

# PVC-U/蒙脱土纳米复合管材的研制

郑玉婴

彭超

(福州大学化学化工学院,福州 350002) (福州塑料科学技术研究所,福州 350014)

**摘要** 以蒙脱土为主要原料,通过适宜的有机物插层剂对其改性研制了有机蒙脱土。利用聚氯乙烯(PVC)的亲油性,运用插层技术将 PVC 熔体插入有机蒙脱土层间,使蒙脱土片层剥离并以纳米尺寸分散在 PVC 相中。用上述技术研制了 PVC-U/蒙脱土纳米复合管材,管材的性能达到国标规定的指标。采用红外光谱对蒙脱土结构进行了表征,用热重分析仪考察了复合材料的热性能。

**关键词** 聚氯乙烯 蒙脱土 熔体插层 纳米复合材料 管材

近年来,国内外对聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料研究异常活跃,美国 Cornell 大学、日本丰田研究发展中心和中国科学院化学研究所等制备出 PA6、PI、PET、PS、PMMA 等的层状硅酸盐纳米复合材料,并在其基础理论和应用开发方面取得一系列重要进展<sup>[1~8]</sup>。但迄今少有硬质聚氯乙烯(PVC-U)/层状硅酸盐纳米复合管材的新产品开发研究的报导。笔者针对福建省石油化工支柱产业产品之一——PVC-U 管材,利用熔体插层技术,以有机化蒙脱土(MMT)改性 PVC-U,绕开了无机纳米粒子团聚问题,实现了纳米层状 MMT 与 PVC-U 的复合,从而研制了刚性和韧性等综合性能优良的 PVC-U/MMT 纳米复合管材,并实现了产业化。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

PVC: TL-1000, 福州第二化工厂;  
复合稳定剂: LH800, 上海延安油脂厂;  
钛白粉: 衡阳建阳化工厂;  
润滑剂: 400H, 上海中华化工厂;  
硬脂酸: 上海延安油脂厂;  
CaCO<sub>3</sub>: 福建碳酸钙厂;  
钙基 MMT: 福建连城蒙脱土有限公司;  
钠基 MMT: 浙江临安蒙脱土有限公司;  
单-十八烷基卤化物(SOAC)、双-十八烷基卤化物(DOAC)和三-十八烷基卤化物(TOAC): 江苏常州新华活性材料厂。

### 1.2 仪器和设备

热重分析仪: DT-40 型, 日本岛津公司;  
傅立叶红外光谱仪: 2000 型, 美国 PE 公司;  
拉力试验机: LJ-1000 型, 广州试验仪器厂;  
维卡软化试验机: 广州试验机厂;  
落锤冲击试验机: XTL-3000 型, 河北承德试验

机厂;

双螺杆挤出机: TE-34 型, 化学工业部化工机械研究院挤出机械研究所;

注塑机: SZ-550NB-A 型, 宁波塑料机械厂;

高速加热混合机: GRH-10 型, 辽宁阜新红旗塑料机械厂。

### 1.3 有机 MMT 的制备

将浓度为 5% 的钠基 MMT 水溶液于 80℃ 搅拌下分别滴加过量的 3 种烷基卤化物的水溶液, 1 h 后抽滤, 并用水洗至无 Cl<sup>-</sup> (用 0.1 mol/L 的 AgNO<sub>3</sub> 溶液检测无白色沉淀), 真空干燥至恒重, 并磨碎, 过 45 μm 筛, 得 3 种粉末样品。

### 1.4 PVC-U/MMT 纳米复合管材制备

将定量粉状 PVC、复合稳定剂、润滑剂、硬脂酸、CaCO<sub>3</sub>、有机 MMT 和其它助剂顺序加入高速加热混合机, 混合后经双螺杆挤出机挤出、拉管、冷却、切割, 制成管材。

### 1.5 结构与性能表征

#### (1) 有机 MMT 中有机物含量

将 1.3 中的粉末样品在 120℃ 烘 4 h 后准确称重(W<sub>a</sub>), 然后在 400℃ 灼烧 4 h, 冷却后称重(W<sub>b</sub>)。样品中的有机物含量(或烧失率) S 为:

$$S = \frac{W_a - W_b}{W_a} \times 100\%$$

式中: S——有机物含量, %;

W<sub>a</sub>——烘干后质量;

W<sub>b</sub>——灼烧后质量。

#### (2) 红外光谱

采用傅立叶红外光谱仪, KBr 压片。

#### (3) 物理力学性能

扁平试验: 从 3 根管材中各取一段长度为 (50 ±1.0) mm 的管材试样, 水平放置在试验机的上下压板之间, 以 (10 ±5) mm/min 的速度压缩试样, 压至试样外径至 50% 时, 立即卸去载荷, 3 个试样均无破坏或破裂为合格;

落锤冲击试验按 GB/T 14152 -1993 测试;  
拉伸屈服强度按 GB/T 8804.1 -1988 测试;  
维卡软化温度按 GB/T 8802 -1988 测试;  
纵向回缩率按 GB/T 6671.1 -1986 测试。

(4) 热重分析

在热重分析仪上测试, 氮气保护, 升温速率为 10℃ /min, α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 温度为 0 ~1000℃。

2 结果与讨论

2.1 有机 MMT 红外光谱分析

有机 MMT 的红外光谱见图 1。由图 1 可见, 在未加烷基卤化物的 MMT (B0) 红外光谱中, 在 3 610 cm<sup>-1</sup> 和 3 438 cm<sup>-1</sup> 处有羟基 (—OH) 的伸缩振动峰, 这是 MMT 层间吸附水的表现; 在 1 640 cm<sup>-1</sup> 处, 有一 OH 的振动吸收峰, 这是 MMT 晶格中含有结晶水的反映。与未加烷基卤化物的 MMT 相比较, 所有 3 个有机化的 MMT (B1、B2、B3) 均在 2 950 ~2 850 cm<sup>-1</sup> 范围内出现烷烃链上碳氢键 (C—H) 伸缩振动特征峰, 在 1 500 ~1 450 cm<sup>-1</sup> 范围内出现 C—H 的变形振动特征峰, 这清楚地表明含有长碳链的季铵盐正离子进入了 MMT 层间结构中。

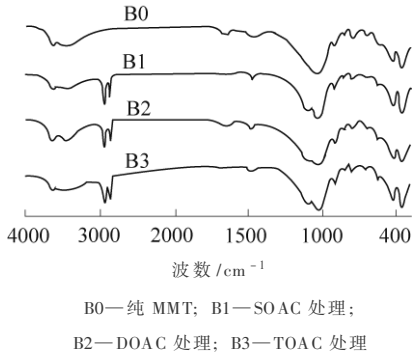


图 1 有机 MMT 的红外光谱图

2.2 有机 MMT 中有机物含量

表 1 给出有机 MMT 中有机物含量的测试结果。对于未加烷基卤化物的原土 (B0), 其烧失率 S 为 6.3%, 这反映 MMT 在灼烧中失去了结晶水。当加入烷基卤化物使其有机化后, 随着样品中烷基卤化物分子碳氢链数目增加, 其烧失率依次增大, 但 3 种样品转化成单位土样中烷基卤化物的物质的量浓度相差不大, 这证实烷基卤化物与 MMT 之间的有机

表 1 有机 MMT 中有机物含量

| 项 目                             | B0  | B1    | B2    | B3    |
|---------------------------------|-----|-------|-------|-------|
| S / %                           | 6.3 | 17.5  | 27.4  | 35.8  |
| 物质的量浓度 / mmol · g <sup>-1</sup> |     | 0.322 | 0.360 | 0.358 |

化反应主要遵循离子交换机理。随着烷基卤化物 (B1、B2、B3) 碳链数从 1 增加到 2 和 3, 其物质的量浓度略有增大。表明随烷基卤化物相对分子量增大, 由于范德华力引起的物理吸附将增强, 则烷基卤化物的物质的量浓度随碳链数增加而略有增大, 反映了这种物理吸附作用的增强。当使用 DOAC 和 TOAC 处理 MMT 时, 由于烷基卤化物离子带有 2 个以上烷烃链, 再加上吸附量的略有增加可明显加强 MMT 片层间的疏水环境, 这显然增强了高聚物插入 MMT 片层间的驱动力, 这对制备 PVC/MMT 纳米复合材料是有利的。

2.3 管材的力学性能

PVC-U/MMT 纳米复合管材的拉伸屈服强度和维卡软化温度随 MMT 含量的变化分别见图 2、图 3, 其 MMT 用 DOAC 进行有机化。从图 2、图 3 可以看出, 加入 3% MMT 的 PVC-U/MMT 纳米复合管材的拉伸屈服强度和维卡软化温度分别比不加 MMT 时提高了 22.1% 和 9.7%。在如此低的填充量下管材综合力学性能就有很大提高, 这是常规填料达不到的。力学性能的大幅度提高与纳米尺度的 MMT 片层在 PVC 基体中的均匀分散有关, 其机理是有机 MMT 片层之间的有机基团与 PVC 分子链发生了某种相互作用, 致使释放出的能量用以补偿 PVC 分子链进入 MMT 片层前后之间构象熵的减少。MMT 片

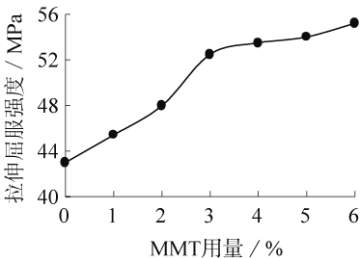


图 2 MMT 用量对复合管材拉伸屈服强度的影响

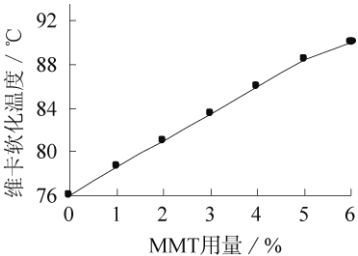


图 3 MMT 用量对复合管材维卡软化温度的影响

层以纳米尺度分散在 PVC 基体中形成的“纳米效应”使 MMT 片层与 PVC 之间的界面相互作用更强。综合考虑 MMT 对 PVC 各项性能指标的改善作用可以看出,熔体插层法制备 PVC-U/MMT 纳米复合管材时,MMT 的最佳用量为 3% ~6%。

2.4 PVC-U/MMT 的热重分析

对 PVC-U/MMT 及纯 PVC 试样进行热重分析。结果表明,含 3% MMT 的复合材料热失重温度高于纯 PVC 的热失重温度。说明由于 MMT 的加入,提高了 PVC 的耐热等级。这是由于 PVC-U/MMT 复合材料中纳米级的 MMT 片层和 PVC 存在强相互作用,从而提高了 PVC 分子链在加热过程中断裂需要的能量。

2.5 复合管材的加工性能和物理力学性能

在挤出管材的过程中,发现 PVC-U/MMT 纳米复合材料与 PVC-U 相比,挤出塑化温度低、流动性好、成品率高,说明该复合材料具有优良的加工性能。PVC-U/MMT 纳米复合管材的物理力学性能见表 2。

3 结论

运用熔体插层技术可将 PVC 插入有机 MMT 层间,使 MMT 片层以纳米尺寸分散在 PVC 相中,形成纳米复合材料。纳米级 MMT 片层在 PVC 基体中的均匀分散使复合管材具有优良的物理力学性能。其

表 2 PVC-U/MMT 纳米复合管材物理力学性能

| 项 目          | 主要技术性能指标           |                                 | 检测结果  |          |
|--------------|--------------------|---------------------------------|-------|----------|
|              | 国标                 | 企标                              | 本项目产品 | “亚通”牌排水管 |
| 拉伸屈服强度 /MPa  | ≥40                | ≥43                             | 51    | 45       |
| 维卡软化温度 /℃    | ≥79                | ≥80                             | 86    | 82       |
| 扁平试验         | 无破裂                | 无破裂                             | 合格    | 合格       |
| 落锤冲击试验( TIR) | 20℃或 0℃条件下 9/10 通过 | ( 0 ±2)℃或 ( -10 ±1)℃条件下 9/10 通过 | 合格    | 合格       |
| 纵向回缩率 /%     | ≤9.0               | ≤9.0                            | 3.2   | 3.8      |

拉伸屈服强度、维卡软化温度、扁平试验性能、落锤冲击性能、纵向回缩率都达到了国标的要求。

参 考 文 献

1 刘立敏,乔放,朱晓光,等.熔体插层制备尼龙 6 /蒙脱土纳米复合材料的性能表征.高分子学报,1998,6( 3) : 304

2 栾文楼,李明路,彭润土的开发应用.北京:地质出版社,1998.

3 王鸿禧,彭润土.北京:地质出版社,1980.

4 陈光明,李强,漆宗能,等.聚合物 /层状硅酸盐纳米复合材料研究进展.高分子通报,1999( 4) : 1

5 李同年,周持兴,陈德铨.聚合物 -层状硅酸盐纳米复合材料.中国塑料,1999,13( 7) : 25

6 郭存悦,柳忠阳,徐德民,等.粘土 /聚烯烃纳米复合材料研究进展.应用化学,2001,18: 351

7 张永年,王淑萍,乔世德,等.有机膨润土的制备研究.非金属矿,1996( 4) : 15

8 漆宗能,李强,赵竹弟,等.一种聚酰胺 /粘土纳米复合材料及其制备方法. CN 1138593A. 1996-12 -25

DEVELOPMENT OF PVC-U/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITE PIPE

Zheng Yuying

( College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

Peng Chao

( Fuzhou Institute of Plastics Science and Technology, Fuzhou 350014, China)

**ABSTRACT** The organic montmorillonite is developed by the modification with the suitable organ-layer, with montmorillonite as the main raw material. The melting PVC is intercalated into the organic montmorillonite by use of the affinity of PVC. The montmorillonite layer is exfoliated and dispersed in PVC phase in nanosize. The PVC-U/montmorillonite nanocomposite pipe is developed by the above technology. The property of the pipe meets the requirement of the national standard. The montmorillonite structure is characterized by IR and the thermal performance of the composite is inspected by TGA.

**KEYWORDS** PVC, montmorillonite, melting intercalation, nanocomposite, pipe

帝人化成在中国生产 PC 树脂

日本帝人公司日前宣布,其制造和销售树脂的子公司帝人化成公司将从 2005 年 4 月开始在浙江省生产 PC 树脂。

日本帝人化成公司 2004 年 1 月将以全额出资的形式在当地设立帝人化成( 中国) 公司,资金为 50 亿日元。该公司计划到 2007 年建立年产 10 万 t 的 PC 树脂生产装置,投资额约为 240 亿日元。这将是日本厂家首次在中国生产 PC 树脂。

此外,帝人集团还将在华增产用于电子零部件及食品包装等的塑料薄膜。帝人集团将投资 40 亿 ~50 亿日元,把位于广东的合资企业——佛山杜邦鸿基薄膜公司的生产能力提高 40%,使该厂年产能现有基础上提高到 5.7 万 t/a。目前,以电子零部件用塑料薄膜为中心,中国的塑料薄膜市场需求以每年 15% 的速度递增。在中国塑料薄膜市场上占据大约 25% 份额的帝人希望通过投资增产来巩固在华市场份额第一的地位。

( 杨)