

PMMA/凹凸棒粘土复合材料的制备及其性能研究

徐惠, 王伟, 卢玉献, 唐靖

(兰州理工大学 石油化工学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要: 以有机改性凹凸棒粘土为填料, 采用原位聚合法制备了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/凹凸棒粘土(ATP)复合材料, 通过红外光谱(FTIR)、扫描电镜(SEM)、热重(TG)、力学性能测试等方法对复合材料进行分析和表征。结果表明, 改性凹凸棒粘土与PMMA的相容性良好, 在PMMA中分散均匀。而其独特的一维纤维棒状结构也可以对PMMA在一定程度上起到补强、增韧作用, 当凹凸棒粘土的加入量在1.5%时, 其综合力学性能较佳。

关键词: 聚甲基丙烯酸甲酯; 凹凸棒粘土; 复合材料; 原位聚合

中图分类号: TQ 317; TB 332; O 632.4

文献标识码: A

文章编号: 1671-3206(2012)08-1314-04

Preparation of PMMA/attapulgite clay and its performance study

XU Hui, WANG Wei, LU Yu-xian, TANG Jing

(College of Petrochemical Technology, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: With organic modified attapulgite clay as filler, poly(methyl methacrylate) (PMMA)/attapulgite composite material was prepared by in-situ polymerization. Infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM), thermo-gravimetry (TG) and other methods were used to characterize the composite material and the mechanical properties of composite material was investigated. The results indicated that organic modified attapulgite clay has good compatibility with PMMA and the modified attapulgite clay is more evenly dispersed in PMMA. Its one-dimensional fiber structure has reinforcement and toughening effect on PMMA, when the added amount of attapulgite clay at 1.5%, the better comprehensive mechanical properties are obtained.

Key words: PMMA; attapulgite clay; composite material; in-situ polymerization

聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)是树脂基体的典型代表, 具有优良的光学性能, 机械稳定性好、价格低廉^[1], 因其较高的耐紫线性良好的加工性能, 使其在航空、建筑、农业等领域得到了广泛应用^[2]。但PMMA存在一些明显缺陷, 如表面硬度低、不耐刮擦、韧性差、耐热温度低等限制了其应用。因此, 国内外众多研究者对PMMA树脂进行加工改性, 在不影响透光性能的前提下, 改善其力学性能。

凹凸棒粘土因其独特的一维棒状结构, 将其添加到高聚物, 可以在一定程度上起到补强、增韧作用, 提高高聚物的耐热性及使用周期^[3-4]。其次, 凹凸棒粘土具有较弱的棒晶间相互作用, 使其在聚合物的增强改性上具有独特的优势和吸引力, 是制备高性能聚合物复合材料的理想增强体, 常用作高分子材料的补强剂^[5]。由于凹凸棒粘土表面呈负电性, 会吸附一定量的金属离子, 致使其表面覆盖有一层水膜, 与高聚物的相容性较差。这限制了凹凸棒

粘土在某些领域中的应用, 所以在使用前必须对凹凸棒粘土进行修饰。凹凸棒石经过有机改性处理, 其表面由完全亲水性变为适度亲油性, 具备无机和有机的双重性质, 从而可拓展应用范围^[6-7]。

在本实验中, 用十六烷基三甲基溴化铵及KH-570对凹凸棒粘土进行协同改性, 作为填料添加到MMA中, 采用原位聚合法制备聚甲基丙烯酸甲酯/凹凸棒粘土复合材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

甲基丙烯酸甲酯(使用前精馏)、偶氮二异丁腈(AIBN)、十六烷基三甲基溴化铵均为分析纯; γ -甲基丙烯酰氧丙基三甲氧基硅烷(KH-570)、凹凸棒粘土(JC-J503)均为工业品。

JSM-6701F冷场发射型扫描电镜; STA-449C同步热分析仪; 微机控制电子式万能试验机(WDW-100D); Nexus670傅里叶变换红外光谱仪(FTIR);

收稿日期: 2012-05-22 修改稿日期: 2012-06-06

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51062011)

作者简介: 徐惠(1966-), 女, 甘肃兰州人, 兰州理工大学教授, 博士, 从事纳米功能复合材料的研究。电话: 13639317927, E-mail: xuhui@lut.cn

JB6 型冲击试验机。

1.2 实验方法

1.2.1 凹凸棒粘土的改性 凹凸棒粘土于 300 °C 煅烧 4 h, 在 250 mL 圆底烧瓶中加入 10 g 煅烧后的凹凸棒粘土, 50 mL 去离子水及 50 mL 正丁醇, 搅拌, 制得 ATP 悬浮液。将悬浮液置于 85 °C 的水浴锅中, 边搅拌, 边加入质量分数(相对于凹凸棒粘土质量, 下同)为 3% 的十六烷基三甲基溴化铵, 维持反应温度, 搅拌反应 2 h (步骤①), 再加入 20% 的经醋酸酸化一段时间的 KH-570, 继续在 85 °C 下搅拌反应 3 h (步骤②)。反应结束后, 抽滤, 分别用去离子水与无水乙醇各洗涤 3 次, 干燥、研磨(步骤③)。

1.2.2 PMMA/凹凸棒粘土复合材料的制备 取 2 块玻璃板, 洗净、烘干, 在每块玻璃的表面涂一层硅油作为脱模剂, 取同样厚度的 3 块玻璃条, 固定在玻璃板上, 内侧也涂上硅油, 制成模具。

向 100 mL 的三口烧瓶中, 加入一定量的改性凹凸棒粘土, 55 mL 的甲基丙烯酸甲酯(精制), 超声振荡 5 h。加入一定量的偶氮二异丁腈作为引发剂, 在机械搅拌下于 75 °C 水浴中反应, 当溶液的粘度略大于甘油的粘度时, 停止反应, 迅速冷却至室温。将冷却后的反应液灌入模具中。将模具放入烘箱中, 于 45 °C 下恒温反应 20 h, 再于 100 °C 恒温反应 3 h, 取出, 冷却至室温。

1.3 性能测试

1.3.1 弯曲强度和拉伸强度 按照 GB 1039—1992 测定, 板材拉伸速率为 2 mm/min, 板材弯曲速率为 5 mm/min。

1.3.2 冲击强度 按照 GB 1039—1992 测试。

1.3.3 热稳定性 在氮气保护下, 以 10 K/min 速率从 30 °C 升温到 800 °C。

2 结果与讨论

2.1 改性凹凸棒粘土表征

2.1.1 红外分析 图 1 为未改性(a)和改性 ATP (b) 的红外谱图。

由图 1(a) 可知, 在 3 554.2 cm^{-1} 左右出现较强的吸收峰, 这主要是 ATP 的红外羟基峰, 分别为与 Mg 相连的羟基伸缩振动峰, 与 Mg 相连的结构水的非对称伸缩振动峰, 与 Mg 相连的结构水的对称伸缩振动峰以及物理水的缔合羟基峰。在 1 654.6 cm^{-1} 左右是水的羟基变形振动峰; 在 1 027.8, 983.5 cm^{-1} 处分别为 Si—O—Si 中的 Si—O 伸缩振动峰和 Si—OH 中的 Si—O 伸缩振动峰。由图 1(b) 可知, 改性 ATP 在 1 450.2 cm^{-1} 处出现一个新的吸收峰, 可能是由于接枝到 ATP 表面的烷基所产生的 C—H 反对称面内弯曲振动吸收峰。

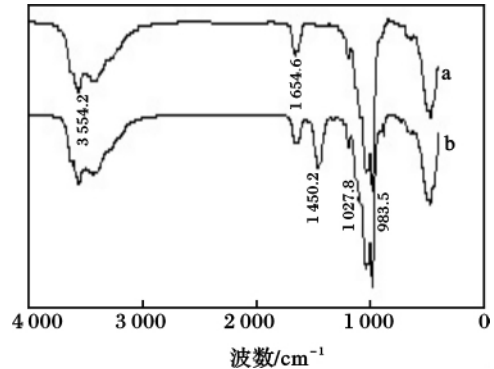


图 1 未改性(a)和改性(b)ATP 的红外谱图
Fig. 1 FTIR spectra of attapulgite clay (a) and organic modified attapulgite clay (b)

2.1.2 XRD 分析 图 2 为纯凹凸棒粘土与经过 KH-570 和十六烷基三甲基溴化铵改性前后的 XRD 谱图。

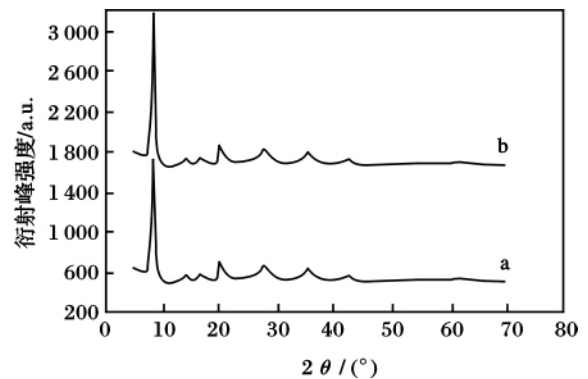
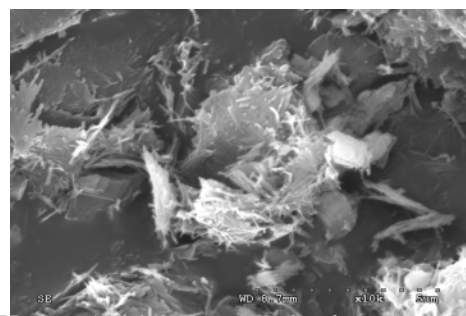


图 2 凹凸棒粘土改性前后的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD patterns of attapulgite clay before (a) and after (b) modification

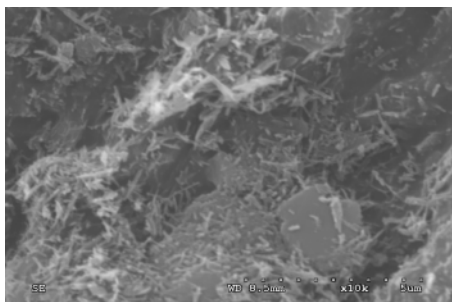
由图 2 可知, $2\theta = 8.45^\circ$ 是凹凸棒粘土的晶型衍射峰, 改性前后, XRD 谱图的出峰位置并没有发生变化, 这说明对凹凸棒粘土进行改性修饰并不会改变凹凸棒粘土的构型。

2.1.3 SEM 分析 图 3 为纯凹凸棒粘土与经过 KH-570 和十六烷基三甲基溴化铵协同改性前后的 SEM 图。

由图 3 可知, 凹凸棒粘土在改性前呈团状结构, 团聚在一起, 改性后团聚现象明显的减少, 可以清楚的看到单个晶束。说明通过改性处理可以使凹凸棒粘土分散度加大, 不易团聚。



(a) 未改性凹凸棒粘土



(b) 改性凹凸棒粘土

图 3 凹凸棒粘土改性前后扫描电镜图

Fig. 3 The SEM micrographs of attapulgite clay before (a) and after (b) modification

2.1.4 凹凸棒粘土改性效果预评价 活化指数。无机粉体一般相对密度较大,且表面呈极性状态,在水中自然沉降;活化指数 H 越大,改性效果越好。活化指数的计算公式为:

$$H = M_1 / M \times 100\%$$

式中 H ——改性凹凸棒粘土的活化指数;

M_1 ——漂浮在水面上粉体的质量 g ;

M ——总的粉体质量 g 。

界面接触角小,润湿性强;接触角大,润湿性差。显然,改性粉体在水中的接触角越大,说明改性效果越好。由表 1 可知,经过 2 种表面活性剂协同改性处理的凹凸棒粘土,其活化指数和接触角均较大,改性效果较好。

表 1 改性凹凸棒粘土效果预评价

Table 1 The pre-evaluation results of modified attapulgite clay

| 类别 | 活化指数/% | 接触角/(°) |
|--------------------------|--------|---------|
| 纯凹凸棒粘土 | 0 | 27.0 |
| KH-570 与十六烷基三甲基 溴化铵改性 | 100 | 81.5 |

2.2 复合材料力学性能

2.2.1 改性 ATP 的含量对复合材料拉伸强度的影响 图 4 为改性 ATP 的含量对复合材料拉伸强度的影响。

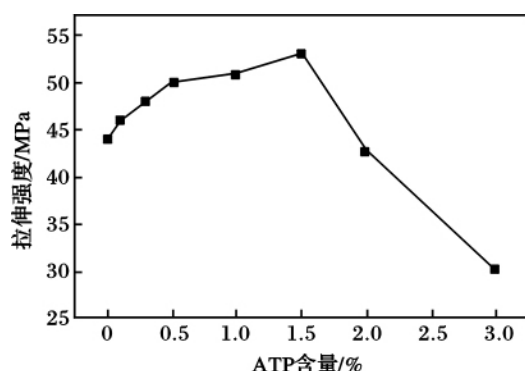


图 4 改性 ATP 的含量对复合材料拉伸强度的影响

Fig. 4 Effect of modification amount on tensile strength of ATP/PMMA

由图 4 可知,复合材料的拉伸强度随 ATP 含量的增加而不断增大,达到最大值后,开始下降。其中,当 ATP 质量分数为 1.5% 时,复合材料的拉伸强度最大,为 53 MPa,比纯 PMMA 的拉伸强度增加约 9 MPa,说明改性 ATP 与 PMMA 界面结合良好。由于凹凸棒粘土具有的纤维状结构,在复合材料中分散较为均匀,ATP 表面基团使其在 PMMA 中起到物理交联点的作用,增加了 PMMA 和凹凸棒粘土的界面粘结强度,改善了纳米颗粒与基体之间的应力传递。当体系受到外力作用时,微小的纤维可以有效阻碍复合材料中的微细裂纹扩展,不致形成大裂纹引起材料发生断裂。而随着 ATP 用量的增大,纳米粒子在复合材料内部发生团聚现象,在外力作用下会先于基基层发生屈服,导致材料的拉伸强度降低。

2.2.2 改性 ATP 的含量对复合材料弯曲强度的影响 见图 5。

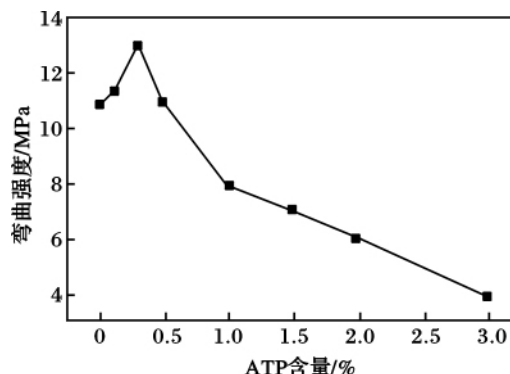


图 5 改性 ATP 的含量对复合材料弯曲强度的影响

Fig. 5 Effect of modification amount on flexural strength of ATP/PMMA

由图 5 可知,随着改性 ATP 含量的增加,复合材料的弯曲强度出现先增加后减小的趋势。当 ATP 质量含量增加至 0.3% 时,弯曲强度达到最大值。一方面是因为 ATP 在 PMMA 基体受力时起到了很好的应力分散的作用。相对于纯的 PMMA,ATP 很好地分散在 PMMA 基体中,受力时,能量可以很好地转移到分散的 ATP 上;另一方面,由于 ATP 表面的有机层,使得 ATP 和 PMMA 基体具有更好的界面相容性,ATP 与 PMMA 分子链之间相互缠绕,形成更加紧密的结构,链与链之间的咬合力增加,需要外界施加更大的力才能使材料弯曲。在含量超过 0.3% 时,抗弯曲强度会有所下降。这是因为随着 ATP 含量的增大,纳米粒子效应下降,ATP 在聚合物基体中容易起应力集中的作用,使材料的界面发生宏观开裂,因此材料的抗弯曲强度下降。

2.3 扫描电镜分析

图 6 是纯 PMMA 断面的图像,图 7 是 1.5% ATP/PMMA 复合材料冲击断面图像。

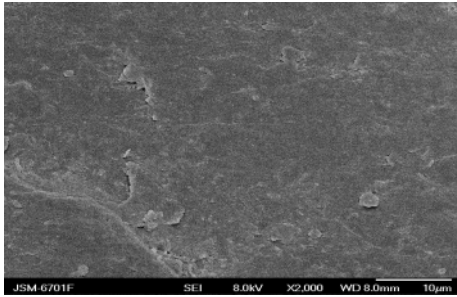


图 6 纯 PMMA 断面图像

Fig. 6 SEM micrographs of pure PMMA of fracture surface

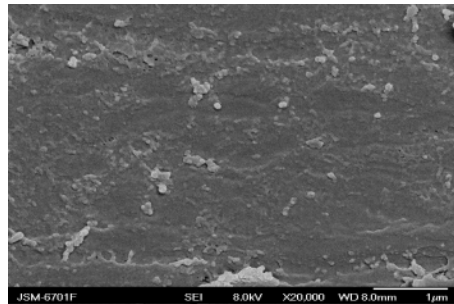


图 7 1.5% ATP/PMMA 断面图像

Fig. 7 SEM micrographs of 1.5% ATP/PMMA of fracture surface

由图 6 可知,断面比较平整。由图 7 可知,复合材料断面比较复杂,粗糙,凹凸棒粘土在 PMMA 基体中分散基本均匀。这是由于凹凸棒粘土粒子间的聚集力是一种较微弱的物理吸引力,所以通过超声处理后,凹凸棒粘土能均匀的分布于具有较高粘度的 PMMA 基体中。经过冲击作用后,分散相凹凸棒粘土与 PMMA 基体不易分出,两相界面模糊,说明凹凸棒粘土与 PMMA 有良好的界面相互作用。

2.4 热重分析

图 8 a 为纯 PMMA 在氮气气氛中的 TG 曲线,图 8 b 为含 1.5% ATP 的 PMMA 复合材料的 TG 曲线。

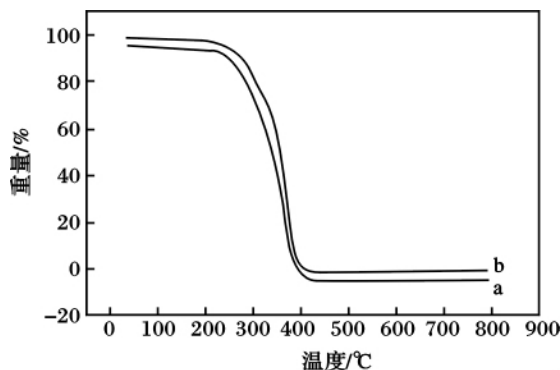


图 8 纯 PMMA 和 1.5% ATP/PMMA 的 TG 曲线

Fig. 8 TG curve of pure PMMA and 1.5% ATP/PMMA

由图 8a 可知,在 257 °C,纯 PMMA 开始分解,在 400 °C 左右,已经分解完全;由图 8b 可知,在 310 °C 左右,复合材料开始分解,在 400 °C 分解完全。

由图 8 可知,复合材料的热失重曲线向高温方向移动,说明 ATP 的加入在一定程度上提高了复合材料的热稳定性,热失重温度较纯 PMMA 提高了 50 °C 左右。热稳定性的提高,一方面归因于改性后的凹凸棒粘土更容易均匀分散在 PMMA 基体中,形成较为完整的通路便于热量的传导;另一方面和凹凸棒粘土可以阻碍聚合物分解产物的扩散有关。凹凸棒的多孔结构能使气体封闭在无数微小非连通的空间里,因此 ATP 对流传热的效率很低,而且凹凸棒粘土和气体的热导系数很小,特别是气体的热导系数更小,所以凹凸棒粘土具有良好的耐热性能,保温效果良好^[8]。凹凸棒分散在 PMMA 基体中,升温过程中,PMMA 分解产生的小分子产物不能直接穿过凹凸棒,必须从凹凸棒之间向表面扩散,这就阻碍了小分子的扩散速度,延缓了 PMMA 的分解,所以提高了复合材料的热稳定性。

3 结论

凹凸棒粘土经过改性处理后与高聚物具有较好的相容性,可以在高聚物中充分分散。将其作为填料加入到高聚物中,可以在一定程度上起到补强、增韧的作用,当凹凸棒粘土的含量达到 1.5% 时,其综合力学性能较佳。

参考文献:

- [1] 有机玻璃疲劳和图谱编委会. 有机玻璃疲劳和断口图谱[M]. 北京: 科学出版社, 1987: 77-78.
- [2] 彭军芝,汪宏涛. 聚甲基丙烯酸甲酯的改性研究进展[J]. 广州化学, 2001, 26(4): 60-65.
- [3] Auras R, Harte B, Selke S. An overview of polylactides as packaging materials [J]. *Macromolecular Bioscience*, 2004, 4(9): 835-861.
- [4] Frechet J. Functional polymers and dendrimers: reactivity, molecular architecture, and interfacial energy [J]. *Science*, 1994, 263: 1710-1715.
- [5] Gao X, Mao L X, Jin R G, et al. Preparation and characterization of polycarbonate/poly(propylene)/attapulgite ternary nanocomposites with the morphology of encapsulation [J]. *Macromol Mater Eng* 2005(290): 899-905.
- [6] Zhang Junping, Wang Aiqin. Study on superabsorbent composites. IX: synthesis, characterization and swelling behaviors of polyacrylamide/clay composites based on various clays [J]. *Reactive & Functional Polymers*, 2007(67): 737-745.
- [7] Bradl H B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents [J]. *J Colloid Interface Sci* 2004(277): 1-18.
- [8] Janchena J, Ackermann D, Weiler E, et al. Calorimetric investigation on zeolites, AlPO₄'s and CaCl₂ impregnated attapulgite for thermochemical storage of heat [J]. *Thermochimica Acta* 2005(434): 37-41.