

纳米蛭石片/聚氯乙烯复合塑料的制备及其性能

张祥坤, 刘昊文, 侯进鹏, 尤厚美, 戴 勋, 李 仲, 田维亮

(塔里木大学化学化工学院, 兵团南疆化工资源利用工程实验室, 新疆 阿拉尔 843300)

摘 要: 随着人们环保意识的增强, 环保型聚氯乙烯(PVC)塑料添加剂正在不断推进, 利用天然矿物蛭石代替非环保 PVC 塑料添加剂成为行业新趋势。采用液相高速剪切/分级离心法制备了纳米蛭石片悬浮液, 通过溶剂置换法制备了纳米蛭石片/PVC 复合塑料, 研究了纳米蛭石片含量对其紫外、导热性能, 阻燃性能、热稳定性和拉伸性能的影响。结果表明: 纳米蛭石片尺寸在 150 nm~1.1 μm , 保持了蛭石原有结构特征。纳米蛭石片添加量为 15% (质量分数) 时, 纳米蛭石片/PVC 复合塑料的拉伸强度提高了 50.8%, 极限氧指数提高了 7.3%, 导热系数降低了 17.8%, 老化热稳定时间提高了 140 min, 脱氢热解时间提高了 24 min, 具有优异的热稳定性和抗紫外性能。在 PVC 制品中加入蛭石将会提高复合塑料的各项性能, 对于高性能 PVC 制品制备具有重要的实际意义。

关键词: 液相剥离; 分级离心; 纳米蛭石片; 溶剂置换; 有机无机复合; 聚氯乙烯塑料

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0178-09

网络出版时间: 2022-11-29



Preparation and Properties of Polyvinyl Chloride/Vermiculite Nanosheet Composite Plastic

ZHANG Xiangkun, LIU Haowen, HOU Jinpeng, YOU Houmei, DAI Xun, LI Zhong, TIAN Weiliang

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Tarim University, Engineering Laboratory of Chemical Resources Utilization in South Xinjiang of Xinjiang Production and Construction Corps, Alar 843300, Xinjiang, China)

Abstract: With the enhancement of people's awareness of environmental protection, environmentally friendly polyvinyl chloride (PVC) plastic additives are constantly promoted, and the use of natural mineral vermiculite to replace non-environmentally friendly PVC plastic additives has become a new trend in the industry. A vermiculite sheet suspension was obtained by a liquid high-speed shear/grading centrifugal method, and the vermiculite nanosheet/polyvinyl chloride (PVC) composite plastic was prepared via solvent substitution. The influence of the content of vermiculite nanosheet on the ultraviolet, thermal conductivity, thermal stability and flame-retardant performance, tensile properties was investigated. The results show that the sizes of vermiculite are 150 nm–1.1 μm , and the original structure of vermiculite preserves. When the content of vermiculite nanosheet is 15% (in mass), the tensile strength of vermiculite nanosheet/PVC composite plastic is increased by 50.8%, the limit oxygen index value is increased by 7.3%, the thermal conductivity is decreased by 17.8%, and the aging heat stability time is increased by 140 min, and the dehydrothermal degradation time is increased by 24 min. This composite plastic has superior thermal stability and ultraviolet resistance. Adding vermiculite nanosheet into PVC can improve the properties of composite plastic, which has a practical significance in the preparation of high-performance PVC product.

Keywords: liquid phase exfoliation; grading centrifugal; vermiculite nanosheet; solvent substitution; organic-inorganic composite; polyvinylchloride plastics

聚氯乙烯(PVC)是一种常见的热塑性高分子材料, 因其生产成本低、综合力学性能好、价格低廉、

化学稳定性好等诸多优点, 广泛应用于交通运输、轻工、化工包装等领域^[1-2]。PVC 加工温度高于脱

收稿日期: 2022-07-28。 修订日期: 2022-08-16。

基金项目: 兵团中央引导地方科技发展资金(Z135050009017, 2022ZY015); 兵团财政科技计划资助项目(2020CB019); 创新群体项目(TDZKCQ201901); 国家自然科学基金项目(21761029); 师市科技计划项目(2019GJJ04); 北京化工大学有机无机复合材料国家重点实验室开放课题(oic-202101011)。

第一作者: 张祥坤(1997—), 男, 硕士研究生。

通信作者: 田维亮(1977—), 男, 博士, 教授。

Received date: 2022-07-28. Revised date: 2022-08-16.

First author: ZHANG Xiangkun (1997—), male, Master candidate.

E-mail: zhangxkw@126.com

Correspondent author: TIAN Weiliang (1977—), male, Ph.D., Professor.

E-mail: twllong@126.com

氢氯化物和热降解温度, 从而使其发生热脱氢, 会导致颜色变深、性能下降, 甚至危害健康, 在 PVC 加工过程中, 通常需要添加热稳定剂, 以提高其热稳定性, 并延缓其热降解^[3-5]。PVC 塑料制品在使用过程中长期受到外界环境的影响(风、雨、热、紫外线)容易发生老化现象, 引起 PVC 塑料产品的物理及机械性能的退化^[6]。此外, PVC 除作为传统塑料使用外, 目前正在着力开发 PVC 新型材料, 例如: 以塑代钢材料和以塑代木材料等, 因此, 如何制备 PVC 高性能材料成为研究热点。

蛭石(VMT)是一种常见的层状硅酸盐矿物, 呈 2:1 层状结构, 由硅氧四面体-铝氧八面体-硅氧四面体构成的具有层状结构的天然层状矿物材料, 具有高温加热后体积膨胀的独特性能^[7-8]。但是目前主要使用大颗粒蛭石, 应用于建材、农业等领域^[9], 在高精尖领域应用较少。与膨胀蛭石粉相比, 纳米蛭石片具有纳米效应, 通过与 PVC 构建有机无机复合材料, 增强 PVC 材料的性能。纳米蛭石片可以对高分子材料进行纳米尺度调控^[10], 提高其的阻燃、隔热、机械及热稳定等性能。而将膨胀蛭石剥离成纳米蛭石片后并将其应用于热塑性高分子材料的研究还较少。因而, 研究纳米蛭石片对 PVC 高分子材料的影响具有重要的意义。

本工作利用液相高速剪切/分级离心法制备纳米级蛭石片悬浮液, 纳米尺寸的蛭石片可提高其与 PVC 基体的相容性, 通过溶剂置换法制备了纳米蛭石片/PVC 复合塑料, 研究纳米蛭石片含量对纳米蛭石片/PVC 复合塑料的阻燃性能、机械性能、导热性能及热稳定性能等。同时, 对实现天然蛭石矿物资源的高附加值应用也具有一定的实际意义。

1 实验

1.1 原料与试剂

未处理蛭石采自新疆尉犁新隆蛭石有限责任公司; PVC, 工业级, 新疆天业集团有限公司; 无水乙醇, 分析纯, 天津市北联精细化学品开发有限公司; 邻苯二甲酸二辛酯(DOP), 分析纯, 天津市致远化学试剂有限公司。

1.2 材料的制备

1.2.1 蛭石粉的制备 将未处理蛭石在 800 °C 煅烧 2 min, 得到膨胀蛭石, 用去离子水多次洗涤后于 100 °C 烘箱中干燥 12 h, 将干燥后的膨胀蛭石经过多功能粉末粉碎机间歇粉碎 10~30 min, 得到蛭石粉。

1.2.2 纳米蛭石片的制备 蛭石粉在经数显便捷

型剪切乳化设备(FM20D 型, 上海弗鲁克科技发展有限公司)(14 000 r/min)液相间歇剥离处理 6 h, 其中蛭石粉与去离子水的固液比为 0.030 2 g/mL, 将制备的蛭石/去离子水混合液, 在 1 000、2 000、3 000 r/min 以及 4 000 r/min 分级离心处理, 去除离心后剩余的固体, 收集上部悬浮液(纳米蛭石片)备用。

1.2.3 纳米蛭石片/PVC 复合塑料的制备 纳米蛭石片悬浮液(纳米蛭石片与去离子水的固液比为 0.001 7 g/mL)分散在无水乙醇中(二者体积比为 1:1), 超声分散 10 min, 再在 10 000 r/min 转速下离心 30 min, 去除上清液, 将剩余的固体分散在乙醇中, 超声分散, 重复上述步骤 3~5 次, 得到蛭石/无水乙醇分散体, 再加入 PVC 粉末混合得到纳米蛭石片/PVC 糊, 经超声充分混合后, 在 85 °C 干燥, 形成均匀的混合物。在混合物中加入邻苯二甲酸二辛酯(DOP)低速搅拌 20~30 min, 将混合后的物料倒入长方体模具中, 进行真空干燥箱处理, 温度为 40 °C, 进行抽真空操作(将模具中铺平的 PVC 复合塑料中的气泡抽出)抽真空时间为 20 min。将真空处理的模具于 130 °C 烘箱中塑化 20 min, 然后将塑化处理的样品进行脱模处理, 获取纳米蛭石片/PVC 复合塑料。

1.3 表征方法

使用扫描电子显微镜(SEM, 德国 Zeiss Gemini300 型)观察膨胀蛭石以及纳米蛭石片的微观形貌, 加速电压为 200 V~30 kV。使用激光粒度分布仪(BT 9300ST 型, 辽宁丹东百特仪器有限公司)测试蛭石片的尺寸大小分布, 其中测试参数: 折光率为 5%~20%, 分散介质为去离子水。使用 Zeta 电位测试仪(ZEN3700 型, 上海思百吉仪器系统有限公司)对纳米蛭石片溶液进行 Zeta 电位测试。使用粉末 X 射线多晶衍射仪(D8 ADVANCE 型, 德国布鲁克 AXS 有限公司)对蛭石及纳米蛭石片/PVC 复合塑料进行晶体结构测试, 测试参数为: 靶材为 Cu 靶, $\lambda=0.154\ 18\text{ nm}$, 管电压为 40 V, 管电流为 40 mA, 扫描范围为 5°~60°。使用红外光谱仪(IRAffinity-1S 型, 日本岛津)对纳米蛭石片样品进行测试, 分析官能团, 波数范围为 400~4 000 cm^{-1} 。使用紫外可见分光光度计(UV-8000S 型, 上海元析仪器有限公司)对纳米蛭石片/PVC 复合塑料进行吸光度测试, 测试参数为: 扫描范围为 380~800 nm, 扫描缝隙为 1 nm。

1.4 蛭石/PVC 复合塑料性能测试

使用导热系数测试仪(DRL-III 型, 湖南湘潭市

仪器仪表有限公司)检测样品的导热系数及热阻, 样片尺寸为半径 15 mm, 厚度 3 mm 的圆形样片, 测试热级温度为 80 ℃, 冷极温度为 20 ℃。使用水平垂直燃烧测定仪(CZF-5 型, 江苏南京江宁分析仪器有限公司)测定样品的垂直燃烧性能, 试样尺寸为长 125 mm、宽 13 mm、厚度 3 mm。使用氧指数测定仪(JF-3 型, 江苏南京江宁分析仪器有限公司)检测样条的极氧指数(LOI 值), 样品尺寸为长 125 mm, 宽 13 mm, 厚度 3 mm。使用电子万能材料试验机(ETM104B 型, 广东深圳万测实验设备有限公司)测定样品的弯曲强度与拉伸强度, 拉伸速率为 5 mm/min。将蛭石/PVC 复合塑料放入 180 ℃烘箱中塑化, 每

10 min 取出样品, 根据 GB/T 9349—2002B 标准进行测试^[1], 并通过颜色变化(0—白色; 1—微黄; 2—浅黄; 3—黄色; 4—黄棕色; 5—浅红棕色; 6—红棕色; 7—深棕色; 8—褐色; 9—暗褐色; 10—黑色)计算时间, 研究蛭石/PVC 复合塑料的热稳定性。

2 结果与讨论

2.1 蛭石的形貌特征

未处理蛭石实物照片如图 1a 所示, 膨胀蛭石实物照片如图 1b 所示, 膨胀蛭石截面 SEM 照片如图 1c 所示, 纳米蛭石片的 SEM 照片如图 1d 所示。

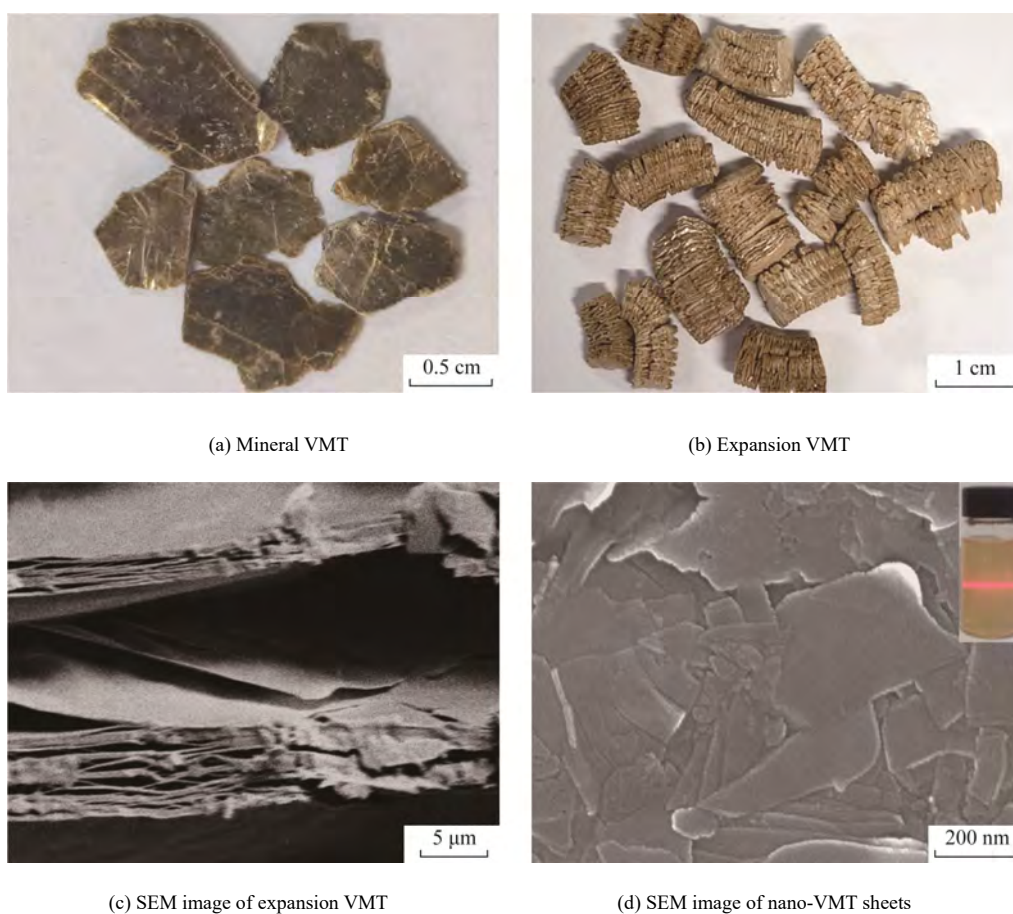


图 1 蛭石形貌特征

Fig. 1 Morphological characteristics of vermiculite (VMT)

由图 1a 和图 1b 可见, 未处理蛭石呈褐色, 有一定光泽, 经过高温膨胀后的膨胀蛭石呈“蠕虫状”多层结构。从图 1c 可见, 膨胀蛭石具有非常显著的片状结构, 并且部分片层之间的交联在一起或有堆叠现象, 其厚度较大。因此, 膨胀蛭石必须经过剥离才能制备纳米蛭石片。通过高速剪切/分级离心方法制备了纳米蛭石片溶液, 如图 1d 所示, 其片径尺寸为 100~800 nm。因此, 通过本方法可以

实现从多层膨胀蛭石片层结构被剥离成较薄且尺寸较小的纳米蛭石片。图 1d 右上角插图是制备多层或少层的透明的纳米蛭石片悬浮液, 并呈现出 Tyndall 效应。

2.2 蛭石剥离前后样品的结构

蛭石剥离前后样品的 X 射线衍射谱如图 2a 所示, 红外光谱如图 2b 所示, 片径分布曲线如图 2c 所示, Zeta 电位如图 2d 所示。

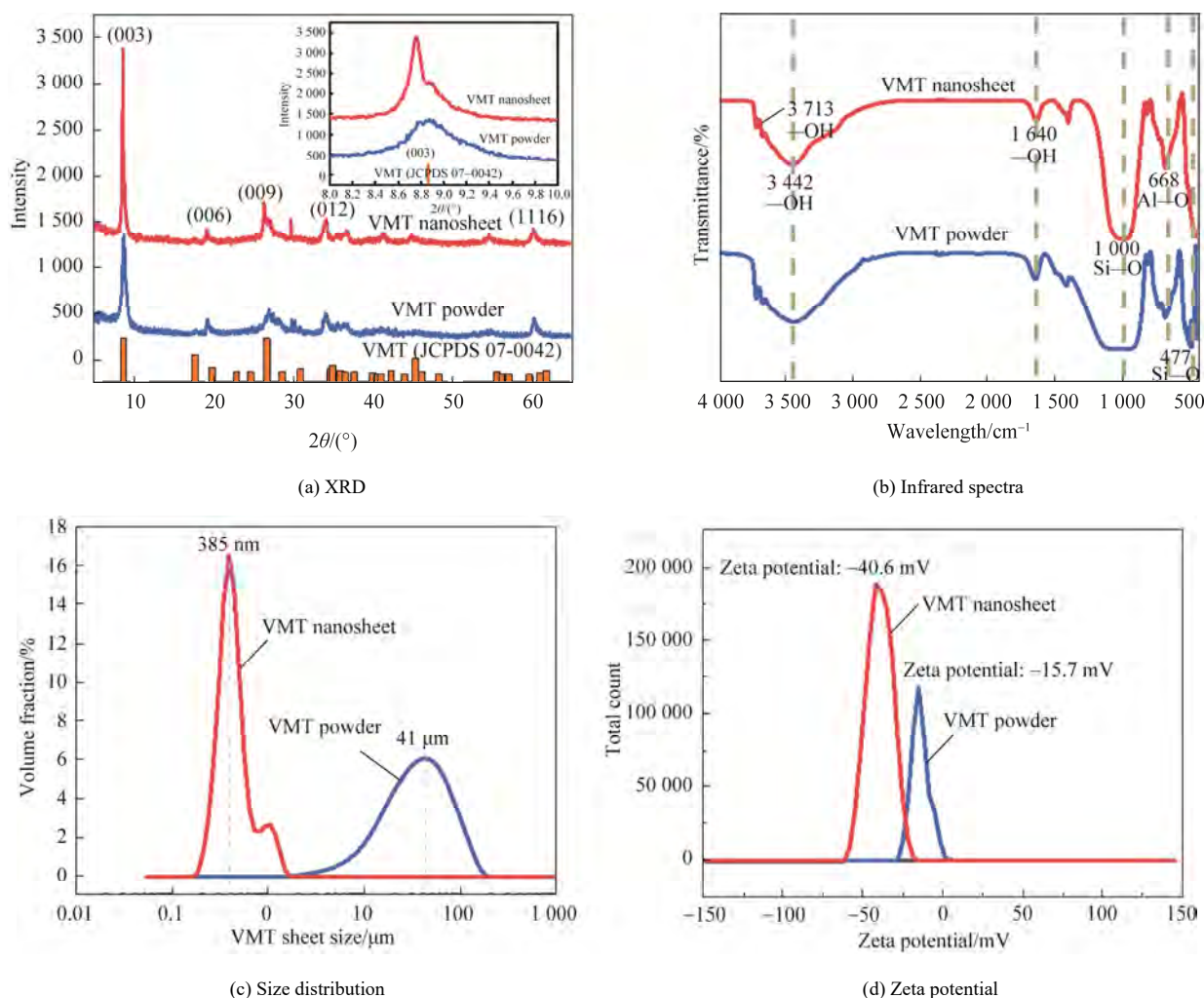


图 2 蛭石剥离前后的结构表征图

Fig. 2 Structural characterization of vermiculite before and after exfoliating

对剥离前后的蛭石样品用 XRD 进行了表征(剥离前: 蛭石粉; 剥离后: 纳米蛭石片), 如图 2a 所示。从图 2a 可见, 在 $2\theta=8.65^\circ$ 对应的是蛭石(003)衍射峰, 也是蛭石特征峰(003), 峰形尖锐, 在 $2\theta=17.8^\circ$, $2\theta=26.7^\circ$, $2\theta=35.9^\circ$ 和 $2\theta=60.8^\circ$ 的衍射峰分别对应的是蛭石的(006)、(009)、(012)和(1116)衍射峰, 蛭石样品的 XRD 谱与其标准选项卡(JCPDS 07-0042)相对应。由于工业蛭石中含有蛭石和金云母等矿物相^[11-12], 其它衍射峰对应的是金云母的衍射峰。蛭石剥离前(003)特征峰 $2\theta=8.87^\circ$ ($d=0.997$ nm), 蛭石剥离后(003)特征峰形尖锐且基底平滑, 且(003)特征峰向左迁移至 $2\theta=8.75^\circ$ ($d=1.012$ nm), 由 Bragg 方程可知, 该方法得到的蛭石片基本没有变化, 与蛭石单层厚度 1 nm 厚度相对应, 表明剥离后的蛭石片保持了蛭石原有结构特征。

图 2b 是蛭石剥离前后的红外光谱(FTIR), 3713 cm^{-1} 处的峰值是 Si—OH 结构中—OH 基团的伸缩振动,

在 3442 cm^{-1} 处的宽峰对应于吸附在蛭石表面的水分子—OH 的伸缩振动。 1640 cm^{-1} 处的强峰对应于水分子中—OH 的伸缩振动, —OH 被吸附在蛭石层板之间。蛭石在 477 , 668 cm^{-1} 和 1000 cm^{-1} 的吸收峰是 Si—O, Al—O 和 Si—O 振动峰^[13]。因此, 蛭石粉体和纳米蛭石片红外光谱具有蛭石红外吸收峰的特征。R—O—Si(R=Fe, Al, Mg)的振动峰向右迁移, 这种位移归因于含硅矿物晶格中键的长度和角度的变化^[14]。

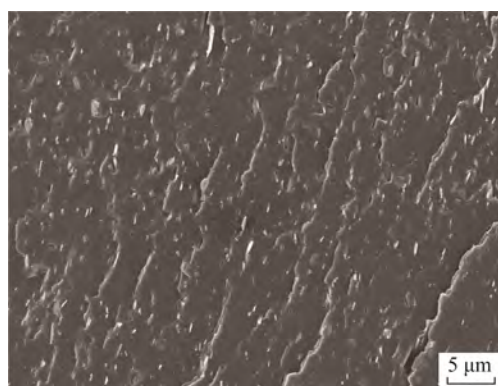
图 2c 为对膨胀蛭石经过液相高速剪切/分级离心制备的纳米蛭石片的片径分布曲线。从图 2c 可见, 初始蛭石的主体片径大约在 $41\text{ }\mu\text{m}$, 片径分布范围为 $2\sim 200\text{ }\mu\text{m}$, 片径分布极不均匀。当膨胀蛭石通过剥离后得到主体片径在 385 nm , 片径分布范围为 $150\text{ nm}\sim 1.1\text{ }\mu\text{m}$, 蛭石片径小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 体积分数 95% 以上, 表明蛭石片径已经基本剥离到纳米尺寸, 因此, 液相高速剪切/分级离心可以制备片径分布均

匀的纳米蛭石片。

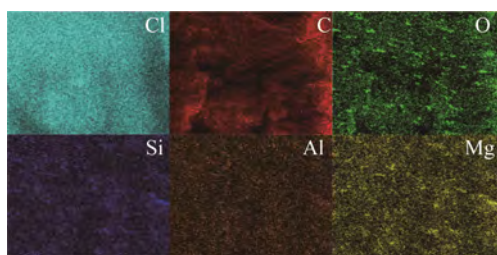
Zeta 电位是用来表征胶体带电状况, 其中图 2d 是蛭石剥离前后的悬浮液液的 Zeta 电位图。从图 2d 可见, 蛭石是带负电的, 剥离前的蛭石粉的 Zeta 电位为 -15.7 mV 时, 剥离后的纳米蛭石片 Zeta 电位为 -40.6 mV , 以上结果表明, 蛭石经过剥离与提纯, 可获得稳定的纳米蛭石片悬浮液。

2.3 蛭石/PVC 复合塑料形貌

图 3a 为蛭石/PVC 复合塑料截面的 SEM 照片, 图 3b 为其截面能谱面扫描谱。



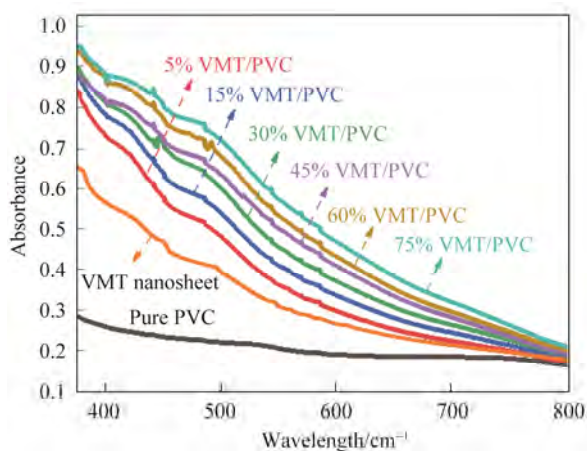
(a) SEM image



(b) Mapping images

图 3 蛭石/PVC 复合塑料截面形貌和元素分布

Fig. 3 Cross-sectional topography and elemental distribution of VMT/ polyvinyl chloride (PVC) composite plastic



(a) UV-visible absorption spectra

蛭石是两层硅氧四面体夹杂一层铝氧八面体的层状硅铝酸盐。由图 3 的蛭石/PVC 复合塑料的截面 SEM 照片及其截面能谱图可以看出, 蛭石的 Si、Mg、O、Al 等元素分布较均匀, 进一步表明蛭石能够均匀分布到 PVC 塑料中, 蛭石与 PVC 能够有效结合获得均匀的蛭石基有机无机复合塑料。

2.4 蛭石含量对蛭石/PVC 复合塑料 XRD 谱的影响

添加不同含量纳米蛭石片(片径: $150\text{ nm} \sim 1.1\text{ }\mu\text{m}$) 的 PVC 复合塑料的 XRD 谱如图 4 所示。

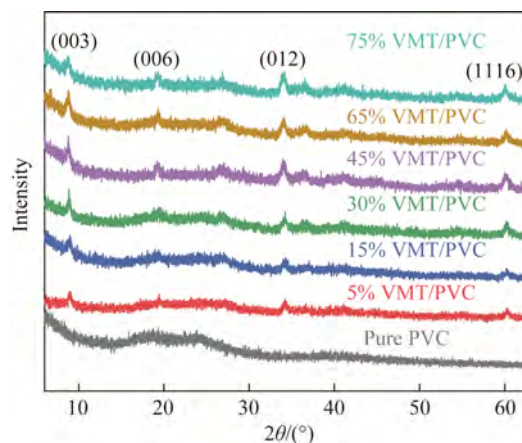


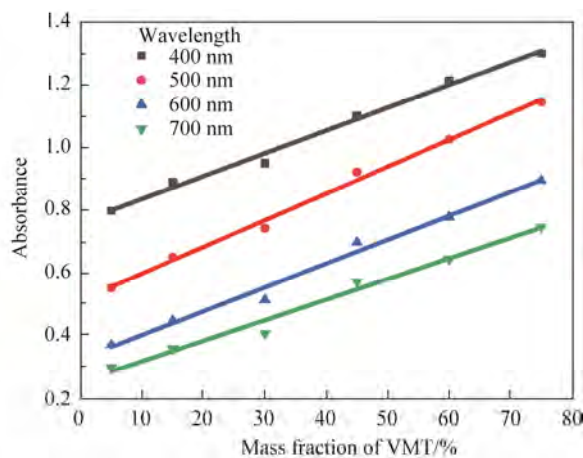
图 4 纳米蛭石片/PVC 复合塑料 XRD 谱

Fig. 4 XRD patterns of VMT nano sheet/PVC composites plastic

由图 4 可以看出, 纯 PVC 塑料的 XRD 谱基本呈光滑曲线, 无特征峰显现, 属于无定型晶体结构。蛭石/PVC 纳米复合塑料样品在 $2\theta=8.89^\circ$ 对应的是蛭石特征峰(003), 表明成功制备蛭石有机无机复合塑料, 并保持了蛭石原有结构特征。

2.5 蛭石含量对蛭石/PVC 复合塑料紫外性能的影响

添加不同含量纳米蛭石片(片径: $150\text{ nm} \sim 1.1\text{ }\mu\text{m}$) 的 PVC 复合塑料的紫外性能测试如图 5 所示。



(b) Relationship between VMT nano sheet content and absorbance

图 5 蛭石/PVC 复合塑料紫外性能

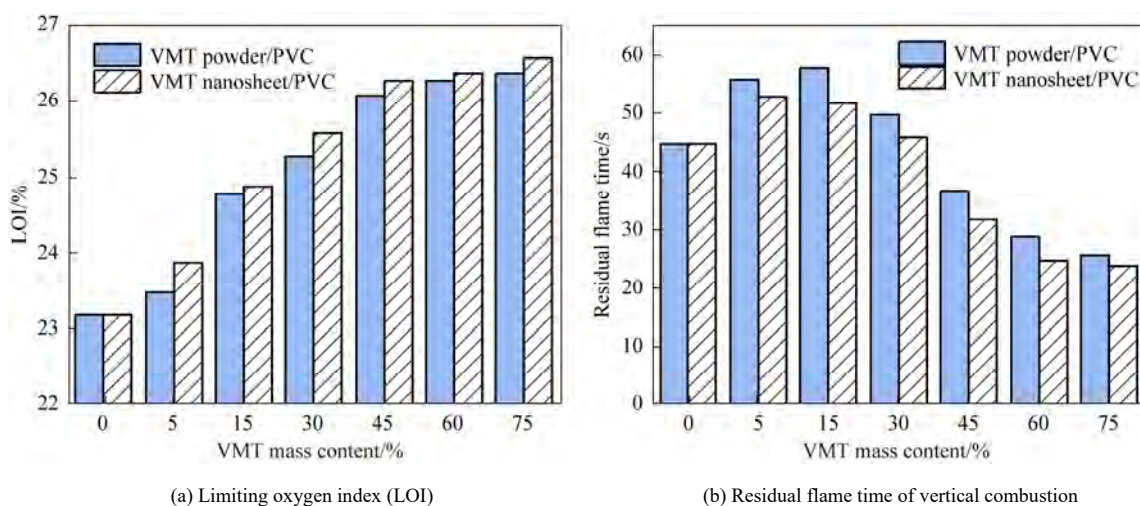
Fig. 5 Ultraviolet (UV) properties of VMT/PVC composite plastics

为了研究纳米蛭石片/PVC 复合塑料的抗紫外性和透光特性, 对其紫外-可见光吸收进行测定, 其光谱如图 5a 所示。纯 PVC 塑料的在 400 nm 以下, 几乎无紫外吸收, 但是随着蛭石含量的不断增加, 纳米蛭石片/PVC 复合塑料在紫外区的吸光度不断增加, 表明加入蛭石纳米片的复合塑料的抗紫外性能会显著提高。在可见光波长为 400~700 nm 的范围内, 伴随纳米蛭石片含量增加, 纳米蛭石片/PVC 复合塑料的吸光度增加并不太多, 表明相对应紫外性能来说, 纳米蛭石片对其透光

性的影响较小。在 400、500、600 nm 和 700 nm 处吸光度与纳米蛭石片含量具有较好的线性关系(图 5b), 表明纳米蛭石片/PVC 复合塑料混合相对均匀, 这与 PVC 基体内蛭石纳米层分散良好、定向性强有关^[15]。

2.6 蛭石含量对蛭石/PVC 复合塑料阻燃性能的影响

添加不同含量蛭石粉(片径: 2~200 μm)及纳米蛭石片(片径: 150 nm~1.1 μm)的 PVC 复合塑料的极限氧指数(LOI 值)与垂直燃烧余焰时间测试变化如图 6 所示。



(a) Limiting oxygen index (LOI)

(b) Residual flame time of vertical combustion

图 6 蛭石/PVC 复合塑料的阻燃性能

Fig. 6 Flame retardancy of vermiculite/PVC composite plastics

图 6a 为蛭石含量及蛭石片径大小对蛭石/PVC 复合塑料的 LOI 值的影响。由图 6 可见, 纯 PVC 样品的阻燃性能相对较差, 此时 LOI 值仅为 23.2%。添加纳米蛭石片的复合塑料样条的阻燃性能有所提升, 随着纳米蛭石片/PVC 复合塑料中纳米蛭石片含量的增加, 纳米蛭石片/PVC 复合塑料的 LOI 值增加, 当纳米蛭石片质量分数增加至 45% 时, 纳米蛭石片/PVC 复合塑料的 LOI 值达到 26.3%。图 6b 为蛭石含量及蛭石片径大小对蛭石/PVC 复合塑料的余焰时间的影响, 纯 PVC 样品的燃烧余焰时间为 45 s, 随着蛭石的含量增加, 蛭石/PVC 复合膜的燃烧余焰时间

先增加后降低。当在蛭石含量低于 30% 时, 由于晶体熔点效应(比如冰块中有沙子或者树叶的地方先融化)和 PVC 的分散效应, 促使燃烧余焰时间增加。当蛭石含量超过 30% 时, 大量的蛭石成为主体, 由于隔离了 PVC 连续性, 降低蛭石/PVC 复合膜的燃烧余焰时间。当纳米蛭石片可以均匀分散在 PVC 中, 可以更有效的阻燃和降低其燃烧余焰时间。

2.7 蛭石含量对蛭石/PVC 复合塑料机械性能的影响

添加不同含量蛭石粉(片径: 2~200 μm)及纳米蛭石片(片径: 150 nm~1.1 μm)的 PVC 复合塑料的拉伸性能的变化如表 1 所示。

表 1 蛭石/PVC 复合塑料拉伸测试

Table 1 Tensile test data of VMT/PVC composite plastic

VMT powder/PVC composite plastic			VMT nanosheet/PVC composite plastic		
Mass fraction of VMT powder/%	Tensile strain at break/%	Tensile strength/MPa	Mass fraction of VMT nanosheet/%	Tensile strain at break/%	Tensile strength/MPa
0	37.3	3.1	0	37.3	3.1
5	38.7	3.7	5	40.2	3.8
15	39.2	4.2	15	47.5	4.7
30	34.4	3.9	30	47.1	4.1
45	34.1	3.1	45	41.4	3.4
60	26.2	2.6	60	36.7	3.1
75	21.9	1.9	75	34.2	2.8

表 1 为蛭石含量及蛭石片径大小对蛭石/PVC 复合塑料拉伸性能的影响。纯 PVC 塑料的断裂拉伸应变为 37.3%，随着纳米蛭石片的含量增加，纳米蛭石片/PVC 复合塑料的断裂拉伸应变(ϵ_c)先增加后减弱，当纳米蛭石片含量增加至 15%时，纳米蛭石片/PVC 复合塑料的 ϵ_c 达最大值，与纯 PVC 塑料和蛭石粉/PVC 复合塑料相比，分别提高了 27.4%和 5.1%；当纳米蛭石片含量增加至 75%时，蛭石纳米片/PVC 复合塑料的 ϵ_c 相对于纯 PVC 塑料和蛭石粉/PVC 复合塑料分别降低了 34.2%和 22.0%，表明添加过多蛭石导致蛭石/PVC 复合塑料的拉伸屈服应力变弱，当拉伸达到有机基体的抗拉强度后，复合塑料的力学性能的线弹性状态未发生偏离，即蛭石/PVC 复合塑料未能发生严重的塑性变形就出现断裂变形，这归因于大量的蛭石与非极性 PVC 基体在熔融共混过程中产生界面缺陷，导致基体机械性能下降^[16]。纯 PVC 的拉伸强度(σ_c)为 3.1 MPa，随纳米蛭石片含量的增加，纳米蛭石片/PVC 复合塑料的 σ_c 先增加后减少，当纳米蛭石片含量为 15%时，纳米蛭石片/PVC 纳米复合塑料的 σ_c (4.7 MPa)较纯 PVC 塑料提高了 50.8%，当纳米蛭石片含量超过 15%时，纳米蛭石片/PVC 纳米复合塑料的 σ_c 开始减少；纳米蛭石片含量增加到 45%时，纳米蛭石片/PVC 纳米复合膜的 σ_c (3.4 MPa)仍相对于纯 PVC 塑料提高了约 11.1%，归因于纳米蛭石片在蛭石/PVC 复合塑料中的蛭石与 PVC 堆积十分紧密，当达到有机基体的屈服抗拉强度后，蛭石/PVC 纳米复合塑料的拉伸载荷从 PVC 基体转移至纳米蛭石片，纳米蛭石片在 PVC 基体中不易团聚、更易分散，进一步提高其与 PVC 聚合物基体间的相容性^[16]，从而在相同的质量分数下减少了复合塑料机械性能的损失，从而增强蛭石/PVC 聚合物的机械性能。当纳米蛭石片含量达到 75%时，纳米蛭石片/PVC 复合塑料的 σ_c (2.8 MPa)相对于纯 PVC 塑料降低了 10.3%，这归因于剪切滞后模型^[10]，当纳米蛭石片的含量超过临界值时，纳米蛭石片/PVC 复合塑料将会变得脆弱。

2.8 蛭石含量对蛭石/PVC 复合塑料导热性能的影响

添加不同含量蛭石粉(片径: 2~200 μm)及纳米蛭石片(片径: 150 nm~1.1 μm)的 PVC 复合塑料的导热系数变化如图 7 所示。

图 7 为蛭石含量及蛭石片径大小对蛭石/PVC 复合塑料的导热系数对比。纯 PVC 塑料的导热系数为 0.269 W/(m·K)，随着纳米蛭石片含量的增加，纳米蛭石片/PVC 复合塑料的导热系数随之降低，当纳

米蛭石片含量达到 45%时，导热系数较纯 PVC 塑料降低了约 25%[0.202 W/(m·K)]。当添加量为 5%时，相对于大尺寸的蛭石粉末，小尺寸的纳米蛭石片与 PVC 塑料复合使导热系数相对提高了约 4%左右，可能归因于材料导热系数与填料堆积密度相关^[17]，大尺寸的蛭石粉填料填充量较高，蛭石粉与 PVC 填料之间更容易存在间隙，而小尺寸纳米蛭石片的填料堆积十分紧密，导致小尺寸纳米蛭石片的引入增加了纳米蛭石片/PVC 复合塑料的导热系数。当蛭石含量超过 15%时，蛭石的尺寸对蛭石/PVC 复合材料的导热系数影响较弱，纳米蛭石片/PVC 复合塑料较蛭石粉/PVC 复合塑料的导热系数仅增加了约 3.9% [0.222 W/(m·K)]。

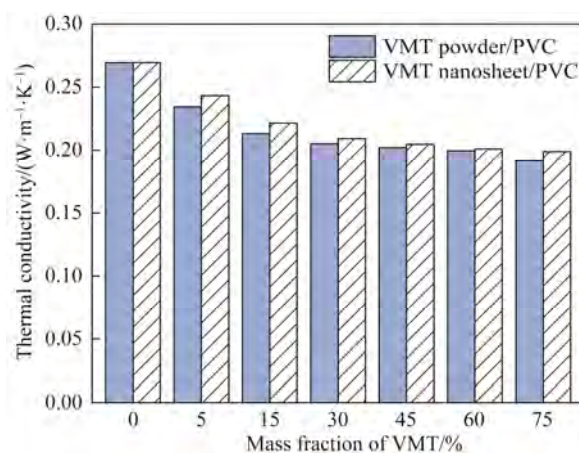


图 7 蛭石/PVC 复合塑料导热系数

Fig. 7 Thermal conductivity of VMT/PVC composite plastic

2.9 蛭石含量对蛭石/PVC 复合塑料热稳定性能的影响

添加不同含量蛭石粉(片径 2~200 μm)及纳米蛭石片(片径 150 nm~1.1 μm)的 PVC 复合塑料的热稳定性能测试如图 8 所示。

根据 GB/T 9349—2002B 标准进行测试^[1]，并通过颜色变化(0—白色；1—微黄；2—浅黄；3—黄色；4—黄棕色；5—浅红棕色；6—红棕色；7—深棕色；8—褐色；9—暗褐色；10—黑色)计算时间，研究蛭石/PVC 复合塑料的热稳定性能。由图 8a 可见，纯 PVC 塑料加热到 90 min 左右时空白样品完全老化，90 min 左右时加入蛭石粉稳定剂的 PVC 塑料也完全老化，但蛭石粉/PVC 复合塑料在老化时间为 20~50 min 颜色变化不明显，表明加入大尺寸的蛭石粉至 PVC 中有起到延长老化时间的作用，由图 8b 可见，蛭石粉/PVC 复合塑料的热降解时间(4 min)比纯 PVC 塑料的热降解时间(13 min)增加了 9 min，表明蛭石粉具有一定的 PVC 热稳定性能。加入纳米蛭石片的 PVC 样品的加热至 210 min 才完全老

化, 其中 20~130 min 颜色变化不明显, 并由图 8b 可见, 纳米蛭石片/PVC 复合塑料的热降解时间(28 min)比纯 PVC 塑料的热降解时间(4 min)增加了

24 min, 表明在 PVC 塑料中添加纳米蛭石片能够明显降低 PVC 的热老化速率, 具有优异的 PVC 热稳定性能。

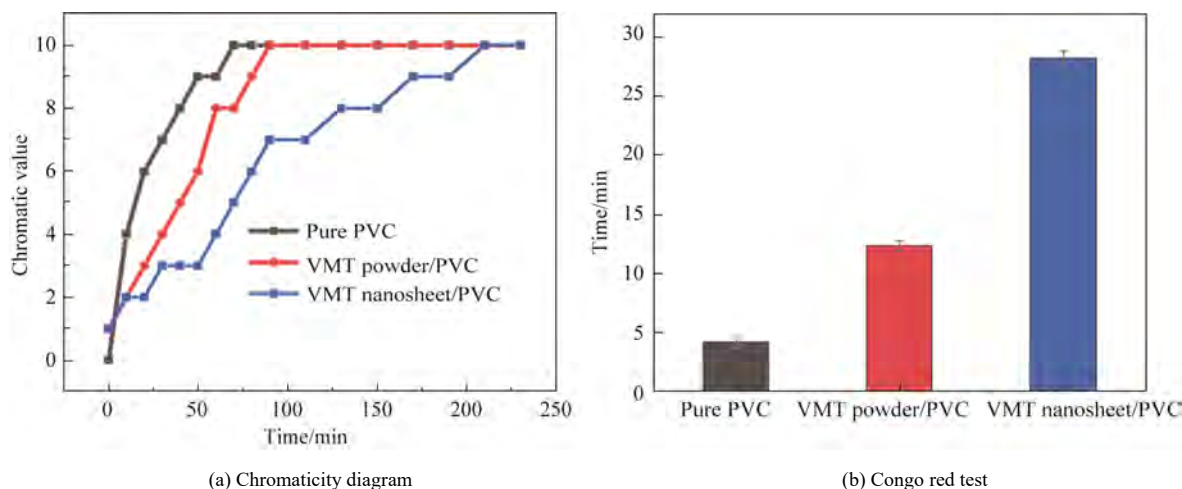


图 8 蛭石/PVC 复合塑料热稳定性能

Fig. 8 Thermal stability of VMT/PVC composite plastic

3 结论

采用液相高速剪切/分级离心法制备了二维纳米蛭石片, 该方法可以抑制的纳米蛭石片之间容易团聚问题, 制备均匀分散的纳米蛭石片, 通过 SEM、XRD、红外等表征, 表明剥离后蛭石的结构特征未发生变化。通过溶剂置换法将纳米蛭石片添加至 PVC 中, 制备出纳米蛭石片/PVC 复合塑料, 探讨了纳米蛭石片含量对蛭石/PVC 复合塑料的力学、抗紫外、导热和阻燃等性能的影响, 发现纳米蛭石片添加质量分数为 15% 时, 纳米蛭石片/PVC 复合塑料的拉伸强度提高了 50.8%, 其极限氧指数(LOI 值)提高了 7.3%, 导热系数降低了 17.8%, 老化热稳定时间提高了 140 min, 脱氢热解时间提高了 24 min, 抗紫外性能也显著提高。因此, 将纳米蛭石片应用于 PVC 中, 纳米蛭石片/PVC 复合塑料的阻燃、机械、导热及热稳定性能均有所提升, 为蛭石构建有机无机复合材料奠定了基础。

参考文献:

- [1] TIAN W L, LI Z, ZHANG K W, et al. Facile synthesis of exfoliated vermiculite nanosheets as a thermal stabilizer in polyvinyl chloride resin[J]. RSC Adv, 2019, 9(34): 19675–19679.
- [2] 胡程程, 陈颖, 李晓斌, 等. 氰尿酸钙/锌的制备及其在 PVC 制品中的应用[J]. 精细化工, 2019, 36(2): 328–335.
- [3] ZHANG D F, YAO S, LI S, WANG J, YAO Y, A novel La-containing

additive for the long-term thermal stabilization of poly (vinyl chloride)[J]. Polym Degrad Stabil, 2017, 144: 187–194.

- [4] GUO Y, ZHANG Q, HU Q, et al. Size-dependent effect of MgAl-layered double hydroxides derived from Mg(OH)₂ on thermal stability of poly (vinyl chloride)[J]. Mater Today Commun, 2021, 29: 102851.
- [5] MARKARIAN J. Advances in PVC heat and light stabilization[J]. Plast Addit Compd, 2004, 6(5): 46–49.
- [6] WIRAWAN R, ZAINUDIN E S, SAPUAN S M. Mechanical properties of natural fibre reinforced PVC composites: A review[J]. Sains Malaysiana, 2009, 38(4): 531–535.
- [7] FENG J, LIU M, FU L, et al. Enhancement and mechanism of vermiculite thermal expansion modified by sodium ions[J]. RSC Adv, 2020, 10(13): 7635–7642.
- [8] XIE Y, SUN H, LUO L, et al. Preparation of high diameter-thickness ratio thin-layer phlogopite-vermiculite nano-functional material by liquid phase exfoliation[J]. Appl Clay Sci, 2020, 191: 105612.
- [9] WAN Y, FAN Y, DAN J, et al. A review of recent advances in two-dimensional natural clay vermiculite-based nanomaterials[J]. Mater Res Exp, 2019, 6(10): 102002.
- [10] JANICA I, DEL BUFFA S, MIKOLAJCZAK A, et al. Thermal insulation with 2D materials: Liquid phase exfoliated vermiculite functional nanosheets[J]. Nanoscale, 2018, 10(48): 23182–23190.
- [11] 霍小旭, 王丽娟, 廖立兵. 新疆尉犁蛭石的物相组成[J]. 硅酸盐学报, 2011, 39(9): 1517–1522.
- [12] 解颜岩, 孙红娟, 彭同江, 等. 化学-微波法制备高膨胀率膨胀蛭石及对亚甲基蓝的吸附机理[J]. 无机化学学报, 2020, 36(1): 113–122.

XIE Yanyan, SUN Hongjuan, PENG Tongjiang, et al. Chin J Inorg

- Chem (in Chinese), 2020, 36(1): 113–122.
- [13] TIAN M, WANG L, WANG J, et al. A two-dimensional lamellar vermiculite membrane for precise molecular separation and ion sieving[J]. ACS Sust Chem Eng, 2022, 10(3): 1137–1148.
- [14] SAFLOU M, ALLAHVARI S, RAHEMI N, et al. Oil spill degradation using floating magnetic simulated solar light-driven nano photocatalysts of Fe_3O_4 -ZnO supported on lightweight minerals[J]. J Environ Chem Eng, 2021, 9(4): 105268.
- [15] TIAN W L, LI Z, GE Z H, et al. Self-assembly of vermiculite-polymer composite films with improved mechanical and gas barrier properties[J]. Appl Clay Sci, 2019, 180: 105198.
- [16] 朱启文, 杨保俊, 张告时, 等. 硅烷原位合成改性 LDHs-PP 复合塑料阻燃性能研究[J]. 现代化工, 2022, 42(3): 205–210.
- ZHU Qiwen, YANG Baojun, ZHANG Gaoshi, et al. Mod Chem Ind (in Chinese), 2022, 42(3): 205–210.
- [17] 王彪. 聚合物/无机粒子纳米复合塑料的结构与性能研究[D]. 长春: 吉林大学, 2008.
- WANG Biao. Structure and properties of polymer/inorganic-particle nanocomposites (in Chinese, dissertation). Changchun: Jilin University, 2008.