

熔体黏度对黏土在聚丙烯/聚苯乙烯共混物中 优先插层行为的影响*

方征平^{1,2**} 朱彦² 陈雅君²

(¹ 浙江大学宁波理工学院 高分子材料与工程研究所 宁波 315100)

(² 高分子合成与功能构造教育部重点实验室 浙江大学高分子科学与工程学系 杭州 310027)

摘 要 通过熔融共混法在 160℃加工条件下制备了聚丙烯/聚苯乙烯/黏土(PP/PS/clay)复合材料. X 射线衍射分析(XRD)和透射电镜分析(TEM)的结果表明,黏土在共混物中存在着优先插层现象. 黏土优先被 PS 分子链所插层,且不受 PS 组分含量和加料方式的影响. 基于复合材料中 PP 和 PS 组分的熔体黏度对温度敏感性的差别,通过改变加工温度的方法,研究组分的黏度差别对黏土优先插层行为的影响. 随共混加工温度的升高,黏土在共混物中的分布位置逐渐从 PS 相向 PP 相迁移. TEM 和动态黏弹行为测试(ARES)的结果表明,组分间黏度的差别能控制黏土的优先插层行为. 组分黏度越高,加工过程中所能传递的剪切应力就越大,插层能力也就越强.

关键词 熔体黏度, 优先插层, 聚丙烯, 聚苯乙烯, 黏土

聚合物共混物/黏土纳米复合材料由于其优异的性能与潜在的应用前景,引起了学术界与工业界极大的兴趣. 研究工作主要集中在黏土作为一种纳米无机填料如何改善共混物的硬度、渗透性、热稳定性、阻燃等方面的性能,如何影响共混物的流变行为及加工性能,如何改变共混物相形态的演变及增容不相容共混物^[1~9]. 对于聚合物共混物/黏土纳米复合材料的探讨,黏土的分布位置是一个必须关注的问题. 基于共混物特有的非均相结构,黏土在其中很难达到象在单一聚合物中那样均匀的分布. 由于各组分聚合物分子与黏土的相互作用、外界加工条件等因素的差异,使得黏土最终可能滞留在分散相、连续相和相界面间 3 个区域中. 这种黏土在聚合物共混物中的选择性分布,被称之为黏土的优先插层现象^[10, 11]. 事实上黏土的优先插层现象在聚合物/黏土纳米复合材料中普遍存在,且对聚合物共混物/黏土纳米复合材料的结构和性能都有显著的影响,但研究过程中很少得到充分的重视.

本工作通过熔融共混法制备 PP/PS/clay 复合材料,结合 XRD、TEM 和 ARES 等手段揭示了 PP/PS/clay 复合材料中黏土优先插层现象的存在,分析控制黏土优先插层行为的因素,并通过改变共混加工温度的方法考察组分的黏度差别对优先插

层行为的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯,上海石化 T300,等规均聚物, $M_w = 3.33 \times 10^5$, $M_n = 8.06 \times 10^4$. 聚苯乙烯,燕山石化 666D, $M_w = 3.1 \times 10^5$, $M_n = 8.7 \times 10^4$. 有机化黏土,浙江华特集团,离子交换能力为 1 mmol/g,有机插层剂为十八烷基溴化胺. 抗氧化剂-1010,瑞士气巴,化学纯.

1.2 复合材料的制备

分别在 PP、PS、PP/PS(80/20,质量比,下同)、PP/PS(20/80)共混物中加入一定含量的黏土,采用 Thermal-Haake 流变仪(德国 Haake 公司)中进行熔融共混. 共混温度为 160℃,转速 60 r/min,时间 8 min. 复合材料用平板硫化机(XLB-D,浙江湖州宏图机械有限公司)于 180℃,21 MPa 下热压,保温 10 min,保压自然冷却,成型. 用于进一步的测试和表征.

分别在 180℃、200℃、220℃、240℃ 下熔融共混 PP/PS/clay(80/20/4)复合材料,共混时间为 8 min,转速 60 r/min,并采用上述方法制备样品. 加工中加入相同量的抗氧化剂以防止氧化降解.

* 2008-04-30 收稿,2008-05-16 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: zpfang@zju.edu.cn

在 PP/clay(80/4) 复合材料中,加入一定比例的 PS(20%) 树脂,共混温度为 160℃,转速 60 r/min,在熔融共混时间分别为 2、3、5、8 min 时采集试样,并采用上述的方法制备样品.

1.3 测试与表征

采用 X 射线衍射仪(Rigaku-D/max-2550PC 型 X 射线衍射仪,日本 RIGAKU 公司)测定黏土层间距的变化,连续记谱扫描,CuK α 辐射($\lambda = 0.15418$ nm),管电压 40 kV,管电流 300 mA,扫描范围 $2\theta = 0.5^\circ \sim 10^\circ$,扫描速率 $8^\circ/\text{min}$.

采用透射电镜(JEM-1230EX 透射电镜,日本 JEOL 公司)观察黏土在共混物中的分散,电子加速电压为 80 kV.观察前试样先使用超薄切片机切成 50 ~ 100 nm 的薄片.

在高压毛细管流变仪(Rheoflizer HT, 德国 Haake 公司)内测试 PP 和 PS 树脂熔体的剪切流动曲线.测试温度分别为 190℃、210℃、230℃,毛细管长径比 $L/D = 40/1$,剪切速率 $100 \sim 5000 \text{ s}^{-1}$.

采用高级流变扩展系统(advanced rheology expansion system, ARES,美国 TA 公司)对试样的动态黏弹行为进行测试.恒温动态频率扫描采用平行板方式,样品厚度为 1.5 mm,直径为 25 mm 的圆片.测试频率范围 $10^{-2} \sim 10^2 \text{ rad/s}$,应变幅度 1%,测试温度分别为 180℃、200℃、220℃、240℃.测试之前先进行应力扫描以保证频率扫描落在线性黏弹区内.动态温度扫描温度范围为 180 ~ 240℃,升温速率 10 K/min,测试频率为 1 rad/s.

2 结果与讨论

2.1 黏土在 PP/PS 共混物中的优先插层现象

图 1 为 PP/PS/clay(80/20/4)和 PP/PS/clay(20/80/4) 复合材料的透射电镜图,图中黑色的线和团粒为黏土片层或团聚体,由于黏土具有较高的介电密度而显示深色;灰色区域为 PP 相;浅色区域为 PS 相.

观察图 1(a),发现共混物相形态出现典型的海岛结构,这是由于 PP 与 PS 基体在热力学上明显的不相容而出现分相.PS 树脂以分散相粒子的形式分散在连续相 PP 基体中,而呈现出较宽的粒径分布.值得注意的是,黏土并没有均一地分布在共混物中,几乎所有的黏土粒子都以片层或者团聚体的形式分布在分散相 PS 相中.为了考察黏土是否倾向于分布在分散相中,对 PP/PS/clay(20/80/4) 复合材料进行观察.在这一体系中,由于组分比

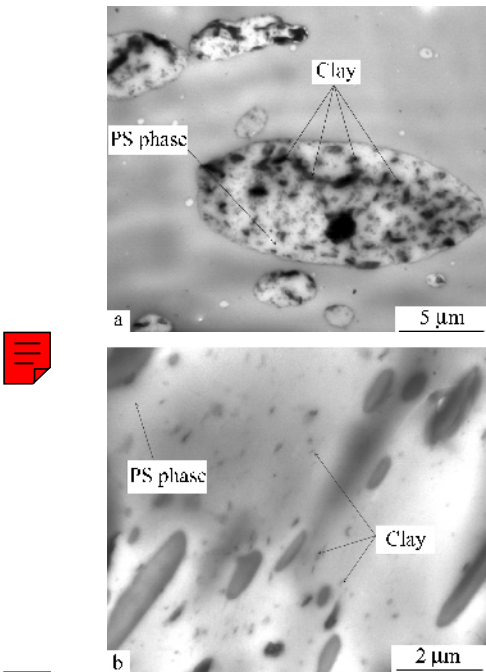


Fig. 1 TEM images of preferential intercalation phenomenon in PP/PS/clay composites
a) PP/PS/clay(80/20/4) ; b) PP/PS/clay(20/80/4)

的改变,共混物发生相反转,PP 基体成为分散相.图 1(b)中清晰地表明,此时黏土分布在连续相 PS 中,并没有倾向于停留在分散相中.结合上述的图片,可以得出黏土倾向于分布在 PS 相中,而非同时分布在两相中的结论.

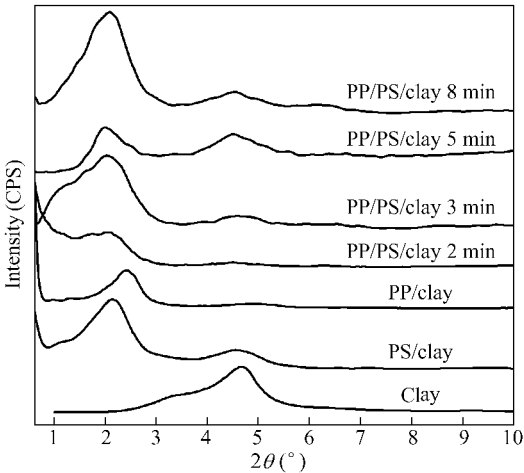


Fig. 2 Evolution of XRD patterns of clay, PP/clay(80/4), and PP/clay(80/4) composite compounded with PS(20) at various times

为了考察黏土在共混物中如何分布及其分散过程,首先制备了 PP/clay 复合材料,然后在其中加入 PS 树脂再次进行熔融共混,在不同的加工时间下选取样品,观察黏土是否会随共混时间的改

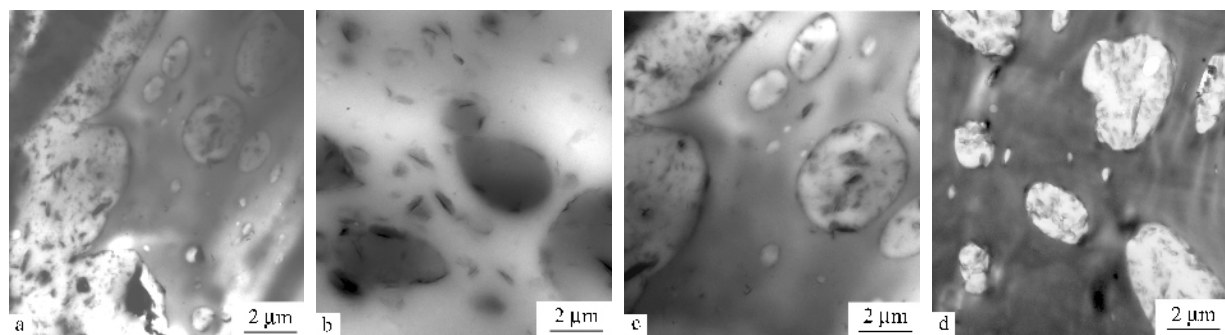


Fig. 3 TEM images of PP/clay(80/4) composite compounded with PS(20) at various times

a) 2 min ; b) 3 min ; c) 5 min ; d) 8 min

变而发生迁移及其过程.图2为PP/clay(80/4)与PS(20)共混过程中随加工时间改变的X射线衍射(XRD)谱图.如图所示,有机黏土在 $2\theta = 4.7^\circ$ 处显示了一个宽的特征峰,对应的层间距为1.89 nm.其与PP树脂复合后,特征峰向左移动到 $2\theta = 2.4^\circ$ 处,对应的层间距为3.68 nm,表明部分PP分子链插层进入黏土层间形成插层型复合材料. PS树脂引入到PP/clay复合材料中,随着熔融共混时间的改变,获得了一系列的XRD演化谱图.当共混2 min时,特征峰略向小角度偏移并出现了弥散现象,此时可能为PS分子有插层趋势的出现.当共混3 min时,特征峰仍呈现宽峰形状,可能对应于多种形式的聚合物分子插层(如PP分子插层、PS分子插层、PP分子和PS分子共插层),使得黏土出现宽峰的特征.随着共混时间的延长,越来越多的PS分子链进入黏土层间,同时越来越多的PP分子链被挤出了黏土层间,被共插层的黏土含量减小,使得黏土的层间距值逐渐变小.最后当共混8 min时,体系结构基本稳定,黏土已完全被PS分子链所插层,特征峰信号变强,特征峰的形态和位置与PS/clay复合材料谱图的衍射特征峰相似.此时黏土的层间距小于PS组分刚添加时能形成共插层的状态.但由于PS分子链结构较大,黏土的层间距值仍大于完全由PP插层的体系(PP/clay复合材料).

图3为PP/PS/clay复合材料随加工时间的动态演变透射电镜图.当共混2 min时,此时分散相并没有完全破碎,局部区域出现两相结构,图3(a)中清晰可见,黏土绝大部分存在于某一相中(PP相),而另一相中(PS相)基本观察不到黏土.当共混3 min时,分散相PS粒子进一步被破碎,呈现出大小不均的球形粒子,此时黏土在两相中均有出现,且基本均衡分布,与XRD图中的多种

插层形式所对应的宽峰相符合.当共混5 min时,黏土继续向分散相PS相中迁移,此时PP相中只有少量的黏土存在.当共混8 min时,共混物的形态基本趋于稳定,此时几乎所有的黏土均迁移到PS相中,黏土再次选择性地分布在PS基体中.

结合上述结果可知,在PP/PS/clay复合材料中,黏土倾向于停留在PS基体中,优先被PS分子所插层,黏土在共混物中出现了选择性的分布,正如前文所提到的黏土在共混物中出现了优先插层现象.

2.2 组分熔体黏度控制黏土的优先插层行为

黏土在聚合物共混物中的插层行为与在单一聚合物中在原理上应该是一致的^[12].熔融插层的起始状态是聚合物熔体和有机黏土,终态为高分子链插入黏土片层间形成的纳米复合材料.由于部分高分子链从自由状态的无规线团构象,成为受限层间准二维空间的受限链构象,熵变 $\Delta S < 0$,链柔顺性越大 ΔS 越负.根据 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$,可知熔融插层是焓变控制的,因此聚合物链与有机黏土间的相互作用程度决定插层成功与否.此外,熔融加工过程中有外部剪切等作用的存在,也是影响插层行为的一个重要因素.在聚合物共混物中,两相组分与黏土间的相互作用程度有一定的差别,很容易导致黏土在其中出现优先插层现象.由于黏土结构亲水性的特点,使得极性的聚合物能与其有比较强的相互作用.在前面所提到的PP/PS共混物中,组分PP为典型的非极性聚合物,而PS为弱极性聚合物,两者与黏土的相互作用都不强,使得各自的纳米复合材料制备带来一定的困难.由于两者极性差别并不大,PP/PS/clay复合材料中的优先插层行为必然主要受加工过程中的外部作用控制.在熔融加工过程中,组分PP和PS所受的温度、剪切力、剪切速率、加工时间等

外部作用是相同的,其差别主要为各自组分黏度的差别.高聚物一般在黏流态下进行加工,在黏性流动的同时,必然伴随着一定量的高弹形变,这个特征对于共混物的加工过程及最终的微观结构和性能的影响不可忽视.

2.2.1 组分黏度的改变 在加工中,温度是进行黏度调节的首要手段.随着温度的升高,熔体的自由体积增加,链段的活动能力增加,分子间的相互作用力减弱,使高聚物的流动性增大,熔体黏度随温度升高以指数方式降低.其关系可以用 Andrade 公式表达:

$$\ln \eta = \ln A + \frac{\Delta E_{\eta}}{RT} \quad (1)$$

式中 A 为相当于温度 T 接近无穷时的黏度常数, R 为气体常数, ΔE_{η} 为黏流活化能.不同的聚合物的表观黏度对温度的敏感性有着很大的差别.

图 4 为 PP 和 PS 树脂在不同的温度下表观黏度随剪切速率变化的关系图.随着剪切速率的增加,PP 和 PS 树脂的表观黏度均迅速下降,体现出聚合物流体剪切变稀的特征.在 190°C 时,所有的剪切速率范围内,PS 的表观黏度都高于 PP 的表观黏度.由于实验中所采用的 PP 和 PS 的分子量比较接近,PS 分子链的刚性结构是造成其在此加工温度下具有较高黏度的主要原因.随剪切速率的降低,两者的差距变大.有趣的是当温度达到 210°C 时,剪切速率 $1000 \sim 5000 \text{ s}^{-1}$ 的范围内,PP 和 PS 树脂的表观黏度基本相同,而低剪切速率范围内,PP 的黏度已高于 PS.当温度继续升高到 230°C 时,PP 的表观黏度在整个剪切速率范围内均高于 PS.高压毛细管实验初步说明随加工温度的变化,PP 和 PS 树脂的黏度大小关系会发生反转.

采用 ARES 对 PP 和 PS 树脂在一定频率下的进行动态温度扫描,其复数黏度对温度依赖性见图 5.结果发现,随着温度的升高,PP 树脂和 PS 树脂的复数黏度呈现出下降的趋势,PS 树脂下降的趋势远大于 PP 树脂.可通过公式(1)计算两者的黏流活化能,黏流活化能的大小可以直接反映聚合物对温度的依赖性,其值越大,熔体对温度越敏感.计算所得 PS 和 PP 的 ΔE_{η} 分别为 85.04 和 33.76 kJ/mol .PS 的黏流活化能远大于 PP,其对温度的敏感性更强,这主要是由于 PS 分子链的刚性造成的^[13].当温度在 $180 \sim 210^{\circ}\text{C}$ 范围内,PS 的黏度一直大于 PP 的黏度;而 $210 \sim 220^{\circ}\text{C}$ 间,两者的

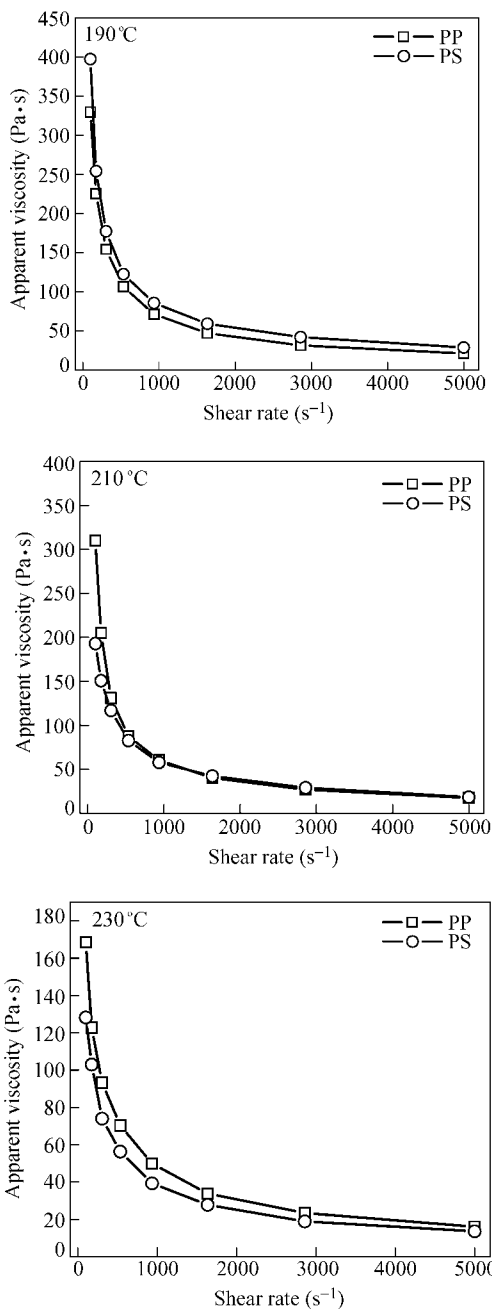


Fig. 4 Apparent viscosity of PP and PS as a function of shear rate at 190°C , 210°C , 230°C

黏度值接近;当大于 220°C ,两者的黏度关系发生反转,此时 PP 具有更高的黏度值.

2.2.2 熔体黏度差别控制优先插层行为 对 PP/PS/clay 复合材料在不同的加工温度下 (160 、 180 、 200 、 220 、 240°C) 进行熔融共混,通过改变加工温度的方法调节两相组分的黏度比,以考察黏度对黏土优先插层行为的影响.在所有复合材料中均加入相同含量的抗氧化剂,以抑制加工过程中氧化降解对实验的影响.

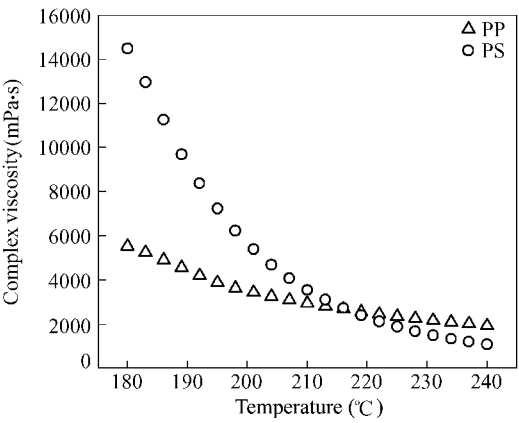


Fig. 5 Dependence of complex viscosity (η^*) on temperature for PP and PS

首先通过 TEM 分析对黏土的分布位置进行直观的了解,PP/PS/clay 复合材料在不同加工温度下的微观结构展示在图6中.对比图1(a) (160℃

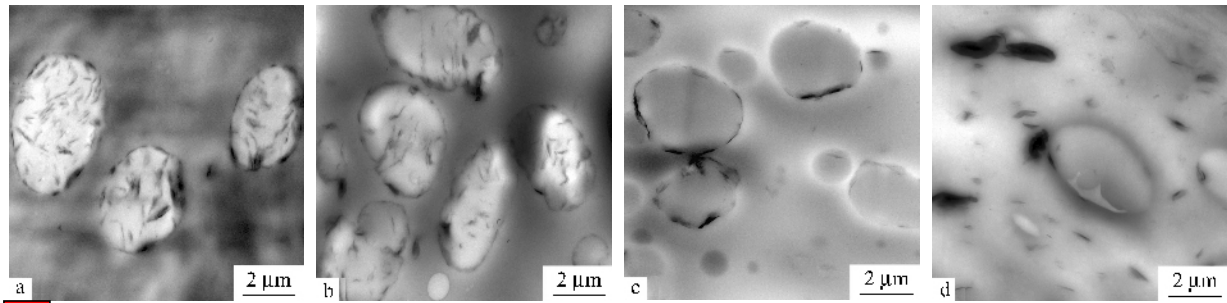


Fig. 6 TEM images of PP/PS/clay composites at various compounding temperatures
a) 180℃ ; b) 200℃ ; c) 220℃ ; d) 240℃

图 7 为 PP/PS/clay 复合材料在不同加工温度下所得试样的 XRD 谱图. XRD 的谱图中特征峰的改变随加工温度的变化并不特别明显.仔细分析,当加工温度提高到 180℃,特征峰的位置并没有发生改变,但其峰形变宽,表明有一部分 PP 和 PS 分子链共插层的存在.随着温度的继续升高,特征峰进一步弥散,表明共插层的比例增加.当黏度关系完全反转时(240℃),特征峰的峰形变集中,表明此时主要有 PP 单种分子链进行插层.由于温度过高,不利于聚合物插层,部分黏土的团聚结构再次出现,使得在大角度又有峰出现.

总结这一部分工作,不难得出黏土的优先插层行为与组分的黏度有着强烈的依赖性,黏度越高,相应聚合物的插层能力也就越强.实际上是由于熔融共混过程中存在着大量的外部剪切作用,黏度大的组分更能传递剪切力,使黏土片层受到更大的剪切应力作用而被插层. Paul^[14, 15] 曾报道

加工条件),当加工温度为 180℃时,分散相 PS 的相尺寸有所减小并且均一度提高,黏土全部分散在分散相 PS 中,相界面有少量黏土出现,连续相中未发现黏土,表明 PS 仍优先插层黏土.随着加工温度的升高(200℃),组分间黏度差进一步接近,相界面间出现更多的黏土,分散相中的黏土含量变少,连续相中已有微量的黏土出现,表明 PP 插层黏土的能力逐渐提升,两相均能插层黏土.当温度提升到 220℃时,正如前面所提到的 PP 与 PS 树脂黏度值最接近且略有反转时,几乎所有的黏土都出现在相界面间,表明此时两组分对黏土的插层能力均衡.而当加工温度上升到 240℃时,PP 具有较高黏度值,所有的黏土均迁移到连续相 PP 中,此时 PP 优先插层黏土.但由于加工温度过高,整体上不利于聚合物插层,出现部分黏土的团聚体.

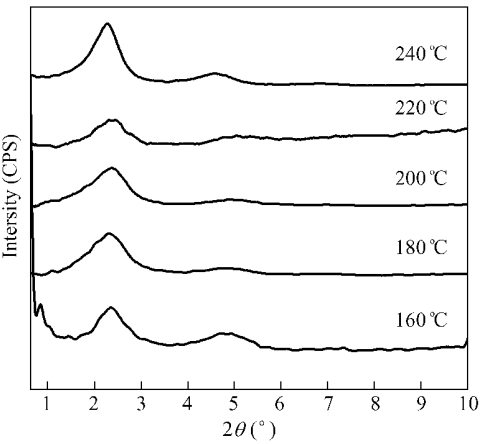


Fig. 7 XRD patterns of PP/PS/clay composites at various compounding temperatures

尼龙 6 的分子量越大对黏土的熔融插层越有利;在 PP/clay 复合材料的研究工作^[16]中也有类似的报道.此外在一些讨论加工条件对熔融插层影响

的工作中^[17]也认为熔融温度以上相对较低的加工温度有利于插层,这些工作从本质都反映了黏土的插层行为受基体黏度的控制。

黏土的插层行为对黏度的依赖性可以通过对各组分的动态黏弹行为的研究进行解释,图 8 为 PP/clay、PS/clay 复合材料在不同温度下储存模量 (G') 随剪切频率变化的关系图。聚合物的动态黏弹行为尤其是低频区的 G' 的变化能很敏感地反映聚合物和填料粒子之间的相互作用^[18]。因为低频区域的黏弹行为反映的是整个高分子链的松弛及运动。由于黏土片层的存在,高分子链的自由运

动被黏土粒子构建起来的受限空间影响,造成了施加小幅度应变的情况下分子链在长时间内不能发生完全的松弛,从而体现出弹性显著增加。对于 PP/clay 复合材料,随着温度的升高, G' 整体表现出下降的趋势,但降低的幅度有所减缓。曲线在低频区的斜率变小,表明随温度升高,对频率的依赖性减弱,这实际上说明 PP 基体由于黏度的改变使其与黏土间的相互作用相对变强^[19, 20]。而对于 PS/clay 复合材料,随着温度的升高, G' 下降的趋势变得更大。曲线在低频区的斜率变大,暗示 PS 与黏土片层间的相互作用减弱。

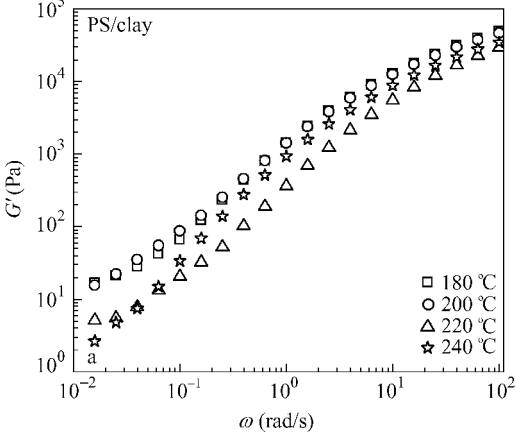
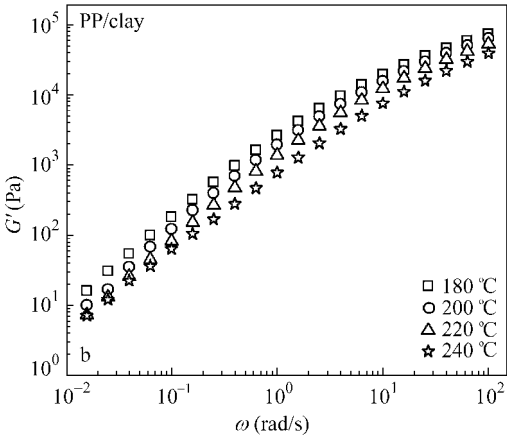


Fig. 8 Storage moduli of PP/clay(100/4) and PS/clay(100/4) as a function of frequency at various temperatures

图 9 为在不同温度下 $\lg\text{-}\lg$ 的关系图, $\lg\text{-}\lg$ 曲线是 Han^[21]以单分散和多分散均聚物的分子黏弹理论为基础提出来的,可以通过相行为是否具有温度依赖性为界限鉴别均相或多相聚合物。数据显示,两种共混物的 Han 曲线都体现出了对温度

的依赖性尤其是在低频区,表明两者均是不相容体系。而 PP/clay 的曲线相对集中且随温度升高低频区向上翘,表明随温度升高 PP 与黏土之间的相互作用相对增强。PS 体系则体现出了相反的趋势,暗示着黏度的降低使得其与黏土的作用减弱。

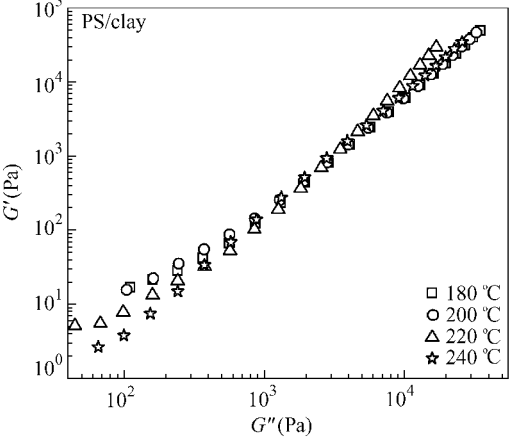
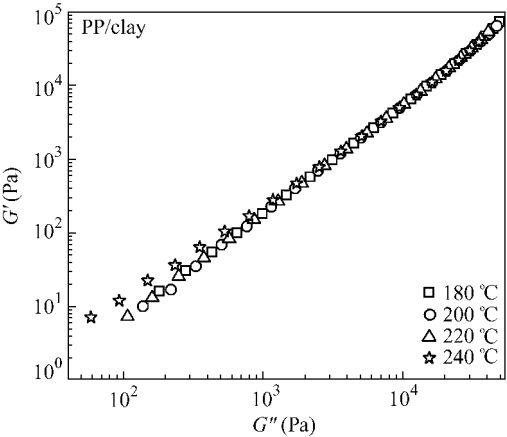


Fig. 9 Plots of $\lg G'$ versus $\lg G''$ of PP/clay(100/4) and PS/clay(100/4) at various temperatures

3 结论

在 PP/PS/clay 复合材料中黏土存在着优先插层现象. 在 160℃ 条件下, 无论 PS 组分含量、复合材料加料方式的变化, 黏土均选择性分散在 PS 相中, 优先被 PS 分子链所插层. PS 树脂的熔体黏度对于温度的敏感性大于 PP 树脂, 借此可通过改变加工温度的方法, 调节 PP/PS/clay 复合材料中组

分间黏度的差别. 随共混加工温度的升高, 黏土在共混物中的分散位置逐渐从 PS 相向 PP 相迁移; 当 220℃ 时, 黏土主要停留在相界面间; 而 240℃ 时, 所有的黏土均迁移到 PP 相中. 黏土的分散位置, 即黏土的优先插层行为受组分黏度差别的显著影响. 组分黏度越高, 加工过程中所能传递的剪切应力就越大, 优先插层黏土的能力也就越强. 动态黏弹行为的研究合理地解释了这一现象.

REFERENCES

1 Ray S S, Bousmina M. Macromol Rapid Commun, 2005, 26 450 ~ 455

2 Wang K, Guo M, Liang S, Zhao P, Yang H, Zhang Q, Du R N, Fu Q. Chinese J Polym Sci, 2007, 25 23 ~ 33

3 Xu Y J, Brittain W J, Vaia R A, Price G. Polymer, 2006, 47 4564 ~ 4570

4 Khatua B B, Lee D J, Kim H Y, Kim J K. Macromolecules, 2004, 37 2454 ~ 2459

5 Sun T C, Dong X, Du K, Wang K, Fu Q, Han C C. Polymer, 2008, 49 588 ~ 598

6 You C J, Xu Y J, Xi S, Duan X X, Shen J, Jia D M. Chinese J Polym Sci, 2005, 23 471 ~ 478

7 Wang Y, Zhang Q, Fu Q. Macromol Rapid Commun, 2003, 24 231 ~ 235

8 Si M, Araki T, Ade H, Kilcoyne A L D, Fisher R, Sokolov J C, Rafailovich M H. Macromolecules, 2006, 39 4793 ~ 4801

9 Lee M H, Dan C H, Kim J H, Cha J, Kim S H, Wang Y, Lee C H. Polymer, 2006, 47 4359 ~ 4369

10 Chen B Q, Evans J R G. J Phys Chem B, 2004, 108 14986 ~ 14990

11 Zhu Y, Ma H Y, Tong L F, Fang Z P. Chinese J Polym Sci, 2008, 26(6) 783 ~ 792

12 Qi Zongneng(漆宗能), Shang Wenyu(尚文宇). Theory and Practice in Polymer/Layered Silicate Nanocomposites(聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2002. 19 ~ 26

13 He Manjun(何曼君), Chen Weixiao(陈维孝), Dong Xixia(董西侠). Polymer Physics(高分子物理). Shanghai(上海): Fudan University Press(复旦大学出版社), 1990. 276 ~ 277

14 Dennis H R, Hunter D L, Chang D, Kim S, White J L, Cho J W, Paul D R. Polymer, 2001, 42 9513 ~ 9522

15 Fomes T D, Yoon P J, Keskkula H, Paul D R. Polymer, 2001, 42 9929 ~ 9940

16 Kim K N, Kim H, Lee J W. Polym Eng Sci, 2001, 41 1963 ~ 1969

17 Modesti M, Lorenzetti A, Bon D, Besco S. Polymer, 2005, 46 10237 ~ 10245

18 Zheng Qiang(郑强), Yang Bibo(杨碧波), Wu Gang(吴刚), Li Liwei(李立伟). Chem J Chinese Universities (高等学校化学学报), 1999, 20(9) 1483 ~ 1390

19 Hoffmann B, Kressler J, Stoppelmann G, Friedrich C, Kim G M. Colloid Polym Sci, 2000, 278 629 ~ 636

20 Chow W S, Ishak Z A M, Karger-Kocsis J. Macrom Mater Eng, 2005, 290 122 ~ 127

21 Han C C, Kim J K. Polymer, 1993, 34 2533 ~ 2539

EFFECTS OF MELT VISCOSITY ON THE PREFERENTIAL INTERCALATION
BEHAVIOR OF CLAY IN IMMISCIBLE POLYPROPYLENE/POLYSTYRENE BLENDS

FANG Zhengping^{1,2}, ZHU Yan², CHEN Yajun²

(¹ Laboratory of Polymer Materials and Engineering, Ningbo Institute of Technology, Zhejiang University, Ningbo 315100)

(² Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Ministry of Education,
Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Polypropylene (PP)/polystyrene (PS)/clay composites were prepared by melt blending at 160°C to investigate the dispersion of clay in the immiscible blend system. The results show that the preferential intercalation phenomenon of clay occur in the immiscible PP/PS blend, as evidenced by wide angle X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM). Depending on the proportion of PS components and its feeding modes, PS chains intercalate preferentially into clay layers. PP and PS components show different dependence of melt viscosity on temperature, as confirmed by capillary rheological analysis and advanced rheological expansion system (ARES) measurements. PS has higher viscous flow activation energy, which means its melt viscosity is more sensitive to the processing temperature. Based on different dependence of melt viscosity on temperature between PP and PS, the effects of melt viscosity on the preferential intercalation behavior of clay were investigated *via* changing the processing temperatures. The clay platelets gradually transferred from PS phase to PP phase with increasing processing temperature. The results combining TEM and ARES suggest that the preferential intercalation behavior of clay is determined by the difference between the viscosity of the two components. Furthermore, the higher viscosity of component, the stronger shear stress during the compounding process, it consequently results in stronger capabilities of intercalation.

Keywords Melt viscosity, Preferential intercalation, Polypropylene (PP), Polystyrene (PS), Clay