文章编号: 1000-3851(2003)05-0082-06

镁铝碳酸根型LDH与聚氯乙烯的复合性能研究

杨巧珍, 李 峰, 段 雪
(北京化工大学 可控化学反应科学与技术基础教育部重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 研究了改性MgAl-CO_3^{2-}型层状双金属复合氢氧化物(LDH)对聚氯乙烯(PVC)的复合和热稳定效果。结果表明: 复配型硅烷偶联剂、硅烷偶联剂和铝钛复合偶联剂改性的LDH比未改性LDH在PVC中分散得均匀, 团聚度减小, 而且所得复合材料的力学性能均有所提高。LDH/PVC复合材料比未加LDH的空白PVC静态热稳定性好, 而改性LDH/PVC比未改性LDH/PVC热稳定性好。但随着LDH加入量增加, LDH/PVC复合材料的热稳定性会降低。

关键词: LDH; 聚氯乙烯; 改性; 复合材料
中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

STUDY ON PROPERTIES OF COMPOSITE MATERIALS OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDE AND POLYVINYL CHLORIDE

YANG Qiaozhen, LI Feng, DUAN Xue
(The Key Laboratory of Science and Technology of Controllable Chemical Reactions, Ministry of Education, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Layered Double Hydroxide (LDH) was synthesized and modified with different coupling agents, then modified LDH as heat stabilizer was filled into polyvinyl chloride (PVC) to form composite materials. Samples were characterized by XRD, IR, TEM and Particle Size Analysis. The results showed that dispersion properties of LDH in PVC were improved, and mechanical properties and heat stability of LDH/PVC composite materials were prompted.

Key words: layered double hydroxide; polyvinyl chloride; modification; composite material

聚氯乙烯(PVC)在160℃～200℃加工时, 其中的缺陷部位受热活化易形成自由基, 引发脱HCl降解反应, 形成共轭双键多烯而颜色变深, 随之各种物理性能恶化, 因此应用时需要加入PVC热稳定剂。目前PVC热稳定剂发展趋势向着低毒、无毒和复合型方向发展。双金属复合氢氧化物(水滑石)是一种具有层状结构的二维纳米材料, 典型代表是含碳酸根的镁铝水滑石[$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$](LDH)[1～5], 它独特的层状结构特征使其成为一种在吸附、离子交换、催化和功能助剂等方面具有巨大潜力的新型无机功能材料, 受到国内外广泛的关注。由于LDH呈碱性, 能有效吸收HCl, 可阻止PVC因HCl的自催化而引发进一步的降解反应[6～8], 同时LDH还具有结构稳定、无毒无臭、良好的光稳定性、不挥发、不升华、不迁移、不会被水、油或溶剂抽出的特性, 因此有望成为优良的PVC热稳定剂而在工业上得到广泛应用。为此本文作者研究了LDH对PVC的复合和热稳定效果[9～11], 以得到一些有价值的结论和规律。

1 实验部分

1.1 主要原料

试剂: 复配型硅烷偶联剂AG-102(南京紫金化工研究所), 硅烷偶联剂A-171(南京曙光化工厂), 铝钛复合偶联剂OL-128S(山西化工研究所), 分别简写为A_1(代表AG-102), A_2(代表A-171), B_1(代表OL-128S); 聚氯乙烯(PVC, 北京化工二厂); 邻

收稿日期: 2002-07-08; 收修改稿日期: 2002-11-06
基金项目: 北京市自然科学基金资助项目(2002016)
作者介绍: 杨巧珍(1966-), 女, 博士研究生, 研究方向为新型无机功能材料。
通讯作者: 段 雪, E-mail: duanx@mail.buct.eud.cn

苯二甲酸-2-乙基已酯(DOP, 天津化学试剂二厂); 二月桂酸二丁基锡(C101, 北京化工三厂)。

1.2 LDH 制备及改性

LDH 的合成采用成核/晶化隔离法[5]。称取一定量 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (0.36 mol, 92.3 g) 和 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (0.18 mol, 67.5 g) 溶于 225 ml 去离子水中配成混合盐溶液, 另称取一定量 NaOH (0.87 mol, 34.8 g) 和 Na_2CO_3 (0.36 mol, 38.1 g) 溶于225 ml去离子水中配成混合碱溶液, 将两种溶液迅速于全返混旋转液膜成核反应器中混合, 剧烈循环搅拌 3 min, 后将浆液于一定温度下晶化6 h, 过滤, 洗涤, 干燥, 得镁铝 LDH。

LDH 具有较强的极性, 与非极性的高分子材料相容性较差, 界面难以形成良好的结合和粘结。为了改善 LDH 与聚合物分子间的粘结力和亲合性, 最有效的方法之一就是对其进行表面改性处理。改性过程如下: 取一定量滤饼加入适量水搅拌均匀, 将偶联剂以干滤饼重量的一定百分比加入, 升温至 60℃ 剧烈搅拌 1 h, 然后抽滤, 干燥得改性 LDH。

1.3 LDH/PVC 复合材料制备

将 PVC 与 LDH 按配方比例(配方 1: 70 g PVC, 21 g DOP, 3.5 g C101, 3.5 g LDH; 配方 2: 100 g PVC, 30 g DOP, 5 g C101, 5 g LDH; 配方 3: 100 g PVC, 30 g DOP, 5 g C101, LDH 分别为 0g (1#), 5 g(2#), 10 g(3#), 20 g(4#) 和 30 g(5#); 配方 4: 100 g PVC, 30 g DOP, 5 g C101, 5% A_1 改性 LDH 分别为 5 g(6#), 10 g(7#), 20 g(8#) 和 30 g (9#), 混匀后, 倒入已预热至 150℃的上海橡塑机械厂 SK-160B 型双辊中, 挤压循环 5 min, 均匀拉制成薄膜。

1.4 LDH/PVC 复合材料的力学性能和热稳定性试验

将 LDH/PVC 薄膜裁成哑铃型样条, 按照国标 GB13022-91 在 INSTRON1185 拉力机上测定拉伸强度和断裂伸长率, 拉伸速度 100 mm/min。将 LDH/PVC 薄膜在压片机上压成片材, 然后加工成 V 型缺口, 按照国标 GB/T1843-1996 在意大利 CEAST 悬臂梁冲击机上测定缺口冲击强度。将 LDH/PVC 薄膜裁成 (2×5) cm^2 的样条, 放入 180℃烘箱中, 间隔一定时间观察颜色的变化, 测试复合材料的静态热稳定性。

1.5 结构及性能表征

用日本岛津 XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪测定晶体结构, CuK_T 射线, 40 kV, 30 mA, 扫描速度 5°/min, 角度范围 3°~70°; 在德国布鲁克公司 VECTOR22 型傅立叶变换红外光谱仪上测定样品的红外吸收光谱, KBr 压片; 用英国马尔文公司 MS2000 型激光粒度分析仪测定样品的粒度分布; 用日立 H-800 型透射电镜测定晶体形貌及分散特性。

2 结果与讨论

2.1 LDH 的结构特征

LDH 是一类阴离子型层状材料, 其结构非常类似于水镁石 $Mg(OH)_2$, 由 MgO_6 八面体共用棱形成单元层, 位于层上的 Mg^{2+} 可在一定范围内被半径相似的 Al^{3+} 同晶取代, 使得 Mg^{2+}, Al^{3+}, OH^- 层带正电荷, 层间可交换的阴离子 CO_3^{2-} 与层板正电荷平衡, 使得这一结构呈电中性, 层间阴离子与层板以静电力及通过层间水或层板上的羟基以氢键的方式相结合。图 1 为 LDH 的结构示意图。

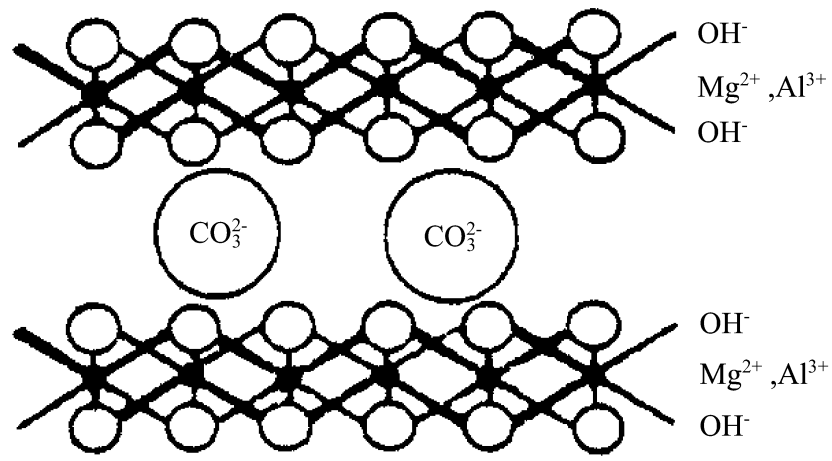
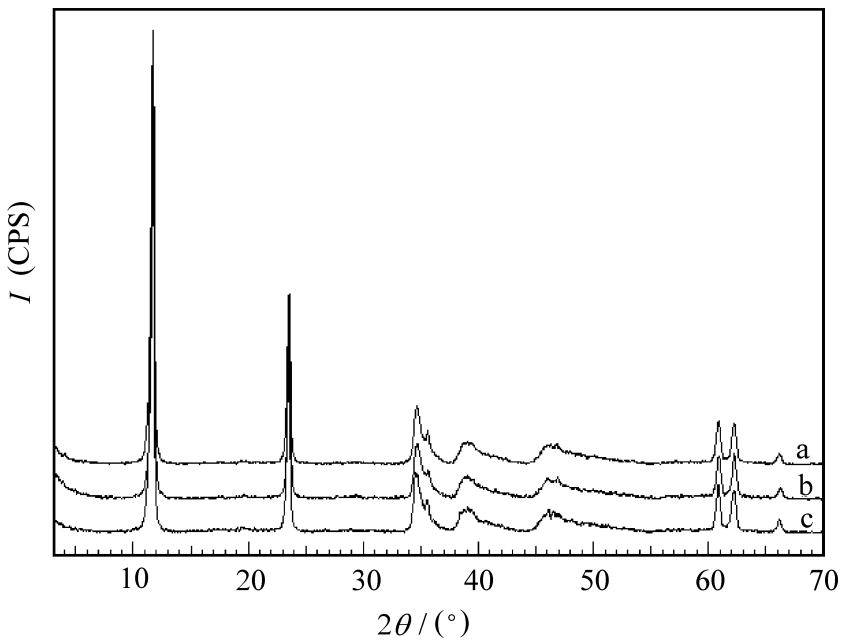


图 1 LDH 结构示意图

Fig.1 Schematic representation of LDH

图 2 为 LDH 的 XRD 谱图。由图 2 可以看出: 三种改性 LDH 样品在低衍射区都出现了三个相对衍射强度较大的衍射峰, 分别对应于层状结构 003、006 和 009 晶面的特征衍射峰, 而且衍射峰的各 d_{003} (0.76 nm), d_{006} (0.38 nm), d_{009} (0.26 nm) 间存在良好的倍数关系, 峰形窄而尖, 同时在 60 附近均出现了明显的表征层状结构的双峰。以上结果表明: 改性 LDH 样品具有完整的层状结构, 结晶度好, 晶相单一。

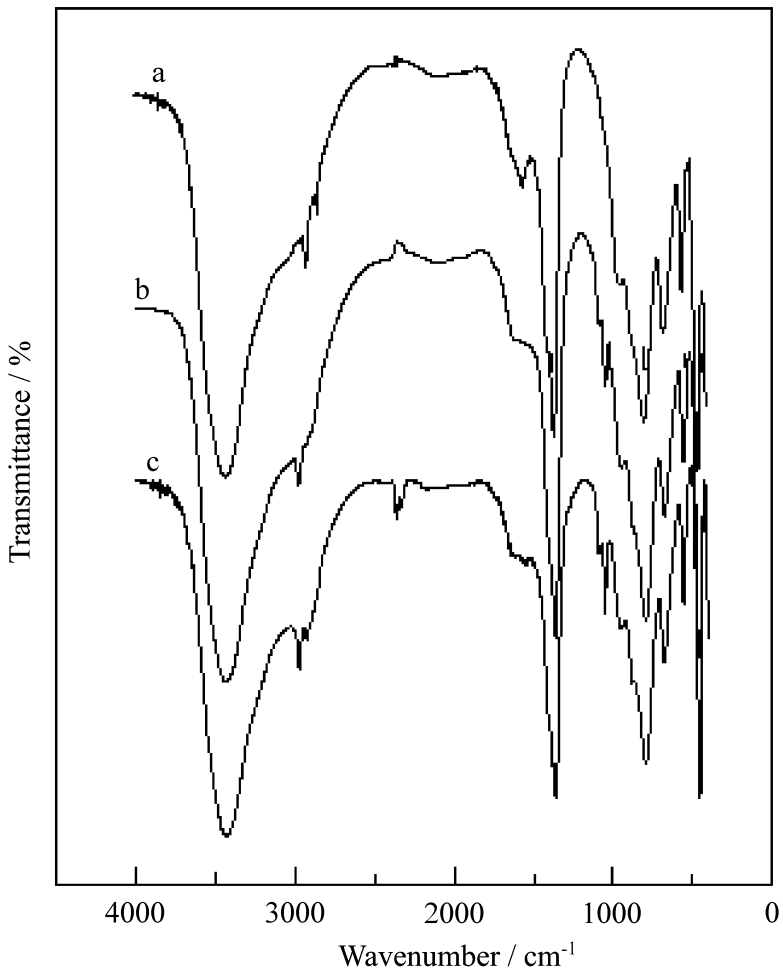


a——A_1 改性 LDH; b——A_2 改性 LDH; c——B_1 改性 LDH

图 2　LDH 的 XRD 图

Fig. 2　XRD patterns of LDHs

图 3 为改性 LDH 的 IR 谱图。由图中可以看出: A_1 改性 LDH 在 2921 cm^{-1} 和 2852 cm^{-1} 处有 $-CH_3$, $-CH_2-$ 的伸缩振动吸收峰; A_2 改性 LDH 在 2985 cm^{-1} 处有 = C-H 的伸缩振动吸收峰, 在 1058 cm^{-1} 处有 Si-O 的伸缩振动吸收峰; B_1 改性 LDH 在 2977 cm^{-1} 和 2920 cm^{-1} 处有 $-CH_3$, $-CH_2-$ 伸缩振动吸收峰, 在 1053 cm^{-1} 处有 Ti-O-C 的弯曲振动吸收峰; 457 cm^{-1}, 553 cm^{-1} 处均出现 LDH 层板金属氧键的伸缩振动吸收峰, 790 cm^{-1} 处均出现层板金属与羟基之间的吸收峰。因为 A_1 为复配型硅烷偶联剂, A_2 为硅烷偶联剂($(CH_3O)_3Si(CH=CH_2)$), B_1 为铝钛复合偶联剂(由铝酸酯部分和钛酸酯部分组成, 类似于单金属中心原子的烷氧基型偶联剂), 可见, A_1, A_2 和 B_1 改性 LDH 均出现较明显的各自特征基团的红外吸收, 说明偶联剂与 LDH 发生了相互作用, 并结合在 LDH 的表面。

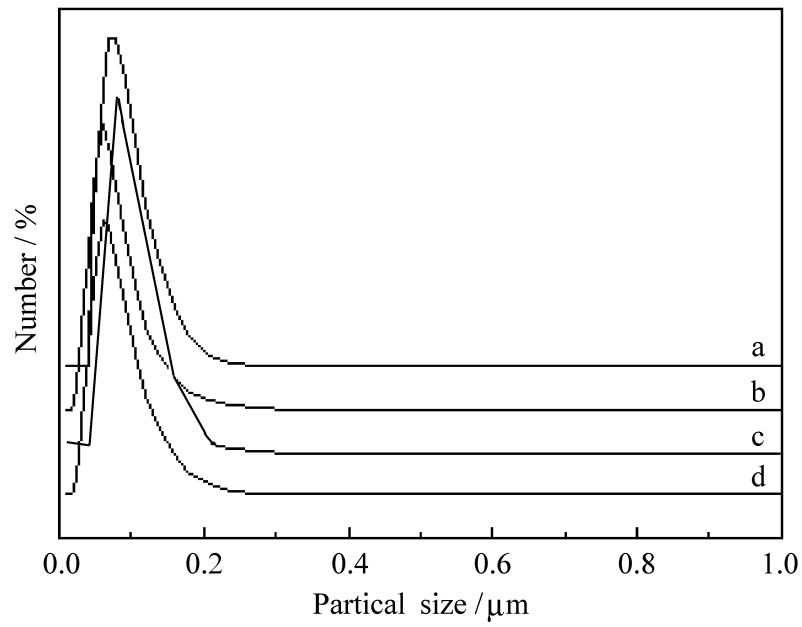


a——A_1 改性 LDH; b——A_2 改性 LDH; c——B_1 改性 LDH

图 3　LDH 的 IR 谱图

Fig. 3　IR spectra of LDHs

图 4 为改性前后 LDH 的粒度分布图。由图 4 可以看出: 改性 LDH 与未改性 LDH 的粒度分布很接近, 大多数均为纳米尺寸的晶粒。可见, 与 LDH 发生表面作用的偶联剂对原来晶粒的尺寸分布影响很小。



a——未改性 LDH; b——A_1 改性 LDH;

c——A_2 改性 LDH; d——B_1 改性 LDH

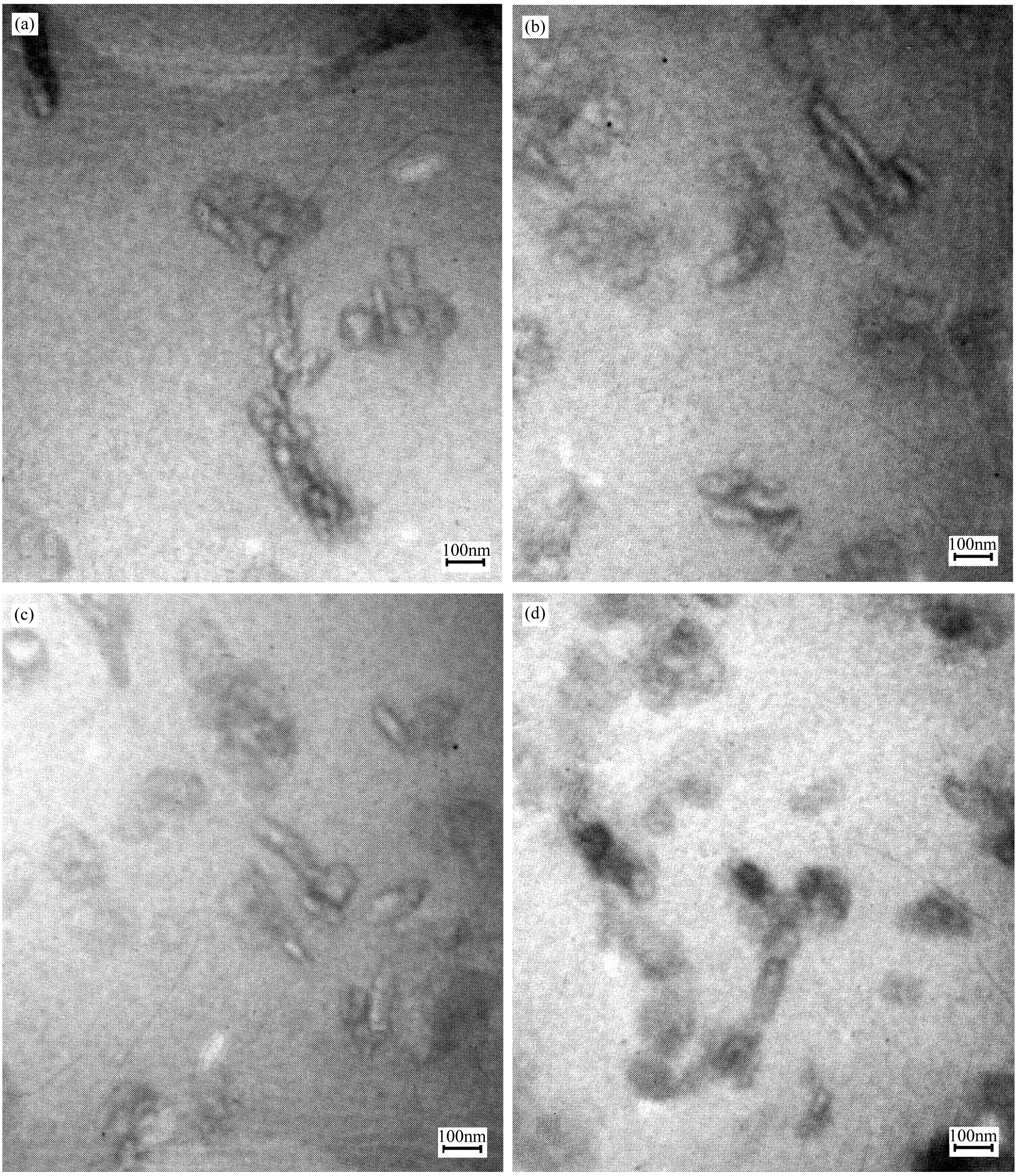
图 4　LDH 粒度分布图

Fig. 4　Particle size patterns of LDHs

2.2　LDH/PVC 复合材料的复合性能

图 5 为 PVC 与 LDH 及改性 LDH 按配方 1 混炼拉制成膜的 TEM 图。从图 5 可以看出: 在 PVC 中, 改性 LDH 比未改性 LDH 分散更均匀, 团聚度也减小。这主要是因为改性改善了 LDH 与聚合物分子间的粘结力和亲合性, 使 LDH 与 PVC 的相容性得到提高, 因而具有较好的分散性。

表 1 为按配方 1 混炼所得 LDH/PVC 复合材料的拉伸性能数据。表 2 为按配方 2 混炼所得 LDH/PVC 复合材料的 V 形缺口冲击性能数据。可以看出: 在 LDH/PVC 复合材料中, 改性 LDH/PVC 的拉伸强度和断裂伸长率数值及 V 形缺口冲击强度均比未改性 LDH/PVC 要高, 这说明改性对增强材料的韧性和提高材料的强度是十分有利的, 其主要原因也是由于改性提高了无机填料与聚合物之间的相容性。



a—— 未改性 LDH; b—— A_1 改性 LDH; c—— A_2 改性 LDH; d—— B_1 改性 LDH

图 5 LDH/PVC 薄膜 TEM 照片

Fig. 5 TEM micrographs of LDH/PVC films

表 1 LDH/PVC 复合材料拉伸性能

Table 1 Stretch property of LDH/PVC composites

Mechanical properties	LDH	LDH+ A_1(5%)	LDH+ A_2(5%)	LDH+ B_1(3%)
Tensile strength e_{t_1}/MPa	26.213	31.486	29.837	29.452
Fracture extensibility X_{t_2}/%	271.95	310.83	275.09	359.04

表 2　LDH/ PVC 复合材料冲击性能

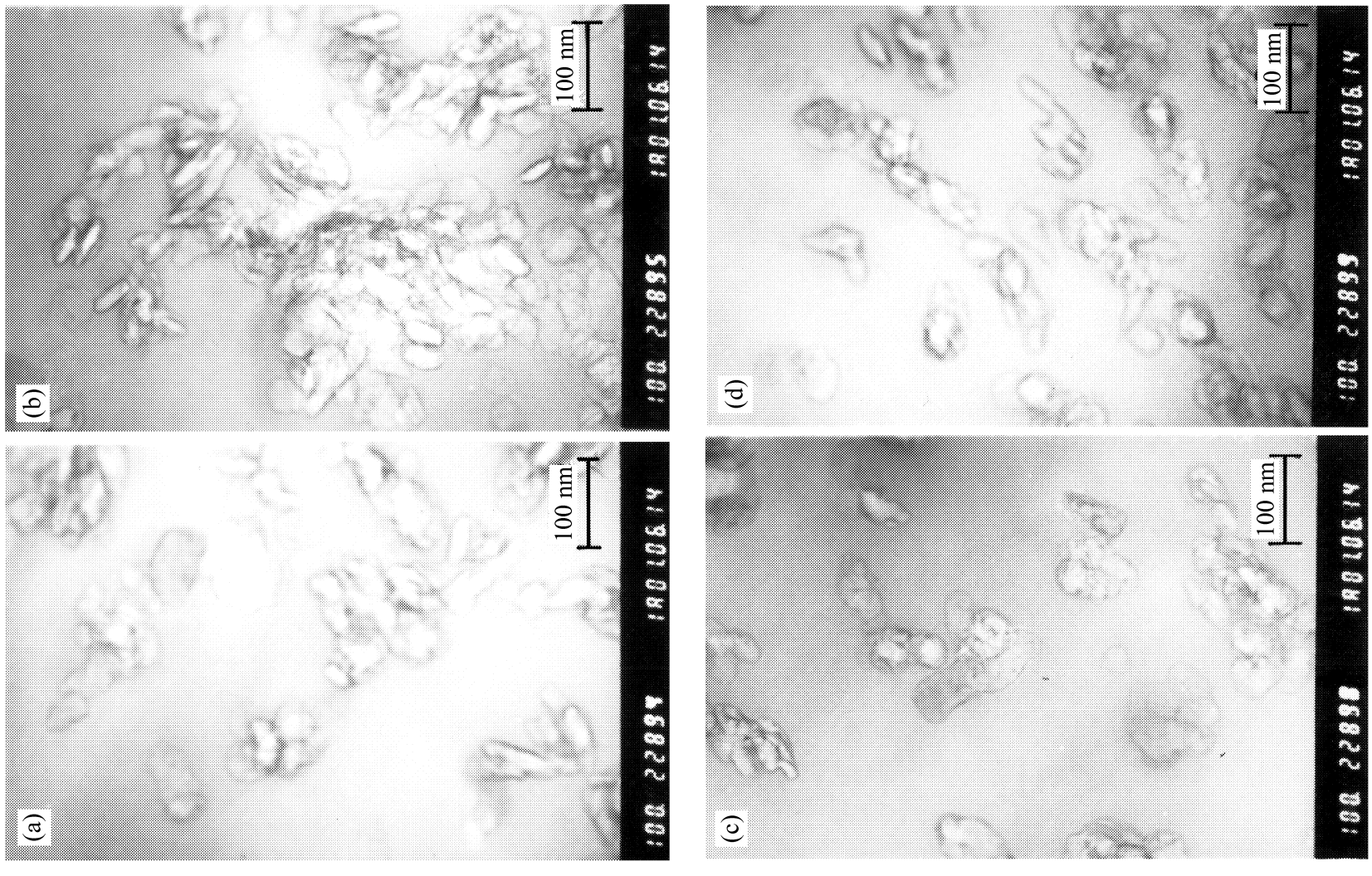
Table 2　Impact property of LDH/ PVC composites

Impact strength	LDH	LDH+ A_1(5%)	LDH+ A_2(5%)	LDH+ B_1(3%)
/ kJ · m^{-2}	94.2	114	101	112

表 3　LDH/ PVC 复合材料静态热稳定性试验结果

Table 3　Static heat stability of LDH/ PVC composites

Heated time / min	1#	2#	3#	4#	5#	6#	7#	8#	9#
0	transparent	transparent	light yellow	pale yellow	brown yellow	transparent	transparent	light yellow	pale yellow
10	transparent	light yellow	light yellow	pale yellow	brown yellow	transparent	light yellow	light yellow	pale yellow
20	transparent	light yellow	light yellow	pale yellow	brown yellow	light yellow	light yellow	light yellow	pale yellow
30	light yellow	pale yellow	pale yellow	pale yellow	brown yellow	light yellow	light yellow	pale yellow	pale yellow
40	light yellow	pale yellow	pale yellow	pale yellower	brown yellow	light yellow	light yellow	pale yellow	pale yellower
60	light yellow	pale yellow	pale yellow	pale yellower	brown yellower	light yellow	pale yellow	pale yellower	pale yellower
80	light yellow	pale yellow	yellow	yellow	brown yellower	light yellow	pale yellow	yellow	brown yellow
100	pale yellow with light black	pale yellow	yellow with light black	yellower	brown red with light black	light yellow	pale yellow	yellow	brown yellow
120	yellow black	brown yellow with light black	brown red with light black	heavy brown red	brown black	yellow with black dots	brown yellow	brown red	heavy brown red



a—— 2#； b—— 3#； c—— 6#； d—— 7#

图 6　LDH/ PVC 薄膜的 TEM 照片

Fig. 6　TEM micrographs of LDH/ PVC films

表 3 为由配方 2 和配方 3 混炼拉制成膜的 LDH/ PVC 复合材料静态热稳定性试验结果。可以看出: LDH/ PVC 复合材料均比空白 PVC 的热稳定性好, 而改性 LDH/ PVC 又比未改性 LDH/ PVC 的

热稳定性好。但随着 LDH 加入量增加, LDH/ PVC 的热稳定性逐渐降低。

图 6 为 LDH/ PVC 复合材料的 TEM 照片。由图可以看出: 当 LDH 加入量分别为 5% ($2^{\#}$, $6^{\#}$) 和 10% ($3^{\#}$, $7^{\#}$) 时, 改性 LDH 比未改性 LDH 在 PVC 中的分散性明显要好。但随着 LDH 添加量的增加, LDH 的团聚程度也会增大。结合以上复合材料热稳定数据, 可以得出: LDH 在 PVC 中的分散性能是影响复合材料的热稳定性的重要因素。

3 结 论

综上所述, 可以得出以下结论: 复配型硅烷偶联剂、硅烷偶联剂和铝钛复合偶联剂改性 LDH 比未改性 LDH 在 PVC 中分散得均匀, 团聚度减小, 而且所得复合材料的力学性能均有所提高。LDH/ PVC 比未加 LDH 的空白 PVC 静态热稳定性好, 而改性 LDH/ PVC 比相应的未改性 LDH/ PVC 热稳定性好。但随着 LDH 加入量增加, LDH/ PVC 热稳定性降低。

参考文献:

[1] Rao K K, Gravelle M, Valente J S, et al. Activation of Mg-Al hydrotalcite catalysts for aldol condensation reactions [J]. J Catal, 1998, 173: 115- 121.

[2] Constantino V R L, Pinnavaia T J. Basic properties of $Mg^{2+}_{1-x}Al^{3+}_{x}$ layered double hydroxides intercalated by carbonate, hydroxide, chloride and sulfate anions [J]. Inorg Chem, 1995, 34(4): 883- 892.

[3] Jean Francois Nicod. Toward new multi-property materials [J]. Science, 1994, 263(4): 636- 637.

[4] DU Yi Buo(杜以波), Evans D G, DUAN Xue(段雪). 阴离子型层柱材料研究进展 [J]. Huaxue Tongbao(化学通报), 2000, (5): 20- 24.

[5] DUAN Xue(段雪), JIAO Qing Ze(矫庆泽). 均分散超细阴离子层状材料的新合成方法 [P]. CN99 119 385, 7. 1999- 09- 14.

[6] Paulette Baker, Richard F. PVC compositions containing a heat stabilizing mixed metal stabilizer and a dialkyltin oxide [P]. Grossman, US 5, 561, 182. 1996- 10- 01.

[7] Kimata Masao, Sugano Hiroshi, Maeda Shigeru. Vinyl chloride-based polymer sheet with good thermal stability, moldability and less initial discoloration [P]. JP 09/ 309, 992. 1997- 12- 02.

[8] Tsuboi tetsuo, Midera Taro, Aihara Takahiro. Rigid PVC resin compositions with good heat stability [P]. JP 09/ 31, 281. 1997- 02- 04.

[9] ZHENG Ya Ping(郑亚萍), WANG Bo(王波). TiO_2/ 环氧树脂纳米复合材料的研究 [J]. Fuhe Cailiao Xuebao(复合材料学报), 2002, 19(4): 11- 13.

[10] XU Rui(许瑞), XU Wen(徐闻), FAN Ying(范英), LUO Li Qin(罗利琴). Zhu 麻/ LLDPE 复合材料力学性能的研究 [J]. Fuhe Cailiao Xuebao(复合材料学报), 2001, 18(4): 23- 28.

[11] LEI Yong(雷勇), LIU Yu feng(刘宇锋), JIANG Lu xia(江璐霞), FU Qiang(傅强). 蒙脱土/聚酰亚胺纳米复合薄膜的制备 [J]. Fuhe Cailiao Xuebao(复合材料学报), 2002, 19(3): 42- 45.