 4-9 复合体系损耗因子与频率关系

Figure 4-9 Loss tangent $\tan \delta$ dependence on frequency ω for the composites with different loading of C_{1618} -MMT at $150\text{ }^{\circ}\text{C}$.

通常，聚合物熔体对高频（短时）刺激呈弹性响应，而对低频（长时）刺激呈粘性响应，弹性-粘性的频率转折点对应损耗因子 $\tan \delta = 1$ 的频率，即在粘弹转变点有：

$$\tan \delta = G''/G' = 1 \quad (4-8)$$

Fig.4-9 为不同蒙脱土含量复合体系的 $\tan \delta$ 与 ω 的关系曲线。可见，各体系的粘弹转变点随复合体系中有有机蒙脱土含量的增加逐渐向低频方向移动，意味着体系中粒子-粒子相互作用使得在剪切刺激作用下相应的松弛时间增长。在高频区域（ $\omega \geq 25$ ）所有体系的 $\tan \delta$ 均小 1，表明此时 $G' > G''$ ，即在短时刺激下，体系熔体均呈弹性；当频率降低，作用时间增长时，聚合物基体及较低蒙脱土含量的体系 C0、C1、C3，熔体粘性逐渐增加。值得注意的是，较高含量（9 wt.%）的复合体系 C9，在实验频率区域，其损耗因子 $\tan \delta$ 均小于 1，即体系对外界刺激

的响应中的弹性居多,反映了较高含量体系中,由于剥离状硅酸盐片层的大量存在,使聚合物分子受限程度高,粒子网络也较牢固,对外界刺激更多弹性响应。此外,对于中等含量(5 wt.%、7 wt.%)的复合体系,其 $\tan \delta$ 分别在高频和低频区域各有(将有)一等于1的点。说明在高频区域,对外界刺激响应占主要优势的是受限于硅酸盐片层间的高分子链;而在低频区域,复合体系长时松弛,更多地表现出硅酸盐片层构成的粒子网络弹性。

4.3.4 复合材料应力松弛行为

为了进一步了解体系的粘弹行为,考察了 150 °C 时聚乙烯基蒙脱土纳米复合体系瞬时粘弹响应,即应力松弛行为。在时间 $t = 0$ 时,对样品施加一初始应变 $\gamma_0 = 0.3\%$,然后测其相应应力 $\sigma(t)$ 。瞬时模量 $G(t)$ 定义为:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} \quad (4-9)$$

Fig.4-10 (a) 给出了瞬时模量随时间变化的曲线。可见,在整个观察时间范围内,含量为 1 wt.% 的复合体系的 $G(t)$ 与聚合物基体的几乎相等,而其他复合体系的 $G(t)$ 值均高于聚合物基体;另一方面,在非常短的观察时间 $t < 0.05$ s 内,所有复合体系的应力松弛行为与聚合物基体的非常相似,并可用简单的 *Maxwell* 模型来描述:

$$G(t) = ae^{-\frac{t}{\tau}} \quad (4-10)$$

式中, a 为与材料有关的常数, τ 为松弛时间。

但在较长观察时间(~ 100 s)后,体系 C1 与聚合物基体 C0 体系类似,呈现“液体”的松弛行为,模量逐渐趋于 0;而含量为 3~9 wt.% 的复合体系,其长时间的应力松弛却呈现“固体”行为,随时间增长,模量逐渐失去时间依赖性,出现平台。这一实验结果也表明,剥离状硅酸盐片层在极低粒子含量时就可形成粒子网络,导致复合体系熔体显示强弹性;同时,随蒙脱土含量的增加,体系的应力松弛行为逐渐从聚合物基体及 1 wt.% 含量的复合体系的“类液体”特性向 ≥ 3 wt. % 含量复合体系的“类固体”特性转变,且随蒙脱土含量增加,这种“类固体”松弛特性更加明显。

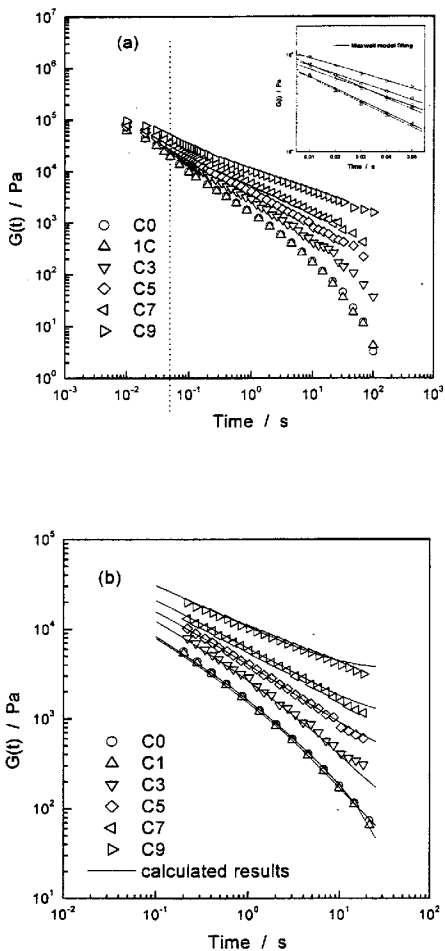


图 4-10 复合体系熔体 150°C 时的应力松弛行为

Figure 4-10 Stress relaxation behavior for the polymer matrix and the composites with different content of org-MMT at 150°C.

Ferry^[14]认为, 对于均相聚合物, $G(t)$ 与相应的 G' 、 G'' 之间存在下列近似关系:

$$G(t) = G'(\omega) - 0.40G''(0.40\omega) + 0.014G''(10\omega) \Big|_{\omega=1/t} \quad (4-11)$$

而Ren^[11]的研究发现, 上述近似关系也适用于插层型聚合物基蒙脱土复合材料。在 Fig.4-2 给出的 G' 及 G'' 值的基础上, Fig.4-10(b)给出了按照 (4-11) 计算得到的各体系的 $G(t)$ 值, 并与实验结果对比。可见实验值与计算结果很好相符, 表明近似式 (4-11) 可以很好地描述聚乙烯基蒙脱土剥离型纳米复合体系 $G(t)$ 与相应的 G' 和 G'' 之间的关系。

4.3.5 复合材料粘弹行为的温度依赖性

在一定振荡频率和振幅下对复合体系施加扭摆作用, 并考察体系在一定温度范围内 $\tan \delta$ 的温度依赖性, 以观察体系粘弹性随温度的变化。Fig.4-11 给出了体系这种依赖性关系曲线。可以看出, 聚合物基体在 65 °C 左右有一个对应于次级转变的损耗峰, 而体系中剥离状硅酸盐片层的存在, 使得损耗峰向高温方向移动, 且随蒙脱土含量的增加, 损耗峰增高。表明在固态下, 复合材料中聚合物分子链受限程度随之增大, 松弛逐渐困难, 要在较高温度下才能实现。图中没有明显显示出蒙脱土的存在对体系熔融温度的影响。

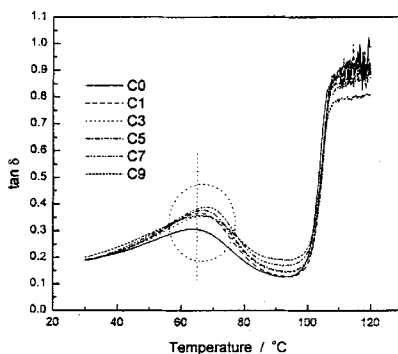


图 4-11 复合体系损耗因子 $\tan \delta$ 与温度的关系

Figure 4-11 Loss tangent $\tan \delta$ dependence on temperature for the composites with different loading of C₁₆₁₈-MMT.

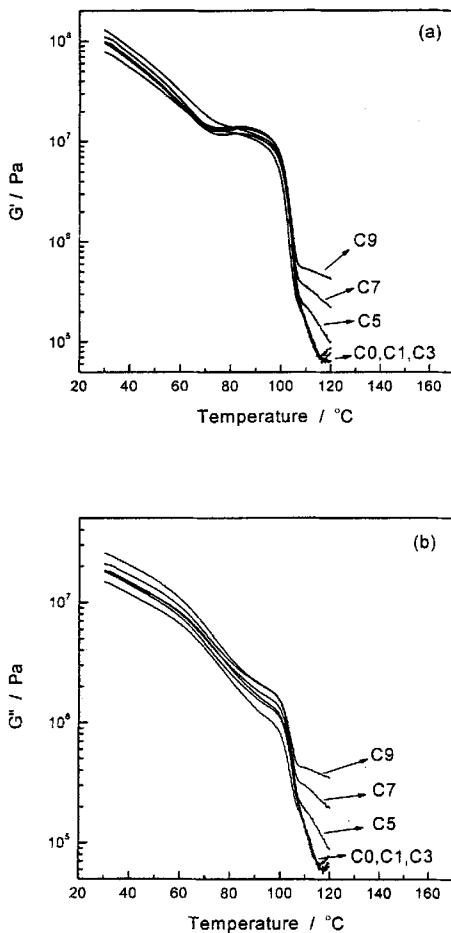


图 4-12 复合体系(a)储能模量 G' , (b)损耗模量 G'' 的温度依赖性

Figure 4-12 Dependence of (a) storage module G' and (b) loss module G'' on temperature for the composites with different loading of C₁₆₁₈-MMT.

Fig.4-12 给出了温度扫描过程中复合体系 G' 、 G'' 与温度的关系。不难发现, G' 、 G'' 随温度的升高逐渐降低, 但在出现次极松弛的损耗峰的相应位置 $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右到熔融的范围内, 模量, 特别是 G' 表现出一定程度的非温度依赖性, 曲线上出现一明显平台, 反映了在这一温度区域, 体系呈现较强的弹性。同时, 随蒙脱土含量的增加, 体系固态时的模量略有增加; 而在液态, 较之聚合物基体和较低含量的体系, 含量较高 ($\geq 5\text{ wt}\%$) 的复合体系模量增加的幅度更为明显。

4.3.6 复合材料粘弹行为的时温叠加

对于均相聚合物体系, 已经发现其 $\log G' \sim \log G''$ 曲线对温度没有依赖性, 且这一特性与体系是否满足时温叠加有着必然联系。而对于多相/多组分聚合物体系, Han 等^[18]认为, 其 $\log G' \sim \log G''$ 曲线的无温度依赖性及其与时温叠加的联系依然存在, 并且认为聚合物体系的这种 $\log G' \sim \log G''$ 曲线的无温度依赖性具有分子粘弹理论的依据。利用“蛇管模型”, 对于线型、柔性、缠结、单分散的均聚物, 在 $\omega \cdot \tau_d \ll 1$ (τ_d 为解缠时间) 的末端区, 存在:

$$\log G' = 2 \log G'' + \log\left(\frac{6}{5G_N^0}\right) \quad (4-11)$$

其中, G_N^0 为平台模量, 且与温度 T 、普适气体常数 R 、密度 ρ 及缠结分子量 M_e 有关:

$$G_N^0 = \frac{\rho RT}{M_e} \quad (4-12)$$

$$\text{故} \quad \log G' = 2 \log G'' + \log\left(\frac{6M_e}{5\rho RT}\right) \quad (4-13)$$

可见, $\log G' \sim \log G''$ 曲线具有弱温度依赖性。而对于柔性、缠结的多分散聚合物体系, 在线性区 (此时 $\omega \cdot \tau_d \approx 1$), $\log G' \sim \log G''$ 曲线具有下列关系:

$$\log G' = x \log G'' + (1-x) \log\left(\frac{8G_N^0}{\pi^2}\right) \quad (4-14)$$

其中 $1 < x < 2$, 即 $\log G' \sim \log G''$ 曲线斜率 $x < 2$ 。

对于本论文所研究的聚乙烯基蒙脱土纳米复合体系, Fig.4-13 给出了聚合物基体及含量分别为 $3\text{ wt}\%$ 、 $5\text{ wt}\%$ 的复合体系在 $140\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时的 $\log G' \sim \log G''$ 曲线。结果表明, 三个体系均呈现非温度依赖性, 各温度下的 $\log G' \sim \log G''$ 曲线重叠; 但各体系的 $\log G' \sim \log G''$ 曲线斜率却略有

不同, 对应 C0、C3、C5 体系, 斜率分别为 0.8、0.9、1.1 左右, 体系的 $\log G' \sim \log G''$ 关系偏离式 (4-13) 或 (4-14)。表明聚乙烯基蒙脱土纳米复合体系的粘弹行为非常复杂, 其机制尚待深入研究。

另一方面, Han^[18]的研究同时指出, $\log G' \sim \log G''$ 曲线的非温度依赖性成立, 并不意味着多相/多组分体系的时温叠加适用。Fig.4-14 给出了体系在参考温度 T_r 为 130°C 下的 G' 与 ω 的关系, 为 140°C, 150°C, 160°C, 170°C, 180°C 下的相应曲线叠加而成。时-温叠加仅通过频率移动因子 a_T 即可实现。且有:

$$a_T = \frac{\tau}{\tau_r} \quad (4-15)$$

又
$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta H}{RT}},$$

$$\tau_r = \tau_0 e^{\frac{\Delta H}{RT_r}}$$

故
$$a_T = \frac{\tau}{\tau_r} = \frac{\tau_0 e^{\frac{\Delta H}{RT}}}{\tau_0 e^{\frac{\Delta H}{RT_r}}} = e^{\left(\frac{\Delta H}{RT} - \frac{\Delta H}{RT_r}\right)} \quad (4-16)$$

$$\ln a_T = \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} - \frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T_r} \quad (4-17)$$

其中, R 为气体常数, T 、 T_r 为绝对温度, τ 为松弛时间, τ_0 为常量, ΔH 为松弛过程所需活化能。

Fig.4-15 显示 $\ln a_T$ 与 $1/T$ 有良好的线性关系。另一方面, 对于实验所涉及的复合材料体系, 移动因子 a_T 似乎与 org-MMT 的含量无关, 但在实验温度范围内, 复合体系的 a_T 均大于相同温度下聚合物基体的 a_T 。

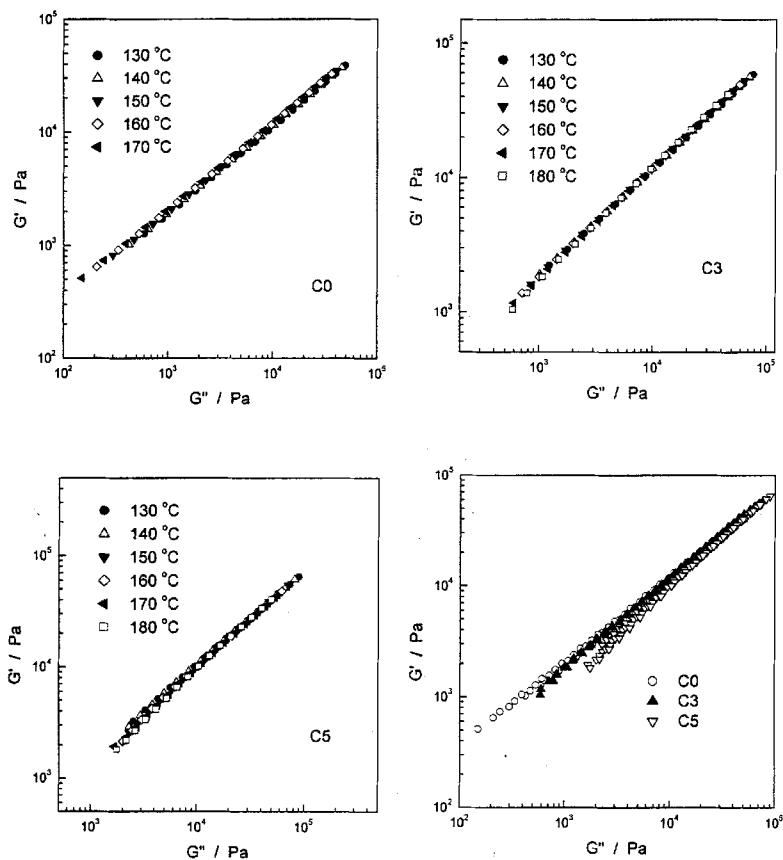


图 4-13 体系 C0、C3、C5 不同温度下的 $\log G' \sim \log G''$ 曲线

Figure 4-13 Plots of $\log G'$ versus $\log G''$ for polymer matrix C0 and composites C3, C5 at various temperature.

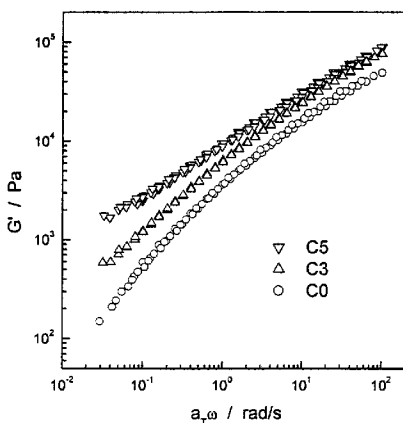


图 4-14 体系 C0、C3、C5 在参考温度 130 °C 下的储能模量 G' 频率依赖性时温叠加主曲线

Figure 4-14 Master curves for the dynamic storage modulus G' at reference temperature 130 °C for polymer matrix C0 and composites C3, C5.

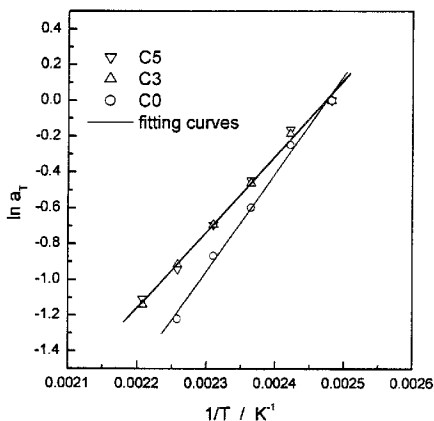


图 4-15 移动因子 a_T 的温度依赖性

Figure 4-15 Shift factor a_T for polymer matrix C0 and composites C3, C5.

4.4 小结

1. 聚乙烯基蒙脱土剥离型纳米复合材料具有独特的动态粘弹行为，主要原因是体系中含有一定含量并呈剥离分散状态的硅酸盐片层。
2. 蒙脱土片层在聚合物基体中的分散状况及片层的含量对体系的动态粘弹性有很大影响，团聚态蒙脱土在复合体系中的作用类似普通填充粒子，在较低含量（3 wt %）时，复合体系的粘弹行为与聚合物基体无异；而对体系中剥离态的蒙脱土片层而言，在较低含量（3 wt %）时，却能形成强烈的粒子相互作用，导致复合体系动态粘弹行为出现异常，在末端区复合体系的动态模量对振荡频率的依赖性减弱，从“类液体”特性向“类固体”特性转变。但若含量继续降低（1 wt %），即使蒙脱土片层呈剥离态，复合体系的粘弹行为与聚合物基体无异。
3. 大振幅振荡剪切对聚合物基体的末端区线性粘弹特性几乎没有影响，但却可能会使复合体系熔体中硅酸盐片层沿某一方向优先排列，导致振荡后复合体系末端区线性粘弹行为的“类固体”特性减弱，复合体系动态模量值降低。
4. 与聚合物基体相比，含量大于 3 wt % 的复合体系的瞬时模量有较大差别，其较长时间的应力松弛行为表现出“类固性”。
5. 剥离状蒙脱土使复合体系在 60 °C 左右出现的次级松弛向较高温方向移动，并使其固体及熔体的模量均较聚合物基体高。
6. 复合体系的 $\log G' \sim \log G''$ 曲线无温度依赖性，体系可以进行时温叠加，频率移动因子 a_T 的温度 T 依赖性显示出 $\ln a_T$ 与 T^{-1} 有良好的线性关系。

参考文献

1. Masaya Kawasumi, Naoki Hasegawa, Makoto Kato, Arimitsu Usuki, and Akane Okada, *Macromolecules*, 1997,30:6333~6338
2. J. W. Cho, D. R. Paul, *Polymer*, 2001,42:1083~1094
3. heon Il Park, O Ok Park, et al, *Polymer*, 2001,42:7465~7475
4. un-Chao Huang, Zi-Kang Zhu, Jie Yin, Xue-feng Qian, *Polymer*, 2001,42:873~877
5. Richard A. Vaia, Emmanuel P. Giannelis, *Macromolecules*, 1997,30:8000~8009.

6. R. Krishnamoorti, K. Yurekli, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2001,6:446~470.
7. Masami Okamoto, Satoshi Morita, et al, *Polymer*, 2000,41:3887.
8. R. Krishnamoorti, and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, 1997, 30, 4097~4102.
9. T.D. Fornes, P.J. Yoo, H. Keskkula, D.R. Paul, *Polymer*, 2001,42:9929~9940.
10. B. Hoffmann, C. Dietrich, R. Friedrich, R. Mulhaupt, *Macromolecule Rapid Communication*, 2000, 21:57~61.
11. J. Ren, A. S. Silva, and R. Krishnamoorti, *Macromolecules*, 2000, 33:3739~3746.
12. M.J. Solomon, A.S. Almusallam, K.F. Seefeldt, *Macromolecules*, 2001, 34:1864~1872.
13. G. Galgali, C. Ramesh, A. Lele, *Macromolecules*, 2001, 34:852~858.
14. John D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons: New York, 1980.
15. Jean L. Leblance, *Prog. Polym., Sci.*, 2002, 27:627-687
16. A.J. Poslinski, M.E. Ryan, R.K. Gupta, et al, *Journal of Rheology*, 1988, 32:703~735
17. 卢红斌, 杨玉良, *高分子通报*, 2001, (6): 18~26
18. C.D. Han and J.K. Kin, *Polymer*, 1993, 34:2533~2539

第五章 复合材料熔体的稳态剪切流变行为

5.1 引言

聚合物熔体的稳态剪切流变行为, 是其分子在剪切应力(速率)下运动的表现, 不仅反映了聚合物的组成、结构特点, 而且直接影响材料制品的最终性能。故研究聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料的稳态剪切流变行为具有十分重要的意义。对于粒子填充聚合物体系, 其熔体的稳态流变行为不仅与聚合物基体分子链缠结与解缠作用有关, 还与体系分散相粒子在剪切应力作用下的结构形成或结构破坏有关, 更与粒子间相互作用有关。通常, 由于在无机粒子填充体系中, 无机粒子的含量往往很高(其体积分数常在 0.5 以上), 无机粒子间的相互作用对剪切流动的影响变得十分重要。作为具有独特无机分散相结构的聚合物基蒙脱土纳米复合材料, 硅酸盐片层间的相互作用在很低的无机相含量时就对体系动态粘弹性产生较大影响(第四章所述)。因此, 在稳态剪切下, 体系的流动粘度等参数随着剪切速率的改变将呈现何种响应, 值得深入探讨。

相对于动态粘弹性, 对聚合物基蒙脱土纳米复合材料稳态剪切流变行为的研究报道得更少。已有研究发现^[1-5], 在剪切作用下, 均匀分散于聚合物基体中的层状硅酸盐片层能够沿应力方向取向, 而聚合物分子受限于硅酸盐片层。因此, 与聚合物本体或与普通的无机粒子填充聚合物复合材料相比, 聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料的稳态流变行为, 有其独特之处, 特别是, 表现出不同于一般填充聚合物体系的异常现象。如对超高分子量聚乙烯/高岭土纳米复合材料的稳态流变行为研究结果表明, 高岭土的引入大大改善了超高分子量聚乙烯熔体的流动性: 填充量越高, 体系熔体粘度越低, 在填料含量高达 24% 时复合物熔体的粘度仍低于聚合物本体的熔体粘度^[6]。迄今, 有关 LDPE/EVA/蒙脱土熔插层纳米复合体系的稳态流变行为研究尚未见报道。为此, 我们用 ARES 和毛细管流变仪, 对具有剥离结构的 LDPE/EVA/蒙脱土纳米复合材料(C0, C1, C3, C5, C7, C9)熔体的稳态剪切流变行为进行研究, 以期深入了解聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料的稳态流变特性。

5.2 实验

5.2.1 实验原料

原料与 3.2.1 相同。

5.2.2 复合材料制备

采用与 3.2.2 相同的方法制备复合材料 C0, C1, C3, C5, C7, C9。

5.2.3 样品制备

将复合材料压制成直径 25 mm, 厚度 2 mm 的圆片, 用于 ARES 测试。

5.2.4 测试仪器与表征方法

5.2.4.1 ARES

测试采用 $\Phi 25$ mm 的平行板模式, 测试温度为 150℃, 剪切速率 0.01 ~ 10 s⁻¹, 样品直径 25 mm, 厚 2 mm, 顺时针方向施力。

5.2.4.2 高压毛细管流变仪

采用高压毛细管流变仪 (High pressure Capillary Rheometer Rheoflizer HT, Thermal Haake, Germany) 测试复合材料熔体的剪切流动曲线。测试条件: 毛细管长径比 L/D = 40/1, 剪切速率范围为 100 ~ 5000 s⁻¹, 温度范围为 140 ~ 180℃。

5.3 结果与讨论

5.3.1 低剪切速率下复合体系熔体的剪切变稀

通常大多数聚合物熔体属假塑性流体, 其流动曲线包括: 极低和极高剪切速率区的牛顿流动区, 以及二者之间的非牛顿流动区。而对于一般粒子填充聚合物熔体, 其典型的剪切粘度 η 随剪切速率 $\dot{\gamma}$ 的变化曲线如 Fig.5-1 所示^[7]。图中虚线为纯聚合物基体的粘度变化。在低剪切速率下, 聚合物显示出牛顿流动行为, η 不随 $\dot{\gamma}$ 而变化。而随着 $\dot{\gamma}$ 增大, $\log \eta \sim \log \dot{\gamma}$ 曲线出现转折。在较高 $\dot{\gamma}$ 下, 熔体的流动呈现幂率流动的特点, $\log \eta \sim \log \dot{\gamma}$ 为一下降直线, 出现了剪切变稀。而填充体系在较低 $\dot{\gamma}$ 下就出现剪切变稀现象, 且牛顿流动区变窄。随着填料含量的增加, 体系的牛顿流动区逐渐消失, 但在低 $\dot{\gamma}$ 范围并未呈现幂率流动, $\log \eta \sim \log \dot{\gamma}$ 不为直线。

通常聚合物熔体剪切变稀是其分子沿剪切流动方向取向, 使分子链解缠及分离的结果。而对于粒子填充聚合物体系, 其剪切变稀现象还应该包括在剪切力作用下分散粒子结构被破坏的结果^[8]。可将聚合物基层状硅酸盐纳米复合材料, 可看成具有特殊分散相结构的填充聚合物体系。Fig.5-2 给出了用 ARES 平行板模式测得的 LDPE/EVA/C1618-MMT 稳态剪切流变结果。可见, 在低 $\dot{\gamma}$ 下, 聚合物和复合物仍然存在牛顿流动区, 同时可观察到填充聚合物体系特有的屈服现象。

此外对于聚乙烯蒙脱土纳米复合体系,在相对较低的填充量时剪切变稀就十分明显,意味着该体系中无机分散相粒子的相互作用非常强烈。随着 C1618-MMT 含量的增加,在更低 $\dot{\gamma}$ 下才观察到牛顿区;当其含量增至 9%wt 时,在 $\dot{\gamma}$ 低至 0.01 时仍观察不到明显的牛顿区。将 $\log \eta \sim \log \dot{\gamma}$ 曲线上出现转折的 $\dot{\gamma}$ 定义为 $\dot{\gamma}_c$, 相对应的 C1618-MMT 百分含量用 C_{MMT} 表示,得到 Fig.5-3 所示的 $\dot{\gamma}_c \sim C_{\text{MMT}}$ 关系。由此,得到一指数下降曲线,且满足

$$\dot{\gamma}_c = A_1 + A_2 e^{-C_{\text{MMT}}/B} \quad (5-1)$$

式中 A_1 、 A_2 、 B 分别为 0.04457 s^{-1} 、 0.2545 s^{-1} 、 1.17416% 。

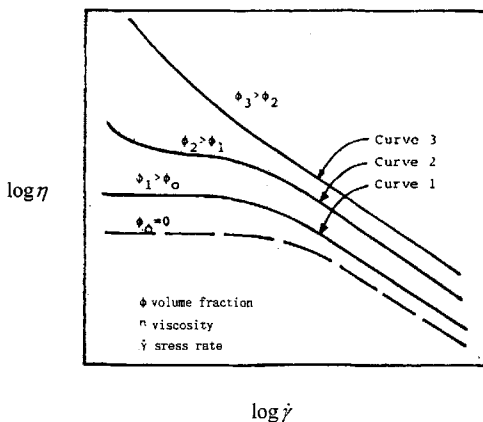


图 5-1 填充体系低剪切速率下的典型流动曲线及剪切变稀

Figure 5-1 Typical viscosity behavior of a filled system with increasing volume fraction of particles.

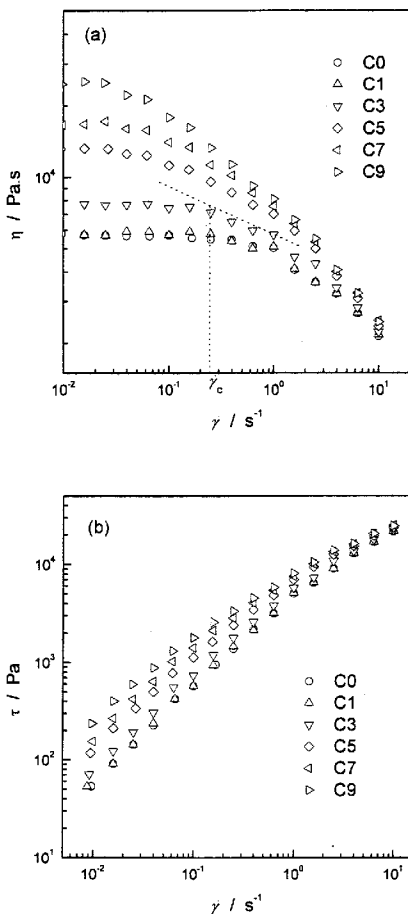


图 5-2 不同 C1618-MMT 含量复合体系在 150°C 时 (a) 剪切粘度 η , (b) 剪切应力的低剪切速率 $\dot{\gamma}$ 依赖性

Figure 5-2 The dependence of (a) shear viscosity η and (b) shear stress on low shear rate $\dot{\gamma}$ for the composites with different C1618-MMT contents at 150°C.

由此可见, 由于硅酸盐片层比较均匀地剥离分散于聚合物基体中, 聚合物大分子较多受限于片层, 故复合体系熔体的流动呈现出不同于普通粒子填充体系的行为。对于普通粒子填充聚合物熔体, 牛顿流动区在较大的填充粒子体积分数范围内仍存在。如 Poslinski 等^[8]所研究的高分子量热塑性树脂-玻璃微珠填充复合体系熔体, 其牛顿流动区在填充粒子体积分数 13%~46% 范围内仍存在; 当体积分数高达 60%, 且 $\dot{\gamma} = 10^{-2} \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$ 时, 才观察不到牛顿流动区。而对于剥离型 LDPE/EVA/C1618-MMT 纳米复合材料, 较低分散相含量 (9 wt%) 的复合体系熔体在 $\dot{\gamma} = 0.01 \text{ s}^{-1}$ 时就可观察到剪切变稀现象。另一方面, 从 Fig.5-2 可以看出, 随着 $\dot{\gamma}$ 的增大 ($\dot{\gamma} > 10 \text{ s}^{-1}$), 体系的剪切应力 τ 、粘度 η 对分散相含量的依赖性减弱, 曲线有逐渐重叠的趋势, 显示出在高 $\dot{\gamma}$ 下, 硅酸盐片层沿剪切方向有较明显的取向, 体系 η 降低。而此时体系显示的粘度和剪切变稀等特性均由聚合物本体所决定, 对硅酸盐含量的依赖性逐渐减弱。

体系的流动行为可以简单表示为:

$$\eta = \begin{cases} \eta_0 = \text{const} & \text{当 } \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_c \\ k\dot{\gamma}^n & \text{当 } \dot{\gamma} > \dot{\gamma}_c \end{cases} \quad (5-2)$$

对于具有屈服应力和剪切变稀行为的普通填充聚合物体系流动行为, 已有许多描述^[8], 大多数研究认为, 复合体系的 η 与 $\dot{\gamma}$ 及体系中无机粒子的体积分数有关。例如经修正的 Bird-Carreau 方程给出复合体系的剪切粘度为:

$$\eta_c = \eta_M^0 \eta_R \left[1 + (\lambda_M \lambda_R \dot{\gamma})^2 \right]^{(n-1)/2} \quad (5-3)$$

式中, η_c 为复合物粘度, η_M^0 为聚合物基体的零切粘度, η_R 为相对粘度, λ_M 为描述聚合物基体剪切粘度的常数, 而 λ_R 则是与 η_R 相关的粒子体积分数的函数。方程 5-3 将复合体系 η 与聚合物本体的流动特性、无机粒子的体积分数及 $\dot{\gamma}$ 相关联, 表明复合体系的 η 是聚合物-聚合物, 聚合物-粒子, 粒子-粒子相互作用的体现。根据式 5-3, 可以定性地分析 Fig.5-2 所示的复合体系熔体的流变特性。当复合物中蒙脱土含量增加时, λ_R 必然增大, $\dot{\gamma}$ 需更低, 才可能使式 5-3 中 $\dot{\gamma}$ 的平方项趋于 0, 从而保证 η_c 不随 $\dot{\gamma}$ 而变化。因此, 蒙脱土含量的增加, 将会导致剪切变稀的 $\dot{\gamma}_c$ 变小。另一方面, 相对于普通粒子填充体系, 聚合物基蒙脱土纳米复合体系中粒子的相互作用更强, 使其 λ_R 相对更大, 则在一定剪切速率下, 较低含量的复合体系就可能出现剪切变稀。

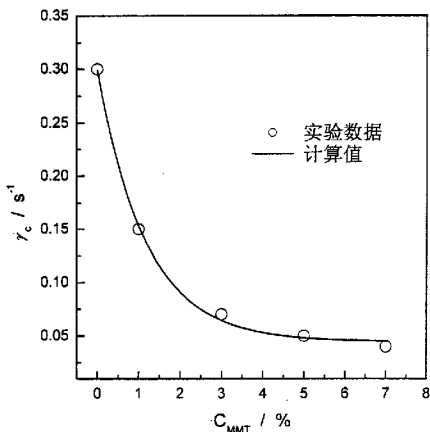


图 5-3 复合体系 150°C 时 $\dot{\gamma}_c$ 与 C_{MMT} 关系

Fig 5-3 The dependence of $\dot{\gamma}_c$ on C_{MMT} for the composites at 150°C.

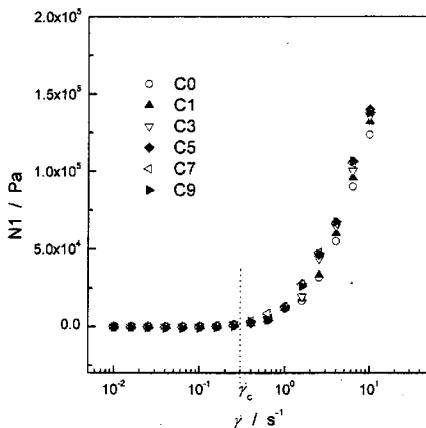


图 5-4 不同 C1618-MMT 含量复合体系在 150°C 时第一法向应力差 N_1 的低剪切速率 $\dot{\gamma}$ 依赖性

Figure 5-4 The dependence of the first normal stress difference N_1 on low shear rate $\dot{\gamma}$ for the composites with different C1618-MMT contents at 150°C

5.3.2 复合体系熔体弹性效应

填充聚合物体系稳态剪切流变行为中, 高 $\dot{\gamma}$ 下的体系 η 对填料含量依赖性逐渐减弱的特性(见 Fig.5-2), 通常被认为与高 $\dot{\gamma}$ 下体系的弹性变化有关。这种现象无论在各向同性, 还是在各向异性的粒子填充聚合物体系中均可发现^[9]。当聚合物熔体处于稳态剪切流动时, 流动单元在相互垂直的三维空间方向上受到的法向应力 $\sigma_{11}, \sigma_{22}, \sigma_{33}$ 是不相等的, 由此产生的法向应力差常可以用来描述聚合物熔体的弹性效应。一般第一法向应力差 N_1 与 $\dot{\gamma}$ 的关系为:

$$N_1 = \sigma_{11} - \sigma_{22} = \psi_1(\dot{\gamma})\dot{\gamma}^2 \quad (5-4)$$

式中 ψ_1 为第一法向应力系数, 是剪切速率的函数。

为了解蒙脱土片层含量对复合体系稳态剪切流中弹性的影响, 我们考察了 N_1 与 $\dot{\gamma}$ 的关系。由 Fig.5-4 可见, 在实验剪切范围内 ($0.01 \sim 10 \text{ S}^{-1}$), N_1 与复合体系中蒙脱土的含量没有关系, 而与聚合物基体的法向应力差相同。各复合体系的 $N_1 \sim \log \dot{\gamma}$ 曲线可很好重叠。值得注意的是, 当 $\dot{\gamma}$ 小于聚合物基体的 $\dot{\gamma}_c$ ($\approx 0.3 \text{ S}^{-1}$) 时, N_1 值几乎恒定, 不随 $\dot{\gamma}$ 及蒙脱土含量而改变; 当 $\dot{\gamma}$ 大于聚合物基体的 $\dot{\gamma}_c$ ($\approx 0.3 \text{ S}^{-1}$) 时, N_1 值则随着 $\dot{\gamma}$ 的增加而升高, 意味着在极低 $\dot{\gamma}$ 下, 聚合物及其复合物的弹性有限, 粘性响应占主导地位, η 的差异十分明显, 弹性响应不明显。

在传统的球型粒子填充聚合物体系中, 由于粒子形状的对称性, 作用于粒子的应力中, 法向分量等于 0, 而切向分量不等于 0。故随填料含量的增加, 可回复剪切应变降低, 导致复合体系的弹性通常比本体聚合物熔体的低, 而且由其 N_1 表征的弹性常表现出随填料含量增大而减小的趋势^[10]。另一方面, 对于如玻璃纤维等一维尺度各向异性粒子填充体系, 在恒定应力作用下, 法向应力差却随着填料含量的增加而增大^[10], 这是由于纤维的方向性所决定的。沿纤维表面的应力无法消除, 导致体系弹性的增加。而作为分散相为片状或碟状的聚合物-蒙脱土纳米复合体系, Fig.5-4 所示的弹性效应非常独特, 与传统填充聚合物体系的稳态剪切特性差异很大, 表明复合物具有独特的微观结构。Krishnamoorti 等^[10]研究了聚苯乙烯基蒙脱土插层型复合体系中层状硅酸盐的剪切响应, 得到了类似的结果, 即复合体系熔体在一定剪切应力下的弹性响应以及高 $\dot{\gamma}$ 下的剪切 η 均与硅酸盐含量无关, 并认为这是由于二维的硅酸盐片层在剪切下取向的结果。

而实际上, 只有在较高 $\dot{\gamma}$ 下, 我们才观察到聚合物基层硅酸盐体系的一定剪切速率下稳态剪切 η 与无机相含量几乎无关的特性, 也只有在较高 $\dot{\gamma}$ 下, 硅酸盐

片层的取向才成为可能。因此,有理由将这种独特的稳态剪切流变行为归因于较高 $\dot{\gamma}$ 下硅酸盐的取向。

5.3.3 复合物熔体在毛细管中的流动

5.3.3.1 C₁₆₁₈-MMT 含量对体系流动的影响

Fig.5-5 为采用毛细管流变仪测得的不同 C₁₆₁₈-MMT 含量复合体系在 150°C 的 $\eta \sim \dot{\gamma}$ 关系曲线。结果表明,不同 C₁₆₁₈-MMT 含量复合体系的熔体均呈现假塑性流动特征,其流动皆符合幂律流动规律。在较低 $\dot{\gamma}$ 时($\dot{\gamma} = 100 \text{ s}^{-1}$),C₁₆₁₈-MMT 含量高,复合体系的 η 也略高;随 $\dot{\gamma}$ 增加, η 下降。但 C₁₆₁₈-MMT 含量对复合体系的 η 影响不明显,特别是在较高 $\dot{\gamma}$ 下($\dot{\gamma} > 300 \text{ s}^{-1}$),各 C₁₆₁₈-MMT 含量复合体系的流动曲线重合,即表现出流动的非 C₁₆₁₈-MMT 含量依赖性。表 5-1 为计算得到的不同 C₁₆₁₈-MMT 含量复合体系的非牛顿指数 n 。可见,C₁₆₁₈-MMT 的加入,使体系流动的非牛顿性略增。

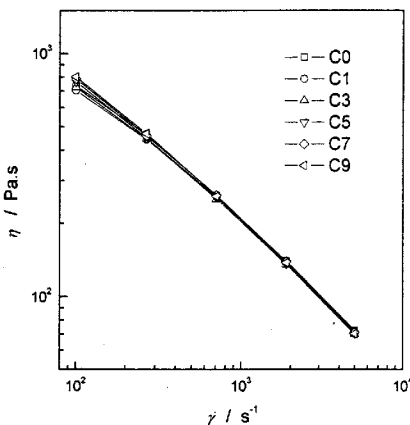


图 5-5 不同 C₁₆₁₈-MMT 含量复合体系 150°C 时剪切粘度 η 的高剪切速率 $\dot{\gamma}$ 依赖性

Figure 5-5 The dependence of shear viscosity η on high shear rate $\dot{\gamma}$ for the composites with different C₁₆₁₈-MMT contents at 150°C

表 5-1 不同 C1618-MMT 含量复合材料体系熔体流动的非牛顿指数

Table 5-1 Non-Newtonian flow index for the composites

体系	C0	C1	C3	C5	C7	C9
n	0.41	0.41	0.40	0.39	0.39	0.38

5.3.3.2 $\dot{\gamma}$ 对体系流动的影响

Fig.5-6 分别为 140℃、150℃、160℃、170℃、180℃时 C0 和 C5 复合体系的 $\eta \sim \dot{\gamma}$ 关系曲线。可见在测试温度下, η 均随 $\dot{\gamma}$ 增加而降低, 与普通聚合物熔体的剪切流动规律是一致的。

5.3.3.3 温度对体系流动的影响

Fig.5-7 分别为不同 $\dot{\gamma}$ 下, C0 和 C5 复合体系的 $\eta \sim T$ 关系曲线。根据 Arrhenius 方程:

$$\eta = A e^{\frac{\Delta E_{\eta}}{RT}} \quad (5-5)$$

并由 $\ln \eta \sim 1/T$ 作图的直线斜率 (Fig.5-8), 可求得表 5-2 给出的 C0 和 C5 复合体系的粘流活化能 ΔE_{η} 。

由此可知, ΔE_{η} 存在明显的 $\dot{\gamma}$ 依赖性。对 C0 和 C5 复合体系, 当 $\dot{\gamma}$ 增高 49 倍, 即由 100 s^{-1} 增至 5000 s^{-1} , ΔE_{η} 分别下降 41%, 39%。可见, 在较高 $\dot{\gamma}$ 下, 熔体流动的温度敏感性比较低 $\dot{\gamma}$ 下的小得多。此外, 剥离状蒙脱土的存在, 使 ΔE_{η} 略增; 相同 $\dot{\gamma}$ 下, ΔE_{η} 的 $\dot{\gamma}$ 依赖性略降。一方面, 类似普通粒子, 蒙脱土的加入使其 η 增加; 另一方面, 蒙脱土片层在聚合物基体中的剥离分散, 使其熔体流动行为发生了变化。特别是在高温、高 $\dot{\gamma}$ 下蒙脱土片层易于沿剪切流动方向取向, 使 η 降低。两者作用的结果, 使复合体系 η 在实验范围内基本不变。同时, 高分子链在蒙脱土片层间的插层, 使分子受限于片层, 结构趋于刚性, 表现出复合物熔体 ΔE_{η} 略增。

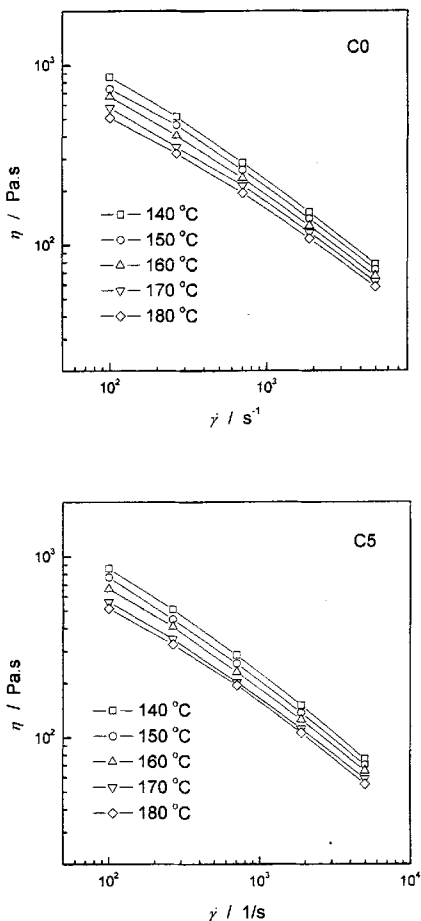


图 5-6 不同温度下 C0 及 C5 复合体系的剪切粘度 η 与剪切速率 $\dot{\gamma}$ 关系

Figure 5-6 The dependence of shear viscosity η on shear rate $\dot{\gamma}$ for C0 and C5 composites at different temperatures

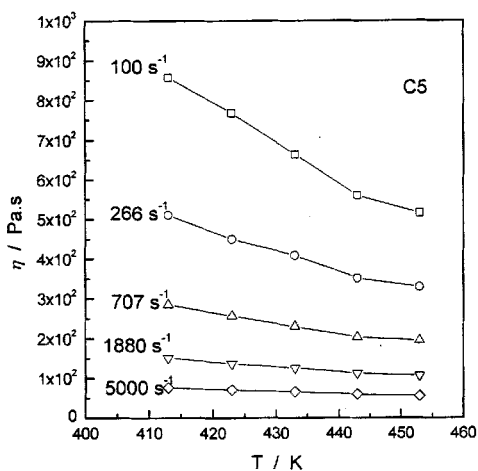
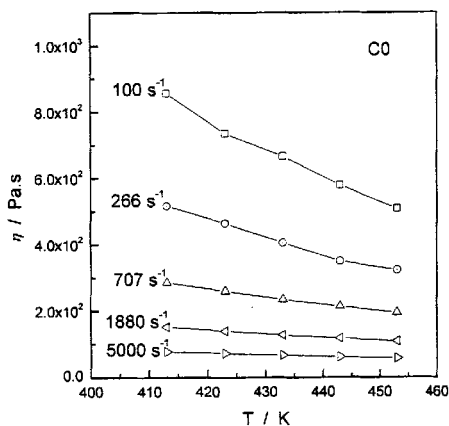
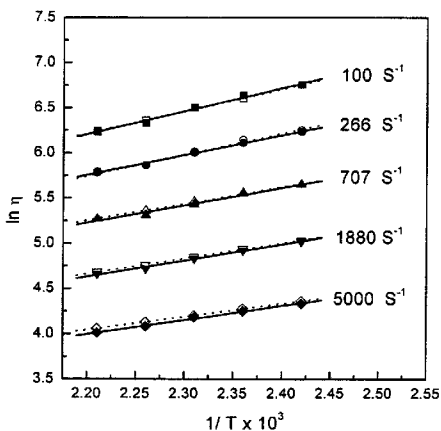


图 5-7 不同剪切速率 $\dot{\gamma}$ 下剪切粘度 η 的温度依赖性

Figure 5-7 The dependence of shear viscosity η on temperatures for C0 and C5 composites at different shear rate $\dot{\gamma}$.

表 5-2 不同剪切速率下 C0 和 C5 体系熔体的粘流活化能 ΔE_η ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)Table 5-2 The viscous flow activation energy ΔE_η ($\text{KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) for the C0 and C5 composites at different stress rate

剪切速率 (s^{-1})	100	266	707	1880	5000
C0	20.45	19.48	15.32	14.05	11.98
C5	21.21	18.05	15.99	14.71	12.93

图 5-8 不同剪切速率 $\dot{\gamma}$ 下 C0 (空心点) 及 C5 (实心点) 复合体系的 $\ln \eta \sim \ln 1/T$ 关系Figure 5-8 The plots of $\ln \eta \sim \ln 1/T$ for C0 (open) and C5 (solid) composites at different shear rate $\dot{\gamma}$.

5.3.4 蒙脱土片层及其堆叠对复合物熔体稳态剪切流变行为影响

将分别在 ARES 及毛细管流变仪上测试的粘度数据进行综合分析,可以得到较宽 $\dot{\gamma}$ 范围内 ($10^{-2} \sim 10^3$) 的体系流动曲线 (Fig.5-9), 可清楚地发现, 复合体系熔体在较低、较高 $\dot{\gamma}$ 下 η 的 $\dot{\gamma}$ 依赖性。在高 $\dot{\gamma}$ 下, 复合物中剥离状蒙脱土的存在对体系 $\dot{\gamma}$ 几乎没有影响。Kitano 等^[11]在对玻璃纤维增强聚合物体系的研究时发现, 由于纤维的取向, 使得复合物的 N_1 与剪切应力的关系曲线几乎和未填充的纯聚合物的一样。表明高度不对称的各向异性纤维填料在剪切方向的取向, 导致了这类体系的可回复应变几乎与填料含量无关。类似地, 对于聚合物基蒙脱土纳米复合材料体系, 硅酸盐片层由于具有很大的径厚比 (如果近似地把硅酸盐片层看成圆片, 则径厚比为其直径与厚度之比), 其在聚合物基体中也呈现各向异性。在高 $\dot{\gamma}$ 下, 片层的定向也将使体系弹性和高 $\dot{\gamma}$ 下的 η 失去对填充量的依赖性。从结构上分析, 在静止状态下硅酸盐片层间的相互作用是两维而不是三维的, 当体系受到较高剪切应力, 并使硅酸盐沿剪切方向的定向排列时, 填料-填料之间的有效相互作用及其对体系弹性 (能量储存) 和粘性 (能量耗散) 的贡献也随之迅速减小。

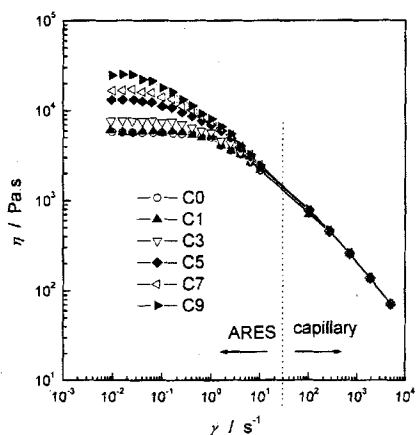


图 5-9 复合体系在较宽剪切速率范围内的流动曲线

Figure 5-9 Flow curve for composites at relative wide shear rate range.

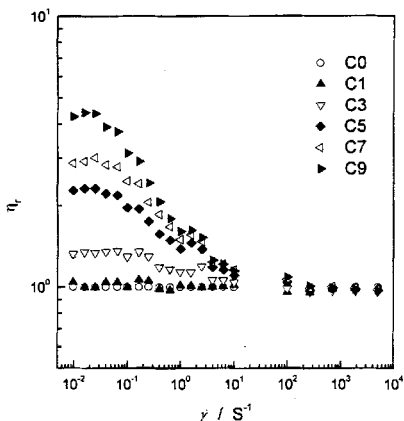


图 5-10 复合体系相对粘度与剪切速率的关系

Figure 5-10 Relations between relative viscosity η_r and shear rate $\dot{\gamma}$ for composites with various C_{1618} -MMT loading.

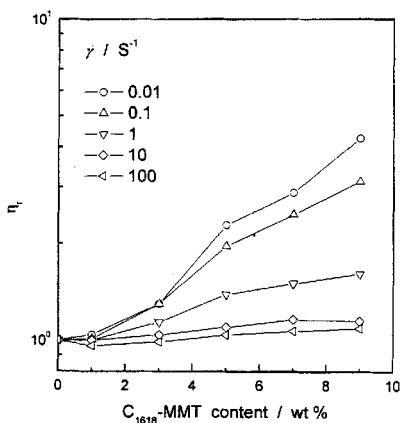


图 5-11 不同剪切速率下复合体系相对粘度与蒙脱土含量的关系

Figure 5-11 Relations between relative viscosity η_r and C_{1618} -MMT loading at various shear rate $\dot{\gamma}$.

聚合物-无机粒子复合体系的 η 不仅与无机粒子的浓度、粒子间相互作用等有关,更与粒子的几何(拓扑)形状有关。为了进一步了解粒子形状对体系粘度的影响,引入相对粘度概念。定义相对粘度 η_r 为一定剪切速率下,复合物的粘度 η_c 与聚合物基体粘度 η_p 之比:

$$\eta_r = \frac{\eta_c}{\eta_p} \quad (5-6)$$

由 Fig.5-10 给出的复合体系熔体的 η_r 对 $\dot{\gamma}$ 依赖关系可更明显地表明, $\dot{\gamma}$ 越高,蒙脱土的添加对体系 η 的影响越小。而不同 $\dot{\gamma}$ 下体系的 η_r 值与蒙脱土含量的关系由 Fig.5-11 给出。可见,当 $\dot{\gamma}=0.01 \text{ s}^{-1}$ 时,熔体处于牛顿流动区,蒙脱土片层对体系粘度的贡献较大,其含量的增加自然使体系粘度增加。而在高 $\dot{\gamma}$ 区,剪切应力的作用使蒙脱土片层在聚合物基体中的分散状态发生变化,片层对体系粘度的贡献很小,复合体系的 η 由聚合物本体贡献。

一般认为,复合体系 η_r 是填充粒子形状、含量、剪切速率的函数:

$$\eta_r = F(\phi, d, \alpha, \dot{\gamma}) \quad (5-7)$$

式中, d 为平均粒径, α 为填充粒子的某一特定参数。Kitano^[11]在研究不同长径比刚性纤维复合增强聚合物体系时,得到如下经验公式:

$$\eta_{r,r} = (1 - \phi/A)^{-2} \quad (5-8)$$

$$A = a - ba_r \quad (5-9)$$

$\eta_{r,r}$ 为一定剪切应力下复合体系的相对粘度, a, b 为实验常数。对其研究的体系, $a = 0.54, b = 0.0125$, a_r 为纤维长径比, ϕ 是纤维体积分数。由此可见,纤维长径比较大,则参数A较小, η_r 较大。

由不同蒙脱土含量的复合体系在不同 $\dot{\gamma}$ 下观测得到的相对粘度 η_r 与体积分

数 ϕ 作图 (Fig.5-12), 可很好满足式 (5-8), 但每一体系的 A 值不同 (表 5-3)。如果类似的认为参数 A 相应地也与蒙脱土片层 (或片层堆叠) 的径厚比有关, 且影响规律与 Kitano 研究的结果相似, 则似乎可以想象聚合物基蒙脱土纳米复合材料熔体中, 无机硅酸盐片层是以具有一定径厚比且不恒定的流动单元 (可能为多片层的堆叠) 形式流动的。在极低 $\dot{\gamma}$ (0.01 s^{-1}) 时, 体系处于牛顿流动区, 剪切应力尚未破坏粒子或粒子形成的网络, 随 $\dot{\gamma}$ 的增加, 片层逐渐沿剪切方向取向, 无机硅酸盐流动单元的形状也随之变化。表观上看, 流动单元径厚比 (长径比) 变小, 则参数 A 变大, 从而 η_r 变小, 且逐渐由聚合物基体的流动控制, 与硅酸盐含量无关 (Fig.5-13)。

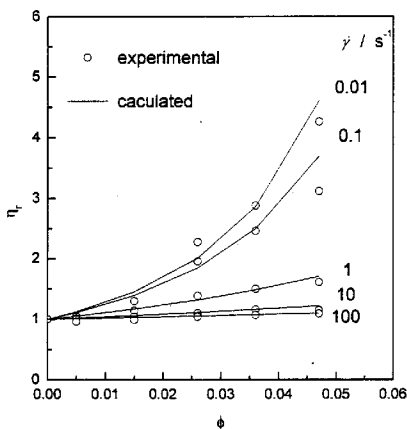


图 5-12 复合体系相对粘度与 C_{1618} -MMT 体积分数的关系曲线

Figure 5-12 Relations between relative viscosity η_r and volume fractions of C_{1618} -MMT at various shear rate.

表 5-3 不同剪切速率下的参数 A 值

Table 5-3 Values of parameter A at different stress rate for the composites.

剪切速率 (s^{-1})	10^{-2}	10^{-1}	10^0	10^1	10^2
A	0.088	0.098	0.2	0.5	1

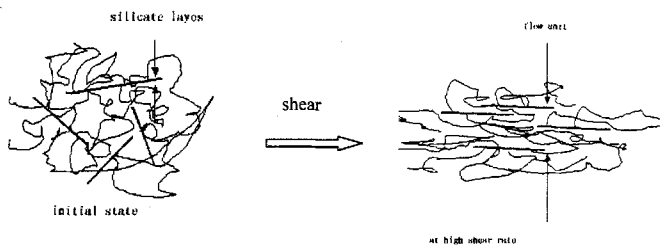


图 5-13 复合物熔体中硅酸盐片层及其流动单元示意

Figure 5-13 Scheme of silicate layers and flow unit for the composites melt.

5.4 小结

1. 在低 $\dot{\gamma}$ 下, 聚乙烯基蒙脱土纳米复合体系仍然存在牛顿流动区。同时出现填充聚合物体系特有的屈服和剪切变稀现象。与普通粒子填充聚合物体系相比, 聚乙烯基蒙脱土纳米复合体系在相对较低的填充量时剪切变稀就十分明显, 意味着该体系中无机分散相粒子对流动行为的影响十分显著。
2. 在实验剪切范围内 ($0.01\sim 10\text{ S}^{-1}$), 体系熔体的第一法向应力差 N_1 对复合体系中蒙脱土的含量无依赖性, 而与聚合物基体的法向应力差相同。
3. 在较高 $\dot{\gamma}$ 下, 蒙脱土片层沿剪切方向排列取向, 使得蒙脱土含量对熔体剪切粘度 η 影响不显著, 但却使流动的非牛顿指数 n 变小。
4. 蒙脱土在聚合物基体中的剥离分散利于熔体剪切流动; 同时, 使得 η 的温度敏感性略增。
5. 高 $\dot{\gamma}$ 下, 剪切应力对复合体系流动的影响被认为是缘于其对硅酸盐片层堆叠流动单元形状的影响而实现的。

参考文献

1. D. Fornes, P. J. Yoon, et al, *Polymer*, 2001,42:9929-9940
2. R. Krishnamoorti, and E. P. Giannelis, *Macromolecules*, 1997, 30, 4097~4102
3. J. Ren, A. S. Silva, and R. Krishnamoorti, *Macromolecules*, 2000, 33, 3739~3746
4. R. Krishnamoorti, K. Yurekli, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 2001,6:446~470
5. M.J. Solomon, A.S. Almusallam, K.F. Seefeldt, *Macromolecules*, 2001, 34, 1864~1872
6. 漆宗能, 尚文字, *聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践*, 化学工业出版社, 2002, 114~116
7. N.Minagawa and J.L. White, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1976,20:501
8. A. J. Poslinski, M. E. Ryan, R. K. Gupta, S. G. Seshadri and F. J. Frechette, *Journal of Rheology*, 1988,32(7):703~735
9. R. Krishnamoorti, J. Ren, and A.S. Siva, Shear reponse of layered silicate nanocomposites, *Journal of Chemical Physics*, 2001, 114:4968~4973

10. C.D. Han, *Multiphase Flow in Polymer Processing*, Academic, New York, 1981
11. T. Kitano, T. Kataoka, and Y. Nagatsuka, *Rheol. Acta* 1984, 23:20

第六章 剪切应变作用下复合体系熔体粒子网络的演化

6.1 引言

流变学研究发现,聚乙烯基蒙脱土纳米复合材料体系熔体表现出独特的动态及稳态剪切流变行为,特性是体系微观结构中,粒子之间强烈相互作用导致粒子网络形成并在剪切作用下演化的结果。高剪切速率下,体系稳态剪切粘度的剪切速率依赖性表明,熔体流动改变了复合体系的形态结构,硅酸盐片层沿剪切方向优先排列,已形成的粒子网络也发生了变化。在前面的研究中,不难发现具有剥离结构的聚乙烯基蒙脱土纳米复合材料体系熔体的流变行为与液晶聚合物有某些相似之处,如大振幅振荡剪切使材料(片层)取向,从而使体系末端区“类固体”行为弱化等^[1]。流动反向(flow reversal)实验已经成功应用于向列型液晶聚合物体系^[2],以研究流动过程的结构演化和松弛。结果表明,非线性变形的瞬时响应是比稳态剪切更有效的方法。

另一方面,在对插层型聚丙烯基蒙脱土复合材料的研究中,有关的流动反向实验也发现了不少有意义的现象^[1-3]。通常认为,复合体系中蒙脱土片层的运动属于非布朗运动,体系对此瞬态反向应变的响应主要由其流体力学决定。因此,本论文将流动反向实验引入聚乙烯基蒙脱土纳米复合材料体系熔体的研究,以期得到非线性剪切应变下,体系中粒子网络形成与演化的信息,从而更深入了解该类复合体系的微观结构。

6.2 实验

6.2.1 实验原料

与 3.2.1 相同。

6.2.2 样品制备

采用与 3.2.2 相同的方法制备复合材料 C0, C1, C3, C5, C7, C9。

6.2.3 测试仪器与表征方法

用 ARES 平行板模式对复合物熔体进行流动反向实验,样品为直径 25 mm,厚度 2 mm 的圆片。测试在 150℃ 下按“Step Rate Test”方式进行,对样品施加的应力(形变)过程如下:

1. 在一定剪切速率 $\dot{\gamma}$ 下, 对样品施加正向 (顺时针方向) 的剪切应变 γ , 历时 300 s;
2. 停止实验, 并保持一定的静止停留时间 t_{rest} ;
3. 在与步骤 1 相同的 $\dot{\gamma}$ 下, 对样品施加反向 (逆时针方向) 的剪切应变, 同样历时 300 s。

改变 $\dot{\gamma}$ 、 t_{rest} , 重复上述实验过程, 并记录实验过程在各个时刻 t 的应力 $\tau(t)$ 。具体实验过程示意如图 6-1。

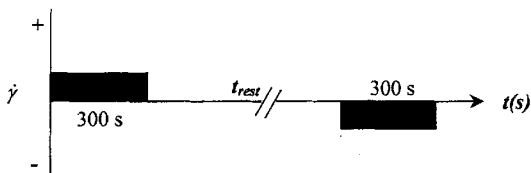


图 6-1 流动反向实验过程示意图

Figure 6-1 Scheme of deformation history applied to the samples for flow reversal experiments.

6.3 结果与讨论

6.3.1 复合体系熔体粒子网络结构及其瞬态应力响应

线性粘弹性研究(第四章)的结果表明,聚乙烯基蒙脱土纳米复合体系中,硅酸盐片层强烈相互作用导致在较低蒙脱土含量粒子网络就得以形成,并直接影响体系熔体的流变行为。根据 Fig.4-2、4-3 所示的 G' 数据,可以近似计算得到体系熔体大振幅振荡剪切前后线性区的松弛时间谱^[4]。计算方法也较多,如 Schwarzland 和 Staverman^[5]提出的三阶微分方程(6-1);采用数值分析方法,就可以得到松弛时间 λ 的离散解。在此,所有的计算过程均在 ARES 测试软件所附带的相关功能上进行,计算时采点数为 50 点。

$$H'_3(\lambda) = \left[\frac{d}{d(\ln \omega)^2} - \frac{1}{4} \frac{d^3}{d(\ln \omega)^3} \right] G'(\omega) \Big|_{\omega=\lambda} \quad (6-1)$$

从计算得到的复合体系熔体松弛时间谱(Fig.6-2)可以看出,复合体系 C1 与聚合物基体 C0 表现出类似的松弛行为,即松弛时间谱上,仅在短时区域出现一个对应分子内运动与链段缠结的松弛峰;而随蒙脱土含量增高,松弛时间谱上出现两个峰,即在长时区域,复合体系 C3、C5、C7、C9 的松弛谱均出现了对应粒子附加网络的松弛峰,而且短时区域的松弛峰强度降低。意味着,蒙脱土含量高于 3 wt % 的剥离型纳米复合体系确实存在一定的粒子网络结构,并使聚合物分子链段运动受限。

在 $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ 下,对各复合体系施加历时 300 s 的正向(顺时针方向)的剪切应变,并记录相应的应力 $\tau_{xy}(t)$ 与时间 t 的关系,即复合体系熔体的瞬态应力响应(Fig.6-3)。可见,各体系在较短时间(约 20 s)处,有一应力的急剧上升,体系熔体表现出在小应变(约 2%)时的弹性;随 t 增加,体系呈稳态粘性流动。值得注意的是,复合体系 C1 仍表现出与聚合物基体 C0 类似的 $\tau_{xy}(t) \sim t$ 关系,而体系 C5、C7、C9 均明显出现了所谓的“应力过冲(stress overshoot)”现象。体系 C3 也表现出不太明显的此种现象,表明复合体系内存在强烈粒子相互作用导致的粒子网络结构,体系呈现独特的应力响应。

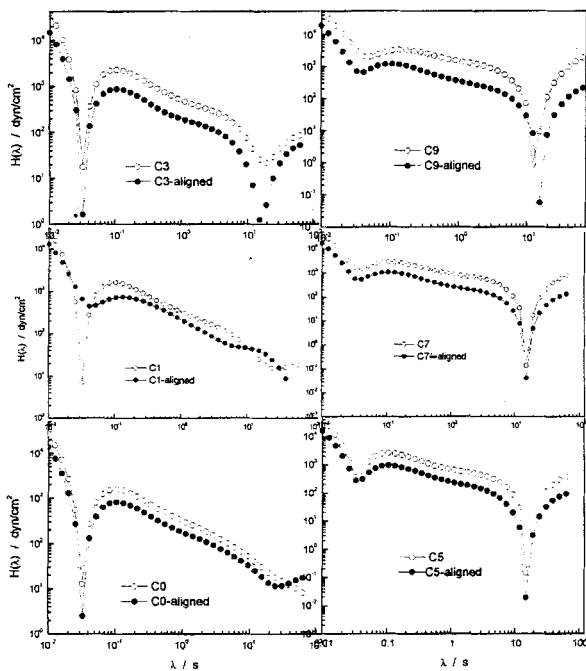


图 6-2 150 °C 时复合体系熔体大振幅振荡剪切前 (空心点) 后 (实心点) 基于储能模量的松弛时间谱

Figure 6-2 Relaxation spectrum from dynamic storage data shown as fig. 4-2 and fig. 4-3 for the composites with different content of C₁₆₁₈-MMT at 150 °C before (open) or after (solid) large amplitude oscillatory shear.

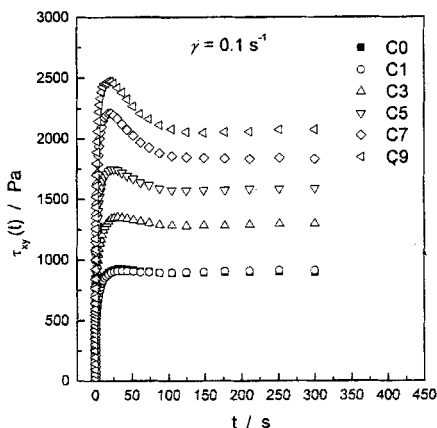


图 6-3 复合体系熔体正向瞬态应力响应

Figure 6-3 The stress response in positive direction for the polymer matrix and composites with different content of C₁₆₁₈-MMT at 150 °C.

6.3.2 t_{rest} 对反向流动的影响

按照 Fig.6-1 所示的施加应变方法, 对样品进行流动反向实验, 并考察不同 t_{rest} 对反向流动的影响。即在 $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ 下, 对各复合体系施加历时 300 s 的正向 (顺时针方向) 的剪切应变, 然后立即停止实验, 在实验温度下静置样品, t_{rest} 分别为 0 s、300 s、600 s、1800 s, 再在 $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ 下, 施加历时 300 s 的反向 (逆

时针方向)的剪切应变,并记录相应的 $\tau_{yx}(t)$ 与 t 的关系(Fig.6-4)。与Fig.6-3比较,考察不同 t_{rest} 对复合体系反向流动的影响,了解复合体系熔体粒子网络在被剪切破坏后重新形成的过程。Fig.6-4(a)显示,在正向流动之后没有停留立刻进行反向流动,此时体系内分子的松弛尚不能完成,体系表现出与正向响应不同的反向应力响应,特别是较高含量的复合体系C5、C7、C9,原来正向应力响应中表现的应力过冲均未出现。表明此时被破坏的粒子网络还没有恢复。随着 t_{rest} 的增加,特别是当 $t_{rest} \geq 300$ s时,体系内部松弛逐渐完成,粒子网络重新建立,反向应力响应与原正向响应逐渐类似。

各复合体系应力过冲程度强烈地依赖于 t_{rest} 的现象表明,即使在静止状态下,体系结构仍在发展和演化。借助各时刻反向应力 $\tau_{yx}(t)$ 与平衡时反向应力 $\tau_{yx}(\infty)$ 之比来考察 t_{rest} 对体系反向流动中应力过冲的影响(Fig.6-5)。结果表明,粒子含量越高, t_{rest} 越长,体系应力过冲现象越明显。在此过程,复合体系熔体可能的结构演化机理一般有两种,一是布朗运动的结果,另一是强烈的热力学相互作用,如聚集作用。Solomon^[1]、Li^[3]在对聚丙烯基蒙脱土插层型纳米复合体系的研究中也观察到类似的现象。通过分析体系粒子结构大小及发生布朗运动时粒子扩散所需要的松弛时间,认为若粒子网络结构的重建是布朗运动的结果,由于体系熔体的粘度很大,则粒子布朗运动重建网络所需的松弛时间应在 10^5 s,即使 $t_{rest} > 10^5$ s,才可观察到上述实验现象。然而,实际上观察到上述实验现象所需的 t_{rest} 数量级仅为 10^2 s,远远小于粒子布朗运动重建网络所需的松弛时间。因此,可以认为,复合体系熔体在流动反向实验中所表现的粒子网络形成与演化的可能机理并非,起码并非完全是粒子的布朗运动,而可能在于粒子之间的强烈相互作用。

事实上,在 $\dot{\gamma} = 0.1 \text{ s}^{-1}$ 下,历时300 s后,熔体所产生的总剪切形变为30%,应该超出了其弹性形变的范围,即应该为不可恢复的形变。然而,流动反向实验结果似乎显示了一定的类似“弹性恢复”的效果,即经过剪切流动后,硅酸盐片层在经过剪切定向后,再经过一定时间的静止,其网络依然存在,或者重新建立。由此推断,似乎固定于片层间的聚合物分子链,或者片层间原本存在的相互作用会将业已定向的硅酸盐片层又重新“拉回”,恢复其网络结构。其真实的机理尚待进一步研究探索。

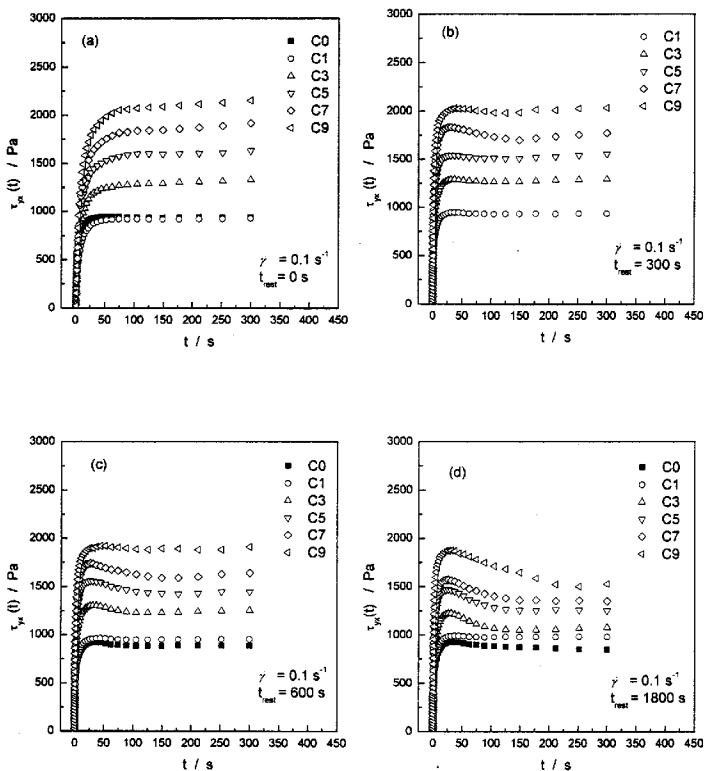


图 6-4 不同停留时间时，复合体系反向流动的瞬态应力响应

Figure 6-4 The stress response in reverse direction by a rest time of varying duration for the polymer matrix and composites with different content of C_{1618} -MMT at 150°C .

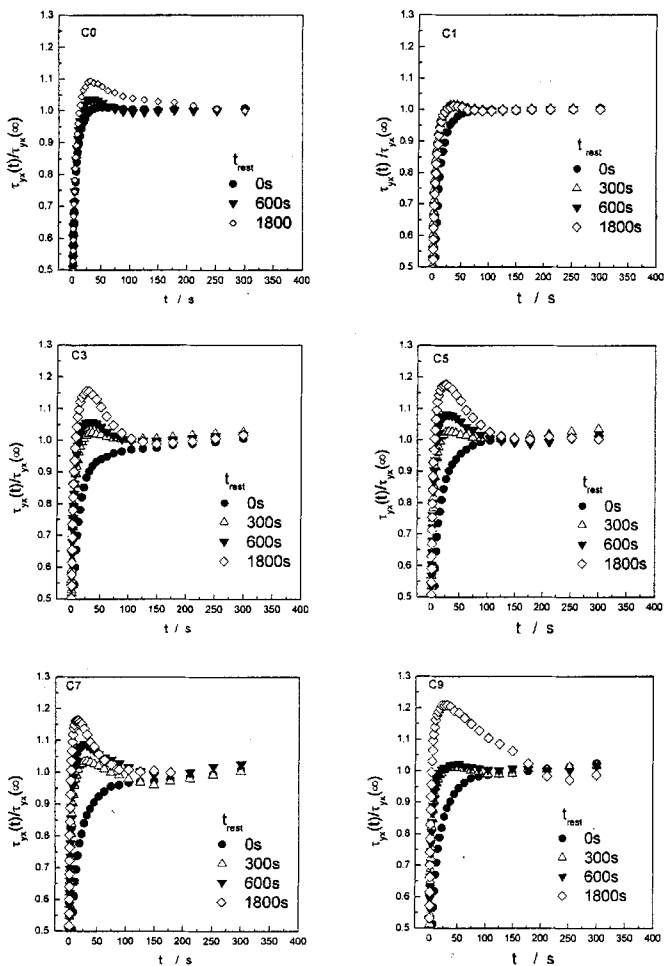


图 6-5 不同停留时间时, 复合体系反向流动的瞬态应力与稳态平衡应力之比对时间的关系

Figure 6-5 The stress response to startup of steady shear in reverse flow measurement by a rest time of varying duration for the polymer matrix and composites with different content of C₁₆₁₈-MMT at 150 °C.

从前述几章不难发现,剥离状蒙脱土片层的含量直接影响体系粒子网络结果的最终形成。硅酸盐片层浓度存在一临界值,在此浓度以上,复合体系的独特性能才表现出来。在流动反向实验中,这一现象也同样存在。反向流应力响应中,在聚合物基体及蒙脱土含量较低的 C1 体系中未出现应力过冲现象,说明此时粒子网络没有存在或没有形成。当体系中蒙脱土含量 ≥ 3 wt % 时,粒子网络形成,体系应力过冲程度则依赖于体系无机粒子含量。将 Fig.6-4 中数据进行如下处理,即用 $\tau_{yx}(t) \sim t$ 曲线上应力 $\tau_{yx}(t)$ 的最大值 $\tau_{yx}(t)_{max}$ 与平衡应力 $\tau_{yx}(\infty)$ 之差来表示应力过冲程度的大小,则各体系应力过冲程度 ($\tau_{yx}(t)_{max} - \tau_{yx}(\infty)$) 与 t_{rest} 的关系可以很直接的由 Fig.6-6 给出。可见, t_{rest} 较短时,蒙脱土含量对应力过冲影响不很明显,这在前面的分析中已经提到。而一旦 t_{rest} 足够长,体系粒子网络重新建立后,粒子含量高的体系,应力过冲更为明显。

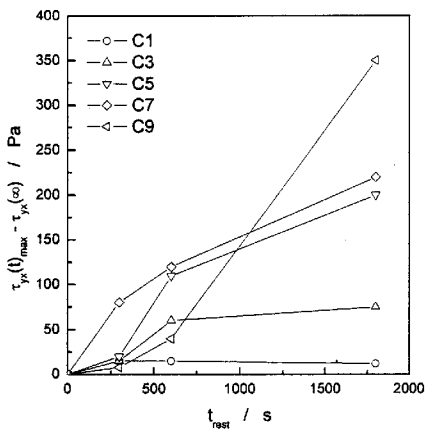


图 6-6 停留时间对复合体系反向流动应力过冲程度的影响

Figure 6-6 Difference between the maximum stress overshoot $\tau_{yx}(t)_{max}$ and the steady-state stress $\tau_{yx}(\infty)$ for flow reversal experiments is plotted vs rest time for composites of various inorganic contents.

6.3.3 $\dot{\gamma}$ 对反向流动的影响

$\dot{\gamma}$ 对反向流动的影响借助如下实验步骤进行探讨。选取样品为复合体系 C3, 温度为 150°C , $\dot{\gamma}$ 分别为 0.01、0.05、0.1、0.5、 1 s^{-1} , 施加应变时间为 300 s, t_{rest} 为 1800 s。在不同 $\dot{\gamma}$ 下的正向应力响应 $\tau_{yx}(t)$ 及反向应力响应 $\tau_{yx}(t)$ 分别见 Fig.6-7 (a)、(b)。可见, 对于复合体系 C3 熔体, 在 $t_{\text{rest}} = 1800\text{ s}$ 后, 不同 $\dot{\gamma}$ 下的正向应力响应与反向应力响应皆较相似。Fig.6-7 也同时显示, 当剪切速率较小时 (0.01 s^{-1} 、 0.05 s^{-1}), 似乎观察不到应力过冲现象。

Fig.6-8(a) 给出了不同 $\dot{\gamma}$ 下体系反向应力 $\tau_{yx}(t)$ 与平衡应力 $\tau_{yx}(\infty)$ 之比对时间的关系。显然, $\dot{\gamma}$ 太低 (0.01 s^{-1}) 时, $\tau_{yx}(t)/\tau_{yx}(\infty)$ 在实验时间范围内均小于 1。随 $\dot{\gamma}$ 增加, $\tau_{yx}(t)/\tau_{yx}(\infty) \sim t$ 曲线上出现最大值的时间变短, 显示出最大值对剪切应变的依赖性。这是因为, 要达到相同的应变, $\dot{\gamma}$ 越高, 需要的时间越短。为了更清楚地观察应力过冲现象, 将 Fig.6-8 的实验数据换算成 $\tau_{yx}(t)/\tau_{yx}(\infty)$ 对应应变 $\gamma = \dot{\gamma} \cdot t$ 的关系 (Fig.6-8(b))。

可以看出, 随应变的增加, 反向应力逐渐增大, 并在应变为 2~4 处出现极大值 (第一极大值), 并且在呈现应力过冲的 $\dot{\gamma}$ 下, 随 $\dot{\gamma}$ 增加, $\tau_{yx}(t)/\tau_{yx}(\infty)$ 极大值峰高度下降, 但极大值出现时对应的应变值却增加。此外发现, 当 $\dot{\gamma}$ 较大时 (0.5 s^{-1} 、 1 s^{-1}) 在应变约 20 处, $\tau_{yx}(t)/\tau_{yx}(\infty)$ 出现极小值; 之后随应变增大至约 60 处, 再次出现 $\tau_{yx}(t)/\tau_{yx}(\infty)$ 的极大值 (第二极大值)。Walker^[2]在对向列型液晶聚合物的研究中, 也曾发现类似的 $\tau_{yx}(t)/\tau_{yx}(\infty) \sim \gamma$ 的依赖性; 所不同的是, 其所研究的体系的 $\tau_{yx}(t)/\tau_{yx}(\infty) \sim \gamma$ 曲线对 $\dot{\gamma}$ 没有依赖性, 各 $\dot{\gamma}$ 下体系 $\tau_{yx}(t)/\tau_{yx}(\infty) \sim \gamma$ 曲线可很好重叠。其原因可能是, 所选取的剪切速率均使体系处于牛顿流动区。在此范围内, 体系没有发生剪切变稀。而对于 C3 体系, 从 Fig.5-2 可以发现, 其剪切变稀的临界剪切速率 $\dot{\gamma}_c$ 在 0.25 s^{-1} 左右。因此如 Fig.6-8(b) 所示, 在第一极大值出现前, $\dot{\gamma}$ 为 0.01 s^{-1} 、 0.05 s^{-1} 、 0.1 s^{-1} 下的 $\tau_{yx}(t)/\tau_{yx}(\infty) \sim \gamma$ 曲线以及 $\dot{\gamma}$ 为 0.5 s^{-1} 、 1 s^{-1} 下的 $\tau_{yx}(t)/\tau_{yx}(\infty) \sim \gamma$ 曲线分别相近, 而两者之间的差异却较明显。同样地, 将复合体系 C3 熔体反向流动应力过冲程度对 $\dot{\gamma}$ 的依赖性总结于 Fig.6-9。可见, 随 $\dot{\gamma}$ 的增加, 应力过冲程度的增加是非线性的。

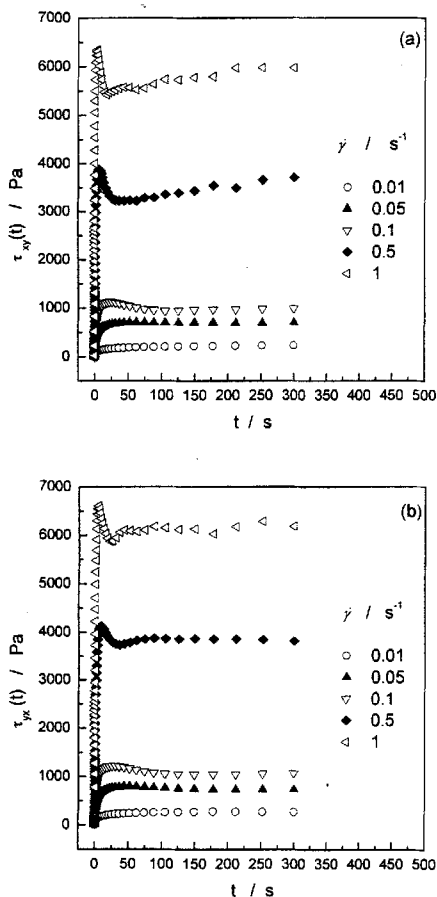


图 6-7 C3 复合体系熔体(a)正向瞬态应力响应及(b)反向瞬态应力响应

Figure 6-7 The stress response in (a) positive and (b) reverse direction for the composites with 3 wt % content of C_{1618} -MMT at 150°C .

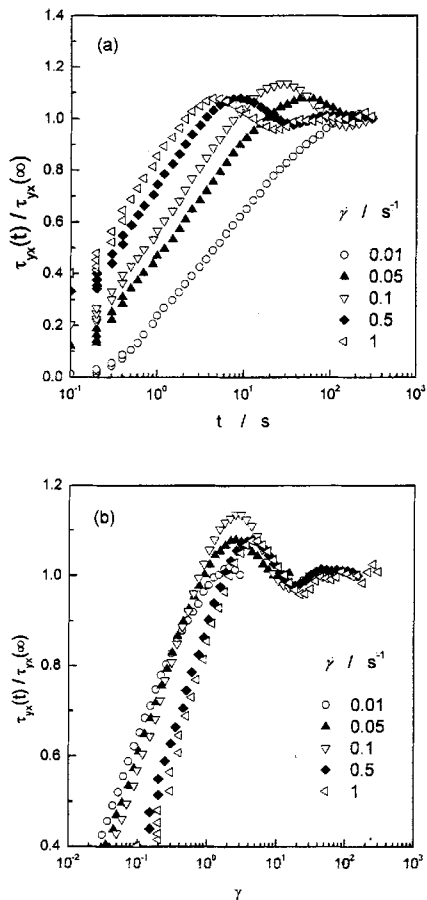


图 6-8 不同剪切速率下, C3 复合体系反向流动的瞬态应力与稳态平衡应力之比对 (a) 时间, (b) 应变的关系

Figure 6-8 The stress response to startup of steady shear in reverse flow measurement by varying strain rate for the composites with 3 wt % content of C₁₆₁₈-MMT at 150 °C. Plotted vs. (a) time and (b) strain.

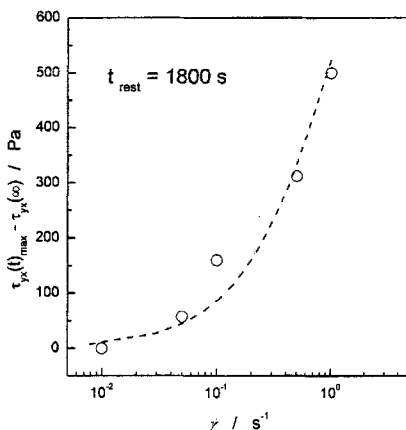


图 6-9 剪切速率对复合体系 C3 反向流动应力过冲程度的影响

Figure 6-9 Difference between the maximum stress overshoot $\tau_{yx}(t)_{max}$ and the steady-state stress $\tau_{yx}(\infty)$ for flow reversal experiments is plotted vs. strain rate for composites with 3 wt % inorganic contents.

可将由熔融共混插层而得到的聚合物基蒙脱土纳米复合材料熔体看成具有不对称圆盘状分散相的悬浮液。由于蒙脱土片层的剥离分散，悬浮液的表现浓度较高，该复合体系熔体也具有一般中、高浓度悬浮液的特性。通常情况下，如果其微观相结构具有热力学不稳定性，则其分散相粒子结构往往表现为呈凝胶状结构或呈粒子网络结构，而不是表现为微相分离结构。对聚乙烯基蒙脱土纳米复合材料熔体的流变学研究，特别是流动反向实验研究表明，该复合体系熔体结构确实具有热力学不稳定性，同时其应力响应也表明粒子网络的存在。所表现出的正向流动应力过冲现象表明，在大形变下粒子网络被破坏；而待一定的静置时间后进行的反向流动过程中，应力过冲现象再次被观察到，且应力过冲程度表现为静置停留时间的函数，反映出高粘复合体系熔体中粒子网络即使在静止状态下亦能重新建立。复合体系熔体粒子网络结构在静止状态下的演化，意味着结构的非布

朗松弛,同时也表明结构的热力学不稳定性。由此可以认为,流动反向实验中粒子网络导致的独特应力响应的主要原因不是布朗松弛;同时也进一步说明,线性粘弹性研究中低频区平台的出现是粒子网络结构的结果,而不是片层定向松弛的结果。

另一方面,流动反向实验中观察到的大形变下网络破坏和静止后网络的重建,还说明粒子网络是由片层和/或片层堆叠之间强烈的粒子相互作用而形成的,这种强烈相互作用可以在网络被破坏后促使其重建。随停留时间的延长,重建的网络更趋完善,并在反向流动中呈现与初始状态类似的应力响应。

6.4 小结

1. 蒙脱土含量 ≥ 3 wt % 的聚乙烯基蒙脱土纳米复合体系熔体中存在附加的粒子网络结构,其松弛时间谱上长时区域呈现强的松弛峰,峰的高低随蒙脱土含量增加而更明显,且形成网络的临界浓度 ≥ 1 wt %。
2. 大形变下蒙脱土含量 ≥ 3 wt % 的复合体系熔体的瞬态应力响应出现应力过冲现象,表明体系粒子网络被破坏,而在静置停留后粒子网络得以重建。重建后网络的完善程度与停留时间 t_{rest} 有关,表现出反向流动应力过冲程度随 t_{rest} 而增加。
3. 实验所施加的 $\dot{\gamma}$ 对反向流动的影响主要体现在产生形变的大小。较小 $\dot{\gamma}$ 时,在实验时间 (300 s) 内不足以产生足够的形变使体系熔体中粒子网络破坏,则流动反向实验中观察不到应力过冲。
4. 粒子网络在静止状态下重建的主要原因不是布朗松弛。

参考文献

1. M.J. Solomon, A.S. Almusallam, K.F. Seefeldt, *Macromolecules*, **2001**, 34:1864~1872
2. Lynn M. Walker, Norman J. Wagner, et al, *J. Rheology*, 1995,39:925~9520
3. Jian Li, Cixing Zhou, Gang Wang, Delu Zhao, *J. of Applied Polymer Science*, 2003, 89:3609~3617

4. John D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, Third edition, New York, 1980
5. F.Schwarzland and A.J. Staverman, *Appl. Sci. Res.*, 1953, A4, 127

第七章 结论

本论文在热力学分析基础上,通过大量的文献总结,选定挤出共熔融插层作为的制备方法,并经过实验筛选得到合理的配方及加工工艺,制备了以 EVA 为增容剂的聚乙烯基蒙脱土纳米复合材料。在此基础上分析了复合材料的形态结构和性能,并对复合体系熔体的粘弹行为、稳态剪切流变行为及熔体粒子网络结构的形成与演化作了较系统的研究。得到以下主要结论:

1. EVA 存在下熔融插层法是制备聚乙烯基蒙脱土纳米复合材料的简便、有效、可行的方法。在熔融插层过程中,发现聚乙烯分子不能直接插层进入蒙脱土原土的片层间,但却对经有机化处理过的蒙脱土有一定的插层作用。烷基季铵盐及其混合物是蒙脱土有效的有机插层处理剂。同时,蒙脱土片层的层状堆叠结构具有不稳定性,在热和/或强机械剪切作用下会发生坍塌,影响熔融插层过程中聚合物分子的插层。熔融插层温度应控制在 $\leq 200^{\circ}\text{C}$ 。相对而言, EVA 比 LDPE 具有更强的插层能力,可以使少量有机蒙脱土完全剥离,得到剥离型纳米复合材料;而 LDPE 只能使蒙脱土片层间距有限增大。EVA 的加入,使得复合物中 LDPE 的插层及蒙脱土片层的剥离成为可能,但 EVA 的添加方法直接影响复合材料的最终结构;EVA 含量对熔融插层效果的影响呈非线性关系,存在最佳配比区。LDPE/EVA=77/20 是一比较理想的配比,可以兼顾插层效果的良好和工艺的可行。采用先将 EVA 与有机蒙脱土熔融挤出复合后,再与 LDPE 熔融挤出复合的方式,则可用双螺杆挤出机熔融挤出复合,制备具有剥离结构的聚乙烯基蒙脱土纳米复合材料,且在此工艺下,蒙脱土的剥离分散可能的机理是蒙脱土片层首先与增容剂 EVA 作用,导致片层间距增大,然后 LDPE 分子再进一步插层,得到分散良好的复合材料。
2. 在所得到的复合材料中,蒙脱土片层可以很好剥离分散于聚合物基体中。但并不是以单片层分散状态完全剥离于基体,而是以片层堆叠所形成的“准粒子”状态分散,同时还存在一定量的团聚体。蒙脱土片层之间、蒙脱土片层与聚合物基体间具有强烈的相互作用。复合材料的拉伸模量强烈地依赖于体系中蒙脱土片层的剥离程度或“准粒子”中片层数目及间距。修正的 *Halpin-Tsai* 连续方程可用来很好的说明这一结论。将所制备的复合材料用熔融流延法成膜,得到的薄膜具有良好的水蒸气阻隔性。
3. 聚乙烯基蒙脱土剥离型纳米复合材料熔体具有独特的动态粘弹行为。主要原因在于,体系中一定含量并呈剥离分散状态的硅酸盐片层在聚合物

基体中的分散状况及片层的含量对体系的动态粘弹性有很大影响。团聚态蒙脱土在复合体系中的作用类似普通填充粒子,在较低含量(3 wt %)时,复合体系的粘弹行为与聚合物基体无异;而体系中剥离态的蒙脱土片层,在较低含量(3 wt %)时,却能形成强烈的粒子相互作用,导致复合体系动态粘弹行为出现异常,即在末端区复合体系的动态模量 G' 、 G'' 对振荡频率 ω 的依赖性减弱,从“类液体”特性向“类固体”特性转变;但若含量再低(1 wt %),即使蒙脱土片层呈剥离态,复合体系的粘弹行为也与聚合物基体无异。大振幅振荡剪切对聚合物基体的末端区线性粘弹特性几乎没有影响,但却可能会使复合体系熔体中硅酸盐片层沿某一方向优先排列,导致振荡后复合体系末端区线性粘弹行为的“类固体”特性减弱,复合体系 G' 、 G'' 值降低。

4. 对于含量大于 3 wt % 的复合体系,其熔体瞬时模量与聚合物基体相比有较大差别。较长时间后,应力松弛行为表现出“类固体性”,也表明体系熔体中存在强烈的粒子相互作用导致的粒子网络。
5. 复合体系的 $\log G' \sim \log G''$ 曲线对温度无依赖性,粘弹函数可以进行时温叠加,频率移动因子 a_T 的温度 T 依赖性显示出 $\ln a_T$ 与 T^{-1} 有良好的线性关系。同时发现,剥离状蒙脱土使复合体系动态力学温度谱上 60 °C 左右的次级松弛向较高温方向移动,并使复合体系固体及熔体的模量均较聚合物基体高。
6. 复合体系熔体的稳态剪切流变行为呈现不同于普通粒子填充聚合物体系的独特现象。首先,在低剪切速率 $\dot{\gamma}$ 下,聚乙烯基蒙脱土纳米复合体系仍然存在牛顿流动区,同时观察到填充聚合物体系特有的屈服和剪切变稀现象。与普通粒子填充聚合物体系相比,聚乙烯基蒙脱土纳米复合体系在相对较低的填充量时剪切变稀就十分明显,意味着该体系中无机分散相粒子的作用非常强烈。在 $\dot{\gamma} = 0.01 \sim 10 \text{ S}^{-1}$, 体系熔体的第一法向应力差 N_1 与复合体系中蒙脱土的含量没有关系,而与聚合物基体的 N_1 相同。在较高 $\dot{\gamma}$ 下,蒙脱土片层沿剪切方向排列取向的结果,使得蒙脱土含量对熔体剪切粘度 η 影响不显著,但却使流动的非牛顿指数 n 变小, η 的温度敏感性略增。由此认为,高 $\dot{\gamma}$ 下,剪切应力对复合体系流动的影响是通过影响硅酸盐片层堆叠流动单元的形状而实现的。
7. 蒙脱土含量 $\geq 3 \text{ wt } \%$ 的聚乙烯基蒙脱土纳米复合体系熔体中存在附加的粒子网络结构。其松弛时间谱上长时区域呈现强的松弛峰,峰的高度随蒙脱土含量增加而更明显,且形成网络的临界浓度 $\geq 1 \text{ wt } \%$ 。另一方面,

流动反向实验结果显示,蒙脱土含量 ≥ 3 wt % 的复合体系熔体大形变下的瞬态应力响应出现应力过冲现象,表明体系粒子网络被破坏,而在一定时间 (10^3 s 数量级) 静置停留后,粒子网络在如此高粘的体系中得以重建,表明粒子网络结构重建的驱动力不是热布朗运动。重建后网络的完善程度与静置停留 t_{rest} 时间有关,表现为反向流动应力过冲程度随 t_{rest} 而增加。 $\dot{\gamma}$ 对反向流动的影响主要体现在产生形变的大小。较低 $\dot{\gamma}$ 时,在 300 s 内不足以产生足够的形变应使体系熔体中粒子网络破坏,则流动反向实验中观察不到应力过冲。

发表的论文及申请的专利

攻读博士学位期间发表（录用）的论文：

1. **H. YANG**, Q. ZHENG. The structure stability of organic montmorillonite used for preparing polyethylene/montmorillonite nanocomposite, *J. Material Science Letter*, 2003, 22: 1431-1433 (SCI 期刊源)
2. **Hong Mei YANG**, Qiang ZHENG, The Dynamic Viscoelasticity of Polyethylene Based Montmorillonite Intercalated Nanocomposites, *Chinese Chemical Letter*, 2004, 15(1): 74-76 (SCI 期刊源)
3. DU Miao, ZHENG Qiang, **YANG Hongmei**, Dynamic Rheological Behavior for Polymer Composites Filled with Particles, *Journal of the Society of Rheology, Japan*, 2003, 31(5): 305-311 (SCI 期刊源)
4. **杨红梅**, 郑强. 熔融插层制备聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料研究进展, *功能材料*, 2003, 34(3): 235-237 (EI 期刊源)
5. **杨红梅**, 郑强, 徐博. 聚乙烯-蒙脱土熔融插层纳米复合材料的稳态流变行为, *功能材料*, 2003 年 5 月录用 (EI 期刊源)
6. **杨红梅**, 玻璃纤维增强聚丙烯复合材料研究进展, *合成树脂与塑料*, 2002, 19(3): 49-52

攻读博士学位期间在学术会议上交流的论文

1. **Hongmei YANG**, Qiang ZHENG, The Structure Stability of Organic Montmorillonite Used for Preparing Polyethylene /Montmorillonite Nanocomposite, *7th Joint International Conference between Shizuoka and Zhejiang Universites*, ISSN 1347-7463, Oct. 3-4, 2002, Hamamatsu, Japan

2. 李立伟, 杨红梅, 汪洋, 郑强, SAN 力学松弛行为对 TiOPc/SAN 光导材料性能稳定性影响研究, 2001 年全国高分子学术论文报告会, 2001 年 10 月 12~16 日, 中国郑州
3. 杨红梅, 郑强, 徐博, 聚乙烯基蒙脱土纳米复合材料线性粘弹行为的温度依赖性, 2003 年全国高分子学术论文报告会, 2003 年 10 月 9~14 日, 中国杭州
4. 徐博, 郑强, 杨红梅, 层状硅酸盐对聚乙烯流延薄膜透湿性能的影响, 2003 年全国高分子学术论文报告会, 2003 年 10 月 9~14 日, 中国杭州

攻读博士学位期间申请(受理中)的专利

1. 发明名称: 聚乙烯基蒙脱土纳米复合材料及其制备方法
申请日期: 2003 年 9 月 3 日
申请号: 03150846.4
2. 发明名称: 生产聚烯烃纳米复合材料用的功能化
有机层状硅酸盐的制备方法
申请日期: 2003 年 9 月 3 日
申请号: 03150848.0

致 谢

本论文是在浙江大学高分子复合材料研究所完成的，研究所融洽的人际关系，严谨的学术氛围，求是的学习风气给我三年的博士生涯留下了美好记忆。

在完成博士学位论文之际，特别要：

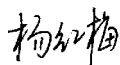
感谢导师**郑强教授**对本论文自始至终的精心指导！

感谢高分子复合材料研究所，特别是本课题组，各位老师和同学所给予的支持、帮助！

感谢**徐博**硕士生在实验工作上的愉快合作和帮助！

感谢我的家人在我学习期间的无私支持！

谢谢大家！



2003年12月30日

杭 州

个人简历



学习简历:

- 1982.9. — 1986.7. 四川大学（成都科学技术大学）高分子材料系
塑料成型加工专业，
获工学学士学位
- 1986.9. — 1989.6. 四川大学（成都科学技术大学）塑料工程系
塑料成型加工专业
获工学硕士学位
- 2001.2. — 今 浙江大学材料与化学工程学院
高分子材料科学与工程学系
材料加工工程专业 博士生

工作简历:

- 1989.7. — 1991.12. 杭州新丰塑料厂项目开发办公室
助理工程师
- 1992.1. — 1992.12. 杭州新丰塑料厂输送带车间，副主任
助理工程师
- 1993.1. — 1999.1. 杭州新丰塑料厂杭州塑料技术研究所，副所长
工程师，高级工程师
- 1999.2. — 2000.6. 杭州新丰塑料厂技术开发办公室，副主任
高级工程师
- 1999.11. — 2000.12. 浙江安信新型建材开发有限公司，总工程师
高级工程师