

蒙脱土对聚合物颜色及力学性能的影响^{*}

刘 洋 王国全

陈建峰 曾晓飞

(北京化工大学材料科学与工程学院, 北京 100029) (北京化工大学教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘要 通过熔融共混法制备了聚丙烯/蒙脱土(MMT)、(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物/MMT及聚氯乙烯/MMT共混物。研究了MMT在聚合物加工过程中,以及在热老化过程中对聚合物耐老化性能的影响。在不同混炼时间及热老化时间下,共混物的黄度指数相对纯聚合物有明显提高。力学性能的测试结果也表明,MMT对聚合物的老化有一定促进作用。

关键词 聚丙烯 (苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物 聚氯乙烯 蒙脱土 混炼时间 热老化 黄度指数

蒙脱土(MMT)是一种天然的层状硅酸盐填料,其单层厚1 nm,片层间距为0.95~2.1 nm,片层之间吸附了大量的阳离子以补偿过剩的电荷。在与聚合物复合的过程中,通过熔融插层、原位聚合等方法,聚合物分子进入到MMT的片层之间,从而将片层打开,最终形成聚合物/MMT纳米复合材料。MMT的加入可以使聚合物的力学性能、阻燃性能及气体阻隔性能等获得大幅度提高,因此其应用越来越广泛^[1]。

聚合物的老化一直是人们关心的问题。笔者通过熔融共混的方法制备了聚丙烯(PP)/MMT共混物、(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(SBS)/MMT共混物及聚氯乙烯(PVC)/MMT共混物,并测试了混炼时间及热老化时间对3种共混物的颜色及力学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: 4220, 北京燕山石化公司;

SBS: 801, 岳阳石油化工总厂;

PVC: TL-1000, 天津乐金大沽化学有限公司;

有机MMT: 市售;

马来酸酐接枝聚丙烯(PP-g-MAH): 美国道化学公司;

硬脂酸锌: 浙江温州市东升化工试剂厂;

复合稳定剂: LF-S, 江苏联盟化学有限公司;

抗氧剂: 1010, 北京加成助剂研究所。

1.2 仪器与设备

双辊塑炼机: SK-160B型, 上海橡胶机械厂;

双螺杆挤出机: TE-20型, 南京科亚公司;

单螺杆挤出机: SJ-30型, 北京塑料工程公司;

测色仪: Dataflash100型, 美国Data Color公司;

老化试验箱: LH401BS型, 天津市华北实验仪

器有限公司;

万能试验机: Instron 1185型, 英国Instron公司。

1.3 试样制备

在PP中添加0.2份抗氧剂1010, 在SBS中添加0.2份抗氧剂1010和1份硬脂酸锌, 在PVC中添加4份复合稳定剂。每种试样都分别添加0、3、6、9、12份MMT, 采用双辊塑炼机混炼和挤出机挤出两种方法制备试样。

(1) 分别将PP、SBS、PVC与MMT及各种助剂按上述配比在双辊塑炼机上进行混合, 混炼温度分别为175、130、165℃。每种配方均分别混炼4、6、8、10、12、14 min, 试样厚度2 mm。

选用混炼时间为4 min的试样, 置于老化箱中进行热老化, PP试样热老化温度为145℃, SBS试样为100℃, PVC试样为160℃。

(2) 预先将PP与MMT、增容剂PP-g-MAH按一定配比在双螺杆挤出机上制成母料, 再在单螺杆挤出机上挤出造粒, 挤出机I~IV段温度分别为160、180、200、200℃; SBS试样则不制备母料, 直接用单螺杆挤出机进行挤出制样, 挤出机I~IV段温度分别为130、141、145、127℃。

将挤出试样置于老化试验箱中进行热老化后, 再对其力学性能进行测试。

1.4 性能测试

将混炼试样裁成3 cm×3 cm的样片, 在测色仪上测色。

PP/MMT拉伸性能按ASTM D 638-1981测试。

SBS/MMT拉伸性能按GB/T 528-1988测试。

^{*} 国家科技攻关项目(2001BA301A01)

收稿日期: 2005-04-19

2 结果与讨论

2.1 MMT 在加工过程中对聚合物老化的影响

(1) PP/MMT 共混物

PP 是一种容易老化的聚合物材料,在混炼过程中受到热、氧的作用容易发生分子链的断裂,引起相对分子质量下降,最终导致性能的降低^[2]。采用黄度指数表征试样的颜色变化,黄度指数越高说明降解程度越大,热稳定性越差。图 1 为 MMT 用量及混炼时间对 PP/MMT 共混物黄度指数的影响。由图 1 可以看出,随着混炼时间的延长,不同配比的 PP/MMT 共混物黄度指数均呈提高趋势;而在相同混炼时间下,随着 MMT 用量的增加,共混物的黄度指数也随之提高,表明 MMT 对 PP 混炼过程中的老化起了促进作用。

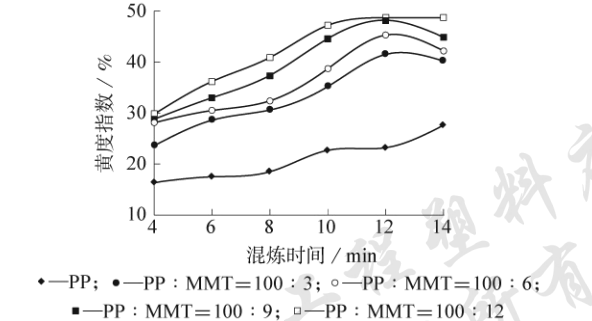


图 1 MMT 用量及混炼时间对 PP/MMT 共混物黄度指数的影响

(2) SBS/MMT 共混物

SBS 是一种广泛应用的热塑性弹性体,但是其内部含有双键,因此在加工过程中容易发生老化,从而使性能降低^[3]。图 2 为 MMT 用量及混炼时间对 SBS/MMT 共混物黄度指数的影响。由图 2 可以看出,与 PP/MMT 共混物相似,随着混炼时间的延长, SBS/MMT 共混物的黄度指数迅速提高,提高程度明显高于未添加 MMT 的 SBS 试样,说明 MMT 对 SBS 的老化有促进作用;不同的是,在相同的混炼时间下, SBS/MMT 共混物的黄度指数反而随着 MMT 用量的增加而降低,说明在 SBS/MMT 共混物中, MMT

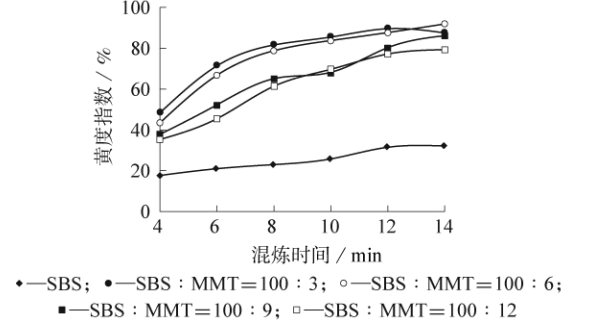


图 2 MMT 用量及混炼时间对 SBS/MMT 共混物黄度指数的影响

一方面促进 SBS 的老化,另一方面对共混物颜色的变化有一定的遮盖作用。

(3) PVC/MMT 共混物

PVC 是一种广泛应用的通用塑料,但是其耐老化性较差。未添加 MMT 的 PVC 试样,在混炼时间为 14 min 时,颜色变为深黄色;添加 6 份 MMT 的试样,当混炼时间为 12 min 时,其颜色已接近于黑色,表明加工过程中 MMT 对 PVC 的老化有促进作用。

2.2 MMT 对聚合物热老化性能的影响

(1) PP/MMT 共混物

图 3 为热老化时间对 PP/MMT 共混物黄度指数的影响。由图 3 可以看出,添加 MMT 的 PP 试样在热老化过程中黄度指数的变化规律与混炼过程基本相同。

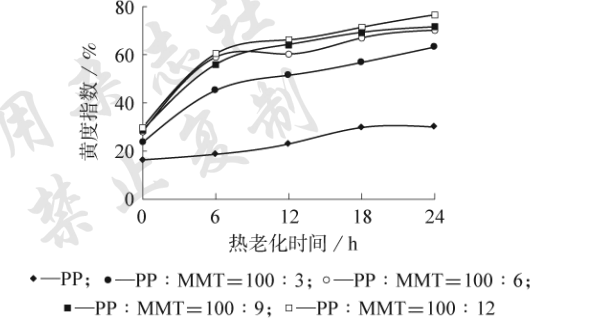


图 3 热老化时间对 PP/MMT 共混物黄度指数的影响

(2) SBS/MMT 共混物

图 4 为热老化时间对 SBS/MMT 共混物黄度指数的影响。由图 4 可以看出,热老化对 SBS/MMT 共混物黄度指数的影响规律与混炼时间对共混物黄度指数的影响规律基本相同。

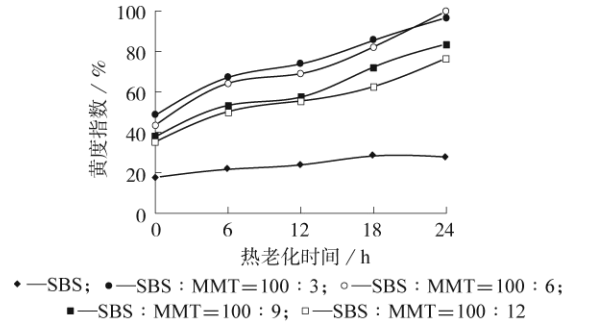


图 4 热老化时间对 SBS/MMT 共混物黄度指数的影响

(3) PVC/MMT 共混物

将 PVC/MMT 共混物置于老化试验箱中进行热老化,当热老化时间为 1 h 时,添加 3 份 MMT 的试样即呈棕色,添加 6 份 MMT 的试样呈褐色,添加 9 份、12 份 MMT 的试样呈黑色;当热老化时间为 2 h 时,添加 3 份 MMT 的试样呈褐色,其它的试样均呈

黑色;时间延长至 3 h 时,所有试样均呈黑色。可见,在热老化过程中 MMT 强烈地促进了 PVC 的老化。

2.3 MMT 对聚合物热老化过程中力学性能的影响

(1) PP/MMT 共混物

表 1 为热老化时间对 PP 及 PP/MMT 共混物拉伸性能的影响。

表 1 热老化时间对 PP 及 PP/MMT 共混物拉伸性能的影响

项目	PP			PP/MMT(100 3)		
热老化时间/h	0	12	24	0	12	24
拉伸强度/MPa	23.8	30.8	33.8	30.3	29.6	32.7
断裂伸长率/%	875	586	664	1 109	547	592

由表 1 可知,MMT 的加入改善了 PP 的力学性能,相对于纯 PP,未热老化时 PP/MMT 共混物的拉伸强度和断裂伸长率均比纯 PP 提高了约 27%,但是经过热老化后,共混物拉伸性能低于纯 PP 经过相同热老化时间后的数值,特别是在热老化 12 h 后,PP/MMT 共混物的断裂伸长率比未热老化时降低了 50% 多,而未添加 MMT 的 PP 试样仅降低了 33%。

(2) SBS/MMT 共混物

表 2 为热老化时间对 SBS 及 SBS/MMT 共混物拉伸性能的影响。

表 2 热老化时间对 SBS 及 SBS/MMT 共混物拉伸性能的影响

项目	PP			PP/MMT(100 3)		
热老化时间/h	0	12	24	0	12	24
拉伸强度/MPa	11.8	11.4	11.2	14.8	12.7	12.5
扯断伸长率/%	1 534	1 518	1 581	1 425	1 467	1 585

由表 2 可知,热老化前 SBS/MMT 共混物的拉伸强度比纯 SBS 高 25%,老化后纯 SBS 拉伸强度基

本保持不变,共混物的拉伸强度虽然仍高于纯 SBS,但相对于未热老化时的数值,其性能降低幅度较大。

MMT 对 PP、SBS 热老化过程中力学性能影响的结果表明,MMT 的加入确实促进了 PP 及 SBS 的老化。

2.4 MMT 对聚合物老化促进作用的原因

MMT 插层改性中所添加的某些有机改性剂,如烷基季铵盐改性剂,在温度和剪切力的作用下可能会发生分解,产生自由基,从而促进聚合物的老化,导致试样黄度指数增加和力学性能的降低。因而,对插层改性中所添加的有机改性剂做出改进,选用稳定性较好的改性剂,可避免或减少 MMT 对聚合物老化的促进作用。

- 3 结论
- (1) MMT 的加入使 PP 及 SBS 的黄度指数显著提高,在混炼及热老化过程中,共混物的黄度指数变化幅度也明显高于纯的聚合物。
- (2) MMT 可以提高 PP 及 SBS 的力学性能,但热老化后加 MMT 的试样力学性能降低较多,表明 MMT 对 PP 及 SBS 的热老化有促进作用。
- (3) MMT 可以显著促进 PVC 的老化,因而不利于 PVC/MMT 共混物的加工。

参 考 文 献

1 王志辉,张玲. PVC/粘土纳米复合材料的研究进展. 聚氯乙烯, 2003(5):1

2 钱欣,郑荣华,蔡鹏. 聚丙烯的热氧老化及其影响因素. 浙江工业大学学报,2002,30(5):475

3 刘新民,吴霞. SBS 基热塑性弹性体的老化性能研究. 弹性体, 2003,13(5):16

EFFECT OF MMT ON COLOR AND MECHANICAL PROPERTIES OF DIFFERENT POLYMER

Liu Yang, Wang Guoquan

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Chen Jianfeng, Zeng Xiaofei

(High Gravity Engineering and Technology Center, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT Polypropylene/montmorillonite(MMT) blends, styrene/butadiene/styrene copolymer/MMT blends and poly(vinyl chloride)/MMT blends were prepared by melt blending method. The aging properties while processing and thermal aging were studied. The yellow index of blends at different mixing time and thermal aging time increased obviously than that of pure polymer. The results of mechanical properties testing also showed that MMT had an accelerating effect on the aging properties of polymer.

KEYWORDS polypropylene, styrene/butadiene/styrene copolymer, poly(vinyl chloride), montmorillonite, mixing time, heat aging, yellow index

三井开发出聚酰亚胺纳米复合材料

日本东京的三井化学工业公司与美国马萨诸塞州国际催化公司合作开发出热塑性聚酰亚胺和碳纳米管的复合材

料,商品名为 Aurum CNT。据三井公司介绍,这种纳米复合材料突出的优点是良好的抗静电性和导电性,未来潜在的应用是做硬盘驱动器部件和汽车发动机部件。(唐伟家)