

# PVC/K-Si-MMT 纳米复合材料的热性能研究

吴波 齐暑华 王鑫 莫军连

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

**摘要** 采用溶胶-凝胶法制备了二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )接枝蒙脱土(MMT),并用 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)对其进行了功能化改性,用傅立叶变换红外光谱(FTIR)、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X射线衍射对其进行表征。通过热重分析法研究了改性MMT对PVC热性能的影响。分析表明,MMT片层上羟基基团的吸收都明显减弱, $\text{SiO}_2$ 粒子与羟基之间发生了缩聚反应;MMT表面上成功接枝了粒径在400 nm以下的 $\text{SiO}_2$ 粒子,MMT片层部分剥离;加入功能化 $\text{SiO}_2$ 接枝MMT明显提高了PVC的热稳定性。

**关键词** 聚氯乙烯 蒙脱土 二氧化硅 接枝

近年来,国内外聚合物/片层蒙脱土(MMT)纳米复合材料迅猛发展。将MMT填充到聚合物基体中可使聚合物/MMT纳米复合材料的力学性能、热性能、阻隔性能及阻燃性能得到提高。聚氯乙烯(PVC)是世界五大通用塑料之一,具有很多其它材料无法比拟的优点。而PVC在加工和使用过程中容易受热分解,大大限制了其应用<sup>[1~2]</sup>。为弥补这一缺陷,笔者将MMT与PVC复合以提高PVC的热性能。未改性MMT与聚合物间的相容性较差,须采用各种方法对MMT进行表面修饰以增进其与聚合物间的相容性<sup>[3]</sup>。笔者采用溶胶-凝胶法制备了二氧化硅( $\text{SiO}_2$ )接枝MMT,并用 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷(KH-550)进行表面功能化以提高MMT与PVC基体间的相容性,研究了表面修饰后的MMT对PVC热性能的影响。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

钠基蒙脱土(Na-MMT):径厚比200,粒径约为70  $\mu\text{m}$ ,浙江丰虹粘土化工有限公司;

正硅酸乙酯(TEOS):分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

KH-550:化学纯,南京立派化工有限公司;

乳化聚氯乙烯(PVC-E):工业级,山东潍坊金山化工有限公司;

硬脂酸钙 $[\text{Ca}(\text{st})_2]$ :工业级,天津市化学试剂六厂三分厂;

硬脂酸(Hst):分析纯,天津登丰化学制品有限公司。

### 1.2 主要仪器、设备

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:WQF-310型,北京第二光学仪器厂;

X射线衍射(XRD)仪:XRD-7000型,日本岛津制作所;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6360LV型,日本电子株式会社;

透射电子显微镜(TEM):JEM-3010型,日本电子株式会社;

热重(TG)分析仪:Q600SDT型,美国TA公司;

双频数控超声波清洗器:KQ-200VDB型,昆山市超声仪器有限公司;

压力成型机:SL-45型,上海第一橡胶机械厂;

高速剪切分散乳化机:FA25型,上海弗鲁克流体机械制造有限公司;

双辊炼塑机:SK-160B型,上海橡胶机械厂。

### 1.3 试样制备

#### (1) Si-MMT的合成

采用溶胶-凝胶法制备 $\text{SiO}_2$ 改性MMT。其反应流程如图1所示。将5 g Na-MMT加入100 mL去离子水中在室温下搅拌形成均匀溶液,将溶液放入超声清洗器中超声处理1 h,另将5 g TEOS加入50 g 无水乙醇中,利用超声处理将两溶液混合,室温下搅拌48 h。将所得混合液放入烘箱中60℃下烘干,即得 $\text{SiO}_2$ 接枝MMT(Si-MMT)。

#### (2) K-Si-MMT的合成

将5 g Si-MMT加入100 mL去离子水中,在高速剪切分散乳化机下搅拌均匀。加入50 g 无水乙醇与3 g KH-550反应,用高速剪切机剪切5 min后超声处理1 h,将反应液在室温下搅拌48 h后放入烘箱中在60℃下烘干,所得功能化Si-MMT,记为K-Si-MMT。

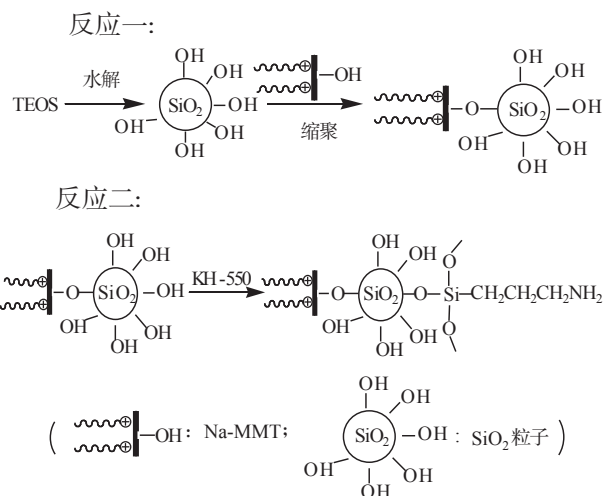


图1 溶胶-凝胶法改性 MMT 的反应流程图

### (3) PVC/K-Si-MMT 纳米复合材料的制备

将 PVC、K-Si-MMT、硬脂酸钙、硬脂酸按一定比例混合均匀,在双辊混炼机上于  $165^\circ\text{C}$  开炼 8 min,牵引出片材,剪切后于平板硫化机上于  $180^\circ\text{C}$  模压成 1 mm 的片材待用。

#### 1.4 性能测试

FTIR 测试:采用 KBr 压片法,在  $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$  范围内摄谱,分辨率为  $4 \text{ cm}^{-1}$ ,扫描次数 32;

XRD 测试:采用 Cu 靶,管电压为 40 kV,扫描角  $2\theta = 2^\circ \sim 10^\circ$ , $\lambda = 0.154 \text{ nm}$ ;

SEM 测试:加速电压 15 kV;

TGA 测试:加速电压 100 kV;

TG 测试: $\text{N}_2$  气氛,升温速率为  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,测试温度为室温  $\sim 650^\circ\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 K-Si-MMT 的表征

#### (1) FTIR

图2为 Na-MMT 表面修饰各阶段产物的红外光谱分析。由图2可知,在  $3625 \text{ cm}^{-1}$  和  $3440 \text{ cm}^{-1}$  附近出现的 Na-MMT 表面羟基的伸缩振动峰<sup>[4]</sup>以及  $916, 847 \text{ cm}^{-1}$  附近出现的  $\text{AlAlOH}$  和  $\text{AlMgOH}$  上羟基弯曲振动峰<sup>[5]</sup>都减弱了。这是由于在溶胶-凝胶过程中,TEOS 首先与 Na-MMT 的表面通过共价键链接并且进一步与其它水解后的 TEOS 反应。使得 Na-MMT 表面可以被接枝上  $\text{SiO}_2$  网络或者粒子。峰位强弱的变化表明 TEOS 的水解过程中,缩聚反应不仅仅发生在  $\text{SiO}_2$  溶胶粒子之间,而且  $\text{SiO}_2$  溶胶粒子与 MMT 表面上的羟基之间也发生了缩聚反应。同时,用 KH-550 进行表面功能化处理,进一步减弱了 K-Si-MMT 表面羟基的数目,降低了

Na-MMT 极性,有利于和 PVC 之间的共混。

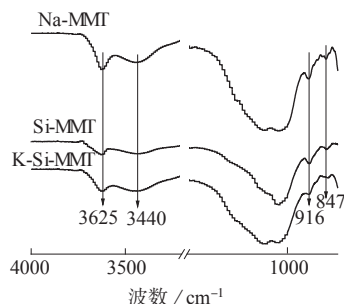
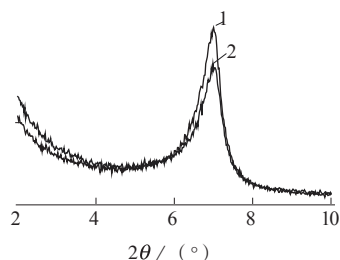


图2 Na-MMT 表面修饰前后的 FTIR 谱图

#### (2) XRD

X 射线粉末衍射技术广泛应用于层状化合物及其衍生物的结构表征,是多晶材料结构研究的重要手段之一。图3为 Na-MMT 表面修饰前后的 XRD 谱图。由图3可知,一方面,在 MMT 修饰前后衍射峰的位置未发生明显位移,说明在修饰前后 MMT 片层间距未发生明显变化,由衍射角  $2\theta = 6.9^\circ$  计算得 Na-MMT 层间距约 1.27 nm;另一方面,衍射峰的强度明显降低,这是因为经过接枝纳米  $\text{SiO}_2$  颗粒并超声分散处理,Na-MMT 原有的晶体结构被破坏,出现了部分层状剥落,但未完全剥离,导致 Na-MMT 结晶度下降。

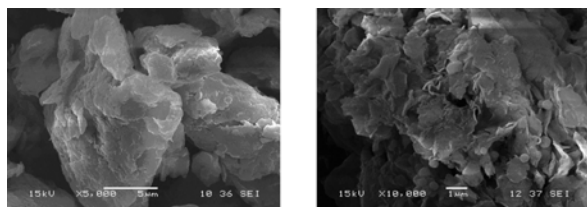


1—Na-MMT; 2—K-Si-MMT

图3 Na-MMT 表面修饰前后的 XRD 谱图

#### (3) SEM

图4为 Na-MMT 表面修饰前的 SEM 照片。从图4b可以发现,  $\text{SiO}_2$  粒子已经成功地接枝到 MMT 上且  $\text{SiO}_2$  粒子接枝的密度比较低,可考虑提高 TEOS 的量从而提高  $\text{SiO}_2$  粒子的接枝密度。通过与



(a) (b)

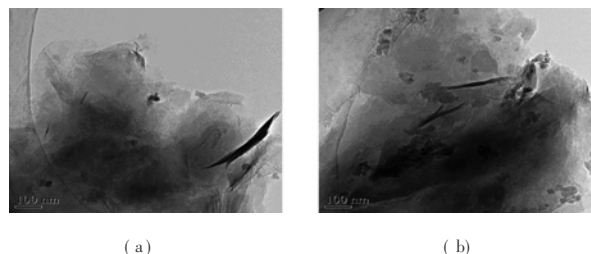
a—Na-MMT; b—K-Si-MMT

图4 Na-MMT 表面修饰前后的 SEM 照片

图4a进行对比还可发现,通过溶胶-凝胶法将 $\text{SiO}_2$ 粒子接枝到MMT上的过程中,MMT本身产生了一定程度的剥离,规整度下降,验证了XRD测试所得到的结论。

#### (4) TEM

图5是Na-MMT粒子表面修饰前后的TEM图。由图5a可以看出,未进行改性的Na-MMT结构比较单一,未观察到块状物质。由图5b可知,TEOS水解所生成的 $\text{SiO}_2$ 粒子成功接枝到Na-MMT上,这与SEM所得结果完全一致。

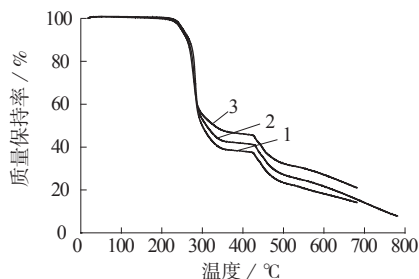


a—Na-MMT; b—K-Si-MMT

图5 Na-MMT表面修饰前后的TEM照片

#### 2.2 K-Si-MMT对PVC热稳定性的影响

图6为Na-MMT修饰前后对PVC热性能的影响。由图6可知,PVC的热降解主要分为两个阶段<sup>[6]</sup>。第一阶段是 $221 \sim 338^\circ\text{C}$ ,这一阶段主要是PVC脱HCl过程;第二阶段是 $428^\circ\text{C}$ 以后,主要是碳化过程。加入MMT对PVC的分解过程基本没有影响。但从图6可发现,对于纯PVC,加入MMT改性



1—PVC; 2—PVC/Si-MMT; 3—PVC/K-Si-MMT

图6 MMT表面修饰前后改性PVC的TG曲线

的PVC燃烧质量保持率明显提高。当质量保持率为50%时,PVC/K-Si-MMT和PVC/Si-MMT的对应温度分别为 $336^\circ\text{C}$ 和 $307^\circ\text{C}$ ,远远高于纯PVC的 $299^\circ\text{C}$ ,由此可见,经表面修饰的MMT可以明显提高PVC的热稳定性。

#### 3 结论

(1)采用溶胶-凝胶法成功地将 $\text{SiO}_2$ 粒子接枝到Na-MMT上,并用KH-550对其进行功能化,不仅降低了Na-MMT表面羟基的数量,而且使Na-MMT原有的层状结构发生部分剥离,破坏其原有的晶态结构,提高了与树脂基体的相容性。

(2)K-Si-MMT的加入可明显改善PVC基体的热稳定性,质量保持率明显提高。

#### 参考文献

- [1] Jiang Haihong, Pascal Kamdem. Development of poly(vinyl chloride)/wood composites[J]. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2004, 10(2): 59-69.
- [2] Pedro M R T, Alfonso J, Antonio G, et al. Viscoelastic and thermal characterization of crosslinked PVC[J]. European Polymer Journal, 2006, 42(4): 961-969.
- [3] Leszczynska A, Njuguna J, Pielichowski K, et al. Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties Part II. Thermal stability of montmorillonite nanocomposites based on different polymeric matrixes[J]. Thermochimica Acta, 2007, 454(1): 1-22.
- [4] Qian Zhongzhong, Zhou Hu, Xu Xinfeng, et al. Effect of the grafted silane on the dispersion and orientation of clay in polyethylene nanocomposites[J]. Polymer Composites, 2009, 30(9): 1234-1242.
- [5] Qian Zhongzhong, Hu Guangjun, Zhang Shimin, et al. Preparation and characterization of montmorillonite silica nanocomposites: A sol gel approach to modifying clay surfaces[J]. Physica B, 2008, 403(18): 3231-3238.
- [6] Jimenez A, Lopez J, Torre L, et al. Kinetic analysis of the thermal degradation of PVC plastisols[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 73(6): 1069-1079.

## RESEARCH ON THERMAL PROPERTY OF PVC/K-Si-MMT NANOCOMPOSITES

Wu Bo, Qi Shuhua, Wang Xin, Mo Junlian

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

**ABSTRACT** Montmorillonite-silica nanocomposites were prepared by a sol-gel approach and functionally modified by KH550. The composite was characterized by FTIR, XRD, SEM, TEM. The effect on degradation of PVC was investigated by TG. According to FTIR, the stretching vibration bands of hydroxyl groups were both weakened, this indicated that condensation reaction between silica particles and hydroxyl groups happened. Silica particles whose size beyond 400 nm was grafted on MMT, the clay tactoids were disturbed or partially delaminated, PVC thermal stability was improved by adding montmorillonite-silica nanocomposites.

**KEYWORDS** PVC, MMT, silica, graft