

LLDPE/OMMT 纳米复合材料的熔融插层制备工艺研究

缪国斌¹ 孙新梅² 田 华¹ 谢林生²

(1. 江苏工业学院,常州 213164; 2. 华东理工大学,上海 200237)

摘要 采用熔融插层法在双转子连续混炼机上制备线性低密度聚乙烯/有机蒙脱土纳米复合材料,分析了不同工艺参数对插层效果的影响。结果表明,当喂料速率为 1.35 kg/h 时,随着转子转速的增大,复合材料的层间距先变大后变小,转速为 400 r/min 时,层间距最大,插层效果最佳;当转子转速为 450 r/min 时,随着喂料速率的增大,复合材料的层间距同样先变大后变小,其中喂料速率为 1.94 kg/h 时,层间距最大,插层效果最佳。

关键词 双转子连续混炼机 线性低密度聚乙烯/有机蒙脱土 纳米复合材料 工艺参数

在聚合物纳米复合材料的制备过程中,聚合物和填充改性材料的共混是必须经历的重要步骤。由于纳米粒子具有很大的表面能和高活性而极易团聚^[1],必须选择合适的剪切作用力和作用时间,才能保证纳米粒子在聚合物基体中的有效分散。换言之,共混阶段混炼设备的结构性能和混炼加工工艺将直接影响聚合物纳米复合材料的微观形态和性能。笔者旨在研究混炼加工工艺对聚合物纳米复合材料制备效果的影响。

通常采用的混炼加工设备有密炼机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机等。笔者采用熔融插层法在课题组自行研制的双转子连续混炼机上制备线性低密度聚乙烯(LLDPE)/有机蒙脱土(OMMT)纳米复合材料^[2-3],设计了在不同转速和喂料速率下 LLDPE 与 OMMT 的共混实验,讨论了双转子连续混炼机的不同操作工艺条件对 LLDPE/OMMT 纳米复合材料层间距的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

LLDPE: DEDA-7042, 广州石化公司;
OMMT: 陕西矿物化工研究所;
抗氧化剂: 1010, 临沂三丰化工有限公司。

1.2 仪器、设备

双转子连续混炼机及其造粒机组: ECM30L 型, 转子结构为双混炼段型, 自制;

三维旋转高效混合器: GH-5 型, 上海振春粉体设备有限公司;

平板硫化机: 025MN 型, 上海橡胶机械厂;

注塑机: QS-100T 型, 上海全胜塑料机械有限公司;

切口试样机: ZYK-I 型, 长春市智能仪器设备有限公司;

X 射线衍射(XRD) 仪: D/max 2500VB3 + /PC 型, 日本理学公司;

万能试验机: SANS 型, 深圳市新三思材料检测有限公司。

1.3 试样制备

将粒状 LLDPE、质量分数为 5% 的 OMMT 及 0.5% 的抗氧化剂加入到三维旋转高效混合器中, 在常温下混合 10 min 后, 放入双转子连续混炼机中, 在不同的转速和喂料速率下进行熔融共混, 料筒第一混炼段温度设定为 150℃, 第二段为 80℃, 出料冷却后在破碎机上破碎成粒。将粒料加入平板硫化机中压成薄片, 压力设定为 15 MPa, 温度为 130℃。

1.4 性能测试

XRD 测试: 管电压 40 kV, 管电流 40 mA, CuK α 辐射, 波长为 0.154 nm, 扫描速度 1°/min, 扫描范围 1.2°~10°。

2 结果与讨论

2.1 转子转速对 LLDPE/OMMT 纳米复合材料结构的影响

LLDPE/OMMT 纳米复合材料的微观结构, 主要表现在 OMMT 片层间距的变化上。图 1 为 OMMT 的 XRD 谱图。由图 1 可知, 其 2 θ 为 3.2°。

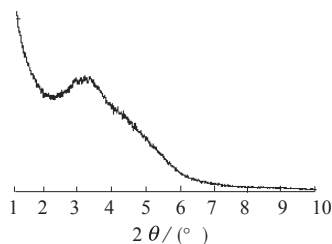


图 1 OMMT 的 XRD 谱图

图 2 为喂料速率恒定在 1.35 kg/h、通过改变转

子转速制得的 LLDPE/OMMT 复合材料的 XRD 谱图。表 1 为根据图 2 计算得到的复合材料中 OMMT 的层间距。

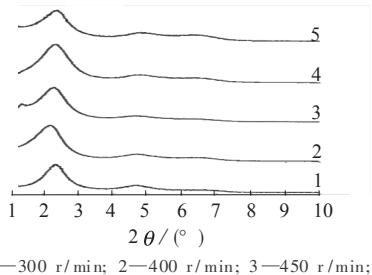


图 2 不同转速下制得的 LLDPE/OMMT 纳米复合材料的 XRD 谱图

表 1 不同转速下流场内的比剪切速率及 LLDPE/OMMT 复合材料中 OMMT 的层间距

项 目	转速/ $r \cdot \min^{-1}$				
	300	400	450	500	600
比剪切速率/ kg^{-1}	0.019	0.025	0.029	0.032	0.038
层间距/nm	3.77	4.04	3.82	3.78	3.69

由图 2、表 1 可知,与 OMMT 层间距(2.74 nm)相比,各转速下制得的 LLDPE/OMMT 复合材料的(001)面衍射峰均向小角方向移动,OMMT 片层间距在转子转速为 400 r/min 时达到 4.04 nm,有了明显增加。这表明 LLDPE 已插层进入到 OMMT 的片层之间,形成了明显的插层型纳米复合材料结构。

由表 1 还可以看出,复合材料中 OMMT 的层间距随着转速的提高呈先增大后减小的趋势。当转速为 400 r/min 时,流场内的比剪切速率为 0.025 kg^{-1} ,此时复合材料中 OMMT 的层间距最大,达到 4.04 nm。

双转子连续混炼机在共混过程中,随着转子转速的提高,螺棱顶部线速度增加,流场内的比剪切速率和轴向速度随之增加,因此熔体在转子顶部所受到的剪切作用增强,在混炼段所受到的拉伸和折叠次数也增加,提高了熔体的返混能力,分散和分布共混效果更好。随着转子转速的增大,当 OMMT 获得的比剪切速率大到足以克服 OMMT 片层间的作用力时,OMMT 团聚体会发生破碎,分散成更小的片层聚集体,LLDPE 分子链开始插入到 OMMT 的片层之间,OMMT 层间距开始增加,这对制备插层型纳米复合材料十分有利^[4]。

当转速超过 400 r/min 时,高转速下单位熔体所承受的比剪切速率过大,此时 OMMT 层间压力小于层外压力,层内外形成负压差,使得 OMMT 片层受压,片层间距减小,因而难以形成插层型结构,并

且随着转子转速的继续增大,该负压作用力越强,越不利于 OMMT 的插层。同时,在高转速下(600 r/min),聚合物熔体的粘性耗散热量也很高,导致料温过高,引起聚合物及 OMMT 层间插层剂的降解,层间距反而会降低,最终不利于 OMMT 的片层剥离和分散。另一方面,从热力学的角度来说,过高的温度也不利于插层的进行。

2.2 喂料速率对 LLDPE/OMMT 纳米复合材料结构的影响

图 3 为转子转速恒定为 450 r/min,通过改变喂料速率制得的 LLDPE/OMMT 纳米复合材料的 XRD 谱图,表 2 为根据图 3 计算得到的复合材料中 OMMT 的层间距。

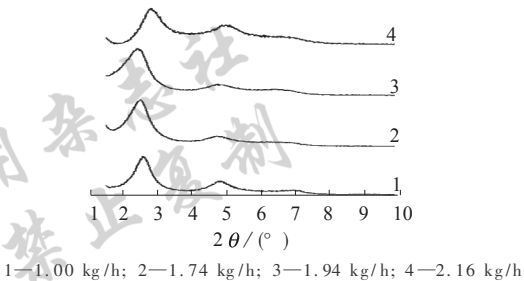


图 3 不同喂料速率下制得的纳米复合材料的 XRD 谱图

表 2 不同喂料速率下流场内的比剪切速率及 LLDPE/OMMT 复合材料中 OMMT 的层间距

项 目	喂料速率/ $\text{kg} \cdot \text{h}^{-1}$			
	1.00	1.74	1.94	2.16
比剪切速率/ kg^{-1}	0.039	0.022	0.020	0.018
层间距/nm	3.69	3.84	3.98	3.38

由图 3、表 2 可知,与原 OMMT 层间距相比,复合材料中 OMMT 层间距有明显增加(从 2.74 nm 到最大为 3.98 nm),这表明 LLDPE 已插层进入到 OMMT 的片层之间,形成了明显的插层型纳米复合材料结构。

从表 2 还可以看出,复合材料中 OMMT 的层间距随着喂料速率的减小呈现出先增大后减小的趋势。当喂料速率为 1.94 kg/h 时,流场内的比剪切速率为 0.020 kg^{-1} ,此时复合材料中 OMMT 的层间距最大,达到 3.98 nm。

在同一转子转速下,随着喂料速率的减小,物料所承受的比剪切速率越高,单位物料所经历的平均累积剪切应力越高,混炼机的轴向共混效果越好,因此插层效果越好^[5];但当喂料速率太低时,物料所承受的比剪切速率过高,OMMT 层内外形成负压差,使得 OMMT 片层受压,片层间距减小,从而难以形成插层型结构。并且随着喂料速率的继续减小,该

负压作用力越强,越不利于 OMMT 的插层。同时,喂料速率较低时,物料在混炼机中经历的热过程时间较长,LLDPE 及 OMMT 层间的插层剂会发生降解,也会导致插层效果不佳。

3 结论

(1) 运用双转子连续混炼机可制备插层效果良好的 LLDPE/OMMT 纳米复合材料。

(2) 喂料速率恒定为 1.35 kg/h,当转子转速达到 400 r/min 时,流场中的比剪切速率为 0.025 kg⁻¹,此时制得的 LLDPE/OMMT 纳米复合材料的层间距最大,为 4.04 nm,插层效果最佳,偏离这一转速越远,插层效果越差。

(3) 转子转速恒定为 450 r/min,当喂料速率达到 1.94 kg/h 时,流场中的比剪切速率为 0.020 kg⁻¹,此时制得的 LLDPE/OMMT 纳米复合材料的层

间距最大,为 3.98 nm,插层效果最佳,偏离这一喂料速率越远,插层效果越差。

参考文献

- [1] Z·塔德莫尔,C·G·戈戈斯.聚合物加工原理[M].北京:化学工业出版社,1990.
- [2] 余希林,宋国君,王俊霞.插层法制备聚合物/粘土纳米复合材料及其应用进展[J].高分子材料科学与工程,2003,19(1):32-40.
- [3] 宋军,汪丽,黄福堂.环氧树脂/蒙脱土纳米复合材料的制备和性能[J].热固性树脂,2005,20(4):14-16.
- [4] Shen Zhiqi, Simon G P, Cheng Yibing. Comparison of solution intercalation and melt intercalation of polymer-clay nanocomposites[J]. Polymer, 2002, 43(3):4251-4260.
- [5] Perrin-Sarazin F, Ton-That M T, Burean M N, et al. Micro-and nano-structure in polypropylene/clay nanocomposites[J]. Polymer, 2005, 46(25):11624-11634.

STUDY ON THE SYNTHESIS OF POLYETHYLENE/ORGANIC-MONTMORILLONITE NANO-COMPOSITE MATERIAL BY THE METHOD OF MELT INTERCALATION

Miao Guobing¹, Sun Xinmei², Tian Hua¹, Xie Linsheng²

(1. Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China; 2. East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

ABSTRACT The method of melt intercalation was introduced to synthesis LLDPE/OMMT nano-composites on the double rotor continuous mixer. The influences of the melting intercalation for different processing parameters were analyzed. The results indicated that the interlayer space increased firstly and then decreased with the rotor speed increasing gradually, when the feeding rate was 1.35 kg/h. The effect of the melting intercalation was the best, and the interlayer space was the largest when the feeding rate reached 400 r/min. It showed the same result as the feeding rate increasing gradually when the rotor speed was 450 r/min, the value of the interlayer space reached maximum when the feeding rate was 1.94 kg/h.

KEYWORDS double rotor continuous mixer, LLDPE/OMMT, nano-composite, processing parameters

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业,生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家赵文聘负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品,为客户创造价值”。公司通过 ISO9001:2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨:信誉第一;质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

- 改性品种: PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。
- 适用行业: 家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理: 徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工: 赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址: 辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编: 114225

电话: 0412-8935903 传真: 0412-8935803