

聚氯乙烯/纳米水滑石复合材料的形态与力学性能*

王 辉 包永忠** 黄志明 翁志学

(浙江大学聚合反应工程国家重点实验室 杭州 310027)

摘 要 对由原位悬浮聚合制备的聚氯乙烯(PVC)/纳米水滑石复合树脂加工得到的纳米复合材料的形态和力学性能进行了研究,并与直接熔融加工得到的 PVC/纳米水滑石复合材料进行比较.发现由前一方法得到的 PVC/纳米水滑石复合材料中纳米水滑石的分散性明显优于由后一方法得到的 PVC/纳米水滑石复合材料,水滑石以初级粒子形式存在,分散良好,无明显团聚体;与之对应,由前一方法得到的 PVC/纳米水滑石复合材料的力学性能也明显优于由后一方法得到的 PVC/纳米水滑石复合材料,当纳米水滑石含量小于 5 wt% 时,复合材料的杨氏模量、拉伸强度和缺口冲击强度均随水滑石含量增加而增大;纳米水滑石的引入可显著提高复合树脂的热稳定性;PVC/纳米水滑石复合材料的储能和损耗模量略大于纯 PVC 材料,而损耗因子和玻璃化温度变化不大.

关键词 聚氯乙烯, 纳米水滑石, 复合材料, 形态, 力学性能

水滑石(hydrotalcite, HT)是化学组成为 $Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_x(OH)_2A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$ ($0 < x < 1$, $m = 0 \sim 2$) 的一类化合物的统称,它具有类似层状硅酸盐(如蒙脱土)的纳米层板结构和可交换的层间离子,但层间可交换离子为阴离子^[1].水滑石具有吸附中和氯化氢的作用,它对聚氯乙烯(PVC)热稳定的影响及作用机理研究已较多^[2-4].Wang 等^[5]发现随水滑石含量增加,由熔融加工方法制备的 PVC/水滑石复合材料的热稳定和阻燃性能提高,但材料的抗冲和拉伸强度随水滑石含量增加而降低.此外,采用水滑石改性其它聚合物的研究也有报道.赵芸等^[6]在聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)合成过程中加入纳米水滑石,研究了水滑石表面处理方法对其在 PMMA 中分散和材料透光性的影响.Chen 等^[7]采用在 PMMA 合成过程中原位生成水滑石的方法,合成了水滑石分散均匀、透光性好的 PMMA/水滑石纳米复合材料.Hsueh 等^[8,9]分别采用氨基月桂酸和氨基苯甲酸插层改性水滑石,制备了水滑石剥离分散的环氧树脂/水滑石和聚酰亚胺/水滑石纳米复合材料,材料的力学性能有明显提高.

采用纳米水滑石改性 PVC,在提高 PVC 热稳定性的同时,又可发挥纳米粒子对 PVC 力学性能等的改进作用,有望得到综合性能优良的 PVC 复合材料.本文对由悬浮聚合制备的 PVC/纳米水滑

石复合树脂及加工后材料的微观结构和性能进行了研究,并与熔融加工的 PVC/纳米水滑石复合材料进行比较.

1 实验部分

1.1 原材料

硬脂酸锌表面处理纳米水滑石,前体分子结构式为 $Mg_{0.67}Al_{0.33}(OH)_2(CO_3)_{0.17} \cdot 2H_2O$,初级粒子粒径为 20 ~ 60 nm,大连富美达新材料科技有限公司生产;氯乙烯(VC),工业级,杭州电化集团公司提供;聚合用分散剂聚乙烯醇和纤维素醚为日本合成化学产品;引发剂过氧化二碳酸双(2-乙基)己酯和偶氮二异丁腈由天津阿克苏化学有限公司提供;加工用助剂有机锡和环氧大豆油均为工业级产品.

1.2 PVC/纳米水滑石复合树脂的制备

PVC/水滑石复合树脂由改性纳米水滑石存在下的 VC 水相悬浮聚合(原位悬浮聚合)制备^[10],分散剂采用聚乙烯醇和纤维素醚,引发体系由过氧化二碳酸双(2-乙基)己酯和偶氮二异丁腈复合组成,聚合温度 57℃.

1.3 PVC/纳米水滑石复合树脂的加工及 PVC/纳米水滑石复合加工

将 100 g 不同水滑石含量的 PVC/纳米水滑石复合树脂、3.5 g 有机锡、1.5 g 环氧大豆油混合,

* 2004-05-18 收稿,2004-07-02 修稿;浙江省重大科技攻关资助项目(项目号 011101619);

** 通讯联系人, E-mail: yongzhongbao@cmsce.zju.edu.cn

采用 Haake 90 转矩流变仪熔融加工, 起始温度 180℃, 转子转速为 50 r/min, 混合时间为 5 min. 将得到的复合物在 185℃ 和 35 MPa 的液压机下压制 8 min, 冷却得到 PVC/纳米水滑石复合材料。

将 100 g 纯 PVC 树脂、不同用量的纳米水滑石、3.5 g 有机锡、1.5 g 环氧大豆油混合, 采用相同方法, 得到直接熔融混合型 PVC/纳米水滑石复合材料。

1.4 纳米水滑石和 PVC/纳米水滑石复合材料的结构和性能表征

采用日本 Shimadzu 公司 XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪 (Cu 靶, $K\alpha$ 射线, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$, 管压 40 kV, 管流 34 mA, 角度范围 $2\theta = 3^\circ \sim 70^\circ$) 测定水滑石晶体结构。采用日本电子 JEOL 产 JSM-1200EX T20 透射电镜观察水滑石和 PVC/纳米水滑石复合材料的微观结构。

采用 Perkin-Elmer 公司产 Pyris 热失重仪, 在氮气气氛和 10 K/min 升温速率下, 分析 PVC 和 PVC/纳米水滑石复合树脂的热失重特性。

采用意大利 CEAST 公司产摆锤冲击仪和德国产 Zwick 万能试验机, 分别按国标 GB 1043 和 GB 1040, 在 25℃ 下测定 PVC 材料的 Charpy 缺口冲击强度和拉伸性能, 测试温度 25℃。

采用 Du-Pont 2980 动态力学分析仪测定 PVC 和 PVC/纳米水滑石复合材料的粘弹性, 升温速率为 2 K/min。

2 结果与讨论

2.1 PVC/纳米水滑石复合材料的结构

图 1 为纳米水滑石前体和硬脂酸锌改性水滑石的 XRD 谱图。可见, 两者都具有水滑石的特征衍射峰, 反映层状结构的 3 个衍射强度较大的特征衍射峰分别出现在 $2\theta = 11.6^\circ$ 、 23.5° 和 34.5° , 对应着层间距 $d(003)$ 和两个高级反射 $d(006)$ 和 $d(009)$, 对应的层间距为 0.758 nm; 同时可见, 硬脂酸锌改性后 $d(003)$ 位置不变, 说明硬脂酸锌仅为表面改性, 硬脂酸根没有插层到水滑石层间而使层间距增大。

经转矩流变仪直接熔融混合的 PVC/纳米水滑石复合材料的典型 TEM 照片如图 2 所示。由图可见, 部分水滑石以初级粒子形式存在, 分散尺寸小于 100 nm, 但同时也存在纳米水滑石团聚体, 分散尺寸大于 100 nm, 说明直接混合并不能使纳米水滑石团聚体完全解离分散, 得到的复合物也

不是真正的纳米复合材料。

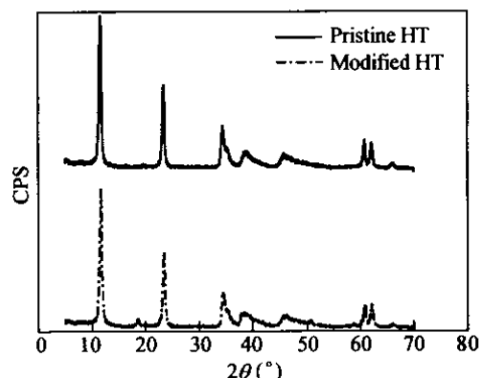


Fig. 1 XRD patterns of pristine hydrotalcite and modified hydrotalcite

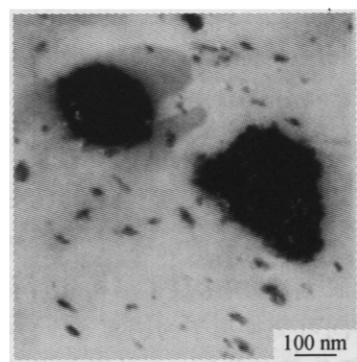


Fig. 2 TEM micrograph of PVC/nano-hydrotalcite composite prepared by direct melt mixing (hydrotalcite fraction 2 wt %)

原位悬浮聚合得到的 PVC/纳米水滑石复合树脂经熔融加工后, 取样测试得到典型 TEM 照片如图 3 所示。由图可见, 水滑石以纳米尺度、一定取向均匀分布于 PVC 基体中, 水滑石纳米粒子大多呈短棒或鹅卵状, 无大的水滑石团聚体存在, 这是由于硬脂酸锌表面处理的水滑石与氯乙烯单体有很好的浸润性, 能在氯乙烯液滴中很好分散, 并被聚合形成的 PVC 包覆, 在加工过程中不易发生纳米水滑石粒子的再团聚, 形成纳米水滑石粒子分散良好、真正的 PVC/水滑石纳米复合材料。

2.2 PVC/纳米水滑石复合树脂的热稳定性

图 4 反映了纳米水滑石含量对由 TGA 得到的热失重为 5% 和 10% 时的 PVC 热分解温度的影响。由图可见, PVC 热分解温度随着水滑石含量的增加而增加, 但当水滑石含量较高时, 热分解温度基本保持不变。这说明水滑石的加入能明显延缓 PVC 的热降解。这是由于 PVC 的初期热降解以脱除氯化氢为主, 产生的氯化氢对降解又有催化作

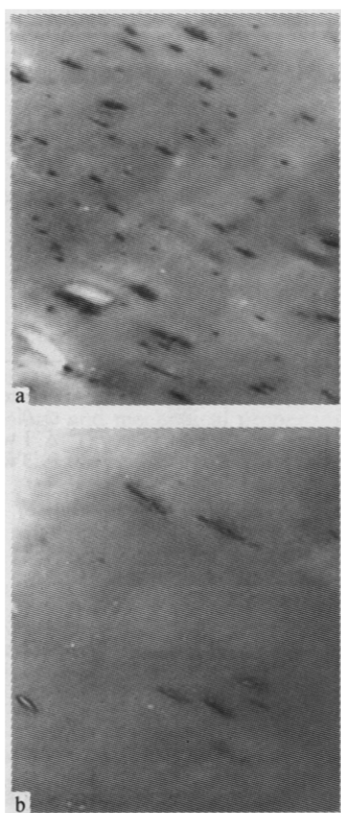


Fig. 3 TEM micrographs of PVC/nano-hydralcite composite obtained by processing *in situ* polymerized composite resin (hydralcite fraction 1.67 wt%)
a) $\times 20$ k; b) $\times 60$ k

用,水滑石能吸收、反应消耗氯化氢,因此能提高PVC的热稳定性。

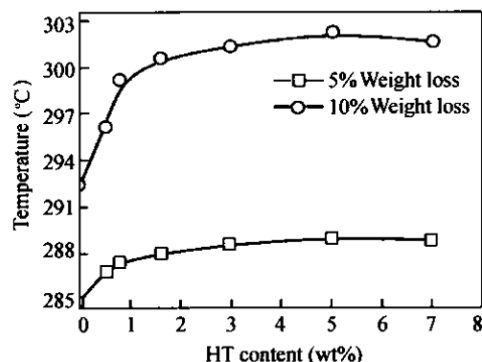


Fig. 4 Effect of HT content on the decomposition temperature of PVC at 5% and 10% weight loss from TGA

2.3 PVC/纳米水滑石复合材料的力学性能

分别测试了直接熔融混合和原位聚合后熔融加工制备的PVC/纳米水滑石复合材料的拉伸和抗冲性能,得到水滑石含量对复合材料拉伸强度、杨氏模量缺口冲击强度的影响分别如图5、6和7所示。

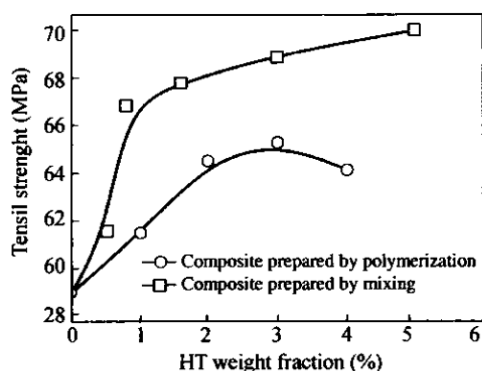


Fig. 5 Influence of HT fraction on tensile strength of PVC composite

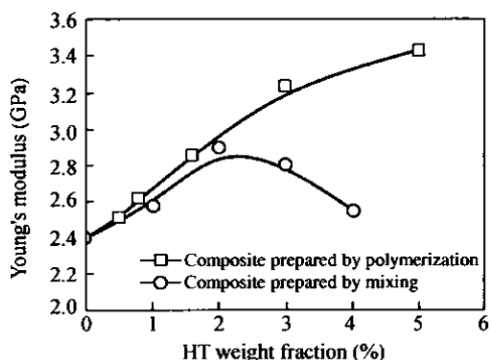


Fig. 6 Influence of HT fraction on Young's modulus of PVC composite

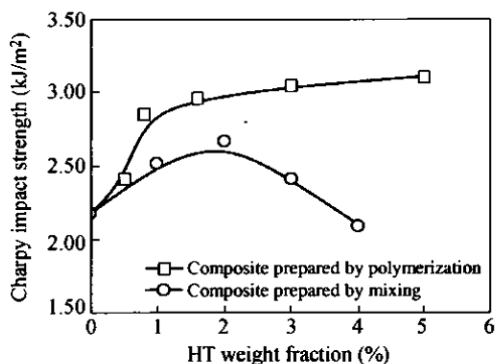


Fig. 7 Influence of HT fraction on Charpy impact strength of PVC composite

由图可见,当水滑石含量小于5%时,由原位悬浮聚合PVC/纳米水滑石复合树脂加工而成的PVC/纳米水滑石复合材料的拉伸强度、杨氏模量和冲击强度均随水滑石含量的增加而增加,表现出良好的纳米改性效应。这是由于纳米水滑石粒子以短棒或鹅卵状均匀分布在PVC基体中,起到类似短切纤维的作用,对PVC有很好的增强作用,同时又有一定的刚性增韧作用。对于直接熔融

加工形成的 PVC/纳米水滑石复合材料,当水滑石含量在 2% 以内时,材料的拉伸强度、杨氏模量和冲击强度也有一定提高,但提高幅度均小于由原位悬浮聚合 PVC/纳米水滑石复合树脂加工而成的 PVC/纳米水滑石复合材料;当水滑石含量大于 2% 时,材料的拉伸强度、杨氏模量和冲击强度又出现下降,这是由于纳米水滑石在 PVC 基体中分散不匀,存在严重团聚现象所致。

2.4 PVC/纳米水滑石复合材料的动态力学性能

由于由原位悬浮聚合复合树脂加工而成的 PVC/纳米水滑石复合材料具有良好的力学性能,因此对其动态力学性能又进行了研究,得到水滑石含量对 PVC/纳米水滑石复合材料的储能模量 (E')、损耗模量 (E'') 和损耗因子 ($\tan\delta$) 随温度的变化如图 8、9 和 10 所示。

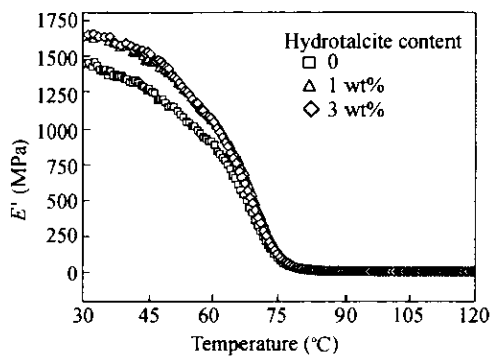


Fig. 8 E' of PVC/nano-hydrocalcite composites with various hydrocalcite contents

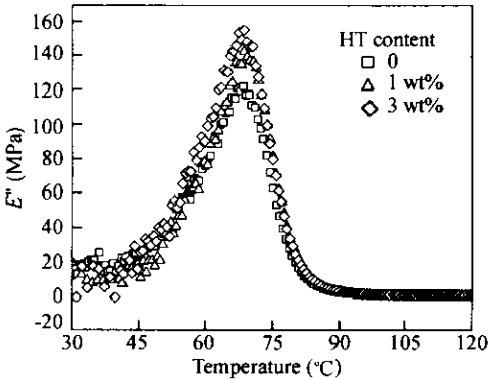


Fig. 9 E'' of PVC/nano-hydrocalcite composites with various hydrocalcite contents

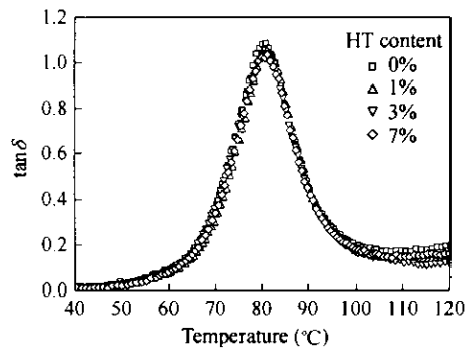


Fig. 10 $\tan\delta$ of PVC/nano-hydrocalcite composites with various hydrocalcite contents

由图 8 可见,在小于玻璃化温度区域,PVC/纳米水滑石复合材料的 E' 大于纯 PVC,而在橡胶平台区域,不同水滑石含量的 PVC/纳米水滑石复合材料和纯 PVC 材料的 E' 相近.由图 9 可见,在玻璃化转变附近,PVC/纳米水滑石复合材料的 E'' 也大于纯 PVC.由图 10 可见,不同水滑石含量 PVC/纳米水滑石复合材料和纯 PVC 材料的 $\tan\delta$ 和 $\tan\delta$ 峰值对应的转变温度(即玻璃化温度)基本相近.以上结果与 PVC/MMT 纳米复合材料的规律相似^[11],同时也说明纳米水滑石的加入对 PVC 分子链活动性的影响不大。

REFERENCES

1 Cavani F,Trifiro F,Vaccari A. Catal Today,1991,11:173 ~ 301

2 van der Ven L,van Gemert M L M,Batenburg L F,Keern J J,Gielgens L H,Koster T P M,Fischer H R. Appl Clay Sci,2000,17:25 ~ 34

3 Zhang Qiang(张强),Lu Binjie(吕斌杰). J Beijing University Chem Technol(北京化工大学学报),2002,29(1):36 ~ 38

4 Hua Youqing(华幼卿),Qin Qian(秦倩). Polym Materials Sci & Enging(高分子材料科学与工程),2003,19(3):172 ~ 175

5 Wang X D,Zhang Q. Polymer International,2004,53:698 ~ 707

6 Zhao Y,Liang J,Li F,Duan X.Chinese J Appl Chem,2003,20(4):382 ~ 383

7 Chen W,Li F,Qu B J. Solid State Communications,2004,130:259 ~ 263

8 Hsueh H B,Chen C Y. Polymer,2003,44(18):5275 ~ 5283

9 Hsueh H B,Chen C Y. Polymer,2003,44(4):1151 ~ 1161

10 Bao Y Z,Huang Z M,Weng Z X. China patent, Application Number 200410017944.6. 2004-04-21

11 Wan C Y,Qiao X Y,Zhang Y,Zhang Y X. Polymer Testing,2003,22:453 ~ 461

MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLY(VINYL CHLORIDE)/NANO-HYDROTALCITE COMPOSITES

WANG Hui, BAO Yongzhong, HUANG Zhiming, WENG Zhixue

(*State Key Laboratory of Polymer Reaction Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027*)

Abstract Poly(vinyl chloride) (PVC)/nano-hydrotalcite composites were obtained by processing PVC/nano-hydrotalcite composite resins prepared by suspension polymerization of vinyl chloride in the presence of hydrotalcite. The morphology and mechanical properties of PVC/nano-hydrotalcite composites were investigated and compared with those of PVC/nano-hydrotalcite composites prepared by direct melt mixing of PVC and nano-hydrotalcite. It was shown that hydrotalcite particles were dispersed much more homogeneous in PVC composites prepared by the first method. In these composites hydrotalcite particles existed mainly as primary particles of nanoscales with no obvious aggregation. As a result, PVC composites prepared by the first method had better mechanical properties than those prepared by the second method. The tensile strength, Young's modulus and Charpy impact strength of PVC composite increased with increasing the content of nano-hydrotalcite in a range of less than 5 wt%. The thermal stability of PVC composite resin increased as the weight fraction of nano-hydrotalcite increased. The storage modulus and the loss modulus of PVC/nano-hydrotalcite composites were all slightly higher than those of the pristine PVC in the temperature region below and around the glass transition. $\tan\delta$ and glass transition temperature of PVC/nano-hydrotalcite composites were almost as same as those of the pristine PVC.

Key words Polyvinyl chloride, Nano-hydrotalcite, Composite, Morphology, Mechanical property