

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.06.006

硅丙树脂/丙烯酸柱撑 LDH 纳米复合材料界面研究^{*}

赵维¹, 齐暑华²

(1. 咸阳师范学院化学与化工学院, 陕西咸阳 712000; 2. 西北工业大学理学院, 西安 710072)

摘要:采用原位聚合法和共混法制备硅丙树脂/丙烯酸柱撑水滑石(AA-LDHs)纳米复合材料,利用X射线衍射分析、扫描电子显微镜对其结构和界面进行表征。结果表明,硅丙树脂与AA-LDHs发生了化学键合;共混型、共聚型材料均为纳米复合材料,其中共聚型复合材料中,AA-LDHs片层较均匀地分散于硅丙树脂基体中,且有部分片层发生剥离;通过对其界面研究,发现共混型纳米复合材料相容性较差,界面作用较弱,而共聚型纳米复合材料相容性好,片层与树脂之间结合紧密,明显的相间界面已经消失,界面作用增强,但当AA-LDHs质量分数为4%时,复合材料的脆性增加,韧性降低。

关键词:硅丙树脂;原位聚合法;纳米复合材料;丙烯酸柱撑水滑石;界面

中图分类号: TB332

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2013)06-0029-04

Study on Interface of Organosilicon-acrylic Resin / AA-LDHs Nanocomposite

Zhao Wei¹, Qi Shuhua²

(1. Department of Chemistry, Xianyang Normal University, Xianyang 712000, China; 2. Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

Abstract: Organosilicon-acrylic resin/acrylic acid column pillared layered double hydroxides(AA-LDHs) nanocomposites were prepared by blending and in situ polymerization. The samples prepared were characterized by XRD and SEM. The results show that organosilicon-acrylic resin and AA-LDHs had a chemical bond and the samples(polymer blends and copolymer) are nanocomposites, AA-LDHs are dispersed sparingly (partly exfoliated) in the copolymer nanocomposites. By studying on their interface, the blending type nanocomposite has poor compatibility and weak interfacial interaction, while copolymerization type nanocomposite has good compatibility, sheet of AA-LDHs and resin in the composites are combined so closely that their interface is disappeared obviously, and interfacial interaction is enhanced. But when the mass fraction of AA-LDHs is 4%, the brittleness of the material increase, while toughness decrease.

Keywords: organosilicon-acrylic resin; in situ polymerization; nanocomposite; AA-LDH; interface

聚合物/无机纳米复合材料是一种由无机和有机相在纳米至亚微米范围内结合形成,两相界面间存在着较强或较弱的化学键,集无机、有机、纳米粒子的诸多性质于一身的具有特异性的新材料^[1]。聚合物/水滑石(LDH)纳米复合材料的制备主要有两种方式:一是对LDH进行表面改性^[2],即依靠偶联剂中能接枝到表面的官能团改性;二是插层改性^[3],即选择合适的插层剂,利用插层剂有机结构来完成与聚合物基体的共价键连接。含有双键的插层剂改性的纳米LDH在与聚烯烃、聚丙烯酸类材料复合或原位分散参与烯烃、丙烯酸类单体聚合反应过程中,其双键较容易与基体材料形成共价键,实现LDH与聚合物基体稳定的连接。笔者主要利用由丙烯酸根对LDH进行插层改性形成的丙烯酸柱撑LDH(AA-LDHs)与丙烯酸单体、有机硅预聚体进行

原位乳液聚合合成硅丙树脂/AA-LDHs纳米复合材料,使AA-LDHs与树脂间以共价键结合,提高复合材料的性能,研究其结构和界面。

1 实验方法

1.1 主要原材料

丙烯酸(AA):分析纯,西安化学试剂厂;

丙烯酸丁酯(BA)、丙烯酸甲酯(MA)、过硫酸钾(K₂S₂O₈):分析纯,天津市登封化工试剂厂;

辛烷基酚聚氧乙烯醚(OP-10):化学纯,河南开封试剂二厂;

十二烷基苯磺酸钠(DBS):分析纯,天津市恒

^{*} 陕西省教育厅科研基金资助项目(2010 JS089),咸阳师范学院科研基金项目(12XSYK021)

联系人:赵维,博士,副教授,主要从事功能材料的研究

收稿日期:2013-03-19

昊科工贸有限公司;

纳米 AA-LDHs、有机硅预聚体:自制。

1.2 主要仪器及设备

X 射线衍射(XRD)仪:D/max-2200PC 型,日本 SHIMADZU 公司;

扫描电子显微镜(SEM):SM-6380 型,日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

(1) 原位聚合法制备硅丙树脂/AA-LDHs 纳米复合乳液。

取一定量的 DBS, OP-10 加水升温至 78~80℃,再将一半量的单体(MA, BA, 一定量的有机硅预聚体及 AA-LDHs 和异丙醇)加入,同步滴加 $K_2S_2O_8$ 溶液和另一半剩余的混合单体,加料完毕,升温至 85℃,保温 2 h。降温至 45℃以下,出料。

(2) 共混法制备硅丙树脂/AA-LDHs 纳米复合乳液。

取一定量的 DBS、OP-10 加水升温至 78~80℃,再将一半量的单体(MA, BA, 一定量的有机硅预聚体和异丙醇)加入,同步滴加 $K_2S_2O_8$ 水溶液和另一半剩余的混合单体,加料完毕,升温至 85℃,保温反应 2 h。降温至 45℃以下,加入一定量的 AA-LDHs,回流、搅拌 2 h,出料。

1.4 性能测试

结构分析:将所制的乳液成膜,用 XRD 仪对结构进行分析,实验条件为 $CuK\alpha$, 40 kV×40 mA, $DS-RS-SS=1^\circ-0.3\text{ mm}-1^\circ$,扫描速度为 $8^\circ/\text{min}$,采样宽度为 0.02° ,石墨单色器;

形貌和界面分析:裁取一小块成膜试样,作喷金处理,SEM 观察并拍照,加速电压为 30 kV;为了观察到 LDH 在树脂基体内部的分散和结合状况,将试样在浓度为 88% 甲酸中刻蚀 4 h 后作喷金处理,用 SEM 观察其拉伸断面形貌、分散相大小和分散情况,并拍照。

2 结果与讨论

2.1 硅丙树脂/AA-LDHs 纳米复合材料的结构分析

(1)XRD 分析。

图 1 为硅丙树脂/AA-LDHs 共混纳米复合材料薄膜 XRD 分析图。由图 1 可以看出,试样在 $2\theta=20^\circ$ 处出现了一个馒头峰,表明硅丙树脂/AA-LDHs 共混纳米复合材料为非晶态物质,在 $2\theta=29.2^\circ$ 处出现了一个比较尖的衍射峰,所对应的物质为镁

铝氧化物,用谢乐公式计算它的粒径为 77 nm,说明硅丙树脂与 AA-LDHs 达到纳米级复合。

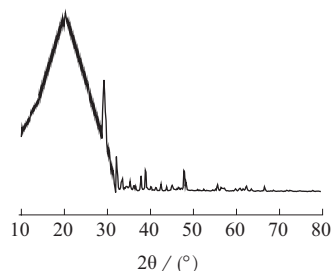


图 1 硅丙树脂/AA-LDHs 共混纳米复合材料薄膜 XRD 分析图

图 2 为硅丙树脂/AA-LDHs 共聚纳米复合材料薄膜 XRD 分析图。由图 2 可以看出,纳米复合材料中 AA-LDHs 组分的 (003) 衍射峰不再出现或宽化弥散,表明在这些试样中,硅丙树脂分子链已进入 AA-LDHs 层间即形成了纳米插层复合材料。当 AA-LDHs 的质量分数低于 5% 时,衍射峰完全消失,说明 AA-LDHs 的片层已经被完全剥离,分散于硅丙树脂基体中;当 AA-LDHs 的质量分数高于 5% 时,在 $2\theta<8^\circ$ 处有衍射峰出现,这说明试样具有一种插层和层离混合的结构。

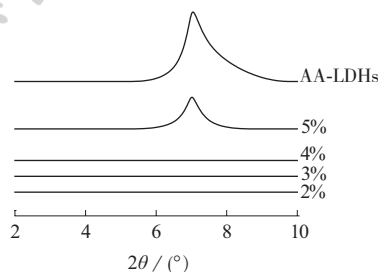


图 2 硅丙树脂/AA-LDHs 共聚纳米复合材料薄膜 XRD 分析图

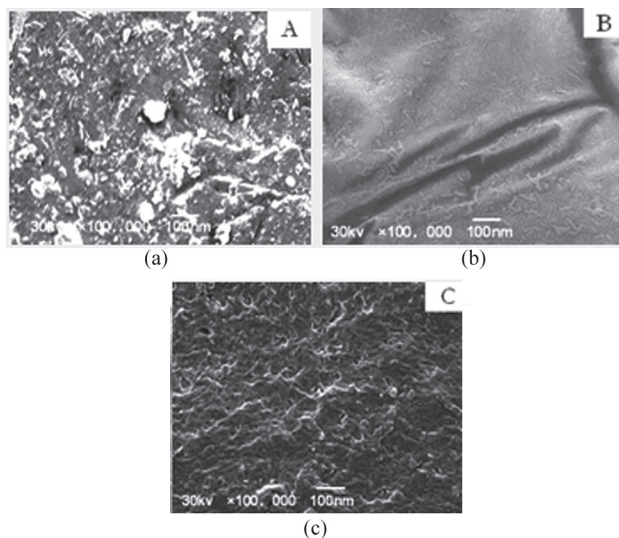
(2)SEM 分析。

图 3 为硅丙树脂/AA-LDHs 纳米复合材料 SEM 照片。从图 3a 可以看出,两相界面清晰,分散相为纳米级尺寸;图 3b 和图 3c 中暗色区是硅丙树脂基体,浅色丝带为单个的 AA-LDHs 片层。由图 3 可以看出,在复合材料中 AA-LDHs 片层不再严格地相互平行,形成小的的插层聚集体,均匀地分散于树脂基体中。另外有部分片层发生剥离,成为单片层无序地分散于硅丙树脂中。说明硅丙树脂与 AA-LDHs 已紧密地结合在一起,随着 AA-LDHs 含量的增加,隐约可以看到呈蜷曲状态的带状粒子。

2.2 硅丙树脂/AA-LDHs 纳米复合材料界面研究

(1) 硅丙树脂/AA-LDHs 纳米复合材料薄膜的断面 SEM 分析。

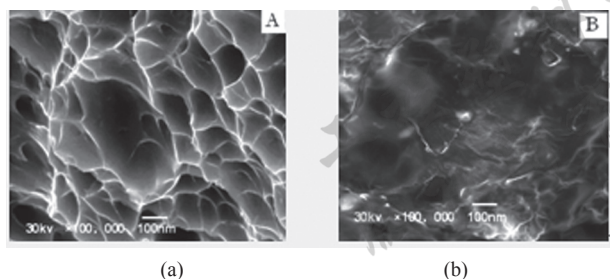
因硅丙树脂固化物为交联结构,断面表面形貌不会因材料断裂而改变,能真实呈现出材料内部



a—共混; b—1% 共聚; c—3% 共聚

图3 硅丙树脂/AA-LDHs 纳米复合材料 SEM 照片

AA-LDHs 的分散状态^[4]。另外,通过 SEM 照片可看到复合材料断面的表面形貌,图4为硅丙树脂/AA-LDHs 共聚纳米复合材料薄膜断面 SEM 照片。



a—断面边缘; b—断面中心

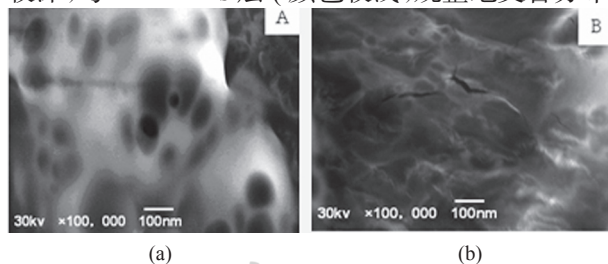
图4 硅丙树脂/AA-LDHs 共聚纳米复合材料薄膜的的断面 SEM 照片

图4a 显示出的界面结构很复杂,硅丙树脂基体与 AA-LDHs 的相间界面已比较模糊。从图4b 中观察到, AA-LDHs 表面包覆着大量的硅丙树脂基体,透过基体轮廓的形状,可以看到呈蜷曲状态的带状粒子,这些可能是剥离成片层状的 AA-LDHs 因受到树脂基体的包覆和挤压造成的^[5]。从以上分析可以说明, AA-LDHs 与硅丙树脂之间结合紧密、粘接良好,明显的相间界面已经消失,已无法清晰地识别出有机相与无机相接合的界面。

(2) 经甲酸刻蚀纳米复合材料薄膜的 SEM 分析。

图5 为经甲酸刻蚀共混、共聚纳米复合材料的 SEM 照片。由图5a 可以看出,图中的孔洞是甲酸刻蚀掉的 AA-LDHs。AA-LDHs 不易均匀分散于硅丙树脂中,界面清晰可见,呈明显的两相界面结构,

即海岛型结构^[6]。这说明硅丙树脂/AA-LDHs 共混纳米复合材料体系相容性差,界面作用较弱,由图5b 可见, AA-LDHs 粒径迅速减小,在连续相中均匀分布,形态达到稳定,界面变得模糊。说明使硅丙树脂/AA-LDHs 纳米复合材料相容性变好,界面作用增强,显著地改善了硅丙树脂与 AA-LDHs 的相容性。试样呈明显的双连续层状结构,硅丙树脂(颜色较深)与 AA-LDHs 层(颜色较浅)规整地交替分布。

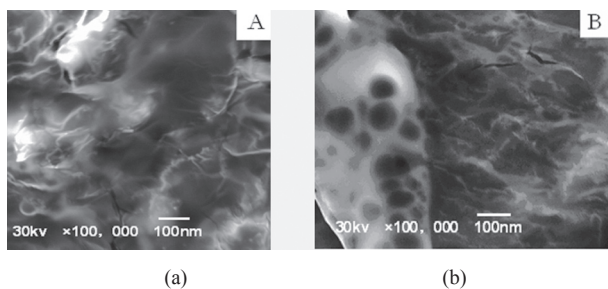


a—共混; b—共聚

图5 经甲酸刻蚀纳米复合材料薄膜的 SEM 照片

(3) 不同 AA-LDHs 含量的硅丙树脂/AA-LDHs 共聚纳米复合材料薄膜拉伸断面的 SEM 分析。

图6 为不同 AA-LDHs 含量的硅丙树脂/AA-LDHs 共聚纳米复合材料薄膜拉伸断面的 SEM 照片。由图6a 可见,其断面由韧断区组成,呈“簇状丛生”形貌^[7],由于 AA-LDHs 与基体聚合,有较好的界面结合,与基体界面粘结力较高,在一定的应力条件下,少量粒子的空洞化过程将吸收相当一部分能量,使基体的韧性提高;但当 AA-LDHs 质量分数为 4% 时,断面由脆断区和韧断区组成,脆断区基体呈岩石状^[8],可观察到许多层状材料拔出后留下的微孔(如图6b),这是因为当 AA-LDHs 含量较多时交联密度超过一定值后,可运动链段单元长度减小会使材料的韧性降低,脆性增加。



AA-LDHs 质量分数: a—2%; b—4%

图6 硅丙树脂/AA-LDHs 共聚纳米复合材料拉伸断面的 SEM 照片

3 结论

(1) 硅丙树脂/AA-LDHs 共混型、共聚型复合

材料均为纳米复合材料,其中共聚型纳米复合材料中,AA-LDHs片层较均匀地分散于硅丙树脂基体中,且有部分片层发生剥离。AA-LDHs片层与树脂之间结合紧密、粘接良好,明显的相间界面已经消失,有机相与分散在其中的无机相形成良好的复合结构,相间界面为纳米复合界面,已在小尺寸范围内达到了复合水平。

(2) 通过对其界面研究,硅丙树脂/AA-LDHs共混纳米复合材料相容性较差,界面作用较弱,而硅丙树脂/AA-LDHs共混纳米复合材料相容性变好,界面作用增强,使基体的韧性提高;但当AA-LDHs质量分数为4%时,断面由脆断区和韧断区组成,材料的脆性增加,韧性降低。

参考文献

- [1] 丁鹏,瞿保钧.层离高密度聚乙烯/层状双氢氧化物纳米复合材料的制备[J].中国科学技术大学学报,2006,36(1):119-122.
Ding Peng, Qu Baojun. Synthesis of exfoliated HDPE / LDH nanocomposites[J]. Journal of University of Science and Technology of China, 2006, 36(1):119-122.
- [2] 郭冰之,矫庆泽,赵芸.聚对苯二甲酸丁二酯/水滑石纳米复合材料的制备与表征[J].应用化学,2008,25(4):468-471.
Guo Bingzhi, Jiao Qingze, Zhao Yun. Synthesis and characterization of PBT / MgAl-LDH nanocomposite[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2008, 25(4):468-471.
- [3] 王辉,包永忠,黄志明.聚氯乙烯/纳米水滑石复合材料的形态与力学性能[J].高分子学报,2005(5):693-697.
Wang Hui, Bao Yongzhong, Huang Zhiming. Morphology and mechanical properties of poly(vinyl chloride) / nano-hydroxylaluminum composites[J]. Acta Polymerica Sinica, 2005 (5):693-697.
- [4] Chen W, Qu B J. Structural characteristics and thermal properties of PE-g-MA / MgAl-LDH exfoliation nanocomposites synthesized by solution intercalation[J]. Chem Mater, 2003, 15(16):3 208-3 213.
- [5] 赵芸,矫庆泽, Evans D G, 等. 非平衡控制水滑石晶粒尺寸[J]. 无机化学学报, 2001, 11(6):830-834.
Zhao Yun, Jiao Qingze, Evans D G, et al. Control of particle size of layered double hydroxides using non-equilibrium aging conditions[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2001, 11 (6):830-834.
- [6] 于建,孙喜梅,毛宇.复合体系中微观相界面对材料性能的影响[J].合成树脂及塑料,1999,16(1):8-11.
Yu Jian, Sun Ximei, Mao Yu. Effects of micro-interfaces on material properties in the composites[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 1999, 16(1):8-11.
- [7] 颜家学,伍玉娇,洪逸.界面作用对PP/PA6共混体系相结构与力学性能的影响[J].塑料工业,2009,37(7):46-50.
Yan Jiaxue, Wu Yujiao, Hong Yi. The impacts of interfacial interaction on phase structure and mechanical properties of PP / PA6 composites[J]. China Plastics Industry, 2009, 37(7):46-50.
- [8] Guo Shengchang, Li Dianqing, Zhang Weifeng, et al. Preparation of an anionic azo pigment-pillared layered double hydroxide and the thermo- and photostability of the resulting intercalated material[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2004, 177:4 597-4 604.

工程塑料智能化:第二次塑料革命

今年4月的米兰设计周上,来自比利时的设计师卡尔·德斯梅特向观众展示了一款可自我塑形的智能塑料椅。这种家具由记忆聚氨酯(PUR)制成,只要接通电源加热,它就能像爆米花一样,膨胀成任何你想要的形状。

塑料制品已经渗入到人们生活的方方面面,并且越来越多地改变着人们的生活。随着高分子材料科研领域的不断进步,人们逐渐具备了制造具有特定特性材料的能力,智能塑料就是其中最好的典范。

塑料的智能化发展早已在西方发达国家悄然兴起,材料学科科研人员对智能塑料的应用潜力感到兴奋不已,虽然这项发明有望在未来10年内进行大规模生产,然而,这些智能高分子材料却不太可能完全取代我们日常生活中所使用的普通塑料,因为产品在改变形态时受环境和温度的限制,不是每个家庭都能够使用具有这种功能的软件。

中国聚氨酯工业协会专家、上海聚氨酯促进发展中心的黄茂松教授对记者表示,米兰设计周上所展示的智能塑料椅,使用的是PUR硬质泡沫塑料,该材料受热后可变形,实验过程中应该是采用技术相对比较成熟的微波加热技术来改变其形态。同时也指出,目前,我国还没有涉及这方面的

研究,但是PUR作为我国‘第五大塑料’,在建筑塑料领域已经得到广泛应用,而且其智能化的发展潜力非常大。比如将PUR泡沫床垫智能化,使其具有冬暖夏凉的特点,在市场上将会十分受欢迎。

塑料产业在过去的50年中推动世界经济的发展,然而,由于受到国际金融危机的影响,世界各国塑料产业发展缓慢,急需培育新材料,拓展新产业应对危机。预测,人类需要第二次塑料革命,而塑料向智能化方向发展是大势所趋。

自然界中具有智能化的材料很少,只有通过对材料结构进行特殊的设计,才能得到具有智能化的材料,除智能化合金、智能化陶瓷外,智能化塑料就是其中之一。目前已开发的智能化塑料主要有形状记忆塑料和压电塑料两种。

(工程塑料网)

抚顺石化对新建高密度聚乙烯装置进行性能考核

日前,抚顺石化对新建的35万t/a高密度聚乙烯装配进行机能稽核。该装配引进德国专利技术,将开辟出产HM9455F1、FHMCRP100N和FHM8255三个商标的树脂,配制三种分歧型号的催化剂,届时将成为海内首个出产FHM8255商标树脂的装配。

(工程塑料网)