

纳米- CaCO_3 /OMMT/HDPE 三元复合塑料的制备和性能

戴欣^a 尚庆坤^{a*} 李诗春^b 修艳华^b 冯雪娇^a 傅高峰^a 闫蕊^a

(*东北师范大学化学学院 长春 130024; ^b长春高祥特种管道有限公司 长春)

摘 要 利用双螺杆挤出机制备了以硬脂酸为改性剂的改性纳米碳酸钙($\text{Nano-CaCO}_3(\text{SA})$)/高密度聚乙烯(HDPE)、有机蒙脱土(OMMT)/HDPE和 $\text{Nano-CaCO}_3(\text{SA})$ /OMMT/HDPE 3种复合塑料,考察了复合塑料的主要力学性能。结果表明,使用改性纳米碳酸钙可以使二元复合塑料的抗冲击强度增加29.08%,添加有机蒙脱土可提高二元复合塑料的拉伸强度106.4%,改性纳米碳酸钙和有机蒙脱土的协同作用,使得三元复合塑料的拉伸强度和拉伸弹性模量分别提高124.6%和302.7%,弯曲强度和弯曲弹性模量分别提高73.86%和58.97%。抗冲击强度提高27.25%。

关键词 三元复合塑料,纳米碳酸钙,有机蒙脱土,高密度聚乙烯

中图分类号:O631

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2008)11-1296-05

聚乙烯作为通用塑料,在日常生活和工农业生产中已得到广泛应用,向聚乙烯中添加无机纳米粒子制成纳米复合塑料以提高其性能是目前研究的热点之一^[1-6],其中 CaCO_3 和层状粘土如蒙脱土(MMT)是比较常用的无机纳米粒子^[7-12],原因是 CaCO_3 能改善聚乙烯的冲击性能及弹性模量,MMT能改善聚乙烯的拉伸强度,并且由于结晶成核作用,可使聚乙烯的热力学性能得到显著的提高。本文选用纳米 CaCO_3 和层状纳米有机改性蒙脱土(OMMT)为添加原料共同与高密度聚乙烯复合,制成三元纳米复合塑料,并对其力学性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

YGH-041型高密度聚乙烯(上海石油化工有限公司), $\text{MI} = 0.027 \text{ g/min}$;纳米碳酸钙(内蒙古西高新材料有限公司),平均粒径30 nm;DK-1N型有机蒙脱土(浙江丰鸿粘土有限公司);硬脂酸为分析纯试剂。

PTW24/40P型双螺杆挤出机(德国 Thermo haake 公司);CJ80M3V型注塑机(广东震德塑料机械厂);INSTRON-1121型拉伸弯曲试验机(美国 INSTRON 公司);JJ-20型冲击试验机(长春智能仪器设备有限公司)。

1.2 实验方法

1.2.1 Nano-CaCO_3 /HDPE 和 $\text{Nano-CaCO}_3(\text{SA})$ /HDPE 二元复合塑料的制备 以硬脂酸为改性剂,添加量为碳酸钙质量分数的7%,用湿法进行改性^[13,14]。将质量分数为10%^[15]的改性及未改性的纳米 CaCO_3 分别与HDPE在高速搅拌机中混合均匀,按 $m(\text{Nano-CaCO}_3):m(\text{HDPE}) = m(\text{Nano-CaCO}_3(\text{SA})):m(\text{HDPE}) = 74:526$ 的配比经双螺杆挤出机挤出,分别制得 Nano-CaCO_3 /HDPE和 $\text{Nano-CaCO}_3(\text{SA})$ /HDPE二元纳米复合塑料颗粒,用注塑机注成各类样条,以纯HDPE样条为空白,测试力学性能。

1.2.2 OMMT/HDPE 二元复合塑料的制备 将 $m(\text{OMMT}):m(\text{HDPE})$ 为6:594、12:588、18:582、

2007-10-24 收稿,2008-02-03 修回

吉林省科技发展计划(20060572)和长春市科技发展计划(05GG56)资助项目

通讯联系人:尚庆坤,女,博士,教授;E-mail:shangqk995@nenu.edu.cn;研究方向:材料科学及分析化学

24:576、30:570 的几种不同比例的混合物分别在高速搅拌机中混合均匀后,经双螺杆挤出机挤出,制得 OMMT/HDPE 二元纳米复合塑料颗粒,用注塑机注成各类样条,以纯 HDPE 样条为空白,测试力学性能。

1.2.3 Nano-CaCO₃(SA)/OMMT/HDPE 三元复合塑料的制备 取 $m(\text{Nano-CaCO}_3(\text{SA})):m(\text{HDPE})=74:526$ 的 Nano-CaCO₃(SA)/HDPE 二元纳米复合塑料颗粒和 $m(\text{OMMT}):m(\text{HDPE})=18:582$ 的 OMMT/HDPE 二元纳米复合塑料颗粒,经高速搅拌机搅拌分散均匀后,双螺杆挤出机挤出,制得三元纳米复合塑料,用注塑机注塑成型,以纯 HDPE 样条为空白,测试力学性能。

以上实验过程中双螺杆挤出条件列于表 1。

表 1 双螺杆挤出机条件设定
Table 1 Extruder conditions

Speed/(r·min ⁻¹)		t/℃							
Mixer	feeder	Tse1	Tse2	Tse3	Tse4	Tse5	Tse6	Tse7	Tse8
180	190	185	190	195	200	200	200	195	190

2 结果与讨论

2.1 Nano-CaCO₃/HDPE 和 Nano-CaCO₃(SA)/HDPE 二元复合塑料的性能表征

纳米碳酸钙表面能较高,在聚乙烯中易团聚而降低复合塑料的性能,在应用之前须对其进行表面改性^[13]。在聚乙烯中添加改性纳米碳酸钙后,其性能测试结果列于表 2。表中可见,添加未改性的纳米碳酸钙时,复合塑料的拉伸弹性模量、弯曲强度和弯曲弹性模量均比 HDPE 高,而拉伸强度及冲击强度却比 HDPE 低。添加改性纳米碳酸钙后,复合塑料与 HDPE 相比拉伸强度和拉伸弹性模量分别提高 15.20% 和 91.95%,弯曲强度和弯曲模量分别提高 68.46% 和 46.39%,冲击强度提高 29.08%,与添加未改性碳酸钙的复合塑料相比拉伸强度和拉伸弹性模量分别提高 69.37% 和 5.61%,弯曲强度和弯曲模量分别提高 3.67% 和 18.97%,冲击强度提高 76.4%。结果表明,硬脂酸对纳米碳酸钙的表面改性是有效的,添加这种改性后的纳米碳酸钙,明显优于未改性材料的添加效果。

表 2 改性及未改性碳酸钙对复合塑料性能影响比较
Table 2 Effects of treated/untreated CaCO₃ on mechanical properties of composites

Compound	Tensile strength/ MPa	Young's modulus/ MPa	Flexual strength/ MPa	Elastic modulus/ MPa	Impact strength/ (J·m ⁻¹)
HDPE	15.07	160.22	19.47	535.04	437.1
Nano-CaCO ₃ /HDPE	10.25	291.21	31.64	658.32	320.5
Nano-CaCO ₃ (SA)/HDPE	17.36	307.54	32.80	783.23	564.2

2.2 OMMT/HDPE 二元复合塑料的性能表征

图 1 为添加不同的有机蒙脱土后复合材料的 XRD 图谱。利用(001)晶面衍射角,根据 Bragg 方程: $2d\sin\theta=\lambda$ (其中 d 为片层间的平均距离(nm), θ 为半衍射角, λ 为入射 X 射线波长(nm)),计算出 OMMT 的层间距列于表 3。

表 3 复合材料的衍射角和层间距及拉伸强度对比
Table 3 Physical parameters of composites with different OMMT contents

Sample	2θ/(°)	d/nm	Tensile strength/MPa
OMMT	4.35	2.03	—
1% OMMT/HDPE	—	—	28.32
2% OMMT/HDPE	—	—	29.12
3% OMMT/HDPE	2.90	3.04	31.10
4% OMMT/HDPE	3.10	2.80	30.08
5% OMMT/HDPE	3.20	2.76	29.12

由图 1 可见,在 OMMT 质量分数为 1% 时,它的(001)晶面衍射角消失,说明蒙脱土原层状结构被破

坏,与聚乙烯形成剥离型纳米复合材料;当 OMMT 质量分数为 3% 时,衍射角 2θ 为 2.90° ,经计算其层间距为 3.04 nm,与 OMMT 原土层间距(2.03 nm)相比扩大了;在 OMMT 质量分数为 5% 时,衍射角 2θ 为 3.20° ,相应的层间距为 2.76 nm;由此说明,通过双螺杆的挤出作用,聚乙烯分子确实插入了 OMMT 层间,形成了插层纳米复合塑料。

从表 3 中看到,添加质量分数为 3% 蒙脱土的复合塑料的拉伸强度最高,说明此时聚乙烯的插层效果最好,对纳米复合塑料的拉伸性能提高最显著。

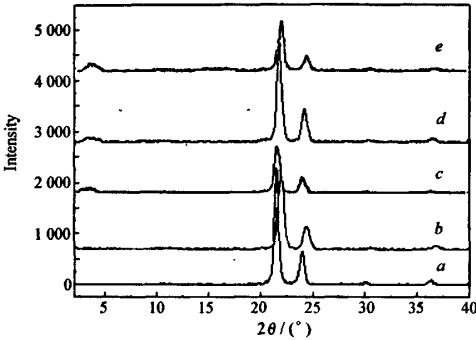


图 1 不同含量的 OMMT/HDPE 纳米复合塑料的 XRD 衍射图

Fig. 1 XRD patterns of OMMT/HDPE with different contents of OMMT
 $\omega(\text{OMMT})/\%$: a. 1; b. 2; c. 3; d. 4; e. 5

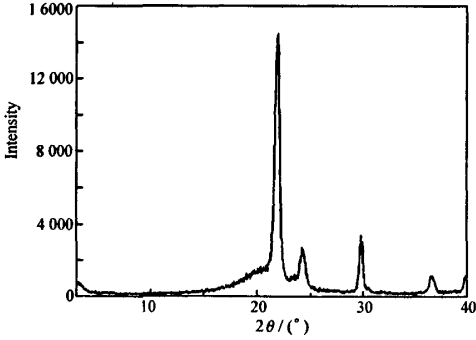


图 2 三元纳米复合塑料的 XRD 衍射图
Fig. 2 XRD pattern of ternary composite

2.3 Nano- $\text{CaCO}_3(\text{SA})/\text{OMMT}/\text{HDPE}$ 三元复合塑料的性能表征

对 Nano- $\text{CaCO}_3(\text{SA})/\text{OMMT}/\text{HDPE}$ 三元复合塑料进行 XRD 测试的结果见图 2。从图中可以看到, OMMT 的(001)晶面衍射角为 2.89° ,计算得对应片层距离为 3.05 nm,这与 3% OMMT/HDPE 二元复合塑料中的 OMMT 片层距离基本相同,说明纳米碳酸钙的加入对聚乙烯插层进入蒙脱土片层间的作用过程影响不大。

对 OMMT/HDPE 和 Nano- $\text{CaCO}_3(\text{SA})/\text{HDPE}$ 2 种二元复合塑料的性能进行了比较,数据列于表 4。从实验数据中发现,添加质量分数为 3% OMMT 到 HDPE 中,使二元复合塑料的拉伸性能得以提高,但却使其冲击性能下降;添加硬脂酸改性的纳米碳酸钙到 HDPE 中,使复合塑料的抗冲击性能提高 29.08%,但对拉伸性能的改善则不明显。基于此,本文将 OMMT 和改性纳米碳酸钙同时添加到 HDPE 中,制得三元复合塑料,其性能测试结果列于表 4。

表 4 2 种复合塑料的性能对比

Table 4 Performances between HDPE, binary and ternary composites

Compound	Tensile strength/	Young's modulus/	Flexural strength/	Elastic modulus/	Impact strength/
	MPa	MPa	MPa	MPa	($\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$)
HDPE	15.07	160.22	19.47	535.04	437.1
3% OMMT/HDPE	31.10	321.00	31.64	771.03	309.4
Nano- $\text{CaCO}_3(\text{SA})/\text{HDPE}$	17.36	307.54	32.80	783.23	564.2
Nano- $\text{CaCO}_3(\text{SA})/3\% \text{ OMMT}/\text{HDPE}$	33.85	645.26	33.85	850.53	556.2

由表 4 可以看出,三元复合塑料的拉伸性能及弯曲性能均高于二元复合塑料,其中拉伸弹性模量及弯曲模量提高较大,抗冲击强度虽略低于 Nano- $\text{CaCO}_3(\text{SA})/\text{HDPE}$ 二元塑料,但却明显大于 3% OMMT/HDPE 二元体系。另外,三元复合塑料的性能均比 HDPE 单一体系有较大的提高,其中拉伸强度和拉伸弹性模量分别提高 124.6% 和 302.7%,弯曲强度和弯曲模量分别提高 73.86% 和 58.97%;冲击强度提高 27.25%。由此可以推断,改性纳米碳酸钙与 OMMT 在 HDPE 主体中产生了协同效应。OMMT 主要在

改善拉伸强度方面发挥作用, 其对体系冲击强度降低的弱点则由纳米碳酸钙来改善。二者各自分散, 协同互补, 使聚乙烯的主要力学性能得到了改善和提高。

碳酸钙是刚性粒子, 添加到聚乙烯中, 会增加复合塑料的韧性使冲击强度增加, 对复合塑料的拉伸强度则没有很好的改善作用; 未改性的纳米碳酸钙由于易产生团聚作用, 在聚乙烯中成为应力点, 反而降低了复合塑料的性能, 而改性后的碳酸钙由于分散性的提高且与聚乙烯基体之间的缠结作用使性能得到了较大的提高。对蒙脱土而言, 层状硅酸盐在聚乙烯基体中相当于“交联点”, 当纳米复合材料受到外力作用时, 这些交联点受到破坏且吸收能量, 故提高了纳米复合塑料的拉伸强度, 但由于片层状结构容易产生滑脱作用, 使聚乙烯的抗冲击性能有所下降。

改性纳米碳酸钙和有机蒙脱土粒子, 由于其结构和性质的差异, 使他们在聚乙烯基体中的分散性互不干扰, 碳酸钙粒子引起的抗冲击性能的增加和蒙脱土引起的拉伸性能的增加作用通过聚乙烯长分子链的链接作用而共同累积, 使三元复合塑料的性能得到多方面提高, 2 种纳米粒子在聚乙烯基体中产生了协同效应, 如图 3 所示。图中片层状表示 OMMT, 颗粒状表示改性纳米碳酸钙, 无规则线条表示聚乙烯分子长链。从图中可以看到, 聚乙烯长分子链可插层进入蒙脱土层间, 并且与分散在聚乙烯主体中的纳米碳酸钙粒子相互缠结包覆, 使蒙脱土与碳酸钙相互有机地连接起来, 这种连接作用促成 2 种不同形态的无机纳米粒子产生了协同效应, 使三元复合塑料的主要力学性能均得到很大提高, 其中拉伸强度和拉伸弹性模量分别提高 124.6% 和 302.7%, 弯曲强度和弯曲模量分别提高 73.86% 和 58.97%, 冲击强度提高 27.25%。

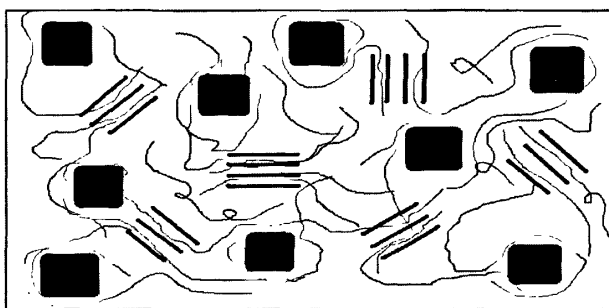


图 3 OMMT 和纳米 CaCO_3 在 HDPE 基体中协同作用示意图

Fig. 3 The synergistic effect mechanism of OMMT and nano CaCO_3 in HDPE

■: Nano- CaCO_3 ; ▨: OMMT; - : HDPE

致谢: 感谢中国科学院长春应用化学研究所张维广和陈长江 2 位老师对本文的指导和帮助!

参 考 文 献

- 1 ZHONG Ming-Qiang(钟明强), YING Jian-Bo(应建波). *Bull Sci & Tech*(科技通报)[J], 2004, 20(1): 28
- 2 Osman M A, Rupp J E P, Suter U W. *Polymer*[J], 2005, 46: 1 653
- 3 Heinemann J, Reichert P, Mulhaupt R. *Macromol Rapid Commun*[J], 1999, 20: 423
- 4 Oya A, Kurokawa Y. *J Mater Sci*[J], 2000, 35: 1 045
- 5 Giannelis E P. *Adv Mater*[J], 1996, 8: 29
- 6 ZHU Wei-Ping(朱维平), WANG Xing-Ren(王兴仁), DAI Gan-Ce(戴干策). *Mod Plas Proc Appl*(现代塑料加工应用)[J], 2002, 14(4): 50
- 7 GUO Cun-Rui(郭存悦), LIU Zhong-Yang(柳忠阳), HU You-Liang(胡友良). *Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J], 2001, 18(5): 351
- 8 XIONG Yu-Hua(熊裕华), LI Feng-Yi(李凤仪). *Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J], 2005, 22(5): 534
- 9 LIU Zheng-Ying(刘正英), YU Run-Ze(于润泽), YANG Ming-Bo(杨鸣波). *Acta Polym Sin*(高分子学报)[J], 2007, (1): 53
- 10 ZHANG Li-Ren(张利仁), JIANG Ming-Cai(姜明才), LIU Zhi-Jun(刘志军). *Petrochem Tech*(石油化工)[J], 2006, 35(10): 983
- 11 HUANG Li(黄丽), ZHENG Yi-Ni(郑旖旎), LV Ya-Fei(吕亚非). *J Beijing Univ Chem Tech*(Nat Sci Edn)(北京化工大学学报(自然科学版))[J], 2006, 33(1): 105

- 12 QIU Yun-Ren(邱运仁). *Mod Chem Ind*(现代化工)[J], 2007, 27(3):34
- 13 DONG Qiong(董琼), DING Bing-Jing(丁冰晶). *Chem Mater Cons*(化学建材)[J], 2003, 10:30
- 14 WANG Xin(王欣), CHEN Ri-Xin(陈日新), YANG Hui(杨辉). *Non-Meta Mines*(非金属矿)[J], 2005, 28(6):8
- 15 Lazzeri A, Zemarjad S M, Pracella M. *Polymer*[J], 2005, 46:827

Preparation and Properties of Nano-CaCO₃/OMMT/HDPE Ternary Composite

DAI Xin^a, SHANG Qing-Kun^{a*}, LI Shi-Chun^b, XIU Yan-Hua^b,

FENG Xue-Jiao^a, FU Gao-Feng^a, YAN Rui^a

(^aDepartment of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024;

^bChangchun Gaoxiang Special Pipes Co. LTD, Changchun)

Abstract Binary compounds nano-CaCO₃/HDPE, organic montmorillonite (OMMT)/HDPE and ternary composites nano-CaCO₃/OMMT/HDPE were prepared by means of a twin-screw extruder. Stearic acid(SA) was used to improve the properties of nano-CaCO₃. The main mechanical properties of these composites were investigated. The results show that the impact strength of nano-CaCO₃(SA)/HDPE can be increased by 29.08% *via* adding treated nano-CaCO₃, while the tensile strength of OMMT/HDPE increased by 106.4% *via* adding OMMT than those of HDPE itself. Most of main mechanical properties of ternary composite(nano-CaCO₃/OMMT/HDPE) have been improved greatly due to the synergistic effect of organic montmorillonite with nano-CaCO₃ treated by SA. Its tensile strength, Young's modulus, flexural strength, elastic modulus and impact strength of the ternary composite were increased by 124.6%, 302.7%, 73.86%, 58.97% and 27.25% over those of HDPE, respectively.

Keywords ternary composite, nano-CaCO₃, organic montmorillonite, HDPE