

# 有机改性蒙脱土对聚乙烯稳定性影响

Effect of Organic Montmorillonite on Stability of PE Composite

梁兴泉, 袁道升, 李克文, 朱元柳, 张甄, 宋江选

(广西大学 化学化工学院, 南宁 530004)

LIANG Xing-quan, YUAN Dao-sheng,

LI Ke-wen, ZHU Yuan-chen, ZHANG Zhen, SONG Jiang-xuan

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Guangxi University, Nanning 530004, China)

**摘要:** 用甜菜碱为有机改性剂对蒙脱土(MMT)进行有机改性,使其变为有机蒙脱土(O-MMT),并采用熔融插层法制备了聚乙烯/有机蒙脱土(PE/O-MMT)复合材料。通过特性黏度分析了不同含量有机改性蒙脱土的聚乙烯/有机蒙脱土复合材料样品膜在人工加速老化实验下的光降解特性,并采用扫描电镜分析了有机蒙脱土含量为0%和4%的聚乙烯/有机蒙脱土复合膜表面形貌。结果表明:有机改性蒙脱土(O-MMT)能有效提高聚乙烯的光降解稳定性。

**关键词:** 聚乙烯;有机蒙脱土;光降解

**中图分类号:** TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2008)12-0070-03

**Abstract:** Organic montmorillonite (O-MMT) was formed through the way that betaine ions exchanged with  $\text{Na}^+$  in montmorillonite. Then the PE/O-MMT composites were synthesized through melt intercalation and processed by the photo-oxidation degradation in artificially accelerated aging oven. The intrinsic viscosities of the PE in the composites films which contained different contents of O-MMT were analyzed respectively and the Scanning Electron Microscopy (SEM) was used to analysis the morphology of PE/O-MMT composites films containing 0%, 4% O-MMT. The results indicated that the photo-oxidation degradation stability of the PE in the composites films was higher than that of pure polyethylene film.

**Key words:** polyethylene; organic montmorillonite; photo-oxidation degradation

近年来,黏土的表面改性和插层型复合所制得的聚合物/黏土复合材料,因表现出比常规复合材料更为优异的性能而受到广泛关注。特别是黏土中的蒙脱土作为增强体更是成为关注的重点之一<sup>[1-3]</sup>。天然蒙脱土是一种2:1型层状含水铝硅酸盐的土状矿物,特殊的晶体结构赋予了蒙脱土许多特性,如:膨胀性、吸附性、离子交换性、分散性、悬浮性和黏结性等<sup>[4,5]</sup>。层间 $\text{Na}^+$ 很容易和有机阳离子进行交换得到有机化蒙脱土,使其表面由亲水疏油性变为亲油疏水性,增强它与聚合物的相容性。聚乙烯主链上不含有极性基团和可反应性官能团,因此具有高极性的蒙脱土很难通过熔融插层以纳米尺度均匀分散其中。有关聚乙烯/蒙脱土复合材料的研究一直进展较慢,所见报道或复合效果较差或复合方法较复杂<sup>[6]</sup>,且有关聚乙烯/蒙脱土复合材料光氧化降解的研究报道较少。

本工作用经甜菜碱改性的蒙脱土和聚乙烯通过熔融插层法制备了聚乙烯/有机蒙脱土复合材料,对聚乙烯/有机蒙脱土复合材料的光氧化降解特性进行了研

究,以了解有机蒙脱土的加入对聚乙烯/蒙脱土复合材料光氧化降解的影响。

## 1 实验

### 1.1 原材料

低密度聚乙烯(LDPE,牌号954-050, M. I. = 2.7, 广东茂名石化乙烯工业公司),蒙脱土(自制),甜菜碱(市售,山东长链化工有限公司),丙酮(AR, 广东西陇化工有限公司),二甲苯(AR, 广东西陇化工有限公司),化学纯及其他溶剂(化学纯或分析纯)等直接使用。

### 1.2 有机化蒙脱土及其复合材料薄膜的制备

将精制蒙脱土10g置于500mL烧杯中,加入250mL去离子水,调节pH值为1~2,加入一定量的改性剂甜菜碱溶液,在70℃的温度下高速搅拌反应6h,将反应液静置、抽滤,所得沉淀物用去离子水反复洗涤,将所得乳白色沉淀物放入烘箱中加热至80℃干

燥,直至恒重,研磨过 200 目筛。将得到的有机蒙脱土密封保存。LDPE 与 O-MMT 通过双辊混炼机均匀熔融共混,然后用平板硫化仪在 130℃ 条件下压成厚约 0.03mm 的薄膜。

### 1.3 光氧化降解实验

用普通紫外灯(36W 紫外线灯管 2 支,两灯相距为 15cm,灯管与样品相距 14cm)进行人工加速光降解实验;薄膜裁成大小一致的长方形,长(10±0.1)cm,宽(1.5±0.1)cm,薄膜与灯管距离 14cm。每隔一定的时间取样一次,把光照不同时间的一定量样品放置于 500 目的滤布袋中,然后把滤布袋和样品都浸入装有 30mL 二甲苯的比色管中在 78℃ 的恒温水浴中浸泡 48h 后,取出滤布袋,往比色管中的溶液加入一定量的丙酮使聚乙烯沉淀,过滤,烘干,备用。

### 1.4 测试

称取约 0.100g 沉淀烘干备用的聚乙烯样品,溶解于二甲苯,用乌氏黏度计测定样品的特性黏度,测量温度为 75℃;在 Nexus 470 FT-IR 红外光谱仪上对有机改性前后蒙脱土样品进行红外光谱测试(KBr 压片法);在 D/MAX-RB 型旋转阳极 X 射线衍射仪上对有机改性前后蒙脱土样品进行 XRD 检测,Cu 阳极,CuK $\alpha$  辐射石墨单色器,管电压 40kV,管电流 100mA,扫描速度 5(°)/min,扫描范围 3~40°;用扫描电子显微镜(QUANTA 600 型)对薄膜降解前与降解后试样进行表面形貌观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 有机改性前后蒙脱土的红外光谱分析

蒙脱土及其有机化蒙脱土的红外吸收曲线如图 1 所示,从图 1 可以看出,在有机蒙脱土的红外光谱图上存在有蒙脱土的特征峰:600cm<sup>-1</sup>附近的峰处为 Al—O 和 Si—O 弯曲振动峰,1030cm<sup>-1</sup>为 Si—O 伸缩振动峰,3600cm<sup>-1</sup>附近的峰为—OH 的伸缩振动峰,但这些吸收峰有一定漂移,表明有机铵离子的进入改变了硅酸盐结构的分布;同时也有有机阳离子的特征峰:2930cm<sup>-1</sup>和 2851cm<sup>-1</sup>处附近的峰为 C—H(—CH<sub>2</sub>和—CH<sub>3</sub>)的伸缩振动峰。更进一步表明有机阳离子置换了蒙脱土层间可交换性阳离子。

### 2.2 有机改性前后蒙脱土的 XRD 分析

蒙脱土及其有机化蒙脱土的 XRD 衍射曲线如图 2 所示,由图 2 可知,与钠基蒙脱土的层间距相比,经过甜菜碱有机化处理的蒙脱土层间距明显增加,从 1.251nm 增加到 1.839nm,说明甜菜碱有机阳离子进入蒙脱土的层间,同时把片层撑开,增大了层间距。研

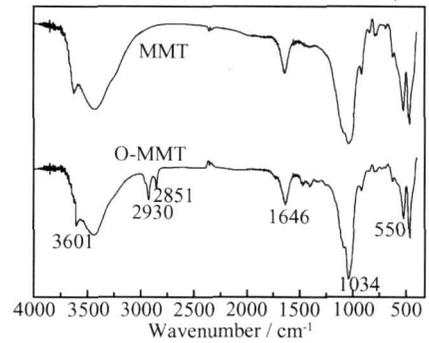


图 1 MMT 及 O-MMT 红外光谱图

Fig. 1 FT-IR spectra of MMT and O-MMT

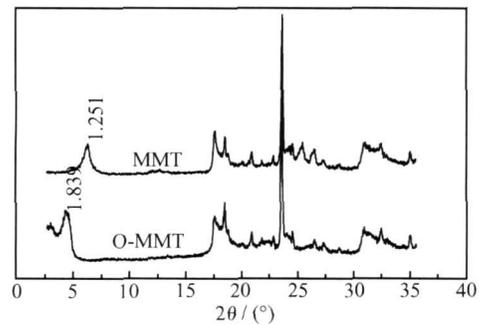


图 2 MMT 及 O-MMT XRD 谱图

Fig. 2 XRD spectra of MMT and O-MMT

究表明:长链烷烃在蒙脱土片层之间的排列有多种形态,如:单层平行排列、双层平行排列、准三层排列和倾斜等<sup>7,8</sup>。Xu S 等研究表明<sup>9</sup>:十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)的烷基链可以以单层(0.41nm)、双层(0.81nm)、准三层(1.21nm)和倾斜等方式排列在黏土片层中。根据陈德芳<sup>10</sup>给出的有机阳离子在层间的排列方式公式:

$$d(001) = L \sin \theta + 0.96 \quad (1)$$

式中:  $d(001)$  为层间距;  $L$  为链长;  $\theta$  为有机离子与上下层面的夹角。

本实验中  $d(001) = 1.839\text{nm}$ ;  $L = 1.512\text{nm}$ 。根据公式(1)计算得  $\theta = 35.5^\circ$ ,即十二烷基甜菜碱的烷基链可能以  $35.5^\circ$  倾斜排列在蒙脱土片层中。

### 2.3 黏度变化

高聚物的特性黏度是高分子溶液黏度的一种,通常以浓度趋向零时溶液的比浓黏度  $\eta_{sp}/c$  的值表示,即

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} \quad (2)$$

利用乌氏黏度计测出特性黏度,再按  $[\eta] = K M^\alpha$  公式求出平均相对分子质量<sup>11</sup>,但平时采用较少,而直接用特性黏度表示。图 3 为聚乙烯特性黏度随光照时间变化的曲线图。从图 3 可以看出,随光照时间的

变化纯聚乙烯和含 2% O-MMT 的聚乙烯特性黏度是先增加后减小, 这是因为聚乙烯在光照过程中发生了自由基反应, 发生了分子链的交联与支化, 而交联与支化是使分子量增大的反应, 从而在开始过程中呈现了增大的趋势。但随着 UV 光照时间的延长, 分子链开始断裂, 特性黏度呈现了下降的趋势, 但含 2% O-MMT 的聚乙烯的特性黏度比纯聚乙烯的特性黏度变化缓慢<sup>[12, 13]</sup>。而 O-MMT 含量为 4%, 10% 的聚乙烯的特性黏度基本不变。这说明了由甜菜碱改性后的蒙脱土的加入阻碍了聚乙烯在紫外光下的交联与支化, 对聚乙烯起稳定性作用。

## 2.4 扫描电子显微镜分析

纯聚乙烯薄膜和 O-MMT 含量为 4% 的聚乙烯/有机蒙脱土薄膜光照前与光照 60d 后的电子扫描显微

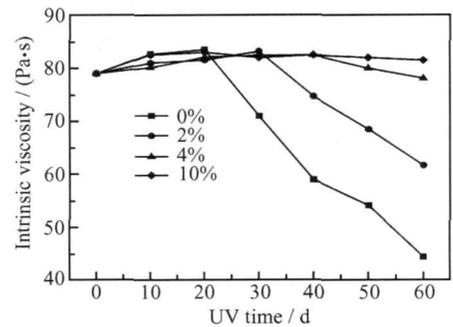


图 3 聚乙烯特性黏度随光照时间的变化

Fig. 3 Changes of intrinsic viscosity of polyethylene with the increasing euphotic time

镜图片如图 4 所示。图 4a, c 分别是纯聚乙烯薄膜和 O-MMT 含量为 4% 的聚乙烯/有机蒙脱土薄膜光照

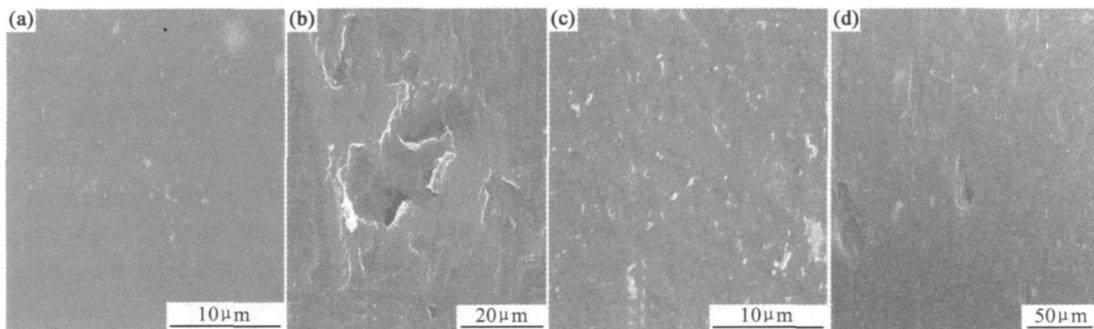


图 4 纯聚乙烯和 O-MMT 含量为 4% 的聚乙烯/有机蒙脱土膜不同光氧化降解时间的扫描电镜照片

(a) PE(0d); (b) PE(60d); (c) PE/O-MMT(0d); (d) PE/O-MMT(60d)

Fig. 4 SEM images of PE/O-MMT films containing 0% and 4% O-MMT

(a) PE(0d); (b) PE(60d); (c) PE/O-MMT(0d); (d) PE/O-MMT(60d)

前的扫描电镜照片, 除了有少量的擦痕和皱褶外, 表面是很平整光滑的一个表面; 从图 4c 看出有机化蒙脱土均匀地分散在聚乙烯中; 图 4b, d 分别是纯聚乙烯薄膜和 O-MMT 含量为 4% 的聚乙烯/有机蒙脱土薄膜光照 60d 后的扫描电镜照片, 从图 4b 中可以看到大蜂窝状的圆孔和有很多不规则的凹坑。这是因为纯聚乙烯薄膜吸收紫外光后引发自由基反应导致聚乙烯基体结构改变所造成的; 从图 4d 中可以看到聚乙烯/有机蒙脱土薄膜表面较平整光滑, 蜂窝状的圆孔和不规则的凹坑少。这进一步说明了经甜菜碱改性后的蒙脱土的加入阻碍了聚乙烯薄膜的光氧化降解。

## 3 结论

(1) 甜菜碱在酸性条件下和蒙脱土中的  $\text{Na}^+$  发生了离子交换反应, 撑开了蒙脱土的片层使得层间距增加, 引入了有机基团, 使蒙脱土表面由亲水性变为亲油

性, 这样有利于聚乙烯大分子的进入。

(2) 以甜菜碱为改性剂, 改性后的有机化蒙脱土阻碍了聚乙烯薄膜的光氧化降解。

## 参考文献

- [1] GLOAGUEN J M, LEFEBVRE J M. Plastic deformation behaviour of thermoplastic/clay nanocomposites[J]. Polymer, 2001, 42: 5841- 5847.
- [2] 郭存悦, 马志, 张明革, 等. 单体插层原位共聚制备聚乙烯/蒙脱土纳米复合材料[J]. 科学通报, 2002, 47 (7): 519- 521.
- [3] WANG S F, HU Y, QU Z K, et al. Preparation and flammability properties of polyethylene/clay nanocomposites by melt intercalation method from  $\text{Na}^+$  montmorillonite[J]. Materials Letters, 2003, 57 (18): 2673- 2678.
- [4] 吴平霄, 叶代启, 明彩兵. 柱撑黏土矿物层间域的性质及其环境意义[J]. 矿物岩石地球化学通报, 2002, 21(4): 228- 233.
- [5] 陈奎, 杨瑞成, 冯辉霞. 蒙脱土的价电子结构与其同晶置换[J]. 材料科学与工艺, 2006, 14: 290- 293.

(下转第 77 页)

温抗氧化性的重要因素,为获得稳定的抗氧化能力,其含量应分别高于 17% Cr, 4% Al, 1.5% Si。

(2) 同原子比的 Cr, Al, Si 三元素对铁基高温合金抗氧化性的影响次序: Si 最大, Al 次之, Cr 最小。三元素各自的加入量还应综合考虑其对力学性能的影响。

(3) 氧化膜形貌反映了合金的抗氧化性, 结构平坦、组织致密、颗粒细小、均匀的氧化膜抗氧化性较好, 反之较差。

(4) 氧化膜成分是影响合金抗氧化性的决定性因素, 由 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, Fe(Ni)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 多种氧化物组成的复合氧化膜于 1250℃ 表现为强抗氧化性, 但当氧化膜中缺少 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 或 SiO<sub>2</sub> 时, 其抗氧化性变差, 表现为弱抗氧化性。

参考文献

[1] CHO BOKLAE, CHOI EUNSEO, CHUNG SUKMIN, et al. A novel Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film on stainless steel with high sorption resistance[J]. Surface Science, 1999, 439(1-3): L799- L802.

[2] GREEFF A P, LOU W C W, SWART H C. The oxidation of industrial FeCrMo steel[J]. Corrosion Science, 2000, 42: 1725-1740.

[3] 刘含莲, 滕新营, 王执福, 等. Fe-Cr-Ni 高温耐热钢的抗氧化性研究[J]. 铸造技术, 2001, (6): 55- 57.

[4] PÉREZ F J, CRISTÓBAL M J, HIERRO M P, et al. The influence of implanted silicon on the cyclic oxidation behaviour of two different stainless steels[J]. Surface and Coatings Technology, 1999, 120- 121: 442- 447.

(上接第 72 页)

[6] 李迎春, 胡国胜. 尼龙 11/ 蒙脱土纳米复合材料研究[J]. 工程塑料应用, 2004, 22 (6): 18- 20.

[7] SINHA RAY S, OKAMOTO M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing[J]. Prog Polym Sci, 2003, 28: 1539- 1641.

[8] JAYNES W F, BOYD S A. Clay mineral type and organic compound sorption by hexadecyl ammoniumexchanged clays[J]. Soil Science Society of America Journal, 1991, 55 (1): 43- 52.

[9] XU S, BOYD S A. Cationic surfactant adsorption by swelling and nonswelling layer silicates[J]. Langmuir, 1995, 11(7): 2508- 2514.

[10] 陈德芳, 王重, 李运康. 有机膨润土的性能与结构关系的研究[J]. 西安交通大学学报, 2000, 34(8): 92- 95.

[5] HSU Hung-wen, TSAI Wen-ta. High temperature corrosion behavior of siliconized 310 stainless steel[J]. Materials Chemistry and Physics, 2000, 64: 147- 155.

[6] HUNTZ A M, BAGUE V, BEAUPLÉ G, et al. Effect of silicon on the oxidation resistance of 9% Cr steels[J]. Applied Surface Science, 2003, 207: 255- 275.

[7] LOUDJANI M K, PIVIN J C, HUNTZ A M, et al. High temperature corrosion of Fe-Ni-Cr, Fe-Cr-Al and Fe-Ni-Cr-Al alloys in controlled H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> atmospheres[J]. Corrosion Science, 1988, 28: 1075- 1088.

[8] PRESCOTT R. The formation of aluminium oxide scales on high-temperature alloys[J]. Oxidation Metallurgy, 1992, 38: 233- 254.

[9] WOLFF I M, IORIO L E, RUMPF T, et al. Oxidation and corrosion behaviour of Fe-Cr and Fe-Cr-Al alloys with minor alloying additions[J]. Materials Science and Engineering A, 1998, 241: 264- 276.

[10] NIU Y, WANG S, GAO F, et al. Ultra-thin aluminum oxide as a thermal oxidation barrier on metal films[J]. Thin Solid Films, 2002, 415: 219- 223.

[11] SHARAFI S, FARHANG M R. Effect of alumining on surface microstructure of an HH 309 stainless steel[J]. Surface and Coatings Technology, 2006, 200: 5048- 5051.

[12] 中国腐蚀与防护学会. 金属腐蚀手册[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987. 22- 23.

收稿日期: 2008-05-07; 修订日期: 2008-08-17

作者简介: 王海涛(1972—), 男, 高级工程师, 博士研究生, 主要从事特种铁合金研究, 联系地址: 山东大学材料科学与工程学院(250061)。E-mail: yuhuashun2002@yahoo.com.cn

[11] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理[M]. 上海: 复旦大学出版社, 2001. 174- 186.

[12] 钟世云, 许乾慰, 王公善. 聚合物降解与稳定化[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 24- 34.

[13] 穆光照. 自由基反应[M]. 北京: 高等教育出版社, 1985. 134- 135.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(29964001)

收稿日期: 2008-04-21; 修订日期: 2008-07-14

作者简介: 梁兴泉(1960—), 男, 副教授, 从事高分子材料研究, 联系地址: 广西大学化学化工学院(530004)。E-mail: xqliang@gxu.edu.cn