

选冶试验

用改性蒙脱石制备聚丙烯纳米复合材料的研究

余丽秀^{1,2}, 王秋霞², 冯安生², 牛明军³, 张志湘^{1,2}, 吴彬²

(1. 中国地质大学研究生院, 北京 100083;

2. 国家非金属矿资源综合利用工程技术研究中心, 河南 郑州 450006;

3. 郑州大学材料工程系, 河南 郑州 450052)

摘要:介绍了用插层改性蒙脱石制备聚丙烯纳米复合材料的方法,并对纳米复合材料的力学性能和微观结构进行了分析。结果表明:采用季胺盐-苯乙烯两步复合插层改性的蒙脱石,在双螺杆挤出机中同聚丙烯熔融混合后可达到纳米级分散,蒙脱石分散片层厚度 $<50\text{nm}$,制备的蒙脱石/聚丙烯纳米复合材料拉伸强度 33.9MPa、弯曲强度 46.3MPa、冲击强度 74.2kJ/m^2 、热变型温度 (1.82MPa) 56°C ,分别较纯聚丙烯树脂提高了 5.78%、28.25%、1.64%和 23.62%。

关键词:蒙脱石; 插层改性; 聚丙烯; 纳米复合材料

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-6532(2004)05-0003-05

聚丙烯(简称 PP)是用量较大的通用塑料,具有原料来源丰富、成品价格低廉、材料耐热性较好和安全无毒等优点,但聚丙烯也存在着机械强度低、韧性差、热变型温度低和成型收缩率大等缺陷。用天然或合成粉体材料对聚丙烯树脂进行增强、增韧复合改性一直是塑料加工业倍受关注的内容,而采用普通未改性或改性粉体制备聚丙烯复合材料时,由于粉体粒子间的自聚集作用,复合材料的分散相易形成团聚,对引起复合材料性能破坏的应力集中不能起到有效分散作用;即使用常规纳米级粉体,在复合材料制备工艺中也难以很好避免粉体的团聚难题,不能形成均匀的纳米级分散,使制备的复合材料性能较纯基体材料有明显降低;此外,现商品销售的纳米级粉体多为化工合成工艺制备的,

成本较高,即使有一定的改善效果,也难以大量推广应用;达不到用填料改善性能、降低成本、扩大用途的目的。

由于蒙脱石矿物具有特殊的离子交换性和分散性,近年来在尼龙工程塑料改性应用中效果显著^[1~2],并且使用前的粉体一般仅控制在 $45\sim 75\mu\text{m}$,使改性粉体成本大为降低,为纳米材料大量应用提供了可能。因此,将蒙脱石矿物插层改性后向其他聚合物领域应用渗透成为当前复合材料制备研究的热点。但是,对 PP 来说,由于其极性很弱,用常规方法制备对尼龙类极性聚合物有很好应用效果的改性蒙脱石,仅对复合后 PP 的弯曲强度和热变型温度有一定改善,而对材料的拉伸强度、冲击强度等主要机械性能指标改善效果不明显。因此,根据 PP 的结构特

收稿日期:2003-12-09

基金项目:国土资源部重点科技计划发展项目(2002204)

作者简介:余丽秀(1962—),女,在读硕士生,研究员,主要从事非金属矿材料及复合材料的研

万方数据

征,有针对性地选择分散性强、价格低廉的改性剂和研究改性工艺,是制备性能优良的聚丙烯纳米复合材料的技术关键。

1 蒙脱石结构特征及性能

1.1 蒙脱石结构特征

蒙脱石是以二个硅氧四面体夹一个铝氧八面体构成单位晶胞,并在二维方向上连接成片、在 Z 轴方向以一定厚度叠加而成的层状矿物,主要存在于膨润土、累托石等层状或混层状硅酸盐粘土矿中,能直接或改型提纯后使用。由于蒙脱石四面体中的硅被铝、八面体中的铝被镁同晶置换,使片层表面具有过剩的负电荷,并通过层间吸附 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子达到晶胞电荷平衡,形成了平衡的双电层结构。同时,由于层面的负电性,层间阳离子很容易被其他浓度高、稳定性强、体积大的无机或有机阳离子置换,使蒙脱石被插层改性。当选用合适的改性剂时,插层改性后的蒙脱石粉体在使用过程中被解离为纳米单元,在基体材料中以纳米尺度均匀分散、结合,使基体材料力学、热学、电

学等性能得到明显改善,为天然蒙脱石矿物功能化应用提供了可能。

1.2 试验用蒙脱石原料性能

根据聚丙烯复合材料制备工艺,要求用于改性的蒙脱石粉体借助挤出法混合过程达到纳米级分散,而微量杂质不能同蒙脱石一样在该过程中达到纳米级解离,因而对改性蒙脱石原料的纯度要求较高,最低要求蒙脱石含量大于 90%;其次,从便于蒙脱石分散和提纯角度考虑,其层间可交换阳离子总量(CEC)应适中,一般选择 0.7~1.3mmol/g 为好;此外,从填料应用效果考虑,原料白度越高越好。自然界原生膨润土等矿种一般含蒙脱石仅 30%~60%,因此,提高原料的蒙脱石含量是改性应用的基础,而原料提纯可根据其原矿性质采用干法或湿法工艺^[3]。

试验选用内蒙某膨润土矿,其蒙脱石含量较高,经手工筛选提纯后矿样的化学成分及物化性能见表 1~2。

根据林鸿福^[4]蒙脱石矿物晶胞电荷计算方法,由表 1 化学成分分析结果知,此矿样 SiO_2 含量适中,可采用常规诱导法计算晶胞

表 1 提纯样品主要化学成分

项目	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	Fe_2O_3	TiO_2	Na_2O	K_2O
含量/%	56.47	16.97	2.32	4.78	3.34	0.31	0.088	0.034

表 2 提纯样品主要物化性能

项目	吸兰量 /mmol·g ⁻¹	蒙脱石含量 /%	105℃挥发 /%	CEC 值 /mmol·g ⁻¹	d ₀₀₁ 值 /nm	层间距 /nm
实测值	1.37	91.33	15.15	1.10	1.52	0.56

电荷。通过计算,其 $K_{\text{A-CEC}}$ 系数值为 4.1832,晶胞结构式近似式为 $\text{E}_{0.37}(\text{Al}_{1.33}\text{Fe}_{0.18}\text{Mg}_{0.57}\text{Ti}_{0.02})(\text{Si}_{13.93}\text{Al}_{0.07})\text{O}_{10}(\text{OH})_2\text{nH}_2\text{O}$,单位半晶胞电荷为 0.37,属过渡电荷型蒙脱石,在水中分散性较好,适宜层间插层改性。

2 改性蒙脱石粉体制备

能用于蒙脱石插层改性的改性剂品种较

多,可大致分为两类:反应型和非反应型。其中,反应型指交换后的有机阳离子仍保留酰胺键($-\text{CONH}_2$)或类似活性基团,在热、光、压力等作用下,能进一步发生缩聚反应,反应过程的热作用能使蒙脱石层间距撑大甚至解离成片状纳米单元,撑大或解离程度则由所用插层改性剂的品种和数量决定。反应型所用有机物多为长碳链氨基酸、醇酰胺或含不

饱和键的基团。氨基酸类改性剂的缺点是价格昂贵,其推广应用受到限制;而含不饱和键基团改性剂的选择则应考虑同所改性基体的结构有一定的相似性。非反应型指在溶液中能电离出有机阳离子(如季胺盐)或通过质子化加 H^+ 能生成有机阳离子(如伯胺 RNH_2 、仲胺 R_2NH 、叔胺 R_3N) 的蒙脱石插层改性剂,所用有机物中的 R 基为饱和烷基或含苯环烷基,其本身可起离子交换、偶联和撑大层间距的作用,目前此类改性剂价格较低,是大量应用的种类。

考虑改性蒙脱石粉体成本和 PP 的非极性结构,在探索试验对比基础上,最终选用季胺盐—苯乙烯复合插层改性剂及两步复合改性工艺。所用季胺盐可用单或双碳链长为 $C_{16\sim 22}$ 的氯化铵型,即先将提纯后的钠型或钙型蒙脱石用季胺盐改性处理,使蒙脱石层间距适当撑大,为下一步苯乙烯插层聚合形成通道;再在适量乳化剂、引发剂等作用下,滴加苯乙烯进行乳液插层聚合反应,利用生成

聚苯乙烯的体积效应使蒙脱石层间距增大到 $4nm$ 以上。有机季胺盐改性剂用量(以物质的量计) $\geq$ 提纯后蒙脱石阳离子交换总量(CEC)为好,苯乙烯用量则以需要撑大的层间距决定。具体步骤如下:

将提纯、改型后的钠基蒙脱石以 $5\sim 10g/L$ 浓度分散于水中,根据所用插层剂性质调节溶液 pH 值,控制溶液温度 $60\sim 80^{\circ}C$,直接加碎成小块的季胺盐固体,保温、高速搅拌反应 $1\sim 2h$;然后加少量十二烷基苯磺酸钠乳化剂、过硫酸铵引发剂等助剂,分散均匀后滴加苯乙烯进行乳液插层聚合反应;其中,控制蒙脱石:季胺盐:苯乙烯(以重量比计)为 $1:0.3\sim 0.6:0.8\sim 1.4$,反应产物经分离、洗涤、干燥、粉碎、筛分即为成品。由于有机插层剂耐热性稍差,改性后的样品干燥温度以不高于 $150^{\circ}C$ 或采用低温真空干燥为好。按以上步骤优化后的改性蒙脱石粉体样品编号为 BM-2A,粉体性能如表 3 所示。

表 3 PP 用插层改性蒙脱石粉体性能

样品名称	细度 — $0.076mm/\%$	$105^{\circ}C$ 挥发 / $\%$	$850^{\circ}C$ 失重 / $\%$	d_{90} 值 / nm	层间距 / nm	白 度
BM-2A	100	2.52	68.93	4.13	3.17	83.3

3 蒙脱石/聚丙烯纳米复合材料制备及性能表征

3.1 蒙脱石/聚丙烯纳米复合材料制备

试验用聚丙烯为新疆独山子石化公司生产的 T30S 型均聚树脂,熔融指数约 3.0,等规度 94.5;复合稳定剂为工业品自配;润滑剂为市售工业品液体白油。

主要试验和检测设备有:高速混料机、双螺杆挤出机、注塑机、万能材料试验机、冲击试验机、热变型维卡温度测定仪等。

将干燥的 PP 切片、改性蒙脱石粉体、稳定剂、润滑剂等按一定比例混合均匀,改性蒙脱石用量以重量百分含量计小于 10% 效果

为佳,其他助剂用量控制在 $0.1\%\sim 0.5\%$ 。采用双螺杆挤出机挤出造粒,机筒各区温度控制分别为 $190、220、240、235、230^{\circ}C$,机头温度 $220^{\circ}C$,通过调节主螺杆转速,控制物料在挤出机内的停留时间,利用螺杆的剪切力及 PP 分子链同蒙脱石改性插层剂有机基团的相互作用,将 PP 大分子链插入到已撑大的蒙脱石片层间,并将片层进一步撑开直至解离,最终使蒙脱石达到纳米尺度的均匀分散,使改性矿物与树脂复合形成蒙脱石/聚丙烯纳米复合材料。

3.2 蒙脱石/聚丙烯纳米复合材料性能表征

3.2.1 蒙脱石/聚丙烯纳米复合材料力学性能

表 4 蒙脱石/聚丙烯纳米复合材料力学性能

样品编号	改性蒙脱石用量 /%	拉伸强度 /MPa	冲击强度 /kJ·m ⁻²	弯曲强度 /MPa	热变型温度 /℃
PP-3-0	0	32.0	73.0	36.1	45.3
PP-3-1	4	33.9	74.2	46.3	56.0

表 4 为熔融挤出法蒙脱石/聚丙烯纳米复合材料力学性能的测试结果。

由表 4 可知,拉伸强度、弯曲强度、冲击强度、热变型温度(1.82MPa)等分别较纯聚丙烯树脂提高了 5.78%、28.25%、1.64%和 23.62%。

3.2.2 蒙脱石/聚丙烯纳米复合材料微观结构分析

将蒙脱石/聚丙烯纳米复合材料用 Leica 公司生产的 Ultracut R 型超薄冷冻切片机在-185℃切成<5μm 的薄片,用 FEL 公司生产 Tecnai 20 型高分辨率透射电子显微镜对切片摄相,其透射电镜照片见图 1。



图 1 复合材料切片透射电镜照片

图 1 中,左下部标注的粗黑直线为 100nm 长标尺,黑色图相为改性蒙脱石粉体分散后的片层形貌,由标尺可换算出片层厚度为 10~50nm;片层宽度为 50~150nm,改

性蒙脱石在 PP 基体中已呈纳米级分散。改性蒙脱石由使用前平均粒径 50μm 的普通粉体与 PP 粒料通过挤出复合作用后,在 PP 基体树脂中一维方向上实现了纳米尺度分散,纳米分散的蒙脱石颗粒对 PP 树脂的力学、热学性能有较大的改善,克服了一般粉体材料在聚合物体系中分散时存在的团聚难题,将使蒙脱石/聚丙烯纳米复合材料批量、经济的制备成为可能。

4 结 语

改性蒙脱石粉体是一种具有特殊结构和性能的功能性矿物粉体材料,其层板的化学组成和尺寸可以根据使用要求进行调整,因而具有品种变化繁多、改性产品应用领域广的特点。用蒙脱石改性的聚丙烯纳米复合材料具有密度小、强度高、耐热、阻燃的特性,为聚丙烯树脂改性提供了一个新的途径,也为蒙脱石矿物深加工利用开辟了一个新的发展空间。

参考文献:

[1]陈光明,李强,等. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料研究进展[J]. 高分子通报,1999(4):1~5.
[2]余丽秀,王秋霞,等. 蒙脱石/尼龙 6 纳米复合材料制备和应用研究[J]. 矿产保护与利用,2003(1):15~18.
[3]栾文楼,李明路. 膨润土的开发应用[M]. 北京:地质出版社,1998.
[4]林鸿福. 蒙脱石族矿物结构式的计算及其意义[J]. 地质研究,1985(2):24~37.

Research on Preparation of PP Nano-

Composites Using Modified Montmorillonite

YU Li-xiu^{1,2}, WANG Qiu-xia², FENG An-sheng²,

万方数据 NIU Ming-jun³, ZHANG Zhi-xiang^{1,2}, WU Bin²

攀枝花微细粒级(—19 μ m)钛铁矿回收探索试验

陈树民

(攀钢钛业公司选钛厂, 四川 攀枝花 617063)

摘要:通过对攀枝花微细粒级(—19 μ m)物料性质的研究,提出了回收钛铁矿的方法,并选择不同浮选药剂进行了选矿实验室试验。试验结果表明,采用强磁+浮选工艺流程能够回收攀枝花微细粒级(—19 μ m)钛铁矿。

关键词:微细粒级(—19 μ m)钛铁矿; 浮选; 磁选; 工艺流程

中图分类号:TD923 **文献标识码:**A **文章编号:**1000-6532(2004)05-0007-05

1 前 言

攀枝花选钛厂作为全国最大的回收钛铁矿产厂家,已形成了一定的规模。2002 年生产粗粒级钛精矿(+0.074mm)11 万多吨,细粒钛铁矿(—0.074mm)经国家“八五”、“九五”的科技攻关取得了一定的成效,并转化为现实生产力,现生产规模已达到 8 万 t

左右。随着攀钢对选矿厂铁精矿品位提高的要求,选矿厂采取了降低入选矿量,增加磨矿细度的措施,因此进入选钛厂的原料粒度将偏细。为了有效利用攀枝花的钛资源,2003 年选钛厂前 8 系列细粒级的回收建设工程正加紧实施,投产后,选钛厂细粒级生产规模将达到 14 万 t。根据长沙设计院和钛业公司拟定的选钛厂“十五”规划,到规划末期,选钛厂

(1. Graduate School, China University of Geosciences, Beijing, China; 2. National Engineering Research Center for Multipurpose Utilization of Non-metallic Mineral Resources, Zhengzhou, Henan, China; 3. Zhengzhou University, Zhengzhou, Henan, China)

Abstract : The method for preparing PP nano - composites using modified montmorillonite is introduced in this article. The mechanical property and microscopic structure of nano-composites is also analyzed. Test results showed that intercalation of montmorillonite with quaternary ammonium salt and styrene can be carried out by two-stage intercalation reaction. After mixed with PP and the mixture is melted and extruded in double spiral-lobe extruding machine,it is transformed into nano-composites. The products obtained can be satisfactory dispersed in PP at the size of <50nm. The tensile strength of the composites is 33.9MPa, flexural strength is 46.3MPa, impulsive strength is 74.2kJ/m², heat distortion temperature (1.82MPa)is 56℃. Compared with pure PP, these performance parameters are increased in 5.78%, 28.25%, 1.64% and 23.62% respectively.

Key words: Montmorillonite; Intercalation; PP; Nano-composites

收稿日期:2003-07-14

作者简介:陈树民(1963—),男,攀钢钛业公司选钛厂总工程师,高级工程师,主要从事选厂技术管理及选矿试验研究。

万方数据