

# OMMT 分散形态对 POE/OMMT 复合材料性能的影响

李庆丰<sup>1,2</sup> 于杰<sup>2</sup> 秦舒浩<sup>2</sup> 郭建兵<sup>2</sup> 严伟<sup>2</sup>

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550003; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

**摘要** 用熔融插层法制备了乙烯-1-辛烯共聚物(POE)/有机蒙脱土(OMMT)复合材料和马来酸酐接枝 POE (POE-g-MAH)/OMMT 纳米复合材料。用透射电子显微镜(TEM)和 X 射线衍射(XRD)分析了 OMMT 在两种基体中的分散形态;采用热重(TG)分析仪和锥形量热仪研究了两种复合材料的热稳定性和阻燃性能,同时考察两种复合材料的阻隔性能和力学性能。TEM 和 XRD 结果表明,OMMT 主要以剥离形态分散在 POE-g-MAH 基体中,而在 POE 基体中则团聚。TG 分析结果表明,OMMT 的加入提高了两种复合材料的热分解温度。锥形量热仪试验结果表明,随着 OMMT 含量的增加,两种复合材料的热释放速率峰值和质量损失率峰值均降低;OMMT 的加入使 POE-g-MAH/OMMT 复合材料的水蒸气透过率显著减小,且提高了复合材料力学性能。当 OMMT 含量相同时,POE-g-MAH/OMMT 复合材料的热稳定性、阻燃性、阻隔性能和力学性能均优于 POE/OMMT 复合材料。

**关键词** 乙烯-辛烯共聚物 有机蒙脱土 性能 热稳定性

聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料(PLSN)具有常规聚合物无法比拟的优点,如密度小,力学强度高,优良的热稳定性、阻隔性能和阻燃性能等,而且成本低、加工方便,因而具有广泛的应用前景,受到各方面的研究和重视<sup>[1]</sup>。PLSN 中的层状硅酸盐在基体中成剥离或插层分散形态<sup>[2-4]</sup>。关于乙烯-1-辛烯共聚物(POE)/有机蒙脱土(OMMT)以往的研究报道主要集中于研究其力学性能,而热稳定性、阻燃性和阻隔性能报道的很少<sup>[5]</sup>。笔者用熔融插层法制备了 POE/OMMT 和马来酸酐接枝 POE(POE-g-MAH)/OMMT 复合材料,并用透射电子显微镜(TEM)分析了 OMMT 在两种基体中的分散形态,研究了 OMMT 的分散形态对两种复合材料热稳定性、阻燃性能、阻隔性能和力学性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

POE: Engage8842, 陶氏化学公司;

POE-g-MAH: 接枝率为 1.2%, 自制;

OMMT: 浙江丰虹粘土公司。

### 1.2 主要设备及仪器

同向双螺杆挤出机: CTE35 型, 科倍隆科亚(南京)机械制造有限公司;

平板硫化仪: 25 t, 江都市明珠试验机械厂;

TEM: JEM200CX 型, 日本 JEOL 公司;

热重分析(TGA)仪: Q50 型, 美国 TA 公司;

锥形量热仪: ISO5600 标准型, 英国 FTT 公司;

微机控制电子万能试验机: WdW2 10C 型, 上海华龙测试仪器有限公司;

透湿仪: PERMATRAN - W 3/33 型, 美国 MO-CON 公司;

X-射线衍射仪器: D/Max-2200 型, 日本理学公司;

邵氏 A 硬度计: XHS 型, 新兴试验机械厂;

冲击弹性试验机: WTD-0.5 型, 江都市新真威试验机械有限公司。

### 1.3 POE/OMMT 复合材料制备

按照配方将 POE 和 OMMT、POE-g-MAH 和 OMMT 混合均匀后在双螺杆挤出机上共混、造粒, 挤出机温度为 140~200℃, 干燥后放入特制的模具中, 在 25 t 平板硫化仪上加热 10 min, 加压至 10 MPa 制成供拉伸、阻隔和锥形量热仪所用的标准样。

### 1.4 性能测试及表征

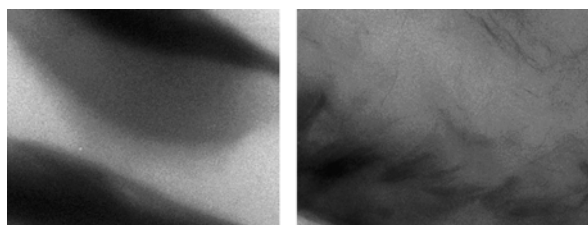
用 TEM 观察 OMMT 的分散与分布情况; TGA 升温速率 20℃/min, 升温至 700℃, 空气的流量为 60 mL/min; 阻燃性能用锥形量热仪按 ISO5660 分析; 锥形量热仪的热流强度选 50 kW/m<sup>2</sup>, 样品边长 100 mm, 厚为 6 mm; 用 X 射线衍射仪连续记谱扫描, Cu 靶辐射靶, 石墨单色器滤波, 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速度 2°/min, 2θ 范围在 2°~10°之间; 拉伸性能按 GB/T 528-2009 测试; 回弹性按 GB/T 1681-2009 进行测试; 硬度按 GB/T 531-1992 测试; 水蒸气透过率用透湿仪进行测量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TEM 分析

图 1 为 POE/OMMT 和 POE-g-MAH/OMMT 复

合材料的 TEM 照片, OMMT 质量分数为 15%。图 1a 中黑色线条为 OMMT 片层, 较亮区域为基体, 可看出 OMMT 大部分团聚在基体 POE 中; 图 1b 中 OMMT 大部分以剥离形态分散在基体中。

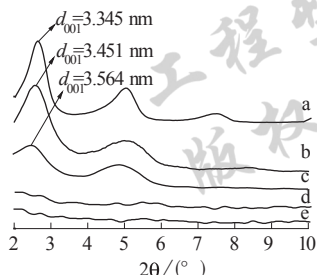


(a) (b)  
a—POE + 15% OMMT; b—POE-g-MAH + 15% OMMT

图 1 复合材料的 TEM 照片

## 2.2 XRD 分析

图 2 给出了不同含量 OMMT 的复合材料 X 射线衍射结果。由图 2 看出 OMMT 在  $2\theta = 2.639^\circ$  处有一特征衍射峰, 对应的层间距为  $d_{001} = 3.345$  nm。POE/OMMT 复合材料的 XRD 曲线特征峰向小角度偏移, 但是偏移很小, OMMT 层间距几乎没有变化。POE-g-MAH/OMMT 复合材料衍射曲线中 OMMT 衍射特征峰消失, 表明 OMMT 在纳米复合材料中都以剥离形态存在, 这也验证了 TEM 的表征结果。



a—OMMT; b—POE+15%OMMT;  
c—POE+5%OMMT;  
d—POE-g-MAH+15%OMMT;  
e—POE-g-MAH+5%OMMT

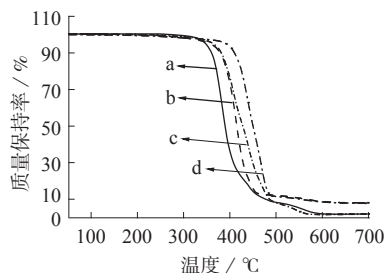
图 2 不同含量 OMMT 的复合材料 X 射线衍射曲线

## 2.3 TG 分析

图 3 和图 4 给出了复合材料的 TG 和 DTG 曲线。由图 3、图 4 可以看出, 加入 OMMT 后两种复合材料的分解温度、50% 热失重温度和最大热失重速率温度都比各自的基体材料提高, 且 POE-g-MAH/OMMT 复合材料比 POE/OMMT 复合材料的所对应的各个温度高, 说明 POE-g-MAH/OMMT 复合材料的热稳定性较好。

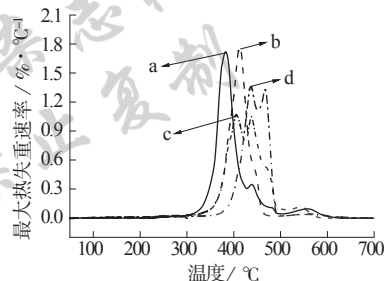
复合材料热稳定性的提高与 OMMT 片层结构及纳米效应有关, 纳米分散的 OMMT 片层在聚合物受热过程中具有更好的阻隔屏障作用, 对阻断挥发性产物向外扩散及阻隔氧气向内部渗透更有利<sup>[6]</sup>,

从而降低热分解速率, 提高热稳定性; 热稳定性提高的另一原因是基体材料在受限空间热运动被限制<sup>[7]</sup>, 纳米分散的 OMMT 片层由于具有较大的比表面积, 在 POE-g-MAH 基体中具有较强的界面相互作用, 对基体分子链的限制作用较强, 使得 POE-g-MAH 基体在受热过程中热运动受限制, 热稳定性高, 所以 POE-g-MAH/OMMT 纳米复合材料热稳定性比 POE/OMMT 复合材料好。



a—POE; b—POE+10%OMMT;  
c—POE-g-MAH; d—POE-g-MAH+10%OMMT

图 3 复合材料的 TGA 曲线



a—POE; b—POE+10%OMMT;  
c—POE-g-MAH; d—POE-g-MAH+10%OMMT

图 4 复合材料的 DTG 曲线

## 2.4 锥形量热仪分析

图 5 给出了复合材料热释放速率 (HRR) 曲线。由图 5 可以看出, 与纯 POE 和 POE-g-MAH 相比, 当 OMMT 质量分数为 10% 时 POE/OMMT 复合材料热释放速率峰值明显下降, 而且加入 OMMT 后热释放速率曲线尖锐的峰消失, 出现一段燃烧平台; 由图 5 还可以看出, POE-g-MAH/OMMT 复合材料的热释放速率峰值 (PHRR) 比 POE/OMMT 复合材料更低, 与基体相比, POE-g-MAH/OMMT 复合材料的 PHRR 下降了 68.3%, POE/OMMT 复合材料的 PHRR 下降了 51.3%。

图 6 为复合材料的质量损失率曲线, 由图 6 可以看出, 添加 OMMT 后, 复合材料的质量损失率明显降低, POE-g-MAH/OMMT 和 POE/OMMT 复合材料的 PHRR 分别降低了 66.5% 和 55.1%, 且曲线中尖锐的峰 (曲线 a 和 c) 消失, 出现一段燃烧平台 (曲线 b 和 d)。这是由于加入 OMMT 后, 在燃烧过程中

形成的硅酸盐层对材料的分解起到了一定阻隔作用,降低了材料质量损失率;不添加 OMMT 时,POE 的质量损失率峰值 (MLR) 比 POE-g-MAH 低,当加入 10% 的 OMMT, POE-g-MAH/OMMT 复合材料的 MLR 比 POE/OMMT 低,且峰值出现的时间推迟了 152 s (曲线 b 和 d)。结合图 5 可以看出,4 种样品燃烧时质量损失的变化与热释放速率的变化非常相似,这说明 OMMT 复合材料热释放速率的降低是因为燃烧时 OMMT 片层导致向气相燃烧区传输可燃气体的速率减慢引起的。

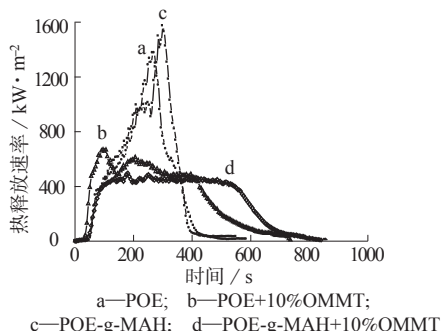


图 5 复合材料的热释放速率曲线

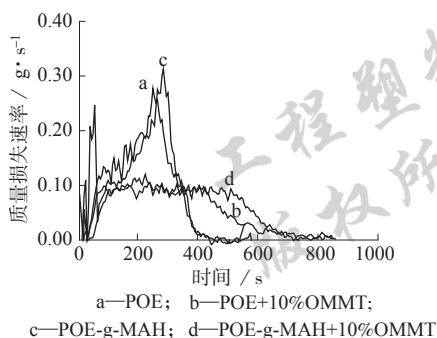


图 6 复合材料的质量损失率曲线

综合以上分析可以得出, POE-g-MAH/OMMT 复合材料比 POE/OMMT 复合材料具有更好的阻燃性,比起团聚的 OMMT, 纳米分散的 OMMT 在材料燃烧过程中起到了更好的阻隔屏障作用。

## 2.5 复合材料的阻隔性能

层状硅酸盐纳米复合材料与空白聚合物基体相比,其阻隔性能得到提高。这种材料阻隔性能的改善常常被理解为加入的粘土使水分子的扩散路径变成了曲线,水分子沿着错综复杂、蜿蜒曲折的路径通过,由此降低了扩散效率<sup>[9]</sup>。图 7 为 POE/OMMT 和 POE-g-MAH/OMMT 复合材料的水蒸气透过量随 OMMT 的添加量而变化的曲线。对 POE/OMMT 复合材料而言,随着 OMMT 质量分数的提高,其水蒸气透过量略微增加,但变化量不大,增加的原因可能

是 OMMT 团聚体在基体中形成缺陷所致。对于 POE-g-MAH/OMMT 复合材料,随着 OMMT 含量的增加水蒸气透过量减小,原因是纳米复合材料中的层状硅酸盐的粒子尺寸小,长厚比大,因此在复合材料中分子渗透的路径更加曲折,阻隔性能提高。

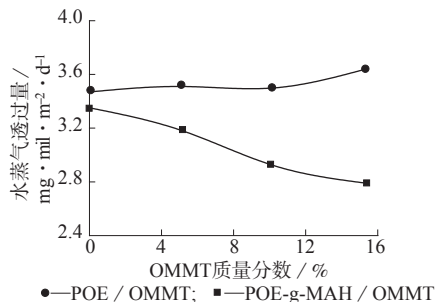


图 7 复合材料的水蒸气透过量

## 2.6 复合材料的力学性能

图 8 为两种复合材料拉伸伸长率为 50% 和 100% 的定伸应力。由图 8 可以看出,对于 POE/OMMT 复合材料,其 50% 和 100% 定伸应力几乎不受 OMMT 含量的影响,而 POE-g-MAH/OMMT 复合材料的定伸应力随着 OMMT 含量的增加而增加。在 POE-g-MAH/OMMT 复合材料中,OMMT 呈剥离状态纳米分散于基体中,其比表面积显著增加,导致 OMMT 片层与基体之间的作用力大大加强,因此定伸应力显著增加。而团聚的 OMMT 颗粒达不到此效果。

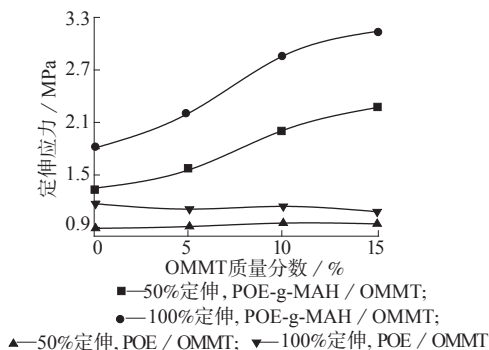


图 8 复合材料的 50% 和 100% 定伸应力

图 9 给出 POE/OMMT 和 POE-g-MAH/OMMT 复合材料的邵氏硬度随 OMMT 含量的变化。由图 9 可以看出,随着 OMMT 质量分数的提高,两种复合材料的邵氏硬度均提高;OMMT 含量相同时,POE-g-MAH/OMMT 复合材料的邵氏硬度大于 POE/OMMT 复合材料。

图 10 为 POE/OMMT 和 POE-g-MAH/OMMT 复合材料的回弹性随 OMMT 含量的变化曲线。由图 10 可以看出,随着 OMMT 质量分数的提高,两种复

合材料的回弹性均下降;OMMT含量相同时,POE-g-MAH/OMMT复合材料的回弹性大于POE/OMMT复合材料。

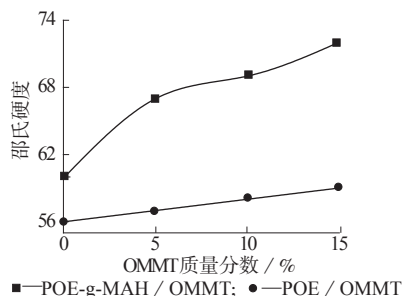


图9 复合材料的邵氏硬度

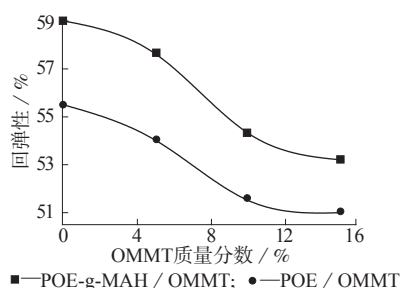


图10 复合材料的回弹性

### 3 结论

(1) TEM观测表明,POE/OMMT复合材料中OMMT大部分团聚在基体中;POE-g-MAH/OMMT复合材料中OMMT大部分以剥离和少量的插层形态分散。

(2) 加入OMMT后复合材料的热稳定性提高,且POE-g-MAH/OMMT复合材料的热稳定性比POE/OMMT复合材料好;锥形量热仪试验结果表明,相对于基体材料,当OMMT质量分数为10%时两种复合材料的热释放速率峰值和质量损失率峰值低;POE-g-MAH/OMMT复合材料比POE/OMMT复合材料具有更好的阻燃性。

(3) OMMT的加入使POE/OMMT复合材料的水蒸气透过量略微增加,使POE-g-MAH/OMMT复合材料的水蒸气透过量减小。

(4) 对于POE/OMMT复合材料,其50%和

100%定伸应力几乎不受OMMT含量的影响,而POE-g-MAH/OMMT复合材料的定伸应力随着OMMT的增加而呈单调增加。随着OMMT含量增加,两种复合材料的邵氏硬度均提高,OMMT含量相同时,POE-g-MAH/OMMT复合材料的邵氏硬度大于POE/OMMT复合材料;而回弹性随OMMT含量增加而下降,OMMT含量相同时,POE-g-MAH/OMMT复合材料的回弹性大于POE/OMMT复合材料。

### 参考文献

- [1] Sinha R S. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing[ M ]. Prog Polym Sci, 2003 ( 28 ) : 539 - 614.
- [2] Gilman J W, Jackson C L, Morgan A B, et al. Flammability properties of polymer-layered-silicate nanocomposites. Polypropylene and polystyrene nanocomposites [ J ]. Chemistry of Materials, 2000 ( 12 ) : 1866 - 1873.
- [3] Su S, Jiang D D, Wilkie C A. Novel polymerically-modified clays permit the preparation of intercalated and exfoliated nanocomposites of styrene and its copoly by melt blending[ J ]. Polymer Degradation and Stability, 2004 ( 83 ) : 333 - 346.
- [4] Su S, Jiang D D, Wilkie C A. Polybutadiene-modified clays and its nanocomposites [ J ]. Polymer Degradation and Stability, 2004 ( 82 ) : 279 - 288.
- [5] Ganesh L, Quentin L, Riko O, et al. Thermal properties of ethylene octene copolymer ( Engage ) / dimethyldioctadecyl quaternary ammonium chloride-modified montmorillonite clay nanocomposites [ J ]. J Mater Sci, 2008 ( 43 ) : 2555 - 2561.
- [6] Lepoittevin B, Devalckenaere M, Pantoustier N, et al. Poly( 1-caprolactone ) /clay nanocomposites prepared by melt intercalation: Mechanical, thermal and rheological properties[ J ]. Polymer, 2002 ( 43 ) : 4017 - 4023.
- [7] Blumstein A. Polymerization of absorbed monolayers. II . Thermal degradation of the inserted polymers[ J ]. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1995 ( 3 ) : 2665 - 2673.
- [8] 舒中俊,徐晓楠,李响.聚合物材料火灾燃烧性能评价[ M ].北京:化学工业出版社,2007:61 - 62.
- [9] Osman M A, Atallah A. High - density polyethylene micor-and nanocomposites effect of particle shape, size and surface treatment on polymer crystallinity and gas permeability[ J ]. Macromol Rapid Commun, 2004, 25: 1540 - 1544.

## EFFECT OF DISPERSION STATE OF ORGANIC MONTMORILLONITE ON PROPERTIES OF POE/ORGANIC MONTMORILLONITE COMPOSITES

Li Qinfeng<sup>1,2</sup>, Yu Jie<sup>2</sup>, Qin Shuhao<sup>2</sup>, Guo Jianbing<sup>2</sup>, Yan Wei<sup>2</sup>

( 1. College of Material and Metallurgy of Guizhou University, Guiyang 550003, China;

2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China)

**ABSTRACT** The composites of POE /OMMT and POE-g-MAH/OMMT were prepared by using melt intercalation technology. The dispersion state of OMMT in the matrix was observed with transmission electron microscope( TEM ) and X-ray diffraction( XRD ).

Thermal stability and flame retardant properties of two composites were studied by using TGA and cone calorimeter, water vapor performance and mechanical properties were studied as well as. TEM photoes and XRD results showed that the layers of OMMT were exfoliated in the POE-g-MAH matrix, in contrast with POE matrix in which the layers of OMMT were agglomeration. Thermal gravimetric analysis results showed that thermal decomposition temperatures increased with the increase of OMMT. Cone calorimeter test results showed that the increasing of OMMT content could significantly reduce the peak heat release rate (PHRR) and peak mass loss rate. Adding OMMT could reduce water vapor performance of POE-g-MAH/OMMT nanocomposites, and promote mechanical properties of the composites. With the same content of OMMT, thermal stability, flame retardant properties, water vapor performance and mechanical properties of POE-g-MAH/OMMT nanocomposites were better than those of POE/OMMT.

**KEYWORDS** ethylene-octene copolymer, organic montmorillonite, properties, thermal stability

### 科莱恩与聚合物制造商 Kito Zyme 建合作关系

为了满足世界各地客户对个人护理产品在天然及环保可持续方面的需求,全球领先的特种化学品供应商科莱恩公司宣布与尖端生物聚合物制造商 Kito Zyme 公司建立长期合作关系。自 2011 年 10 月起, Kito Zyme 公司将生产全套适用于个人护理品的生物聚合物。这种生物聚合物兼具可持续性、感官增强性及有效性。此系列产品将分别冠以科莱恩商标 Vitipure, Zenvivo 和 Velsan。

全新的科莱恩系列产品成分提取自安全的植物源,达到了植物壳聚糖、甲壳素-葡聚糖及其衍生物的生产检测基准。其副产品回收结果表明,这些产品在具有可持续性的同时还能节约成本。按照标准化程序,在产品生产过程中每个中间产品均被分离净化,然后再进入下一个生产环节,以确保达到纯净和超纯净的等级。这使得产品在成本、质量、生产过程的灵活性和可追踪性、分子特征和规格等方面的管理更方便有效。

上述系列产品由符合纯净度、微生物质量和可追踪性方面要求的供应商供应原料,由完全可再生的、非转基因和可追踪的真菌类植物、生物技术和食品工业的副产品制成。这些生物高聚物符合 GMP (FDA 和 EMEA), HACCP 和 ISO9001:2008 质量标准。

(色母粒网)

### 国产全电式塑机加速发展, 技术变革时代到来

随着客户的节能意识日益增强和国内机械市场的日渐强盛,越来越多的国内塑料机械生产商研发生产全电式塑机,希望能够在长期以来由日本企业一统天下的全电机市场上分得一杯羹。

根据中国塑料机械工业协会的统计数字显示,2010 年中国产机器数量占到市场总量的 70%。受此驱使,机械制造商们看到了加入全电式市场的竞争所带来的机遇。

比如,德马格塑料机械(宁波)有限公司目前正在宁波工厂从事一系列全电式塑机的开发。尽管其母公司住友(SHI)德马格塑料机械有限公司已经推出了全电式机器,但宁波分公司还是针对中国市场专门进行了开发。

德马格宁波公司的销售总监 Richard Chen 说:“我们经过一番分析后发现,如果我们的全电式系列与住友的全电式机型相一致并不可取。如今有越来越多的中国企业开始重视能源效益,我们认为全电式机器有着庞大的市场潜力。”

尽管 Chen 表示中国机械市场从 2010 年开始放慢了增长脚步,但德马格在中国的销售增长一直保持在 25% ~ 30% 左右。他说:“市场越来越重视先进技术”,而全电式机器正好能填补这一空缺。Chen 说,宁波工厂将在明年开始生产全电式塑机。他说:“一开始我们将进行小批量生产,今后有可能进一步扩大规模。”

发现全电式塑机市场潜力的并不只有跨国机械生产商。大同机械有限公司也开始了生产全电式系列机器的计划。营销部门经理 Jason Chan 说:“我们准备在明年推出全电式塑机。我们致力于不断提升机器的品质和采用最新的技术。”

(塑料新闻)

### 亨斯迈计划将美国环氧树脂产能扩大一倍

据悉,亨斯迈公司正计划大幅扩大位于美国亚拉巴马州麦金托什的环氧树脂产能,目标是满足快速增长的航空材料应用市场。亨斯迈公司一位新闻发言人称,此次扩能将投资约 5000 万美元,产能将扩大一倍。

亨斯迈先进材料部门负责人詹姆斯·亨兹曼表示,用于替换铝和其它材料的多动能环氧树脂在航空产业的需求将强劲增长,这是令公司作出投资决定的主要因素。这些投资将给公司在全球范围内的客户带来巨大的利益和价值,帮助他们在生产更为轻质和更为高效的材料方面解决设计上的挑战。如果该项目获批,将在 2 ~ 3 年内完成建设,预计在 2015 年投产。

(慧聪网)

### PPG 计划与印度 Harsha 组建玻璃纤维合资企业

PPG 工业公司近日宣布其已与印度 Harsha Exito Engineering 公司签署合作意向书。双方约定设立一家股权各占 50% 的合资公司,从事生产和销售玻璃纤维增强产品。

“在接下来的几个月里,PPG 与 Harsha 将继续完成在印度泰米尔纳德邦州设立玻璃纤维合资企业的有关事宜,以更好地服务印度市场。”PPG 玻璃纤维事业部副总裁 Thomas P. Kerr 说,“我们很高兴能继续延伸 PPG 在全球的触角,尤其是能在新兴市场拓展业务。”

Kerr 表示,印度预期的持续经济增长将有助于推动玻璃纤维需求的不断上升,如基础设施、交通运输与风力发电等终端应用市场领域。PPG 目前在印度尚未设立玻璃纤维生产基地,然而,我们一直向该地区出口玻璃纤维以帮助我们的客户开展经营活动。”Kerr 补充道。

(慧聪网)