

有机 MMT 对高密度聚乙烯改性的研究^{*}

王 俊 方 宏 李 杰 李翠勤

邹恩广

(大庆石油学院化学化工学院,大庆 163318) (大庆石化公司树脂研究所,大庆 163714)

摘要 采用十二烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵和双十八烷基二甲基氯化铵 4 种阳离子表面活性剂对钠基蒙脱土(MMT)进行有机化处理,制备了有机 MMT(OMMT)。将 OMMT 与高密度聚乙烯(HDPE)进行熔融插层制备了 HDPE/OMMT 纳米复合材料,研究了 OMMT 的层间距同季铵盐烷基链的关系。结果表明,OMMT 的层间距随烷基链长度的增加而增大;随着 OMMT 含量的增加,HDPE/OMMT 纳米复合材料的断裂伸长率和拉伸强度降低,弯曲弹性模量增加,弯曲强度出现极大值,使该纳米复合材料的力学性能得到了一定的改善。

关键词 高密度聚乙烯 蒙脱土 插层剂 改性 纳米复合材料

高密度聚乙烯(HDPE)化学性质稳定,但强度低、易变形、不耐热、易燃烧,限制了 HDPE 的应用。采用纳米技术对 HDPE 进行改性^[1]可提高 HDPE 的性能并扩大其应用领域。HDPE 纳米复合材料的制备方法有共混法、原位聚合法及插层复合法。目前,大多数采用插层复合法中的聚合物插层法来实现 HDPE 的纳米改性。聚合物插层法是通过熔融共混将聚合物插入到填料层中,蒙脱土(MMT)是应用最广的一种填料,它是一种层状硅酸盐,其中两个硅氧四面体亚层夹一个铝氧八面体,层间的 Si^{4+} 、 Al^{3+} 容易被低价阳离子取代,由于 MMT 层间表现负电性,为了达到电荷平衡,其层间吸附有 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等水合阳离子,这些阳离子容易与阳离子表面活性剂发生离子交换反应,从而使 MMT 的表面由亲水性变为亲油性,增加了 MMT 与聚合物的相容性,促使聚合物在适当的条件下进入 MMT 片层间^[2]。

笔者采用 4 种季铵盐型阳离子表面活性剂对 MMT 进行改性,得到了有机化蒙脱土(OMMT),利用红外光谱和 X 射线衍射对钠基 MMT、OMMT 进行表征,同时选用经十六烷基三甲基氯化铵有机化处理的 OMMT 对 HDPE 进行改性,并研究了改性 HDPE 的力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

钠基 MMT:浙江丰虹粘土化工有限公司;

十二烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、双十八烷基二甲基氯化铵:天津福晨化学试剂厂;

HDPE:5300B,大庆石油化工总厂。

1.2 仪器与设备

真空泵:SHB-3 型,郑州杜甫仪器厂;

恒温箱:LY-DH4 型,福建省龙溪教学仪器厂;

X 射线衍射(XRD)仪:D/MAX-RB 型,日本理学公司;

红外光谱(IR)仪:PE-680 型,Perkin-Elmer 公司;

球磨机:93006D 型,日本理学公司;

材料试验机:Instron 4467 型,日本岛津制作所。

1.3 试样制备

(1) MMT 的有机化处理

称取 20 g 钠基 MMT 分散于 1000 mL 去离子水中,强搅拌下制取 MMT 悬浊液;称取大于 MMT 离子交换容量的十六烷基三甲基氯化铵,配制成溶液。将上述悬浊液置于 80℃ 恒温水浴中,在强搅拌下滴加十六烷基三甲基氯化铵溶液,反应 2 h,静止 24 h,得到白色沉淀物。用去离子水洗涤至白色沉淀物无氯离子存在(AgNO_3 溶液检验),放入烘箱中于 70℃ 下烘干、研磨,过 0.071 mm 筛子,备用。

采用相同的实验步骤,用十二烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、双十八烷基二甲基氯化铵对钠基 MMT 进行有机化处理。

(2) HDPE/OMMT 纳米复合材料的制备

分别将不同质量分数的经十二烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基溴化铵、双十八烷基二甲基氯化铵处理的 OMMT(分别记为 OMMT1、OMMT2、OMMT3 和 OMMT4)与粉状 HDPE 充分混合,用双螺杆挤出机熔融共混、挤出

^{*} 黑龙江省大庆市科技攻关项目(2003.01)

收稿日期:2005-04-06

造粒, 并注塑成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸强度和断裂伸长率按 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲强度和弯曲弹性模量按 GB 1042-1979 测试;

OMMT 的结构用 IR 和 XRD 表征。

2 结果与讨论

2.1 钠基 MMT 和 OMMT 的结构表征

图 1 为钠基 MMT 和 OMMT 的 IR 谱图。

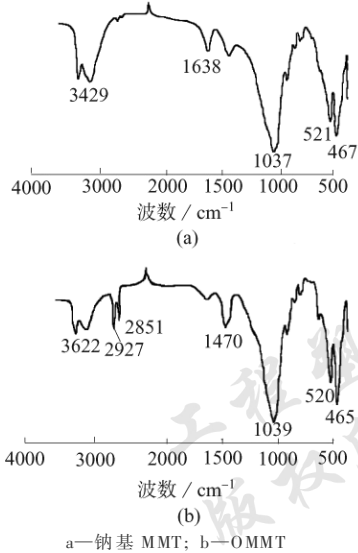


图 1 钠基 MMT 和 OMMT 的 IR 谱图

从图 1 可看出, OMMT 的 IR 谱图上仍然存在钠基 MMT 的特征峰: 3 600 ~ 3 640 cm⁻¹ 处的 O—H 伸缩振动峰, 1 039 cm⁻¹ 附近的 Si—O 伸缩振动峰, 520 cm⁻¹ 和 465 cm⁻¹ 处为 Si—O 弯曲振动的两个劈裂峰^[3], 未烘干的 MMT 在 1 638 cm⁻¹ 出现的 O—H 振动吸收峰在 70℃ 时随着结晶水的消失而消失。从图 1 还可看出, 在 2 927 cm⁻¹ 和 2 851 cm⁻¹ 处出现了 C—H 伸缩振动峰, 1 470 cm⁻¹ 处出现了 C—H 弯曲振动峰, 充分证明有 —CH₂— 和 —CH₃ 存在。这些特征峰表明有机成分已进入 MMT 层间, MMT 已被有机化。

利用 Bragg 方程 $2d\sin\theta = n\lambda$ 可以得到层间距 d 值, 结果列于表 1。

表 1 钠基 MMT 和 OMMT 的 XRD 测试结果

项目	钠基 MMT	OMMT1	OMMT2	OMMT3	OMMT4
衍射角 / (°)	5.76	4.44	3.98	3.80	2.54
层间距 / nm	1.533	1.988	2.218	2.233	3.475

由表 1 可知, 几种 OMMT 的层间距已经发生了变化, 均有明显的增加, 这种层间距的变化同烷基链

的长短有关, 层间距随烷基链长度的增加而增大, 而受季铵盐阴离子的影响较小。现从 4 种 OMMT 中选用前 3 种对 HDPE 进行改性试验。

2.2 OMMT 含量对 HDPE/OMMT 拉伸性能的影响

HDPE/OMMT 纳米复合材料的断裂伸长率和拉伸强度与 OMMT 含量的关系如图 2 所示。

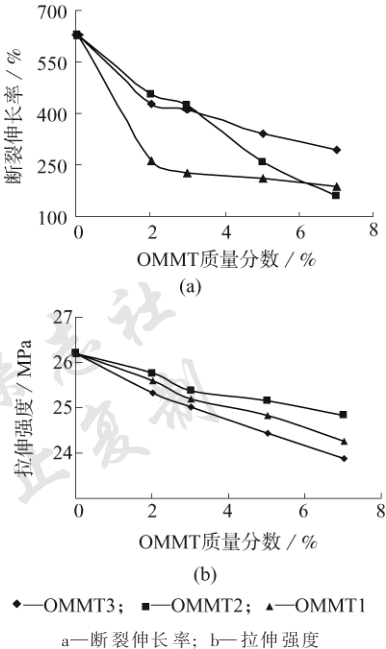


图 2 OMMT 含量对 HDPE/OMMT 拉伸性能的影响

由图 2 可知, HDPE/OMMT 纳米复合材料的断裂伸长率和拉伸强度均随着 OMMT 含量的增加而降低, 其中, HDPE/OMMT2 纳米复合材料的降幅较小; 3 种 OMMT 对拉伸性能的影响规律几乎相同, 其原因是添加 OMMT 后 HDPE 分子与 OMMT 层间之间的物理化学作用减弱, 加之插层不完全, 使部分 HDPE 大分子不能进入 OMMT 片层之间而形成了一定的“真空”地带, 相当于部分 OMMT 以原始的颗粒状态存在, 因而在这一地带形成了一定的应力, 其结果导致 HDPE/OMMT 纳米复合材料的断裂伸长率和拉伸强度均随着 MMT 含量的增加而降低。

2.3 OMMT 含量对 HDPE/OMMT 弯曲性能的影响

HDPE/OMMT 纳米复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量与 OMMT 含量的关系如图 3 所示。

由图 3a 可看出, HDPE/OMMT 纳米复合材料的弯曲强度随着 OMMT 含量的增加先增大而后减小, 在 OMMT 质量分数为 2% ~ 3% 处出现极大值。由于 OMMT 在 HDPE 基体中相当于“物理交联点”, 当 OMMT 含量较低时, 插层过程容易达到平衡, 此时的纳米级层状硅酸盐薄片可以在二维方向上对 HDPE

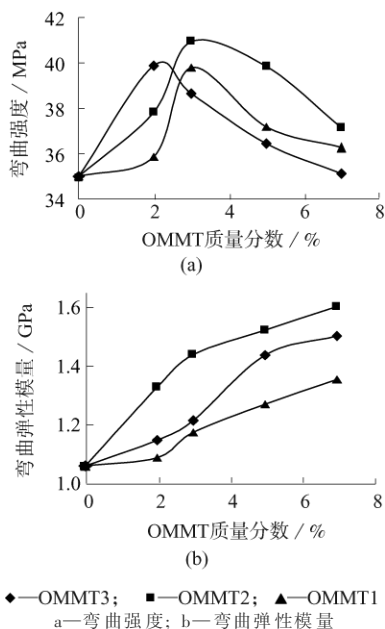


图3 OMMT 含量对 HDPE/OMMT 弯曲性能的影响

增强,即 OMMT 与 HDPE 在二维方向上发生了“钉锚”效应^[4],导致弯曲强度增大;继续增加 OMMT 的含量时,OMMT 开始团聚,部分 OMMT 只能以原始的颗粒状态存在,其结果是 OMMT 在二维方向上对 HDPE 分子链的作用减弱,使 HDPE/OMMT 纳米复合材料的弯曲强度降低。由此可见,添加少量的 OMMT 就能使 HDPE 纳米复合材料的弯曲性能得到改善。由图 3b 可看出,HDPE/OMMT 纳米复合材料的弯曲弹性模量随 OMMT 含量的增加呈提高趋势,并且在 OMMT 质量分数小于 3% 范围内增幅较大。由于 OMMT 本身具有比 HDPE 更高的弯曲弹性模量,即使有部分 OMMT 以原始的颗粒状存在也不会引起弯曲弹性模量的降低。HDPE/OMMT 纳米复合材料弯曲弹性模量的提高不仅在于 OMMT 的增强

效果,而且还在于 HDPE 受到约束后自身弯曲弹性模量提高引起的界面效应^[5]。

由图 3 还可看出,3 种 OMMT 中 OMMT2 对改善材料弯曲性能的效果较好。

3 结论

(1) 红外光谱分析表明,MMT 经阳离子表面活性剂有机化处理后有机成分已进入到了其层间,使层间距增大,且其层间距的变化同烷基链的长短有关,其层间距随烷基链长度的增加而增大。

(2) 试验表明,4 种阳离子表面活性剂中,经十六烷基三甲基氯化铵有机化处理的 MMT 对 HDPE 的改性效果最好。

(3) 随着 OMMT 含量的增加,HDPE/OMMT 纳米复合材料的断裂伸长率和拉伸强度降低,而弯曲弹性模量增加,弯曲强度出现极大值,少量 OMMT 的加入改善了 HDPE 纳米复合材料的力学性能,且力学性能的显著变化与 OMMT 本身的结构及 OMMT 与 HDPE 的相互作用有关。

参考文献

- 1 Wang K H, Xu Y S, Chung I J. Effect of aspect ratio of clay on melt estensional process of maleated polyethylene/clay nanocomposites. *Polymer Bulletin*, 2001, 46: 499
- 2 Richard A V, Emmanuel P G. Lattice model of polymer melt intercalation in organically-modified layered silicates. *Macromolecules*, 1997, 30: 7990
- 3 V. C. 法默著. 矿物的红外光谱. 应育浦, 江寿松, 李春庚译. 北京: 科学出版社, 1982.
- 4 Lan T, Padmananda D K, Thomas J P. Synthesis, characterization and mechanical properties of epoxy-clay nanocomposites. *Polym Mater Sci*, 1994, 71: 527
- 5 冯西桥. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的有效模量. *科学通报*, 2001, 46(4): 348

STUDY ON MODIFYING OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE BY ORGANIC MMT

Wang Jun, Fang Hong, Li Jie, Li Cuiqin

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Daqing Petroleum Institute, Daqing 163318, China)

Zou Enguang

(Resin Institute, Daqing Petrochemical Company, Daqing 163714, China)

ABSTRACT The sodium montmorillonite (MMT) is treated by four kinds of cation surfactants such as dodecyl trimethyl ammonium chloride, hexadecyl trimethyl ammonium chloride, hexadecyl trimethyl ammonium bromide and di-octadecyl dimethyl ammonium chloride, and organic MMT (OMMT) is obtained. HDPE/OMMT nanometer composite is prepared through melt intercalation. At the same time, the relationship of interlayer space of OMMT with the alkyl chain of quaternary ammonium salt is studied. The results show that the interlayer space of OMMT increases with the growth of alkyl chain. With the increase of content of OMMT, the breaking elongation and tensile strength of HDPE/OMMT nanometer composite decrease, the flexural modulus increases, the flexural strength occurs the maximum, and the mechanical properties of the composite get certain improvement.

KEYWORDS high density polyethylene, montmorillonite, intercalation-agent, modifying, nanometer composite