

超声波作用下离子交换改性水滑石对 PP 性能的影响

陆之洋², 支景鹏¹, 孙 鑫¹, 田瑶珠^{1*}

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550003; 2. 贵州大学电气工程学院, 贵阳 550003)

摘要:采用超声波离子改性水滑石, 并将其添加在等规聚丙烯材料中。运用 X 射线衍射仪技术(XRD)、傅里叶红外光谱(ATIR)、差示扫描量热(DSC)、偏光显微镜(POM)、扫描电镜(SEM)等方法测试表征了水滑石通过超声离子改性前后对等规聚丙烯材料结构的影响。结果表明, 超声离子改性的水滑石能扩大水滑石层间距, 促进和增加改性基团的插层率, 能改善其在等规聚丙烯中的分散性, 对等规聚丙烯起到明显的异相成核作用, 细化其晶粒, 同时能够增强和增韧等规聚丙烯材料。

关键词:超声改性; 水滑石; 聚丙烯; 增强增韧

水滑石(LDH)是一种无机层状材料, 也是一种功能型填料。其特有的层间离子交换性, 耐热性和紫外光吸收性, 越来越受到广泛的关注^[1,2]。聚丙烯是用量最大的通用塑料之一, 其应用越来越广泛。提高聚丙烯材料的性能和性价比, 一直是聚丙烯材料应用过程中的重点和热点。将水滑石应用在聚丙烯材料中的研究和应用近年来有所报道^[3~9], 主要集中在水滑石能够提高聚丙烯的热稳定性和阻燃性。作为轻质填料, 水滑石还能够起到很好的降低成本的作用。但水滑石的改性过程及改性水滑石作为填料对聚丙烯基体力学、结晶性能的影响研究较少^[10]。考虑到聚丙烯材料的巨大用量和水滑石填料的众多优点, 特别是通过不同方法改性水滑石所产生的明显不同的结果, 因此本文采用超声离子交换来改性水滑石, 对比研究了超声离子交换改性水滑石后, 其结构的变化及其在聚丙烯材料中对基体材料结晶和机械力学性能的影响。结合本课题组前期的工作^[9], 本实验超声改性采用十二烷基磺酸钠和丙烯酸作为离子交换改性剂。这是由于十二烷基磺酸根阴离子是有机长链, 与丙烯酸一起进入到水滑石层间, 能起到增加层间距的作用。

1 实验部分

1.1 实验原料

水滑石(LDHs): 轻质型, 平均粒径 $2\mu\text{m}$, 湖北襄樊油建化工厂;

十二烷基磺酸钠: 化学纯, 上海凌风试剂有限公司;

丙烯酸: 分析纯, 上海凌风试剂有限公司;

硝酸: 重庆川江试剂厂。

等规聚丙烯: T30S, 中国石油天然气股份有限公司;

1.2 主要仪器和设备

电子天平: 上海良平仪器仪表有限公司;

超声仪: KQ300ES, 昆山市超声仪器有限公司;

酸度计: PHS-3C 型, 郑州长城工贸公司;

鼓风干燥箱: GZX-9240ME 型, 上海博讯有限公司;

X 射线衍射仪: XPerPRO 型, 荷兰帕纳科公司;

红外光谱仪: 670 型, 美国 Nicolet 公司;

场发射扫描电子显微镜:JSM-7500F,JEOL 公司;
双螺杆挤出机:TE-40 型,南京瑞亚高聚物制备有限公司;
注塑机:CJ80MZ-NCⅡ,震德塑料机械厂有限公司;
差示扫描量热仪(DSC):Q20 型,TA 公司;
偏光显微镜:SUNNY XP-P 型,舜宇集团公司;
微机控制电子万能试验机:WDW-10C,上海华龙测试仪器有限公司。

1.3 样品制备

(1)水滑石(LDH)的制备

称取 3g 的 LDH,在三口烧瓶中充分搅拌 1h,溶于去离子水。按设计组分依次添加十二烷基磺酸钠和丙烯酸,用稀硝酸调节体系的 pH 至 4,搅拌后静置 1h 抽滤,再用去离子水冲洗滤饼至中性后,置于烘箱内 60℃烘干 6h,研磨过筛。与超声改性水滑石相比,材料经过十二烷基磺酸钠和丙烯酸处理,但未经过超声波处理。

(2)超声水滑石(CLDH)的制备

称取 3g 的 LDH,在三口烧瓶中充分搅拌 1h,溶于去离子水。按设计组份依次添加十二烷基磺酸钠和丙烯酸。用稀硝酸调节体系的 pH 至 4,置于超声仪中 50℃,边搅拌边超声 1h 后取出抽滤。用去离子水冲洗滤饼至中性后,置于烘箱内 60℃烘干 6h,研磨过筛。

(3)水滑石/聚丙烯复合材料的制备

将未超声改性的 LDHs 与超声波离子改性的 CLDH 按照设计质量比例分别与 PP 基体充分混合后,在双螺杆挤出机中挤出,注塑。制备出水滑石/聚丙烯复合材料。

1.4 性能测试和表征

(1)力学性能测试:采用哑铃型标准样条进行测试。按照 GB/T-1040 用万能材料试验机测试拉伸性能,拉伸速率为 50mm/min;按照 GB/T1843-1996 用液晶式塑料摆锤悬臂梁冲击试验机对试样进行缺口冲击试验;按照 GB/T 9341-2000 标准进行弯曲试验。

(2)XRD 测试:采用 Cu 靶作为 X 射线源,二倍角为 0~40°,扫描速度 2°/min,记录其曲线。

(3)SEM 测试:取新鲜冲击断面,喷金处理,扫描电压 5kV。

(4)偏光显微镜观测:用载玻片和盖玻片热压成薄片,然后观测其球晶结构。

(5)DSC 测试:样品用美国 TA 公司的 Q 20 型 DSC 仪器在 N₂ 下先以 10℃/min 的速率从室温升至 210℃,保温 5min 以消除热历史,然后以 10℃/min 的速率降温至 100℃,得到不同的 DSC 结晶曲线,再以 10℃/min 的速率升温到 210℃得到 DSC 熔融曲线。

(6)红外光谱:取样品粉末,用 KBr 压片,定性分析其改性前后的结构变化。光谱范围 4000~400cm⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 水滑石超声离子改性前后的 XRD

如图 1 和表 1 所示,超声离子改性的水滑石其主要晶面(003)向左偏移,且原来在 2θ=11.6°附近的衍射峰消失。这说明经过超声波离子改性后水滑石反应完全,且插层率提高,层间距增加。这使得当水滑石添加到聚合物时,聚合物的分子链段能够更容易地插入到水滑石的层间。

表 1 不同改性水滑石晶面参数以及插层率

Table 1 Surface parameters and intercalation rate of pure LDH and modified LDH					
样品	2θ	峰强度	层间距/nm	层间距变化/nm	插层率/%
LDH	11.661	45184	0.7523		
CLDH	3.174	296868	2.757	2.023	86.79

注:表中 LDH 和 CLDH 均含有相同的十二烷基磺酸钠和丙烯酸。

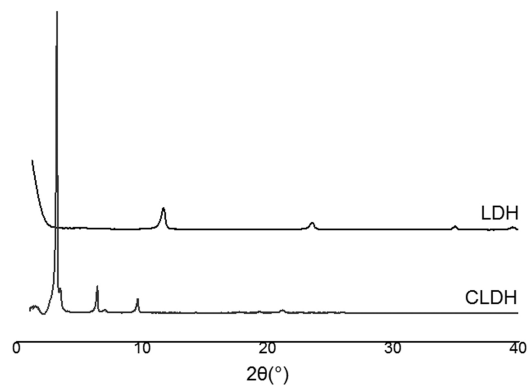


图 1 超声改性前后水滑石的 XRD

Figure 1 XRD curve of hydrotalcite before and after ultrasonic modification

2.2 水滑石超声离子改性前后的红外光谱

由图 2 可见,在 LDH 图中的虚线处横坐标为 1372cm^{-1} ,这是 CO_3^{2-} 离子的红外特征峰吸收峰位置。而在超声离子改性后的 CLDH 图中,其原本在 1372cm^{-1} 处附近的 CO_3^{2-} 离子吸收峰经过插层改性方法处理后,几乎全部消失,且在 CLDH 图中的 1180cm^{-1} 和 1049cm^{-1} 处为磺酸基团的特征峰,这说明在超声作用下,原 LDH 层间 CO_3^{2-} 离子已经被丙烯酸和十二烷基磺酸钠完全替代。

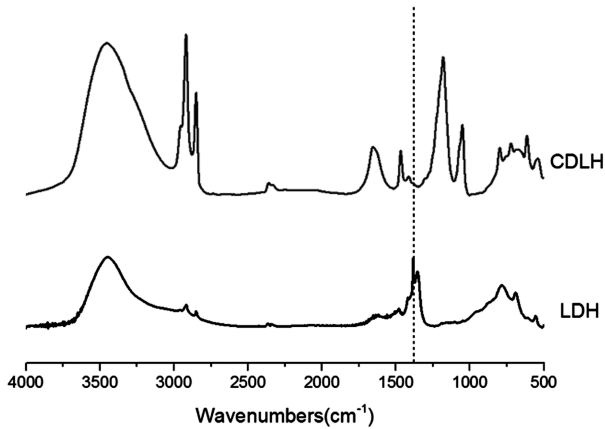


图 2 超声离子改性水滑石前后的红外光谱图

图中 LDH 和 CLDH 均含有相同的十二烷基磺酸钠和丙烯酸。

Figure 2 Infrared spectrum of hydrotalcite before and after ultrasonic ion-modified

Both LDH and CLDH contain the same sodium dodecyl sulfonate and acrylic acid.

2.3 水滑石对 PP 结晶性能的影响

由图 3 及表 2 中的熔融结晶曲线和熔融结晶参数可见,添加水滑石均能够提高 PP 的结晶温度 T_c ,其过冷度 $\Delta T(T_m - T_c)$ 减小,这说明添加水滑石后,聚丙烯的结晶温度升高,结晶速率增大,水滑石对 PP 结晶起到了明显的异相成核作用,且经过超声离子改性的水滑石其异相作用更加明显,超声离子改性的水滑石提高了 PP 结晶度 20%。这是因为经过超声离子改性后水滑石的层间距增加,添加在 PP 中也保持和扩大其较大的层间距(如图 4 所示),从而提高了水滑石在聚丙烯中的分散性(如图 5 所示),良好分散的水滑石在聚丙烯基体中起到了异相成核的作用。

图 6 是纯 PP 和水滑石及其改性水滑石 PP 的偏光显微镜照片。由该照片可见,纯 PP 的球晶尺寸最大,呈现出完整的黑十字消光现象,未改性的 LDH/PP 复合材料的球晶尺寸略有所减小,而经过超声离

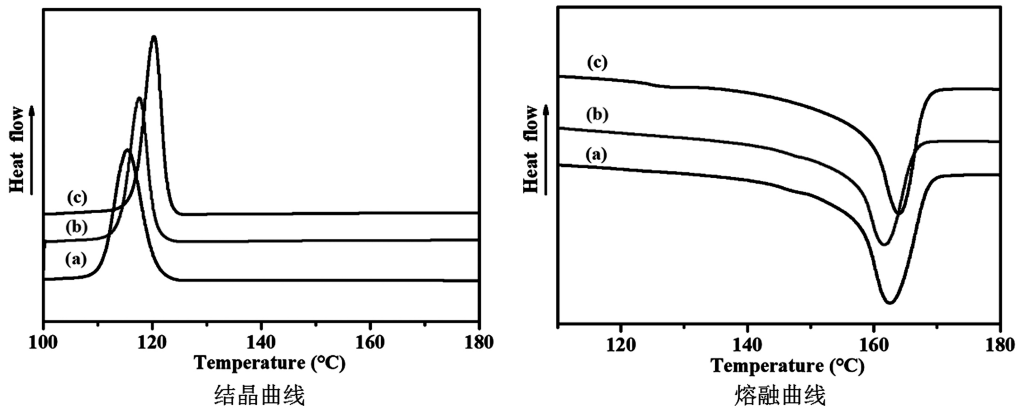


图 3 纯 PP 及其复合材料的熔融结晶曲线
(a)纯 PP;(b)3%LDH/PP;(c)3%CLDH/PP
Figure 3 Melt crystallization curve of pure PP and its composites
(a) Pure PP; (b) 3% LDH/PP; (c) 3% CLDH/PP curves

表 2 纯 PP 及其复合材料的熔融结晶参数
Table 2 Melting crystallization parameters of pure PP and composites

	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
纯 PP	115.44	162.53	47.09	71.33	40.30
3%LDH/PP	117.67	161.70	44.03	70.65	39.92
3%CLDH/PP	120.35	163.80	43.45	85.41	48.25

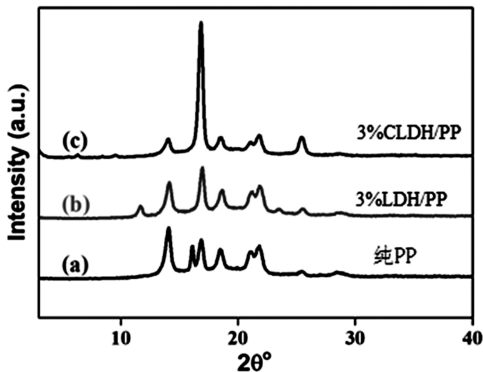


图 4 (a)纯 PP, (b) 3% LDH/PP, (c) 3% CLDH/PP 的 XRD 曲线
Figure 4 XRD curves of (a) pure PP, (b) 3% LDH/PP, (c) 3% CLDH/PP

子改性的 CLDH/PP 复合材料的球晶尺寸明显减小,为三种材料中的最小尺寸。这与前述一致,超声离子改性的水滑石因为其分散性最好,成核效率最高,所以在聚丙烯晶体形成过程中,大量晶核的出现能有效限制晶体的生长过程,使球晶尺寸相对较小。

2.4 水滑石改性前后对 PP 力学性能的影响

由图 7 实验结果可见,添加水滑石在 PP 中,未经过超声离子改性的水滑石在含量为 1%时,其弯曲强度、缺口冲击强度、拉伸强度均低于纯 PP。而随着未改性水滑石含量增加,复合材料三种性能略有提高,并能在一定含量下超过纯 PP。这可能是因为未经改性的水滑石在较低含量时,水滑石填料的分布不均匀所致,造成在 1%含量下三种力学性能的下降。随着未改性水滑石含量增加,水滑石在 PP 中的分散性不变,但其分布均匀性会随含量增加而有所增加,所以其性能也略有提高。而对于经过超声离子改性

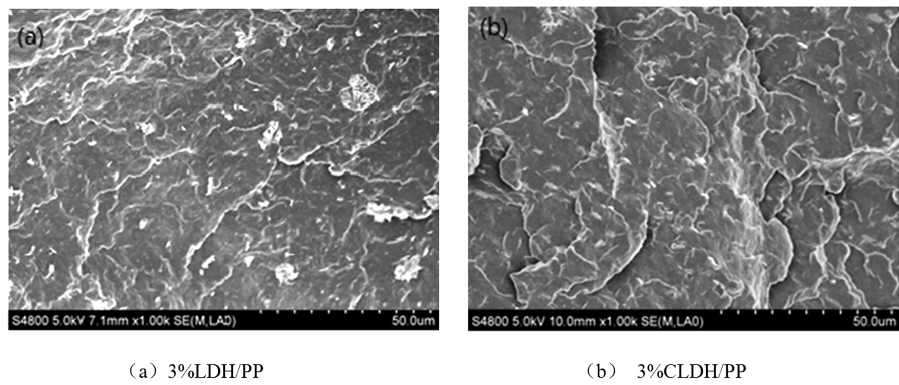


图 5 LDH/PP 和 CLDH/PP 的 SEM
Figure 5 SEM image of LDH/PP and CLDH/PP

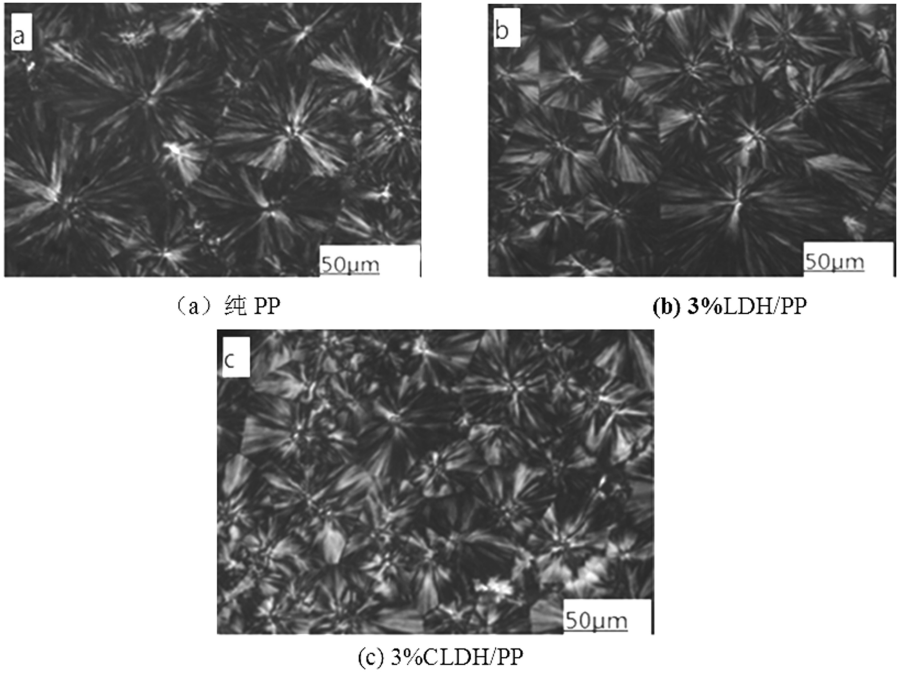


图 6 纯 PP 及水滑石/PP 复合材料的偏光显微照片(×40 倍)
Figure 6 Polarized micrograph of pure PP and hydrotalcite/PP composites (×40 times)

的水滑石,其 PP 复合材料的性能均高于未改性水滑石 PP 复合材料,且力学性能由于纯 PP 材料,说明经过超声离子改性的水滑石能够同时提高 PP 材料的强度和韧性。这是因为超声离子改性的水滑石在 PP 中既有良好的分布性,又有良好的分散性,能够更有效起到异相成核作用,在 PP 材料结晶时发挥细晶强化作用,从而同时提高了 PP 材料的强度与韧性。

3 结论

- (1) 超声波离子改性水滑石能增加水滑石层间距,促进和增大改性基团的插层率;
- (2) 与未超声改性水滑石相比,经过超声离子改性的水滑石能够提高其在 PP 中的分散性,对 PP 起到更好的异相成核作用,使 PP 的结晶温度和结晶速率明显提高,并细化球晶尺寸;
- (3) 经过超声离子改性的水滑石与 PP 复合后,其复合材料的强度与韧性均得到提高,同时起到了增

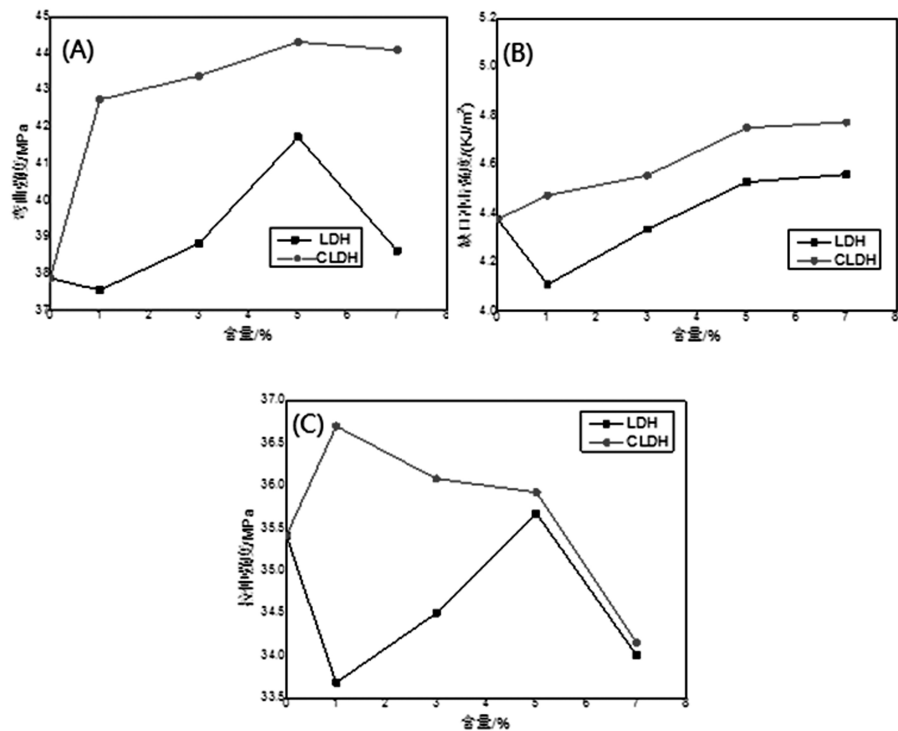


图 7 水滑石/PP 复合材料的力学性能
(A)、(B)、(C)分别为弯曲强度、缺口冲击强度和拉伸强度曲线
Figure 7 Mechanical properties of hydrotalcite/PP composites

(A), (B) and (C) are the bending strength, notched impact strength and tensile strength curves, respectively.

强增韧的作用。
参考文献：

[1] 童孟良,舒均杰,王罗强. 塑料,2014,43(1):27~29.
[2] 毛晓颖,甄卫军,申丹,李进. 塑料,2012,41(4):82~86.
[3] Cheng L, Shi W, Zhang H, Qin J, Yu J, Tian Y. J Therm Anal Calorim, 2013, 112(3):1351~1358.
[4] Edenharter A, Breu J, Kiricsi I. Appl Clay Sci, 2015, 114:603~608.
[5] 杨保俊,薛中华,王百年,张志刚,李茜,李乐. 复合材料学报,2014,31(2):353~361.
[6] 施燕琴,钟明强,陈枫,杨晋涛,武艳辉.材料科学与工程学报,2009,27(6):885~887,930.
[7] Costa F R, Saphiannikova M, Wagenknecht U. Adv Polym Sci, 2008, 210:101~168.
[8] 隋晓彤,朱凤丽,赵静,唐林生. 现代塑料加工应用,2017,29(6):38~41.
[9] 毕付英. 丙烯酸调控水滑石结构及接枝反应制备聚丙烯/水滑石复合材料.贵阳:贵州大学硕士学位论文,2016.
[10] 杨红艳,刘江,周晓红,刁梦娜,邱学剑,杨成志,秦军.工程塑料应用,2014,42(1):93~97.

Effect on Crystallization and Mechanical Properties of Polypropylene Induced by Ultrasonic Ion Exchange Modified Hydrotalcite

LU Zhi-yang², ZHI Jin-peng¹, SUN Xin¹, TIAN Yao-zhu^{1*}

(1. *School of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550003, China;*

2. *School of Electrical Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China*)

Abstract: Hydrotalcite was modified by ultrasonic anion exchange method and was added to isotactic polypropylene (PP) material subsequently. X-ray diffraction spectra (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC), polarized light microscopy (POM), scanning electron microscopy and other methods were used to characterize the effect of hydrotalcite on the structure of isotactic polypropylene by ultrasonic anion exchange method. These results indicated that the intercalation rate of modified groups can be promoted and increased, the dispersibility of hydrotalcite in isotactic polypropylene can be improved by ultrasonic ion exchange method modified which plays a distinct heterogeneous nucleation effect on isotactic PP, and the toughness of polypropylene material was simultaneously enhanced by the refined grain.

Key words: Ultrasonic modification; Hydrotalcite; Polypropylene; Enhanced toughening