

有机粘土/聚烯烃弹性体纳米复合材料的结构与性能

胡 刚¹, 杨汉祥¹, 张 涛¹, 王林艳¹, 谭英杰², 梁玉蓉^{1,2*}

(1. 中北大学 理学院, 山西 太原 030051; 2. 太原工业学院 科技处, 山西 太原 030008)

摘要:采用熔体插层法制备有机粘土/聚烯烃弹性体(POE)纳米复合材料, 研究有机粘土起始片层间距及用量对复合材料结构与性能的影响。结果表明: POE 分子链插层进入有机粘土片层之间形成插层结构, 并且有机粘土起始层间距越大, 所制备纳米复合材料的物理性能越好。随着有机粘土用量的增大, 有机粘土/POE 纳米复合材料物理性能逐渐提高。

关键词:聚烯烃弹性体; 有机粘土; 纳米复合材料; 结构; 物理性能; 熔体插层法

中图分类号: TQ334. 2; TQ330. 38⁺3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2012)11-0655-04

粘土是由两层 Si—O 四面体和一层 Al—O 八面体组成的层状硅酸盐晶体, 其片层厚度在 1 nm 左右, 层内含有的阳离子主要是 Na^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , 其次有 K^+ , Li^+ 等^[1]。对粘土进行有机改性的目的是将粘土的亲水层转变为疏水层, 从而使聚合物与粘土有更好的界面相容性^[2-3]。

聚烯烃弹性体(POE)从结构上说是一种由 α -烯烃和聚烯烃树脂利用茂金属催化技术制备的嵌段共聚物^[4]。POE 具有良好的流动性和物理性能, 广泛应用于塑料的增韧^[5-6]以及马来酸酐(MA)或甲基丙烯酸缩水甘油酯(GMA)等接枝后用作工程塑料的增韧剂^[7-9]。目前, 单独以 POE 作为基材制备复合材料的研究较少。

本工作采用熔体插层法制备有机粘土/POE 纳米复合材料, 研究有机粘土的起始片层间距及用量对复合材料结构与性能的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

POE, 牌号为 DF640, 日本三井公司产品; 无

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50873095); 教育部新世纪优秀人才支持计划资助项目(NCET-09-0873)

作者简介:胡刚(1989—), 男, 陕西洋县人, 中北大学在读硕士研究生, 主要从事粘土/橡胶纳米复合材料的制备、结构与性能研究。

* 通信联系人

机粘土, 浙江丰虹粘土有限公司产品; 十六烷基三甲基溴化铵(CTAB), 天津市大茂化学试剂厂产品; 偶联剂 KH-845-4, 南京曙光化工集团有限公司产品。

1.2 试验配方

POE 100, 氧化锌 5, 偶联剂 KH-845-4 0.2, 硫化剂 DCP 4, 有机粘土 变量。

1.3 设备和仪器

SK-160B 型两辊开炼机, 上海拓林轻化机械厂产品; XCB-D 350×350×2 型电热式平板硫化机, 上海第一橡胶机械厂产品; MDR-2000 型无转子硫化仪, 上海登杰机器设备有限公司产品; TENSOR-27 型傅里叶变换红外光谱分析仪(FT-IR), 德国 Bruker 公司产品; D/Max 2500 VB2 +/PC 型 X 射线衍射仪, 日本理学公司产品; KYKY-EM3800 型扫描电子显微镜(SEM), 北京中科科仪技术发展有限公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 有机粘土

称取一定质量的无机粘土, 按 CTAB 与无机粘土的质量比为 1 : 6 (1 : 2.5) 的比例称取 CTAB, 先将无机粘土和去离子水配制成质量分数为 0.09 的悬浮液, 调整 pH 值至 7, 加入有机改性剂 CTAB, 然后在 65 ℃ 的恒温水浴中搅拌 2 h。停止搅拌, 静置至室温, 进行抽滤、烘干, 最后研磨

过筛得到有机粘土^[10]。

1.4.2 有机粘土/POE 纳米复合材料

将开炼机的辊温升至 110 ℃ 左右,先将 POE 加入开炼机中至透明态,然后依次加入混有偶联剂 KH-845-4 的有机粘土、氧化锌、硫化剂 DCP,薄通 5 次,待其混炼均匀光滑后下片。采用硫化仪测定胶料正硫化时间(t_{90})。胶料在平板硫化机上硫化,硫化条件为 170 ℃/10 MPa $\times t_{90}$,即制得有机粘土/POE 纳米复合材料。

1.5 测试分析

1.5.1 FTIR 分析

将无机粘土、有机粘土与溴化钾充分研磨后压片,然后采用 FTIR 仪进行分析。

1.5.2 XRD 分析

无机粘土和有机粘土的起始层间距以及有机粘土/POE 纳米复合材料的层间距均采用 XRD 进行测试。

1.5.3 微观结构

将有机粘土/POE 纳米复合材料在低温下脆断后进行断面喷金处理,采用 SEM 观察复合材料断面结构并进行拍照。

1.5.4 物理性能

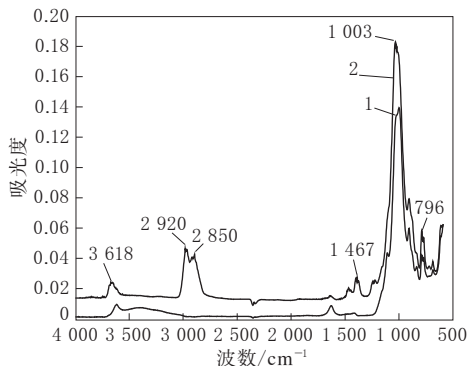
复合材料的物理性能按相应的国家标准进行测试。拉伸速率为 500 mm $\cdot$ min⁻¹,温度为 25~28 ℃。

2 结果与讨论

2.1 有机粘土用量的影响

2.1.1 FTIR 分析

无机粘土和有机粘土的 FTIR 谱如图 1 所示。



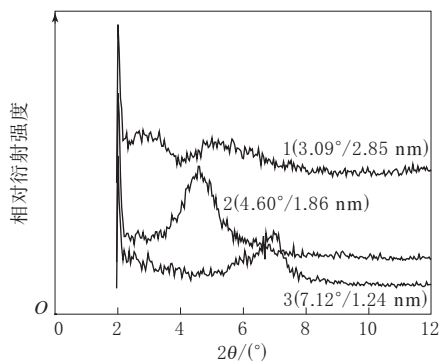
1—无机粘土;2—有机粘土。

图 1 无机粘土和有机粘土的 FTIR 谱

从图 1 可以看出:无机粘土的 FTIR 谱图中, 3 618 cm⁻¹ 处出现的峰为—OH 的伸缩振动峰;在 1 003 cm⁻¹ 处的较强吸收峰为 Si—O 的伸缩振动峰;796 cm⁻¹ 处为 Si—O—Al 的弯曲振动峰。有机粘土 FTIR 谱图中,除了无机粘土的特征峰外,在 2 920 cm⁻¹ 处以及 2 850 cm⁻¹ 处分别出现—CH₂—和—CH₃ 的振动峰;1 467 cm⁻¹ 处是 C—N 伸缩振动吸收峰,这些特征峰都是 CTAB 有机基团的吸收峰。这表明 CTAB 的有机基团进入无机粘土片层之间,取代了无机粘土层间可交换的阳离子。

2.1.2 XRD 分析

无机粘土、有机粘土和有机粘土/POE 纳米复合材料的 XRD 谱如图 2 所示。



1—有机粘土/POE 纳米复合材料,有机粘土用量为 5 份;
2—有机粘土;3—无机粘土。

图 2 无机粘土、有机粘土和有机粘土/POE 纳米复合材料的 XRD 谱

从图 2 可以看出,经 CTAB 处理的有机粘土在 4.60° 处出现一个很明显的衍射峰,相比于无机粘土在 7.12° 处出现的衍射峰左移。根据布拉格方程式计算可知,有机粘土的起始片层间距扩大到 1.86 nm,这表明 CTAB 对无机粘土改性成功,粘土起始片层间距扩大。有机粘土/POE 纳米复合材料 XRD 谱图在 3.09° 处出现一个明显的衍射峰,相比于有机粘土在 4.60° 处出现的衍射峰左移,这表明有 POE 分子插层进入有机改性粘土的片层之间,形成插层型结构的有机粘土/POE 纳米复合材料。

2.1.3 物理性能

有机粘土用量对有机粘土/POE 纳米复合材料物理性能的影响如表 1 所示。

表 1 有机粘土用量对有机粘土/POE 纳米复合材料物理性能的影响

项 目	有机粘土用量/份			
	0	5	10	15
拉伸强度/MPa	2.38	2.42	2.50	2.82
拉伸伸长率/%	404	421	501	675
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	13	14	15	18

从表 1 可以看出,随着有机粘土用量的增大,有机粘土/POE 纳米复合材料的物理性能逐渐提高。与纯 POE 相比,有机粘土/POE 纳米复合材料的物理性能较优。这是由于 POE 分子插入有机粘土片层形成插层结构,有机改性剂使粘土片层与 POE 具有较好的界面相容性,补强效果提高,复合材料的拉伸强度增大;同时粘土片层具有较大形状系数比及各向异性,在拉伸过程中,粘土片层自身发生取向,具有能更好地限制大分子变形的能力,阻止裂纹扩展,使复合材料的撕裂强度也随着有机粘土用量的增大而增大。

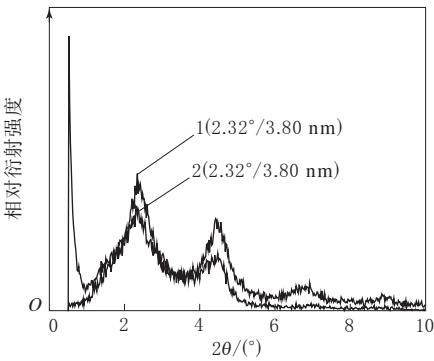
2.2 有机粘土起始层间距的影响

通过增大有机改性剂 CTAB 用量(CTAB 与无机粘土的质量比由 1:6 增大至 1:2.5)改变有机粘土的起始层间距,并研究其对有机粘土/POE 纳米复合材料微观结构和性能的影响。

2.2.1 XRD 分析

有机粘土及有机粘土/POE 纳米复合材料的 XRD 谱如图 3 所示。

从图 3 可以看出,当有机改性剂 CTAB 用量增大时,有机粘土的片层间距由 1.86 nm 增大到 3.80 nm。这表明适当增大有机改性剂用量,在



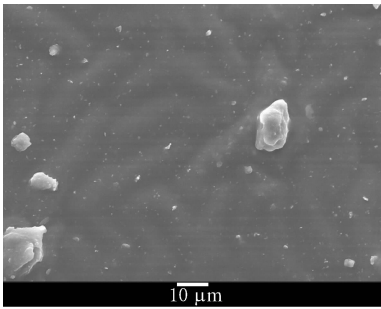
1—有机粘土/POE 纳米复合材料,有机粘土用量为 5 份;
2—有机粘土。

图 3 有机粘土及有机粘土/POE 纳米复合材料的 XRD 谱

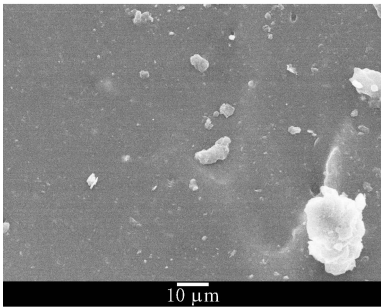
强烈的机械搅拌作用下,插层进入粘土片层间的 CTAB 有机基团增多,使粘土片层间距增大。与有机粘土相比,有机粘土/POE 纳米复合材料的衍射峰位置没有前移,但是复合材料的衍射峰强度明显较高,这说明 POE 分子插层进入有机粘土片层之间,使片层间距为 3.80 nm 的插层型结构增多。这是由于有机粘土的起始层间距较大,在强烈的机械剪切作用下,POE 长分子很容易插层进入粘土片层之间,但是粘土的片层间距进一步扩大不明显。另外,在有机粘土/POE 纳米复合材料的 XRD 谱上出现了二级、三级衍射峰,表明所形成的插层型结构是有序的。

2.2.2 微观结构

不同层间距有机粘土制备的有机粘土/POE 纳米复合材料的 SEM 照片如图 4 所示。



(a)CTAB与无机粘土的质量比为1/2.5



(b)CTAB与无机粘土的质量比为1/6
放大 1 000 倍。

图 4 不同层间距有机粘土制备的有机粘土/POE 纳米复合材料的 SEM 照片

从图 4 可以看出,在 POE 基体中分散着有机粘土片层结构以及大小不等的团聚颗粒。CTAB 作为插层剂,使无机粘土由亲水性变为亲油性,与 POE 具有较好的相容性,在经过机械共混后能均匀地分散在 POE 基体中。

2.2.3 物理性能

有机粘土层间距增大后制备的有机粘土/POE 纳米复合材料的物理性能如表 2 所示。

表 2 有机粘土层间距增大后制备的有机粘土/POE 纳米复合材料的物理性能

项 目	有机粘土用量/份	
	5	10
拉伸强度/MPa	3.49	4.89
拉伸伸长率/%	719	814
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	17	21

对比表 2 和表 1 中数据可知,有机粘土的起始片层间距越大,有机粘土/POE 纳米复合材料的物理性能越好,并且随着有机粘土用量增大,复合材料的物理性能逐渐提高。这是由于有机粘土的起始层间距变大,片层间作用力变弱,更有利于 POE 分子插层进入有机粘土片层间,形成插层型结构,并且这种结构随着有机粘土用量的增大而增多。粘土片层在 POE 基体中能够更好地分散,具有较好的补强作用和阻碍裂纹扩展的能力。

3 结论

- (1)POE 分子插层进入有机粘土片层间,形成插层型结构,有机粘土/POE 纳米复合材料为有序插层型纳米复合材料。
- (2)与纯 POE 相比,有机粘土/POE 纳米复

合材料的物理性能较优,并且随着有机粘土用量的增大,复合材料的物理性能逐渐提高。

(3)有机粘土的起始片层间距越大,所制备的有机粘土/POE 纳米复合材料的物理性能越好。

参考文献:

[1] 杨南如,徐玲玲. 粘土的结构特点和开发利用[J]. 建筑材料学报,2003,6(4):337-344.

[2] 赵丽颖,蒋引珊,王秀平. 改性粘土矿物在橡胶中的应用[J]. 世界地质,2001,20(1):95-100.

[3] 陆银平,张玉德,刘钦甫,等. 纳米粘土的制备及应用研究进展[J]. 化工新型材料,2009,37(10):8-10.

[4] 阎蓓蓓. POE 产品介绍[J]. 化工新型材料,2008,36(11):112.

[5] 周娟娟,姚正军,周金堂,等. POE 增韧改性回收 PP 的注塑成型工艺及其性能[J]. 机械工程材料,2009,33(10):78-82.

[6] 祝景云,杜建强,赵和英. POE 改性 PP 的性能研究[J]. 合成树脂及塑料,2007,24(1):14-17.

[7] 刘欣,刘伟强,谢续明,等. PA6/POE-g-MAH 体系的结构与性能研究[J]. 中国塑料,2005,19(10):24-29.

[8] 梁全才,吕秀凤,张洪振,等. POE 接枝 GMA 的制备及其增韧 PA6 的应用研究[J]. 化学推进剂与高分子材料,2010,8(4):62-64.

[9] 林志丹,章自寿,麦堪成. POE 及其马来酸酐接枝物增韧 PTT 的性能研究[J]. 中山大学学报,2007,46(5):36-39.

[10] 余志伟. 纳米粘土结构及增强塑料研究[J]. 功能材料,2007,38(A06):2137-2139.

收稿日期:2012-05-12

Structure and Properties of Organic Clay/POE Nanocomposites

HU Gang¹, YANG Han-xiang¹, ZHANG Tao¹, WANG Lin-yan¹, TAN Ying-jie², LIANG Yu-rong^{1,2}
(1. North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Taiyuan Institute of Technology, Taiyuan 030008, China)

Abstract: The organic clay/POE nanocomposites were prepared by melt intercalation method, and the effects of initial layer spacing and addition level of organic clay on the structure and properties of composites were investigated. The results showed that the intercalation structure was formed when the POE molecule chains intercalated into the organic clay layer. When the initial layer spacing of organic clay was larger, the physical properties of composites were better. As the addition level of organic clay increased, the physical properties of organic clay/POE nanocomposites improved.

Key words: POE; organic clay; nanocomposite; structure; physical property; melt intercalation

启事 《第 17 届中国轮胎技术研讨会论文集》纸质版及光盘版有售,纸质版每本 200 元,光盘版每张 100 元。如有需要者请与本刊编辑部乔晓霞联系。电话:(010)51338490。