

硅烷交联聚乙烯/纳米蒙脱土复合材料的研究

Study on Polyethylene Cross-linked with Silane/
Nano-montmorillonite Composite

张广成, 何庆龙, 刘铁民, 项士新

(西北工业大学化工系, 西安 710072)

ZHANG Guang-cheng, HE Qing-long, LIU Tie-min, XIANG Shi-xin

(Department of Chemical Engineering,

Northwestern Polytechnical University, Xi an 710072, China)

摘要: 以聚乙烯接枝马来酸酐为载体树脂制备纳米蒙脱土母料, 在双螺杆挤出机中制备了硅烷交联聚乙烯/有机蒙脱土复合材料, 研究了有机蒙脱土含量对硅烷交联聚乙烯接枝料力学性能、热性能以及交联料交联度的影响, 并使用 X 射线衍射 (XRD)、透射电子显微镜 (TEM) 研究了复合材料的微观结构。结果表明: 硅烷交联聚乙烯接枝料的力学性能得到了提高, 拉伸强度最大提高了近 30%, 断裂延伸率基本不变; 维卡软化温度及热稳定性有一定提高; 交联料的交联度有所下降, 但可以通过延长交联时间弥补。XRD 和 TEM 表明硅烷接枝聚乙烯大分子能够实现有机蒙脱土的插层。

关键词: 硅烷交联聚乙烯; 蒙脱土; 复合材料; 熔融插层

中图分类号: TQ322.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2003) 11-0003-04

Abstract: Polyethylene cross-linked with silane (PEX) / nano-montmorillonite composite was prepared by twin-screw extruder. The influence of different content of MMT on mechanical properties and thermal properties of grafted material, gel content of gel material was studied. The microstructure of composite was investigated using X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscope (TEM). The results indicate that tensile strength increases to nearly 30%, but elongation rate does not show much variation, and Vicat soften temperature and thermal stability increase slightly, the gel content decreases but can be compensated by extending gel time. The XRD and TEM shows that n-MMT can be intercalated by molecular chain of polyethylene cross-linked with silane.

Key words: silane cross-linking polyethylene; nano-montmorillonite; intercalation; composite

日本丰田公司中央研究院于 1987 年首先采用插层聚合方法制备出了尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料, 并用 X 射线衍射 (XRD) 和透射电子显微镜 (TEM) 研究了其结构^[1], 发现少量 (10% 以下) 纳米蒙脱土可以大幅度提高尼龙 6 的耐热性能、力学性能和阻隔性能, 而且蒙脱土以单片层纳米级尺度分散在尼龙 6 树脂中, 形成剥离型纳米级复合材料^[1]。随后聚合物/蒙脱土纳米复合材料的研究就迅速成为国内外的热点课题, 但这些研究大都针对极性聚合物, 少量研究也涉及聚丙烯^[2-10]。

聚乙烯是应用最广泛的通用塑料, 属非极性聚合物, 与有机蒙脱土的相容性很差, 一般认为聚乙烯大分子难于插层到有机蒙脱土的层片中。本工作选用了聚乙烯化学改性中最成功也是商业应用最广泛的第二步法硅烷交联聚乙烯, 采用了聚乙烯接枝马来酸酐先制备纳米蒙脱土母料, 再将纳米蒙脱土母料与硅烷交联聚乙烯的接枝料熔融共混制备硅烷接枝聚乙烯/纳

米蒙脱土复合材料, 对硅烷接枝聚乙烯/纳米蒙脱土复合材料的力学性能、热性能以及硅烷交联聚乙烯/纳米蒙脱土复合材料的交联度进行了测试分析, 采用 XRD、TEM 对硅烷接枝聚乙烯/纳米蒙脱土复合材料的层间结构进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

第二步法硅烷交联聚乙烯 (PEX), 接枝料熔融指数 0.32g/10min, 催化料熔融指数 8.4 g/10min, 兰州德姆化工科技发展有限公司; 聚乙烯接枝马来酸酐 (PE-g-MA), 熔融指数 1.2 g/10min, 接枝率 0.85%, 自制; 纳米级有机蒙脱土 (O-MMT), 浙江丰虹粘土公司。

1.2 硅烷交联聚乙烯/纳米蒙脱土复合材料的制备

将 PE-g-MAH 倒入高速混合机中, 加入液体石蜡, 低速搅拌 2min, 然后加入称量好的 O-MMT, 高

速搅拌 3min，使 O-MMT 与 PE-g-MAH 均匀混合后通过 TE35 型双螺杆挤出机（南京科亚公司生产，长径比 43）挤出造粒，烘干后得到母料（配方见表 1）。再将母料与硅烷交联聚乙烯接枝料按不同比例混合并再次通过双螺杆挤出机熔融共混挤出造粒，制得硅烷接枝聚乙烯/ 纳米蒙脱土复合材料(配方见表 2)。再将硅烷接枝聚乙烯/ 纳米蒙脱土复合材料与硅烷交联聚乙烯的催化料按 95 / 5(质量百分比) 混合后熔融共混，挤出造粒，在 45 吨平板硫化机上压片后于 82 ℃ 水中交联，制得硅烷交联聚乙烯/ 纳米蒙脱土复合材料试片。

表 1 纳米蒙脱土母料配方

Table 1 The prescription of n-MMT composite			
Composition	PE-g-MAH/g	O-MMT/g	Petrolatum/g
Weight	64	35	1

表 2 硅烷接枝聚乙烯/ 纳米蒙脱土复合材料配方

Table 2 The prescription of silane cross-linked polyethylene / n-MMT composite			
Number	Grafted material/g	n-MMT master batch/g	O-MMT / %
PEX/M 1	95	5	1. 75
PEX/M 2	90	10	3. 50
PEX/M 3	85	15	5. 25
PEX/M 4	80	20	7. 00
PEX/M 5	70	30	10. 5

1.3 性能表征

XRD 测试: 硅烷接枝聚乙烯/ 纳米蒙脱土复合材料的 XRD 采用日本理光 D/ max-3C 自动 X 射线衍射仪测试, 测试条件: Cu 靶, K α 射线, 扫描速度 8 $^{\circ}$ /min, 管电压 40kV, 管电流 40mA。衍射束石墨晶体单色器。狭缝 DS, RS, SS 分别为 1 $^{\circ}$; 0. 3mm, 1 $^{\circ}$ 。

TEM 测试: 硅烷接枝聚乙烯/ 纳米蒙脱土复合材料试样经冷冻超薄切片, 采用日立 H-800 透射电镜观测蒙脱土片层间距变化及分散情况, 冷冻温度为 170 ℃, 切片厚度达到纳米级, 加速电压 100kV。

力学性能测试: 硅烷接枝聚乙烯/ 纳米蒙脱土复合材料的拉伸强度、断裂伸长率按 GB1040-92 在德国 ZMGi250 材料试验机上测试, 试样为 1 型, 加载速度为 100mm/min。

热性能测试: 硅烷接枝聚乙烯/ 纳米蒙脱土复合材料的维卡软化温度按 GB1633-89 在国产 XKW-30 型温度测试仪中测试, 升温速度 50 ℃/h。

热失重分析 (DTA): 硅烷接枝聚乙烯/ 纳米蒙脱土复合材料的热失重分析采用美国 V2. 4F T A 综合

热分析仪, 在 N₂ 气氛下测试熔点和分解温度, N₂ 速率: 140mL/min, 温度范围: 室温 ~ 600 ℃, 升温速率: 10 ℃/min, 试样重量: 1. 0 ~ 2. 0 mg。

交联度的测试: 先将制好的硅烷交联聚乙烯/ 纳米蒙脱土复合材料试片置于 82 ℃ 的水中分别水煮 10h 和 15h, 然后将交联试片充分干燥, 将干燥的交联试片剪成小片后用分析天平称出重量 W₀ (g), 包入滤纸内, 外包 120 目的铜网, 构成试样包, 称其重量为 W₁ (g), 在沸腾的二甲苯中回流 12h 后, 取出试样包, 干燥后称其重量为 W₂ (g), 按下式计算交联度 X₁:

$$X_1 = \frac{W_2 - (W_1 - W_0)}{W_0} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 有机蒙脱土含量对硅烷交联聚乙烯性能的影响

由于二步法硅烷交联聚乙烯的力学性能和热性能主要受接枝料的影响, 因此, 除交联度的研究针对硅烷交联聚乙烯以外, 力学性能和热性能均针对硅烷接枝聚乙烯, 硅烷接枝聚乙烯/ 纳米蒙脱土复合材料的力学性能对比见表 3。

表 3 硅烷接枝聚乙烯/ 纳米蒙脱土复合材料的性能

Table 3 The properties of silane cross-linked polyethylene / n-MMT composite				
Number	Tensile strength/M Pa	Elongation rate/ %	Vicat soften temperature/	O-MMT / %
PEX	20. 15	760	120	0
PEX/M 1	23. 78	760	122	1. 75
PEX/M 2	23. 46	790	123	3. 50
PEX/M 3	23. 44	760	124	5. 25
PEX/M 4	25. 38	650	124	7. 00
PEX/M 5	26. 03	560	125	10. 5

由于母料法采用两次双螺杆熔融共混挤出造粒, 混合均匀, 且聚乙烯树脂采用了分子链上带有极性基团的聚乙烯接枝马来酸酐以及带有烷氧基硅烷基团的接枝料, 分子链插层的几率较大, 蒙脱土在树脂基体中分散较为均匀。通过表 3 可以看出有机蒙脱土的加入, 使接枝料的力学性能发生了变化。在所研究的蒙脱土含量范围内, 随着蒙脱土含量的增大, 拉伸强度上升, 在蒙脱土含量为 10. 5% 时, 拉伸强度最大上升 29. 2%; 断裂延伸率变化较为平缓, 在蒙脱土含量为 3. 5% 时, 有少量上升, 当含量超过 5. 25% 时, 开始出现下降, 蒙脱土含量达 10. 5% 时, 断裂延伸率下降到 560%, 但仍在硅烷接枝聚乙烯所要求使用范围之内 (断裂延伸率大于 300%)。由此可以说明, 在硅烷接枝聚乙烯中, 依靠少量纳米蒙脱土提高力学性能

的有一定的效果, 但远远达不到插层聚合法得到的尼龙 6/ 蒙脱土纳米复合材料的效果。

蒙脱土含量对于硅烷接枝聚乙烯复合材料维卡软化温度的影响结果如表 3 所示。可以看出, 随着蒙脱土的加入, 维卡软化温度有所提高, 当蒙脱土含量达到 5.25% 时, 维卡软化温度提高了 4 , 随蒙脱土含量的增大, 有逐渐升高的趋势, 但变化也不十分明显。

为进一步分析蒙脱土对于硅烷接枝聚乙烯/ 纳米蒙脱土复合材料的热性能的影响, 挑选了两组复合材料进行了热重分析 (TG) 和差热分析 (DTA), 具体结果见表 4。

表 4 硅烷接枝聚乙烯/ 纳米蒙脱土复合材料的热性能

Table 4 The thermal properties of silane cross-linked polyethylene / n-MMT composite

Number	Melt temperature/	Onset decompose temperature/	Decompose ending temperature/
PEX	132.02	437.79	490.91
PEX/M 1	133.36	448.34	493.34
PEX/M 2	131.99	456.22	499.94

通过表 4 可以看出, 三种材料的熔点接近, 但母料法制备的硅烷接枝聚乙烯/ 纳米蒙脱土复合材料的热分解起始温度均要高于接枝料的分解起始温度, PEX/M 2 和 PEX/M 1 的起始分解温度分别比 PEX 提高了 18.53 和 10.55 , 即热稳定性得到了提高。这可能是因为聚合物基体与有机蒙脱土片层之间存在一定的相互作用力, 蒙脱土片层可起到物理交联点的作用, 另一方面蒙脱土片层优良的阻隔性能也有利于复合材料热稳定性的提高。总体看来, 蒙脱土的加入对于提高耐热性和热稳定性也有一定的作用。

有机蒙脱土对硅烷交联聚乙烯的交联度影响结果见表 5。

表 5 硅烷交联聚乙烯/ 纳米蒙脱土复合材料的交联度

Table 5 The gel content of silane cross-linked polyethylene / n-MMT composite

Number	PEX	PEX/M 1	PEX/M 2	PEX/M 3	PEX/M 4	PEX/M 5
Gel content (10h) / %	65.0	63.2	60.6	57.2	54.0	52.4
Gel content (15h) / %	70.0	67.1	65.4	60.5	57.3	55.8

度呈现下降的趋势。交联度下降, 主要是因为用来制作母料的聚乙烯接枝马来酸酐无法参与交联, 随着母料含量不断上升, 交联度下降的趋势增大, 交联度降低的损失可以通过延长交联时间来弥补, 通过延长交联时间, PEX/M 1 和 PEX/M 2 两配方的交联度都达到了 65% 的行业使用要求。

2.2 硅烷接枝聚乙烯/ 纳米蒙脱土复合材料的层间结构分析

纯有机蒙脱土(O-MMT) 与 PEX/M 2、PEX/M 3、PEX/M 4 三种复合材料的 X 射线衍射结果分别见图 1, 图 2, 图 3 和图 4 所示。

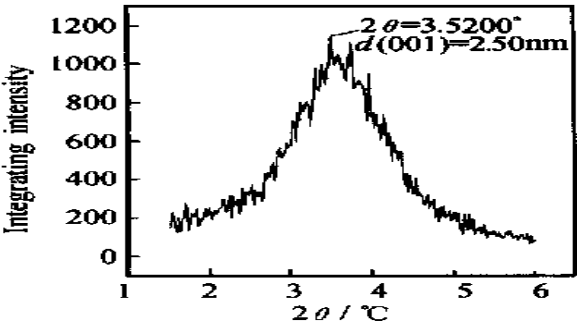


图 1 O-MMT 的 X 射线衍射图
Fig.1 The XRD image of O-MMT

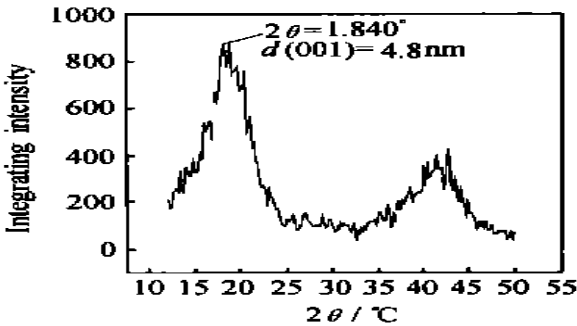


图 2 PEX/M2 复合材料的 X 射线衍射图
Fig.2 The XRD image of PEX/M2

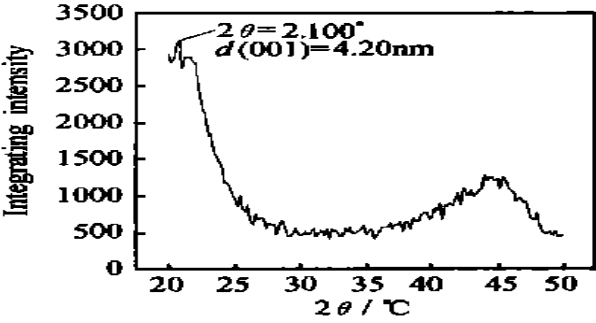


图 3 PEX/M3 复合材料的 X 射线衍射图
Fig.3 The XRD image of PEX/M3

由表 5 可以看出, 随着蒙脱土含量的增加, 交联

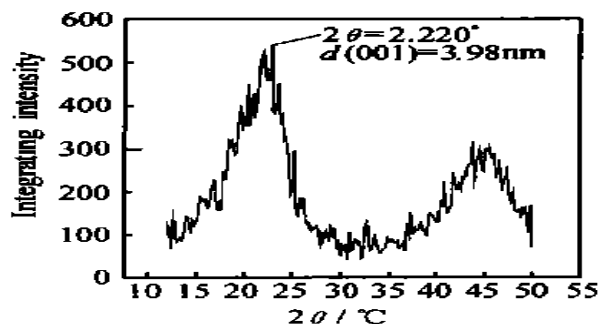


图4 PEX/M4复合材料的X射线衍射图

Fig. 4 The XRD image of PEX/M4

X射线底面001衍射峰是确定层间结构存在的理论性依据之一,也是目前判定聚合物分子链能否现在蒙脱土层间插入的依据。由图1—4可见,三种复合材料的001衍射峰与有机蒙脱土相比都发生了前移,PEX/M2, PEX/M3, PEX/M4出现001衍射峰的角度分别为 1.84° , 2.10° , 2.22° ;而有机蒙脱土001衍射峰的角度为 3.52° ;衍射峰角度明显地减小了,晶片发生了扩张。通过Bragg衍射方程 $2d\sin\theta = n\lambda$ (其中 d 为MMT片层的晶间距晶面的间距; θ 为入射角; λ 为入射X射线的波长, $\lambda = 0.1542\text{nm}$; n 为衍射级数),计算得出PEX/M2, PEX/M3, PEX/M4中蒙脱土的层间距分别变为4.80, 4.20, 3.98nm,而有机蒙脱土的层间距为2.50nm,分别增大了1.3, 0.7, 0.48nm。由此可以说明,通过母料法制备的带有极性基团的聚乙烯实现对有机蒙脱土插层还是可行的,使有机蒙脱土的层间距增大,能够实现部分或者完全插层。且当蒙脱土含量为3.5%时,插层的效果最好,随着蒙脱土含量的进一步增大,它在树脂中的分散能力逐渐下降,有些蒙脱土可能发生团聚现象,插层效果反而变差。为了更加直观和准确地研究硅烷接枝聚乙烯/纳米蒙脱土复合材料中蒙脱土片层的分散情况,采用TEM对PEX/M2进一步观测。图5为硅烷接枝

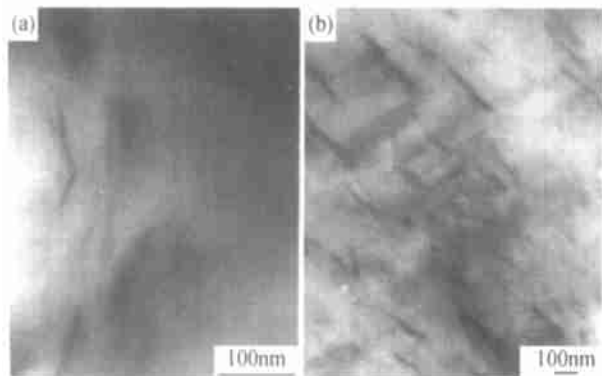


图5 PEX/M2透射电镜照片

Fig. 5 The TEM image of PEX/M2

聚乙烯/纳米蒙脱土复合材料(PEX/M2)的TEM照片。

如图5所示,白色亮区是树脂相,黑色暗区为分散在树脂基体中的蒙脱土片层,可以看出,大部分蒙脱土是以片层的形式分散于树脂相中,片层厚度处于100nm以下。由此可以说明在双螺杆挤出机熔融挤出过程中,硅烷接枝聚乙烯分子链能够插入了蒙脱土晶片层间,使层间距增大,蒙脱土能以片层结构分布于树脂基体当中,片层厚度为纳米尺度,蒙脱土分散的效果较佳。

3 结论

(1) 蒙脱土的加入使硅烷交联聚乙烯接枝料的拉伸强度得到提高,最大增幅接近30%,断裂延伸率能够保持在行业要求的使用范围内,蒙脱土含量为3.5%~5.25%间综合性能较佳。

(2) 随蒙脱土含量的增加,硅烷交联聚乙烯接枝料的维卡软化温度有所提高,最高可达5;差热分析表明,蒙脱土的加入使硅烷交联聚乙烯接枝料的热稳定性得到了一定提高,但交联料的交联度有所下降,可以通过适当延长交联时间加以弥补。

(3) XRD和TEM分析表明,以聚乙烯接枝马来酸酐为载体树脂先制备蒙脱土母料,再经熔融共混法制备的硅烷接枝聚乙烯/纳米蒙脱土复合材料中,蒙脱土的片层间距增大,可以达到插层效果。

参考文献

- [1] OKADA A, KAWASUMI M, et al. Poly Prepr, 1987, 28: 447—448.
- [2] Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, et al. J Mater Res, 1993 (8): 1179.
- [3] Kelly P, Kelah A A, Qutubuddin S, et al. J Mater Sci, 1994 (29): 2274.
- [4] 漆宗能, 李强, 赵竹第, 等. 中国发明专利, CN1138593A, 1996.
- [5] 白许有光, 冈本一夫, 等. 高分子论文集, 1995, 52 (11): 727.
- [6] 王胜杰, 李强, 等. 高分子学报, 1998 (2): 149.
- [7] 柯扬船, 龙成奋, 漆宗能. Appl Polym Sci, 1999 (71): 1139.
- [8] Ki Hyun Wang, Mingzhe Xu, Yeong Suk Choi, et al. Polymer Bulle, 2001, 46: 499—505.
- [9] Ki Hyun Wang, Min Ho Choi, Chong Min Koo, et al. Polymer, 2001, 42: 9819—9826.
- [10] Reichert P, Heinemann J, et al. Polym Prepr, 1999, 40 (2): 788.

收稿日期: 2003-05-16; 修订日期: 2003-07-08;

作者简介: 张广成(1963—), 男, 陕西人, 博士, 教授, 硕士生导师, 主要从事工程塑料和复合材料的研究工作, 已发表论文40多篇, 联系地址: 西安市友谊西路127号西北工业大学202信箱(710072)。