

<http://pmse.scu.edu.cn>

聚丙烯/马来酸接枝聚丙烯镁离聚物复合材料的流变性能

孙秀明¹, 于浩¹, 张文龙^{1,2*}

(1. 哈尔滨理工大学 材料科学与化学工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150040; 2. 扬州龙达
电工材料有限公司, 江苏 扬州 225222)

摘要:将聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH)与硬脂酸镁共混制备马来酸接枝PP镁离聚物(PP-g-MAMg),通过红外光谱与X射线光电子能谱进行表征,对PP-g-MAMg的介电性能、体积电阻率、击穿场强进行了分析研究。结果表明,随着Mg²⁺含量的增加,PP-g-MAMg的介电常数和介电损耗二者均先增大后减小,PP-g-MAMg的体积电阻率的变化表现为先升高后降低,击穿场强先减小后增大而后再减小。采用旋转流变仪对PP/PP-g-MAMg复合材料的流变性能进行研究。结果表明,加入PP-g-MAMg后,体系的储能模量和损耗模量与纯PP相比都有所提高,高频区比低频区更为明显;PP-g-MAMg的加入对PP的复合黏度影响较大,与纯PP比较,PP/PP-g-MAMg共混体系的复合黏度有明显的上升趋势。

关键词: 聚丙烯; 离聚物; 流变性能

聚丙烯(PP)由于具有较好的电绝缘性能、力学性能和较高的性价比^[1,2],并且在无需交联的情况下就拥有100℃的使用温度,在后交联聚乙烯(XLPE)时代被认为是替代XLPE的首选材料^[3,4],然而在使用过程中发现PP自身的模量高、熔体黏度低等缺陷限制其应用^[5-7],尤其在电缆加工时由于熔体强度低导致电缆偏芯,引起电缆场强分布不均,影响电缆寿命^[8,9]。离聚物中离子聚集体在体系内会发生热致可逆交联效应,限制了原聚合物大分子链的运动,使聚合物的黏度增大^[10],Wu等^[11]选择使用熔融反应制备马来酸接枝聚丙烯锌离聚物(PP-g-MAZn),研究表明,PP-g-MAZn的结晶度随着羧酸锌含量的增加而降低,黏度随着羧酸锌含量的增加而增加。Li等^[12]选择使用PP-g-MAH的锌中和和胺改性反应将离子相互作用引入PP的方法制备高熔体强度聚丙烯,研究认为链间离子相互作用的存在和材料内离子聚集体诱导的纳米相分离结构的形成产生了显著的黏度差异。

目前的研究报道多集中于利用离聚物改善PP熔体黏度,而对添加离聚物后PP的介电性能的研究鲜有报道。基于此,本文从提高PP的熔体黏度入手,选用PP-g-MAMg离聚研究其对PP熔融黏度改性以及介电性能的影响;提出对PP电缆的挤出加工性能改善同时又对其介电性能的提升的研究方案,既解决了PP加工的工程问题又优化了其介电性能。为非交联PP电缆的工程应用打下坚实的基础。

1 实验部分

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0241

收稿日期: 2022-03-12

通讯作者: 张文龙, 主要从事聚合物电介质材料研究, E-mail:zhangwenlong2004@yeah.net

1.1 试剂与仪器

聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH): 扬州龙达电工材料有限公司,接枝率 3.85%; 聚丙烯粉(T30S): 茂名石化, 熔融指数 20 g/10min; 硬脂酸镁: 分析纯, 福晨化学试剂有限公司; 抗氧化剂 1010: 工业纯, 经天纬化工有限公司; 无水乙醇: 分析纯, 天津市天力试剂公司;

转矩流变仪: RM200, 黑龙江哈普电气有限公司; 电子天平: CP213, 奥豪斯仪器(常州)有限公司; 平板硫化机: QLB-D, 扬州瑞优试验设备有限公司; 冲片机: CP-25, 广州实验仪器厂; 电子万能材料试验机: AGS-J10KN, 日本 SHIMADZU 公司; 傅里叶变换红外光谱仪 (FT-IR): Nicolet iS10, 美国 Thermo scientific 有限公司; 高精度高压电容电桥: QS87, 上海杨高电器有限公司; 交直流两用击穿电压测试仪: HTAD, 桂林电器研究所; 调温电子加热套: ZNCL-TS, 河南佰泽仪器有限公司; 高阻计: ZC46A, 上海精密仪器仪表有限公司; 恒温箱: 401-C2, 扬州市道纯试验机械厂。

1.2 实验过程

1.2.1 PP-g-MAMg 离聚物的制备: 将硬脂酸镁烘干, 之后将 PP-g-MAH 和硬脂酸镁以及其他助剂选择一定的比例共混, 制备出 PP-g-MAMg 离聚物。按照配方称取 PP-g-MAH、硬脂酸镁及其他助剂, 加入到转矩流变仪中, 在温度 165 °C 和转速 45r/min 下混合均匀, 取出后就得到所需的离聚物材料; 硬脂酸镁与 PP-g-MAH 的配比如 Tab.1。

试样的制备: (1)将模具和钢板预热到 165 °C, 将称好的离聚物材料放入模具中; (2)将模具和钢板放到平板硫化机中; (3)待温度到达反应温度后, 升压至 5 MPa, 并保压 3 min; (4) 加压至 10 MPa, 并保压 3 min; (5)加至满压 14.5 MPa 并保压 3 min; (6)取出模具和钢板并保压水冷 3 min, 取出试样。将试样进行归一化处理(24 h×60 °C)。

Tab.1 Ratio of magnesium stearate to PP-g-MAH

Ionomer	Molar fraction of Mg ²⁺ (%)
PP-g-MAMg-0.2	0.2
PP-g-MAMg-0.4	0.4
PP-g-MAMg-0.6	0.6
PP-g-MAMg-0.8	0.8
PP-g-MAMg-1.0	1.0

1.2.2 PP/PP-g-MAMg 离聚物复合材料的制备: 将 PP 和离聚物材料以一定比例共混, 制备 PP 共混离聚物复合材料。将一定比例的 PP 和离聚物材料加入到哈普流变仪混炼器中, 混料温度为 170 °C、转速为 45 r/min, 混合均匀后取出, 即得所制备的复合材料, PP 与 PP-g-MAMg 的配比如 Tab.2。

Tab.2 Mass ratio of PP to PP-g-MAMg

高分子材料科学与工程
POLYMER MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING

Name	m(PP):m(PP-g-MAMg)
30%Mg Ionomer	70:30
40%Mg Ionomer	60:40
50%Mg Ionomer	50:50
60%Mg Ionomer	40:60
70%Mg Ionomer	30:70

1.3 测试与表征

1.3.1 FT-IR 分析: 使用硫化机将 PP-g-MAMg 离聚物材料制成厚度为 100 μm 的薄膜。测试条件为扫描次数 16 次，波数范围为 500~4000 cm⁻¹，对 PP-g-MAMg 的结构进行表征。

1.3.2 X 射线光电子能谱(XPS)分析: 通过 XPS 定性分析离聚物的元素及价态。本实验采用 ESCALAB 250Xi 型 X 射线光电子能谱仪（美国 Thermo Fisher 有限公司），试样厚度为 1 mm，测试电流和电压分别为 10 mA 和 15 kV。

1.3.3 熔体流动指数测试: 采用熔体流动速率测试仪测定材料的熔融指数。按照国家标准 GB 3682-2000 进行测试，载荷为 2.16 kg，测试温度为 190 °C，切割间隔为 30 s。切割次数为 10 次，称量其质量，通过式（1）计算其平均值

$$MFR=600m/t \quad (1)$$

式中：*MFR* 为熔体流动速率，g/10 min；*m* 为切下样条质量的平均值，g；*t* 为每次切割的时间间隔，s。

1.3.4 动态流变性能测试: 采用 MCR102 型旋转流变仪（奥地利 Anton Paar 公司）对厚度 1 mm 的 PP 和 PP/PP-g-MAMg 的样品进行动态流变性能测试。平板(25 mm)转子，测试温度为 200 °C，间隙值为 1.0 mm，设定动态应变振幅为 1%，扫描频率由 100 rad/s 到 0.05 rad/s。

1.3.5 体积电阻率测试: 依据 GB/T 1410—2006 标准，对样品进行体积电阻率测试，样品厚度为 1 mm，计算体积电阻率的公式如式(2)

$$\rho_v = R_v \frac{\pi(D_1 + g)^2}{4h} \quad (2)$$

式中： ρ_v 为体积电阻率，Ω·m； R_v 为接枝产物的体积电阻，Ω； D_1 为测量电极的直径，m，式中为 0.05 m； g 是 2 个电极之间的间距，m，式中为 0.002 m； h 为试样厚度，m。

1.3.6 击穿场强测试: 利用交直流超高压耐压测试仪对试样进行击穿场强测试，试样厚度约 1 mm，电极的直径为 25 mm，升压速度为 1 kV/s。式(3)为击穿场强的计算公式，利用 Minitab 17 将 E_B 通过 Weibull 分布进行拟合分析得出击穿场强特征值

$$E_B = \frac{U_B}{d} \quad (3)$$

式中： E_B 为击穿场强，kV/mm； U_B 为击穿电压，kV； d 为试样有效击穿点处的厚度，mm。测试数据通过 Weibull 分布进行处理。

1.3.7 介电常数和介电损耗测试：采用高精密度电压电容桥测试试样的介电常数和介电损耗。测试条件为室温、频率 50 Hz、电压 1.0 kV，试样厚度为 1 mm 左右。

2 结果与讨论

2.1 PP-g-MAMg 的红外光谱分析

Fig.1 为 PP-g-MAH 和 PP-g-MAMg 红外光谱图，分辨率优于 0.09cm^{-1} 。由 Fig.1 可见，在 1560cm^{-1} 处存在羧酸盐的吸收峰，同时在 1780cm^{-1} 处也出现了酸酐羰基的对称震动吸收峰， 1710cm^{-1} 处为二缔合体羧酸吸收峰；随着 $\text{Mg}^{2+}/\text{PP-g-MAH}$ 的增大， 1780cm^{-1} 处为酸酐羰基的吸收峰减小， 1560cm^{-1} 处羧酸盐的吸收峰增大，表明羧酸镁含量的增加， 1710cm^{-1} 处吸收峰也随着 $\text{Mg}^{2+}/\text{PP-g-MAH}$ 的增大而增大，表明硬脂酸镁与 PP-g-MAH 共混后脱去 Mg^{2+} 形成二缔合体羧酸。 1560cm^{-1} 处羧酸镁特征峰面积与 1167cm^{-1} 处 PP-g-MAH 甲基的峰面积比，可以得出羧酸钙的相对含量。PP-g-MAH，PP-g-MAMg-0.2，PP-g-MAMg-0.4，PP-g-MAMg-0.6，PP-g-MAMg-0.8 和 PP-g-MAMg-1.0 的峰面积比分别为 0.29，0.57，0.77，1.05 和 1.32， Mg^{2+} 含量的趋势与峰面积比一致，表明 Mg^{2+} 全部与 PP-g-MAH 结合^[11]。

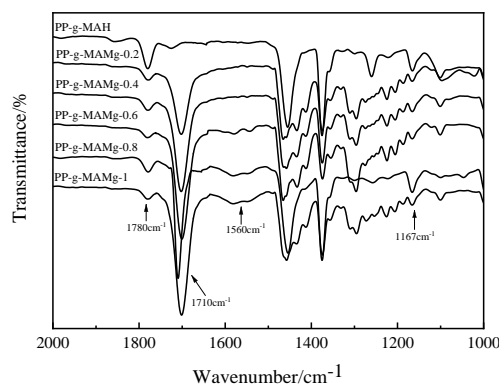


Fig. 1 FT-IR spectra of PP-g-MAH and PP-g-MAMg

2.2 Mg^{2+} 含量对 PP-g-MAMg 体积电阻率的影响

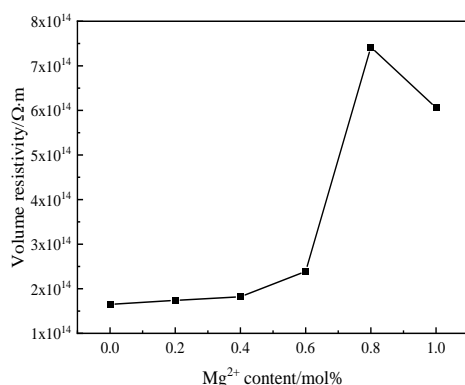


Fig. 2 Effect of Mg²⁺ content on volume resistivity of PP-g-MAMg

由 Fig.2 可以看出，PP-g-MAMg 的体积电阻率在加入 Mg²⁺后增大，当 Mg²⁺含量过多会降低体积电阻率；PP-g-MAMg-0.8 的体积电阻率最高，达到 $7.42 \times 10^{14} \Omega \cdot m$ ，相较于 PP-g-MAH 提高了 389.1 %。PP-g-MAH 体系内硬脂酸镁的引入激发了深陷阱的形成，增大了深陷阱的密度，改变了陷阱能级的分布，解释了体积电阻率增大的原因。当 Mg²⁺的含量过多，Mg²⁺无法完全配位，体系内游离离子增多，起到了载流子的作用，导致 PP-g-MAMg 的体积电阻率降低，PP-g-MAMg-0.8 体积电阻率最高^[13]。

2.3 Mg²⁺含量对 PP-g-MAMg 介电性能的影响

Fig.3 为 Mg²⁺含量对 PP-g-MAMg 的介电常数和损耗角正切的影响。

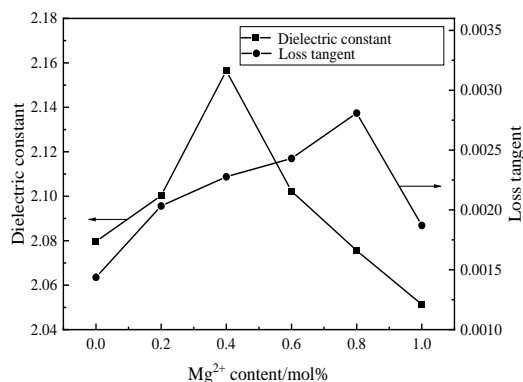


Fig. 3 Effect of Mg²⁺ content on dielectric properties of PP-g-MAMg

由 Fig.3 可知，Mg²⁺含量在体系内增加时，PP-g-MAMg 的介电常数先降低后升高，原因可能为，少量 Mg²⁺的引入会产生缺陷升高体系的介电常数，随着 Mg²⁺的含量增大，离子之间的相互作用力导致体系内出现物理交联现象，限制了离子的运动，使 PP-g-MAMg 的介电常数减小。PP-g-MAMg 的介电损耗在低频区极化建立容易，随着电场频率的增加，界面极化来不及建立，偶极极化逐渐加剧，偶极分子的转向也逐渐加剧，在电场作用下彼此的摩擦加剧，介电损耗随之升高，当电场频率继续增加，偶极子转向频率跟不上外电场频率变化，偶极极化不再产生，介电损耗也随之减小^[14]。二者综合分析 PP-g-MAMg-1 较好。

2.4 Mg²⁺含量对 PP-g-MAMg 击穿场强的影响

Fig.4 为 Mg²⁺含量对 PP-g-MAMg 击穿场强的影响的 Weibull 分布图, Tab.3 为 Mg²⁺含量对 PP-g-MAMg 特征击穿场强值和形状因子的影响。

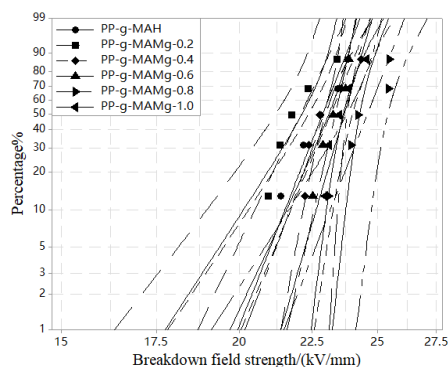


Fig. 4 Effect of Mg²⁺ content on breakdown field strength of PP-g-MAMg

Tab.3 Effect of Mg²⁺ content on characteristic breakdown field strength and shape factor of PP-g-MAMg

n(Mg)/n(MAH)	Characteristic breakdown field	
	strength value(kV/mm)	Shape factor(β)
0	23.15	31.06
0.2	22.40	25.56
0.4	23.47	29.32
0.6	23.51	54.49
0.8	24.88	31.38
1.0	23.90	41.56

由 Fig.4 可见, 随着 Mg²⁺含量的增加, PP-g-MAMg 特征击穿场强值先减小后增大然后减小, PP-g-MAMg-0.8 的特征击穿值最大达到了 24.88 kV/mm, 相比于 PP-g-MAH 增加了 7.47 %。通过熔融共混法制备 PP-g-MAMg, 少量的 Mg²⁺由于部分配位使体系内出现缺陷, 导致特征击穿值减小, 随着 Mg²⁺含量的增大, 离子的增多使体系内引入较深的化学陷阱, 限制了载流子的运动, 使 PP-g-MAMg 的特征击穿值增大, 由于 Mg²⁺含量的继续增大, 由于离子不能配位完全, 未配位的离子使体系内载流子数增多, 导致特征击穿值减小^[15]。形状因子 (β) 分析表明, PP-g-MAMg-0.8 的 β 相对较小, 与纯 PP 的相当, 说明分散性好。

2.5 PP-g-MAMg 的 XPS 分析

Fig.5 为硬脂酸镁和 PP-g-MAMg-0.8 的 X 射线光电子能谱对比图。

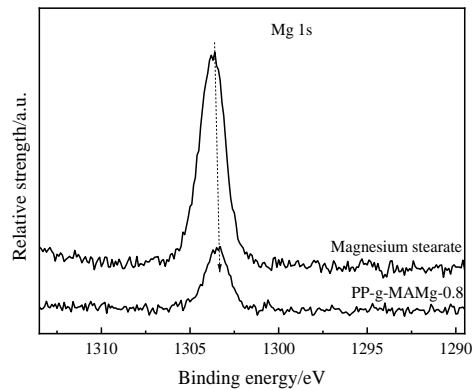


Fig. 5 XPS spectra of magnesium stearate and PP-g-MAMg-0.8

通过 XPS 表征 PP-g-MAMg-0.8 的元素价态。由 Fig.5 可以看出，硬脂酸镁中 Mg1s 的结合能为 1303.5 eV，PP-g-MAH 经离子改性后，PP-g-MAMg-0.8 中 Mg1s 的结合能为 1302.6 eV，表明硬脂酸镁中的 Mg^{2+} 经过共混反应转化为 PP-g-MAMg。

综上所述 PP-g-MAMg-0.8 综合电性能最佳，因此以此进行进一步研究。

2.6 PP 与 PP-g-MAH 离聚物复合材料的动态流变性能

通过 PP-g-MAMg 离聚物性能分析可以发现，PP-g-MAMg-0.8 的综合性能最好，因此，将其与 PP 共混制备 PP/PP-g-MAMg-0.8 离聚物复合材料，探究离聚物含量对 PP/PP-g-MAMg-0.8 复合材料的流变性能影响。

Fig.6 为 200 °C 时，在不同 PP-g-MAMg-0.8 添加量下 PP/PP-g-MAMg-0.8 的动态储能模量 (G') 和动态损耗模量 (G'') 与角频率 (ω) 的关系。

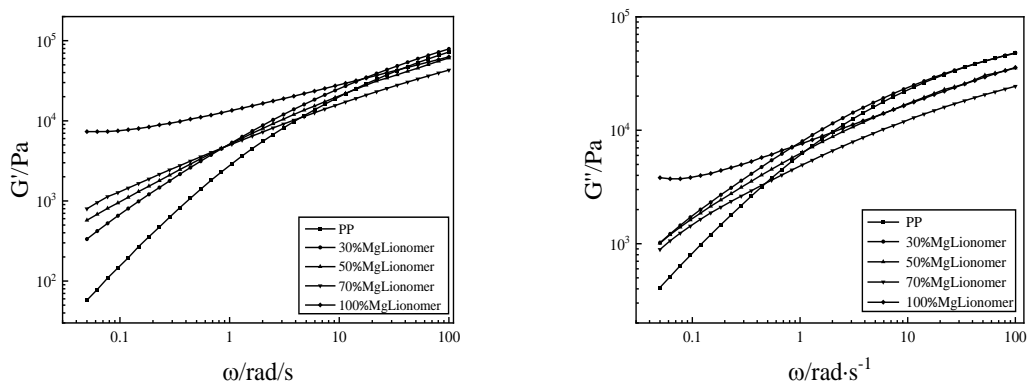


Fig.6 Relationship between storage modulus (G') and loss modulus (G'') vs. frequency of PP/PP-g-MAMg-0.8

由 Fig.6 可见，加入 PP-g-MAMg-0.8 后，体系的 G' 和 G'' 与纯 PP 相比都有所提高，添加量越大，则 G' 和 G'' 提升越多。高频区比低频区更为明显。说明 Mg^{2+} 间的作用力加大了 PP 分子链间的物理缠结，使其流变性能提高。

Fig.7 为 PP/PP-g-MAMg-0.8 的复合黏度 (η^*) 随频率的变化。

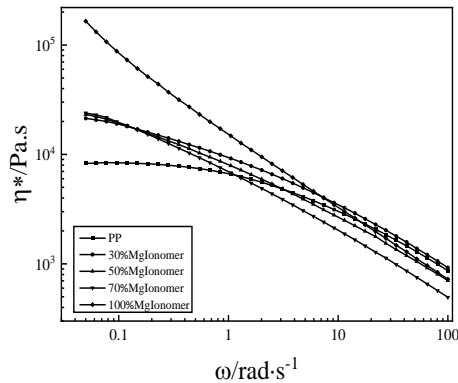


Fig. 7 Relationship between PP/PP-g-MAMg composite viscosity(η^*) and frequency

不同频率条件下复合黏度与 PP-g-MAMg-0.8 之间的关系如 Fig.7 所示。在 Fig.7 中可以看出, PP-g-MAMg-0.8 的加入对 PP 的复合黏度影响较大, 与纯 PP 比较, PP/PP-g-MAMg-0.8 共混体系的复合黏度有明显的上升趋势, 随着 Mg 离子含量增大, PP/PP-g-MAMg-0.8 在高频区的复合黏度随之减小, 分析原因可能是离子束作用下增加分子之间的缠结程度, 形成“准交联点”, 从而增大了黏度。

3 结论

本文制备了 PP-g-MAMg 离子束, 通过 IR 和 XPS 对其进行表征, 通过吸收峰和结合能的改变证明了离子束的产生, 分析了不同离子含量对 PP-g-MAMg 离子束的体积电阻率、击穿场强和介电性能的影响; PP-g-MAMg-0.8 的体积电阻率最高, 达到 $7.42 \times 10^{14} \Omega \cdot m$, 相较于 PP-g-MAH 提高了 389.1%。击穿场强先减小后增大而后再减小, 介电常数和介电损耗均先增大后减小。利用 PP-g-MAMg 与 PP 共混制备 PP/PP-g-MAMg, 并对样品进行了测试分析, PP 与 PP-g-MAMg 共混后对比纯 PP, 体系的储能模量和损耗模量与纯 PP 相比都有所提高, PP/PP-g-MAMg 共混体系的复合黏度有明显的上升趋势。这说明利用离子束来提高 PP 的黏度, 提高 PP 在生产生活中的适应性是成功的, 也证明在以后的黏度相关的研究中可以积极选用离子束作为解决方案, 本研究工作对 PP 乃至其他材料的黏度研究提供了一个切实可行的方案, 拓宽了未来的研究方向, 对后续实验发展有着积极的意义。

参考文献:

- [1] 周远翔, 赵健康, 刘睿, 等. 高压/超高压电力电缆关键技术分析及展望[J]. 高电压技术, 2014, 40(9): 2593-2612.
Zhou Y X, Zhao J K, Liu R, et al. Analysis and prospect of key technologies of high voltage/ultra-high voltage power cable [J]. High Voltage Technology, 2014, 40(9): 2593-2612.
- [2] Wu M, Wang C, Chen C. Chemical modification of atactic polypropylene and its applications as a crystallinity additive and compatibility agent [J]. Polymer, 2020, 194:122386.
- [3] 罗兵, 孟繁博, 王婷婷, 等. 脱气处理对高压直流电缆绝缘特性的影响[J]. 电工技术学报, 2021, 36(10): 2100-2107.

- 6(S2): 730-735.
- Luo B, Meng F B, Wang T T, et al. Effect of degassing treatment on insulation characteristics of HVDC cable [J]. *Journal of Electrotechnics*, 2021, 36(S2): 730-735.
- [4] Liang Y, Liu L Z, Zhang W L, et al. Preparation and electrical properties of 4-acetoxystyrene grafted polypropylene for HVDC cable insulation[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2020, 31:3890-3898.
- [5] Liang Y, Weng L, Zhang W L, et al. Block polypropylene/styrene-ethylene-butylene-styrene tri-block copolymer blends for recyclable HVDC cable insulation[J]. *Materials Research Express*, 2020, 7:085301.
- [6] Liang Y, Weng L, Zhang W L. Preparation and electrical properties of 4-allyloxy-2-hydroxybenzophenone grafted polypropylene for HVDC cables[J]. *Journal of Electronic Materials*. 2021, 20:1-9.
- [7] 张文龙, 胡德帅, 李春雨, 等. 聚丙烯接枝 4-乙酰氧基苯乙烯的制备及电性能[J]. *高分子材料科学与工程*, 2020, 36(9): 81-87.
- Zhang W L, Hu D S, Li C Y, et al. Preparation and electrical properties of polypropylene grafted with 4-acetoxystyrene[J]. *Polymer Materials Science & Engineering*, 2020, 36(9): 81-87.
- [8] Zha J W, Wu Y H, Wang S J, et al. Improvement of space charge suppression of polypropylene for potential application in HVDC cables [J]. *IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation*, 2016, 23(4): 2337-2343.
- [9] He Y, Wu B, Shao H, et al. Synergistic effect of styrene and zinc dimethyldithiocarbamate on the properties of high melt strength polypropylene[J]. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 2018, 24: 13-17.
- [10] Chen Q, Bao N Q, Wang J H, et al. Linear Viscoelasticity and dielectric spectroscopy of ionomer/plasticizer mixtures: a transition from ionomer to polyelectrolyte [J]. *Macromolecules*. 2015, 48: 8240-8252.
- [11] Wu M, Wang C, Chen C. Preparation of high melt strength polypropylene by addition of an ionically modified polypropylene[J]. *Polymer*, 2020, 202:122743.
- [12] Li Y, Yao Z, Chen Z, et al. High melt strength polypropylene by ionic modification: preparation, rheological properties and foaming behaviors [J]. *Polymer*, 2015, 70: 207-214.
- [13] Hornak J, Trnka P, Kadlec P, et al. Magnesium oxide nanoparticles: dielectric properties, surface functionalization and improvement of epoxy-based composites insulating properties[J]. *Nanomaterials*, 2018, 8:381.
- [14] 徐乐. 微乳液滴模板法构筑聚酰亚胺多孔复合薄膜及其性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨理工大学, 2019.
- Xu L. Construction and properties of polyimide porous composite films by microemulsion droplet template method [D]. Harbin: Harbin University of Science and Technology, 2019.

[15]许旭日,高宇,李敬,等.基于等温表面电位衰减法预测不同厚度的聚乙烯纳米复合材料直流击穿场强[J].高电压技术,2022(7): 2864-2872.

Xu X R,Gao Y,Li J,et al. Prediction of thickness-dependent DC breakdown strength of polyethylene nanocomposite estimated with surface potential decay measurement[J].High Voltage Engineering, 2022(7): 2864-2872.

Rheological Properties of PP/PP-g-MAMg Ionomer

Xiuming Sun¹, Hao Yu¹, Wenlong Zhang^{1,2*}

(1. School of Materials Science and Chemical Engineering, Harbin University of Science and Technology, Harbin 150040, China; 2. Yangzhou Longda Eletrical Materials Co, Ltd, Yangzhou 225222, China)

ABSTRACT: PP-g-MAMg was prepared by blending polypropylene grafted maleic anhydride (PP-g-MAH) with magnesium stearate. The dielectric properties, volume resistivity and breakdown field strength of PP-g-MAMg ionomers were characterized by IR and XPS. The results show that with the increase of Mg²⁺ content, the dielectric constant and dielectric loss of PP-g-MAMg ionomers first increase and then decrease, and the volume resistivity of PP-g-MAMg ionomers first increases and then decreases, the breakdown field strength first decreases, then increases, and then decreases; the rheological properties of PP/PP-g-MAMg ionomer composites were studied by rotating rheometer. The results show that after adding PP-g-MAMg, the storage modulus (G') and loss modulus (G'') of the system are improved compared with those of pure PP, and the high frequency region is more obvious than the low frequency region; the addition of PP-g-MAMg has a great influence on the composite viscosity of PP. Compared with pure PP, the composite viscosity of the PP/PP-g-MAMg system is higher (η^*) has an obvious upward trend.

Keywords: polypropylene; ionomer; rheological properties