

·研究简报·

乳液法 PVC/Na⁺-MMT 纳米复合材料的结构表征及性能研究*

石旭东 潘明旺** 李秀错 张留成 丁会利

(河北工业大学高分子科学与工程研究所 天津 300130)

关键词 乳液聚合, 聚氯乙烯, 钠基蒙脱土, 纳米复合材料

聚氯乙烯(PVC)是一种重要的通用塑料,其制品目前已广泛应用于化学建材和其它部门.尽管PVC具有诸多优点,但仍存在一些严重缺点.如热稳定和耐老化性能差,缺口冲击强度低等^[1].因此,对PVC改性的研究始终是人们关注的热点之一.

在过去的二十多年中,聚合物/粘土(Polymer layered silicate, PLS)纳米复合材料以其卓越的综合性能引起了人们的广泛兴趣.然而当为数众多的聚合物/粘土纳米复合材料被报道的同时,关于PVC/粘土纳米复合材料的报道却不多见. Ishida^[2]曾报道将粘土、环氧树脂、PVC与锡稳定剂共混制备纳米复合材料. Marquette大学的Wang, Wilkie^[3]等利用熔融共混法制备出PVC/粘土纳米复合材料,文中研究了粘土、增塑剂含量、熔融塑化时间及退火时间对所制复合材料的微观结构、力学性能和热性能的影响.此外国内的一些学者也在这方面进行了研究^[4,5].而利用乳液法原位聚合(*in situ* emulsion polymerization)制备PVC/蒙脱土(MMT)纳米复合材料少见文献报道.

乳液聚合法是一种既简便又具环境友好性的纳米复合材料合成方法.由于大分子的尺寸和亲油性,聚合物难以插入具有高级性表面的MMT片层间^[6].所以,通常制备PLS纳米复合材料时常对MMT进行有机化处理.然而MMT容易吸水膨胀,并能在水中形成稳定的悬浮液.因此MMT的这一特点为乳液聚合法制备PVC/Na⁺-MMT纳米复合材料提供了可能,我们将无需对蒙脱土进行有机改性便可制备PLS纳米复合材料.

本文采用乳液聚合的方法制备了PVC/Na⁺-MMT纳米复合材料,借助X-射线衍射(XRD)和透

射电子显微镜(TEM)对材料的微观结构进行了表征,并对材料的力学性能及热性能进行了研究.

1 主要原料

氯乙烯(VC),工业聚合级,含量在99.99%以上,由天津化工厂提供.无机钠离子蒙脱土(Na⁺-MMT),商品名为Cloisite Na⁺,粒径2~13 μm,美国南方粘土公司提供.乳化剂,十二烷基硫酸钠(SDS),化学纯.引发剂,过硫酸钾(K₂S₂O₈),化学纯,用水重结晶精制. pH调节剂,氢氧化钠(NaOH),化学纯.加工助剂,硬脂酸钙,化学纯;十八醇,化学纯;京锡8831,工业级.

2 PVC/Na⁺-MMT 纳米复合材料的制备

将一定数量的无机钠离子蒙脱土(Cloisite Na⁺)、1.20 g K₂S₂O₈、4.00 g SDS及1000 mL去离子水混合并搅拌均匀,用1% NaOH溶液调节pH值在9~11范围,然后倒入2 L聚合釜中.将聚合釜密闭,抽真空后,加入400 g VC单体,冷搅2 h后,升温至(50 ± 0.5)℃进行聚合.当釜内压力下降一定值时快速冷却至室温,终止反应,排出未反应的氯乙烯单体,出料.通过计算得单体转化率大于85%.将所得乳液于-20℃下冷冻8 h,经破乳、过滤、洗涤、干燥后得所需树脂粉料.

将树脂粉料与加工助剂按一定比例(树脂:京锡:硬脂酸钙:十八醇 = 100:4:0.8:0.8)在KDF-260型多功能粉碎机中混合一定时间.在双辊筒炼胶机上混炼5 min左右,其中前辊温约为175℃,后辊温约为170℃.然后经液压机压片,制样,试样用于TEM、XRD、力学性能及维卡软化点的测试.

3 测试

3.1 X-射线衍射(XRD) 采用德国DRAX-RC

* 2003-06-30 收稿, 2003-08-21 修稿; 河北省自然科学基金资助项目(基金号 500017); 教育部高等学校骨干教师资助项目; 河北省教育厅博士基金项目; ** 通讯联系人

型 X-射线衍射仪进行测试,测试样品为所制板材.测试条件 $\text{CuK}\alpha$ 辐射,管电流为 180 mA,扫描范围 $1 \sim 15^\circ$,扫描速率为 $1^\circ/\text{min}$.

3.2 透射电镜(TEM) 采用日本 Hitachi H-800 型 TEM 观察复合材料的形态,试样为复合树脂乳液及复合材料板材,板材经液氮冷冻后进行超薄切片.

3.3 冲击性能测试 采用 X CJ-40 Charpy 简支梁冲击试验机(河北承德试验机厂生产)进行冲击试验,所制板材按 GB/T 1043-93 标准,测试温度约为 20°C .每组试样 6 个,测试结果取算术平均值.

3.4 拉伸性能测试 采用 CMT-6104 型拉力试验机(深圳新三思计量技术有限公司生产)进行拉伸试验.将 4 mm 厚板材制成哑铃型试样,放置 48 h 后测试.拉伸速度为 5 mm/min ,测试温度为 20°C .每组试样 5 个,测试结果取其算术平均值 $\bar{X}$,并计算标准偏差 S ,其变异系数 $CV = S/\bar{X} \leq 1.97\%$.

3.5 热失重分析(TGA) 采用杜邦公司 SDT-260 型热失重分析仪,试样为合成的 $\text{PVC}/\text{Na}^+\text{-MMT}$ 树脂,升温速率为 20 K/min ,扫描范围为室温 $\sim 800^\circ\text{C}$,氮气氛,流量为 50 mL/min .

3.6 维卡软化点(VSP) 采用 XWB-300F 型热变形、维卡软化点温度测定仪进行测试.试样尺寸为 $15 \text{ mm} \times 15 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$,升温速度为 50°C/h .

4 微观结构表征

首先,通过透射电镜(TEM)直接观察了 $\text{PVC}/\text{Na}^+\text{-MMT}$ 复合树脂乳液的微观形态,图 1 为 MMT 含量为 6.0% 时复合树脂乳液的 TEM 照片.图中黑色线条为 MMT,圆形颗粒为 PVC 乳胶粒子.从这张放大 15×10^4 倍的电镜照片可以看到 MMT 与 PVC 乳胶粒子分散良好,乳胶粒粒径分布也较为均匀.MMT 的高溶胀性使得其以很薄的片层形式(厚度 $\leq 7 \text{ nm}$)分布于水中,其片层表面或边缘附集有一些 PVC 乳胶粒子.究其形成过程可能是由于 MMT 的吸附作用,会使一部分乳化剂于 MMT 片层表面或边缘形成乳胶束;另一部分则仍在水相中形成乳胶束.然后 VC 单体在乳胶束中聚合形成乳胶粒子.

由于工业上直接利用 PVC 乳液的场合不多,并且复合树脂乳液经过破乳、洗涤、干燥及加工等一系列过程后 MMT 的分散是否发生变化仍需研究.因此,进一步对复合材料板材试样的微观结构进行了表征.利用 X-射线衍射(XRD)测定硅酸

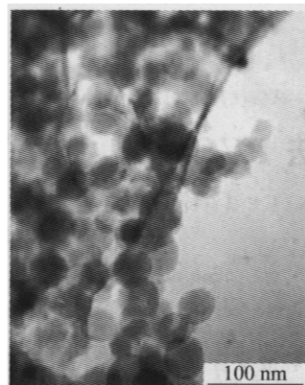


Fig. 1 TEM photograph of the emulsion of $\text{PVC}/\text{Na}^+\text{-MMT}$ nanocomposite

盐片层间距在插层前后的变化,即不同层内晶胞(001)面之间距离的变化,可以很容易监视有机小分子或聚合物大分子插入蒙脱土层间的效果^[7].并且根据衍射峰的位置可以利用 Bragg 方程精确地计算出硅酸盐片层间距.图 2 分别为 $\text{Na}^+\text{-MMT}$ 及不同土含量 $\text{PVC}/\text{Na}^+\text{-MMT}$ 纳米复合材料的 XRD 曲线.其中 $\text{Na}^+\text{-MMT}$ 在 $2\theta = 7.43^\circ$ 出现特征衍射峰,由 Bragg 方程 $2d\sin\theta = \lambda$ 计算出其片层间距为 1.19 nm .从图中看到,在测试的衍射角范围内,复合材料中 MMT 的特征衍射峰完全消失,表明复合材料中 MMT 片层可能已基本剥离^[8].

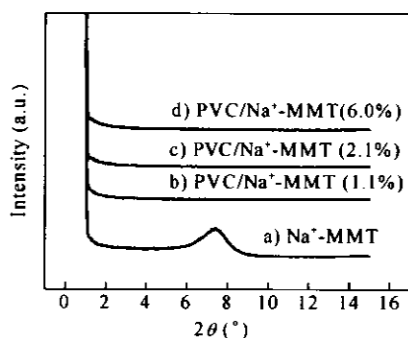


Fig. 2 XRD patterns of $\text{PVC}/\text{Na}^+\text{-MMT}$ nanocomposites with different MMT content

虽然 XRD 已广泛应用于聚合物/粘土纳米复合材料的表征,但其也具有一定的局限性.如,由于测试条件所限,较低的粘土含量将会导致特征衍射峰的“弱化”甚至“偏离”.因此,仍须借助 TEM 来表征材料的微观结构.图 3 为放大 10 万倍的 $\text{PVC}/\text{Na}^+\text{-MMT}$ 复合材料板材(蒙脱土含量为 2.1% 时)的电镜照片.从这张照片上可以看到蒙脱土初级粒子的厚度小于 20 nm ,长度方向小于 200 nm ,且以任意方向无规分散于聚合物基体中.

实验结果表明复合树脂乳液经过一系列后期处理过程后,由于水分子的抽出,MMT 片层会发生堆积.然而在本文所制备的复合材料中,MMT 仍能以纳米尺度较为均匀地分散于 PVC 基体中,形成纳米复合材料.



Fig. 3 TEM photograph of PVC/Na⁺-MMT nanocomposite

5 力学性能

通常作为刚性填料的无机物颗粒在聚合物基体中往往起到应力集中剂的作用.这些刚性颗粒在受力时不能变形,也不能终止裂纹,会使被填充的塑料脆性增加.然而如果无机填料表面与基体树脂之间存在适当的结合力便会提高复合材料的冲击强度,这种改进作用一般仅限于较低的填料浓度和分散良好的粒径较小填料.因此纳米粒子的开发和应用使这方面的探索变得非常有意义.图 4 为复合材料缺口冲击强度及拉伸强度随 MMT 含量变化关系图.从图中可以看到,MMT 的加入大大提高了复合材料的冲击强度.当 MMT 含量为 2.1% 时,复合材料的冲击强度比纯 PVC 的提高了近一倍,其拉伸强度下降很少.然而,随着体系中 MMT 含量的继续增大,材料的冲击性能逐渐下降.同时,材料的拉伸强度也开始明显下降.

材料力学性能的提高与纳米尺度的蒙脱土片层在聚合物基体中的均匀分散有关.一方面,蒙脱土片层分散于聚合物基体中形成的“纳米效应”使蒙脱土片层与聚合物之间的界面相互作用更强.另一方面,PVC 分子链的运动受到蒙脱土片层的限制,蒙脱土片层在聚合物基体中起到交联点的作用^[9].但是随着土含量的继续增大,MMT 片层在聚合物基体中的分散效果变差,一些较大的片层聚集在体系中起到了应力集中点的作用.此外,无机蒙脱土中少量杂质的存在可能会引起 PVC 的降解,从而使得制品性能下降.

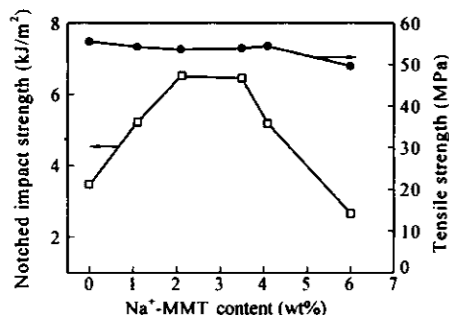


Fig. 4 Dependence of mechanical strength on the MMT loading for PVC/Na⁺-MMT nanocomposites

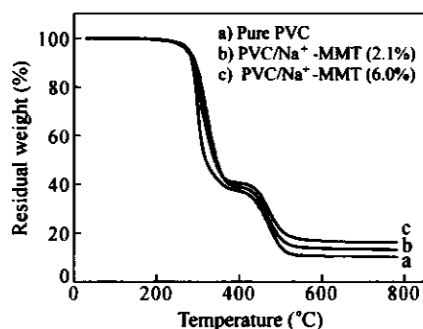


Fig. 5 TGA of the PVC/Na⁺-MMT nanocomposites with different Na⁺-MMT content

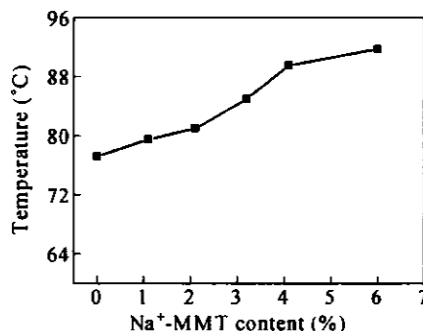


Fig. 6 Influence of MMT content on VSP of PVC/Na⁺-MMT nanocomposites

6 热性能

PVC 热稳定性欠佳,加热到 130℃ 以上即开始分解放出氯化氢,在 200℃ 左右就急剧分解而炭化,从而引起其制品性能的降低.蒙脱土是一种具有高的热稳定性和阻隔性的层状硅酸盐,不论是插层型还是剥离型纳米复合材料,蒙脱土片层在二维方向上的阻隔作用将对聚合物凝聚相的降解燃烧产生重大影响^[10].经研究发现,在 PVC/有机 MMT 纳米复合材料体系中,蒙脱土的存在可以

延缓大分子链脱除 HCl 的过程,从而达到提高材料耐热性的目的^[4]。图 5 表明,所制复合材料的耐热性能得到改善,材料的起始分解温度与纯 PVC 接近,失重 50% 时的温度却随 Na⁺-MMT 含量的增加明显提高。

工业生产中常用维卡软化点 (VSP) 来表征塑

料耐热性的好坏。从图 6 不同 MMT 含量对复合材料维卡软化点的影响结果同样可以看到,随着蒙脱土含量的增加复合材料的维卡软化点明显提高,材料的耐热性能增加。这是由于插入 MMT 层间的分子链受到片层的阻隔作用和限制作用,材料的热稳定性得到提高。

REFERENCES

- 1 Wu Peixi(吴培熙), Zhang Liucheng(张留成). Polymer Blending Modification(聚合物共混改性), Beijing(北京): China Light Industry Press(中国轻工业出版社), 1996. 207 ~ 208
- 2 Ishida H, Campbell S, Blackwell J. Chem Mater, 2000, 12: 1260 ~ 1267
- 3 Wang D, Parlow D, Yao Q, Wilkie C A. J Vinyl Add Tech, 2001, 7: 203 ~ 213
- 4 Du Jianxin, Wang Dongyan, Wilkie Charles A, Wang Jianqi. Polym Degrad Stab, 2003, 79: 319 ~ 324
- 5 Wang Chaoying, Qiao Xiuying, Zhang Yong, Zhang Yinxu. Polym Test, 2003, 22: 453 ~ 461
- 6 Choi Yeong Suk, Wang Ki Hyun, Xu Mingzhe, Chung In Jae. Chem Mater, 2002, 14: 2936 ~ 2939
- 7 Liu Xiaohui(刘晓辉), Fan Jiaqi(范家起), Li Qiang(李强), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Qi Zongneng(漆宗能). Acta Polym Sin(高分子学报), 2000, (5): 563 ~ 567
- 8 Zhou Ninglin(周宁琳), Xia Xiaoxian(夏小仙), Wang Yanru(王延儒). Acta Polym Sin(高分子学报), 2002, (2): 253 ~ 256
- 9 Ma Jisheng(马继盛), Qi Zongneng(漆宗能), Zhang Shufan(张树范). Acta Polym Sin(高分子学报), 2001, (3): 325 ~ 328
- 10 Shu Zhongjun(舒中俊), Qi Zongneng(漆宗能), Wang Fosong(王佛松). Polym Bull(高分子通报), 2000, (4): 65 ~ 70

STUDIES ON THE MORPHOLOGY AND PROPERTIES OF PVC/Na⁺-MMT NANOCOMPOSITES PREPARED BY *in situ* EMULSION POLYMERIZATION

SHI Xudong, PAN Mingwang, LI Xiucuo, ZHANG Liucheng, DING Huili

(Institute of Polymer Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)

Abstract Nanocomposites were prepared by a simple technique of emulsion polymerization using VC monomer and Na⁺-montmorillonite. The nano-structure of the composites was studied with the aid of X-ray diffraction and transmission electron microscopy, and the mechanical and thermal properties of the composites were also tested. The results showed that the silicate layers were delaminated or partially exfoliated in the PVC matrix. The impact strength of the material with 2.1% MMT was almost two times as high as that of pure PVC, while the tensile strength decreased little. However, the mechanical strength of the composites began to decrease with further increasing the amount of MMT. The TGA results showed that the temperature, at which a 50% weight loss of the composites occurred, was higher than that of pure PVC. The vicat softening temperatures of composites were enhanced with increasing MMT content.

Key words Emulsion polymerization, PVC, Na⁺-MMT, Nanocomposites