摘 要

 α -磷酸锆 (α -ZrP) 是一种层状无机物,在客体引入层间后还能保 持较为稳定的层板,而且其离子交换容量大,长径比可控,粒子尺寸 分布较窄,可用于制备聚合物/层状无机纳米复合材料。但是,由于 α -ZrP 结晶度较高,且层间距较小,很难在高聚物中均匀分散和剥离, 为改善其与高聚物基体的相容性,本文首先采用对 α -ZrP 进行有机修 饰的方法以达到改善其与聚合物的相容性。使用十八烷基二甲基叔胺 (DMA) 与对氯甲基化苯乙烯 (CMS) 进行反应合成了长链季铵盐 (DMA-CMS), a-ZrP 经甲胺预撑后再与 DMA-CMS 进行交换得到有 机修饰磷酸锆 (ZrP-DMA-CMS)。该有机化处理的磷酸锆再与聚苯乙 烯 (PS) 熔融共混制得了 PS/有机修饰磷酸锆纳米复合材料,并对其 结构和性能进行了研究。XRD 分析表明 DMA-CMS 修饰的磷酸锆相 较 a-ZrP, 层间距离由 0.8 nm 扩大为 4.0 nm, PS/有机修饰磷酸锆纳 米复合材料相较 ZrP-DMA-CMS, 层间距则由 4.0 nm 进一步扩大到 4.3 nm。力学分析表明,磷酸锆含量为 1% 时, PS/有机修饰磷酸锆 纳米复合材料表现出较好的机械性能,拉伸强度、弹性模量、断裂伸 长率及冲击强度与纯聚苯乙烯比较分别提高了 4%、21%、8%、43%。

其后,采用相容剂增容的方法提高纳米复合材料的性能。合成聚 苯乙烯氯甲基化季铵盐 (CM-PSQAS) 作为相容剂,将 α-ZrP 与聚丙 烯 (PP) 熔融共混,合成了聚丙烯/α-ZrP 纳米复合材料,并对其结构、

热稳定性及力学性能进行了分析。XRD 分析表明无机材料磷酸锆的 加入对 PP 具有异相成核的作用,随着磷酸锆含量的增加,β 晶型有 增强的趋势。TGA 分析表明 PP/ZrP 复合材料的热稳定性较纯 PP 有 不同程度地提高,其中磷酸锆的含量为 1% 时,提高最为显著,相较 纯 PP,复合材料热降解温度提高了 18%。复合材料热变形温度有所提 高,但增幅不大。力学分析表明复合材料的拉伸强度、拉伸模量以及 冲击强度随着磷酸锆含量的增加有逐步提高的趋势,其中磷酸锆含量 为 5% 时增幅较大,分别提高了 6.5%、39%、29%。

最后,利用 α-ZrP 与尼龙 6 (PA6)本身结构的特性,选用 α-ZrP 与尼龙 6 直接熔融共混,得到不同含量磷酸锆的尼龙 6 纳米复合材料, 对其结构进行了表征,并对热稳定性及力学性能进行了研究。XRD 分析表明 PA6/ZrP 复合材料中磷酸锆的引入而增加了 PA6 中的 γ 晶 型。热变形温度分析表明,相较纯 PA6,复合材料热变形温度提高 显著,其中磷酸锆含量为 4% 时最为显著,提高了 133%。力学分析 表明复合材料的拉伸强度及拉伸模量都得到了提高,其中磷酸锆含量 为 4% 时提高显著,拉伸强度及拉伸模量分别提高了 23%、111%。 但断裂伸长率及冲击强度随着磷酸锆含量的增加呈下降的趋势。

关键词: α-磷酸锆、纳米复合材料、聚苯乙烯、聚丙烯、尼龙6

H

ABSTRACT

 α -Zirconium Phosphate(α -ZrP) is a kind of layered inorganics, it will still keep its layered structure when the guest is inserted into the layers and it is also a filler for the preparation of polymer/layered inorganic nanocomposites due to its high ion-exchange capacity, tunnable size and aspect ratio, and narrow size distribution. However, the high degree of crystallinity and small layer spacing have hindered the well-dispersion of α -ZrP in polymer. In order to improve the $\frac{1}{2\pi}$ compatibility of α -ZrP with polymers, a novel method for the preparation: of organic modified α -ZrP has been presented in this paper. In this novelmethod, a precursor was obtained after α -ZrP was intercalated by ω methylamine. Then the organically-modified α -zirconium phosphate had been synthesized through ion-exchange of the methylammonium cations in the precursor with styryl quaternary ammonium ions, which had been prepared from the reaction of N, N-dimethyl octadecylamine with 4-chloromethyl styrene. Then, the nanocomposite had been prepared through melt blending of plystyrene with this organically-modified a-ZrP. XRD results indicated that the d-spacing of ZrP-DMA-CMS layers had been enlarged from 0.8 nm to 4.0 nm, while the layer d-spacing of PS/a-ZrP nanocomposites had been enlarged from 4.0 nm to 4.3 nm.

Experimental of mechanical properties indicated that polystyrene/ α -ZrP nanocomposites with good mechanical properties have been obtained. The tensile strength, stretch modulus, the reputure elongation and impact strength have been increased by 4%, 21%, 8%, 43% respectively at a α -ZrP loading of 1%.

Polypropylene/a-ZrP nanocomposites were prepared by melt blending using polystyryl quaternary ammonium salt (CM-PSOAS) as compatibilizer. Then, the morphology, thermal stability and mechanical properties of the nanocomposites have been studied. XRD results indicated that the β -type crystals of Polypropylene were observed. The results of TGA indicated that the thermal stability of the nanocomposites was enhanced, even at a low α -ZrP loading of 1%. The thermal degradation temperature was enhanced by 18% compared with the virgin polymer. The heat distortion temperatures of nanocomposites were increased although the increments were minor. The mechanical properties testing results indicated that the tensile strength, tensile modulus and impact strength increased with the increase of α -ZrP loading, and increments of the tensile strength, stretch modulus and impact strength were 6.5%, 39%, 29% respectively when the loading of a-ZrP was 5%.

In the last chapter, nylon $6/\alpha$ -ZrP nanocomposites via melt blending of nylon 6 with α -ZrP have been presented. The microstructure, thermal properties and mechanical properties of nanocomposites were studied.

IV

XRD results indicated that the content of γ -type crystal in nylon 6 increased with the adding of α -ZrP particles. The experimental results of heat distortion temperature indicated that the heat eudurable ability of this composite was enhanced. Among which, the HDT was increased up to 18% compared with the virgin polymer at a α -ZrP loading of 4%. The mechanical properties testing results indicated that the tensile strength and tensile modulus increased with the increase of α -ZrP loading. The tensile strength and stretch modulus were improved by 23%, 111% respectively at a α -ZrP loading of 4%. However, the reputure elongation and impact strength were decreased with the increase of α -Zirconium Phosphate.

Key Words: α-Zirconium phosphate, nanocomposites, polystyrene, kai polypropylene, nylon 6

湖南师范大学学位论文原创性声明

本人郑重声明:所呈交的学位论文,是本人在导师的指导下,独 立进行研究工作所取得的成果。除文中已经注明引用的内容外,本论 文不含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品成果。对本文的 研究做出重要贡献的个人和集体,均已在文中以明确方式标明。本人 完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名: 曾金华 官拿

2008年5月20日

湖南师范大学学位论文版权使用授权书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定, 同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版, 允许论文被查阅和借阅。本人授权湖南师范大学可以将本学位论文的 全部或部分内容编入有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫 描等复制手段保存和汇编本学位论文。

本学位论文属于

1、保密口,在-----年解密后适用本授权书。

2、不保密口.

(请在以上相应方框内打"√")

作者签名: 曾金华 富金华 日期: 2008 年 5 月 20 日 导师签名: 并收益化 日期: 2008年 5 月 26 日

1 文献综述

1.1 聚合物基纳米复合材料的研究进展

聚合物纳米复合材料的研究起步较晚,但近几年发展较快。纳米 材料填充在聚合物材料中不仅能起到增强作用,还能赋予聚合物材料 许多新的功能。这种纳米复合材料并不是有机相与无机相的简单混 合,而是两相在纳米尺寸范围内的复合,因此,它不仅具有纳米材料 的表面效应、量子尺寸效应等性质,而且还将无机物的刚性、尺寸稳 定性以及热稳定性与聚合物的韧性、加工性和介电性揉合在一起,从 而产生了广阔的应用前景。

1.1.1 聚合物基纳米复合材料的种类

按所填充纳米材料的不同,可将聚合物/纳米复合材料分为三大 类:

(1) 聚合物/纳米微粒复合材料

这种材料的优点是纳米微粒种类多,选择的余地大,而且有些纳 米微粒所具有的优异特性能够赋予复合材料新的性能。

(2) 聚合物/层状无机物纳米复合材料

制备这种复合材料,主要是运用各种途径将单体或聚合物插入层 状无机物的片层之间,将无机物厚为1nm左右,宽为100nm左右的 片层结构基本单元剥离,使其均匀分散在聚合物基体中,从而达到聚 合物与无机层状材料在纳米尺度上的复合。所用到的无机片层材料主

要有粘土、水滑石、金属氧化物 (WO₃, V₂O₃等)、金属二硫化物(TiS₂) 等。在这些材料中层状硅酸盐成本低,而且资源丰富,因此,目前研 究较多的是层状硅酸盐类物质。

(3) 聚合物/聚硅氧烷纳米复合材料

在高聚物上植入纳米级聚硅氧烷,聚硅氧烷是一种笼形的硅氧八 面体结构,它的合成及其与高聚物的复合引起了人们的极大兴趣,目 前,这种复合材料正处于实验室研究阶段。而且目前在这方面的研究 国内做得还很少。

1.1.2 聚合物基纳米复合材料的制备

1.1.2.1 溶胶-凝胶法 (Sol-gel)

溶胶-凝胶法是在一定条件下金属烷氧化合物或金属无机盐等 前驱物溶于水或者有机溶剂,形成均质溶液,溶质发生水解反应生成 纳米级的粒子并形成溶胶,然后经溶剂挥发或加热等方法处理,干燥 后转变为凝胶。如果在有机聚合物或聚合物单体存在的条件下进行溶 胶一凝胶过程,就可以制得聚合物/无机物纳米复合材料。如 Van^[1] 等选用甲酸作为共溶剂,通过控制适当的 pH 值,采用 Sol-gel 法制备 纳米 SiO₂/尼龙 6 复合材料,透射电镜结果表明 SiO₂ 以 30 nm 左右的 粒径分散在尼龙 6 基体中,力学性能结果表明复合材料的冲击强度和 弹性模量相对于纯尼龙 6 有所提高。

溶胶一凝胶法合成纳米复合材料的特点在于该法能够在温和的 反应条件下进行,两相分散均匀。通过控制反应条件以及有机、无机 组分的比率,合成材料能够从无机改性的聚合物转变为少量有机成分、

改性的无机材料(如有机陶瓷^[2]、无机玻璃^[3]等),有机、无机相可从 没有化学键结合到有共价键、氢键结合;同时材料的形态多样化,可 以是半互穿网络、全互穿网络以及网络间交联。目前,该法存在的最 大问题在于在干燥过程中,溶剂、小分子以及水的挥发可能导致材料 收缩。尽管如此,Sol-Gel 法仍然是目前应用最多,也是较完善的方 法之一。用这种方法合成的纳米材料应用范围很广,特别是在功能材 料方面具有广泛的应用前景。

1.1.2.2 共混法

共混法是将制备好的纳米粒子与聚合物直接共混,可以是熔融形 式、溶液形式,也可以是乳液形式共混。

熔融共混就是将纳米粒子与聚合物材料在密炼机、双螺杆机等混 炼机械上熔融共混。王旭等^[4]研究表明,经过表面处理的纳米 CaCO₃ 粒子通过双螺杆挤出机熔融混炼,在聚合物中能够达到纳米尺寸的分 散,形成具有良好综合性能的纳米复合材料。宋国君等^[5]使用自制马 来酸酐接枝高密度聚乙烯 (HDPE-g-MAH) 做增容剂,通过双螺杆挤 出机熔融共混制备了四种不同润滑剂的高密度聚乙烯/木粉复合材 料,并对样品进行了力学性能测试。李亚东等^[6]利用熔融共混法制备 了氮化铝/丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚混合物 (AIN/ABS) 复合材料, 研究了氮化铝的添加量对复合材料导热性能及电性能的影响。结果表 明,随氮化铝含量的增加,复合材料的热导率逐渐增加。

溶液共混是将聚合物溶解在适当的溶剂中制成溶液,然后再加入 无机粒子,利用超声分散等方法将纳米粒子均匀地分散在溶液中。赵

金安^[7] 采用超声波分散技术,通过溶液共混制备出含不同比例纳米二 氧化钛的二氧化钛/甲基丙烯酸甲酯 (TiO₂/PMMA) 聚合物复合材料 薄膜,并采用扫描电镜、物理机械性能测试、紫外-可见光谱等方法 对复合材料的结构性能进行了分析。结果表明超声波分散可以有效地 防止纳米 TiO₂粒子团聚而使之充分分散于聚合物基体中,加入纳米 T iO₂的 TiO₂/PMMA 复合材料紫外透过率大大降低。陈红霞等^[8] 用超 声波、硅烷偶联剂 (KH-570) 对纳米 SiO₂ 进行了分散和表面改性, 用溶液共混法制备聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂/纳米二氧化硅 (PET/ SiO₂) 复合材料。通过熔点和特性黏度的测试以及红外光谱、扫描电 子显微镜等研究了材料的结构和性能。结果表明溶液共混法不改变 P ET 的化学结构,制成的复合材料仍满足 PET 的纺丝要求,并且 SiO₂ 呈纳米尺度分布在 PET 树脂中。

共混法的优点是,纳米粒子与材料的合成是分步进行的,可以控 制纳米粒子的形态以及尺寸。不足之处是纳米粒子很容易团聚,共混 时保证粒子的均匀分散有一定难度。因此,在共混前,通常要对纳米 粒子的表面进行处理,或者在共混时加入分散剂,使其在基体中以原 生粒子的形态分散均匀,这是应用该法的关键。

1.1.2.3 插层法

无机层状化合物的片层空间是制备聚合物/无机层状纳米复合 材料的天然微反应器。以层状硅酸盐类物质为例,根据插层形式的不 同可以分为三大类:

(1) 溶液插层^[9]: 是将聚合物和有机粘土分别溶解, 然后分散在有

机溶剂(如苯系溶剂、烷烃溶剂、卤代烃、酰胺类溶剂等)中,聚合物呈分子链状直接进入粘土层间的空隙。可直接插层的聚合物有:① 烯类均聚物或共聚物 ②聚酰胺类 ③聚醚类 ④聚酯类 ⑤弹性体类。 对于大多数聚合物来说,溶液插层技术具有局限性,因为比较难找到 合适的单体来插层或者找不到合适的溶剂来同时溶解聚合物和分散 粘土。而且,大量使用有机溶剂,从经济上来说,是一种浪费,同时 可能造成环境的污染。

(2) 插层聚合: 将单体或插层剂插层于层状结构的云母类硅酸盐 中,其片层厚度约为 1 nm,片层间距一般为 0.96-2.1 nm,然后单体 在硅酸盐片层之间聚合成高分子。在这个过程中,单体进入硅酸盐片 层之间,聚合成高分子可使片层进一步扩大甚至解离,使层状硅酸盐 在聚合物基体中达到纳米尺度分散,从而获得纳米复合材料。

(3) 熔体插层:是在聚合物熔点(结晶聚合物)或玻璃化温度(非 结晶聚合物)以上,将聚合物与粘土共混制备纳米复合材料的方法。 这种方法不需溶剂,工艺简单,易于工业化应用。无机层状粘土的有 机化处理,改善了其与高聚物基体之间的相容性,加强了基体与粘土 之间的相互作用,使熔体插层法成为制备纳米复合材料的一种有效方 法。但是,熔融插层技术也有其局限性。高聚物的分子量大,有些高 聚物的粘度较大,因此导致聚合物对粘土的插层速度缓慢。这种方法 有时不能达到理想的插层或剥离效果^[10]。

从整体上来说,插层法工艺较溶胶一凝胶法简单,原料来源丰富、
价格便宜,而且插层合成的纳米复合材料可以提高材料的力学性能,

降低成本。

1.1.2.4 原位聚合法

原位聚合法是先将无机粒子在单体中分散均匀,然后再进行聚合 反应,得到聚合物/无机物纳米复合粒子,其操作比较简单,基本上 不改变单体的聚合过程,是一种较好的制备聚合物/无机粒子复合材 料的方法。

Andreas Schmid 等^[11]将苯乙烯与二氧化硅的乙醇溶液进行聚合 得到了聚苯乙烯-二氧化硅胶状纳米复合物。Reculusa 等^[12]首先合成 微米尺寸的二氧化硅微球,然后将大分子的聚乙烯醇接枝在二氧化硅 的表面,最后,在水中,非离子表面活性剂为乳化剂,过硫酸钠为引 发剂,进行苯乙烯聚合,合成了类似悬钩子形状的无机有机混合材料。 余颖等^[13]采用原位聚合法制备了碳纳米管/尼龙6纳米复合材料并对 其复合机理进行了研究,结果表明:碳纳米管以纳米形态均匀分散在 尼龙6基体中,与基体之间有一定的界面粘结,使尼龙6强度提高但 对聚合物基体的聚合度影响不大。

1.1.3 聚合物纳米复合材料的应用前景

当前,高分子科学的蓬勃发展在化学领域中占有特殊的地位,随 着现代科学技术的飞速发展,社会对高分子材料性能的要求越来越高 并日趋多样化,单一的均聚物、共聚物难以满足不同形式的需求,迅 速发展的纳米科学技术,是近几年发展起来的新兴领域。在高分子材 料中,聚合物/纳米复合材料是纳米材料发展应用的一个重要方面, 所形成的纳米复合材料,既具有高分子材料的韧性和易加工性,同时

又具有纳米材料的刚性和特别性能。

聚合物/纳米复合材料既能发挥纳米粒子自身的小尺寸效应、表 面效应、量子效应以及粒子的协同效应,又兼有高分子材料本身的优 点,使得它们在催化、力学、物理功能(光、电、磁)等方面呈现出常 规材料不具备的特性,故而有广阔的应用前景,可制得增强增韧的高 分子材料、光吸收材料、仿生材料、低温烧结材料等等。目前,对它 的研究十分活跃,其发展趋势主要包括两方面,一方面是对纳米体系 基本理论的研究,探索新现象,总结新规律;另一方面是通过纳米合 成,纳米添加技术对传统材料进行改性,发展新型的纳米材料,扩大 纳米材料的应用范围。

1.2 α-ZrP 的研究现状及应用

近年来,四价金属磷酸盐由于其规整的层状结构和诸多实际应用 引起了人们的极大兴趣,尤其是对磷酸锆化合物的研究更为广泛。自 从 1964 年 Clearfield 首次报道合成磷酸锆 (α-ZrP) 晶体以来,有关其 结构和性质的研究引起人们的重视。α-ZrP 具有固定的层状结构,因 其结构的规整性和可设计性而被广泛用于离子交换剂、催化剂、色谱 填充剂和制备插层化合物的前驱物等。以磷酸锆及其衍生物作主体, 一些客体分子克服层与层之间的相互作用力可逆地插入到层间空隙, 它们通过离子键、氢键、范德华力等作用力组装成具有特殊结构的插 层复合材料。这些插层复合材料在离子交换、吸附、催化、医药、电 化学、光化学、生物、环保等领域有广阔的应用前景。

1.2.1 α-ZrP 的结构

1964 年, Clearfield 课题组采用回流法首先合成了 a-ZrP, 并对 α -ZrP 的结构进行了详细的研究^[14,15]。 α -ZrP 分子式为 α -Zr (HPO₄)₂•H₂O,它的模型简图如图 1-1 所示。晶态 α-ZrP 是一种典型 的阳离子型层状化合物,属于单斜晶系,层面两个锆原子之间距离为 5.3 Å, 每菱形单位面积为 24 Å²。 a-ZrP 晶体结构是由 ZrO₆ 八面体与 HPO₄四面体交替连接而构成的层状化合物。每层都是由 Zr 原子组成 平面,磷酸基团以三个 O 原子分别与三个 Zr 原子相连, 交错的位于 平面上下,因而,可把层看作是由 [Zrn(PO4)2n²] 聚阴离子组成的平 板,其中,氧原子上的负电荷由等当量的质子或其它的阳离子来平衡。 -OH 基团指向层内, 每个 Zr 原子与相邻的六个 O 原子构成规则的八 面体,其中 Zr 原子位于八面体中心, Zr-O 键长是 2.064 Å, O-Zr-O 键角约 90°, 而 P 原子与临近的四个 O 原子构成四面体, P 原子位于 四面体中心, P-O 键长是 1.525 Å, O-P-O 键角平均约 109°。水分子 位于晶型结构的空腔中,以氡键与层板氧原子相连。a-ZrP 层与层之 间以范德华力相连, 层与层之间的距离是 7.6 Å, 层板厚度是 6.3 Å。



图 1-1 α-Zr (HPO₄)₂·H₂O 的理想模型 Figure 1-1 The ideal model of α-Zr (HPO₄)₂·H₂O

1.2.2 α-ZrP 的制备方法

α-ZrP 的制备方法主要有3种。

(1) 溶胶-凝胶法

将 ZrOCl₂·8H₂O 溶于一定浓度的盐酸,并缓慢滴加至盐酸和磷酸 的混合液中,制得磷酸锆凝胶,再将溶胶分散于磷酸中,回流制得 α-ZrP。Clearfield^[15]首先采用此法,所制得的产物晶体粒径小,层间 距大约为 d = 7.56 Å。

(2) 水热法

由 ZrO₂和一定浓度的 H₃PO₄在高压釜中反应,控制 P₂O₅: ZrO₂ 的摩尔比为 1:2,水热反应温度为 175 - 200 °C,水蒸气压大于 1 MPa, 反应时间为 5 h,可制得 α-ZrP。

. .

(3) 直接沉淀法(氟配位法)^[16]。

这种方法是用氢氟酸先与氧氯化锆反应形成锆的配合物 ([ZrF6]²), [ZrF6]² 在一定的条件下会发生分解, 然后锆离子与磷酸 反应生成磷酸锆沉淀, 通过控制配合物的分解速度, 可以控制磷酸锆 的沉淀过程。锆的配合物可通过加热使之分解, 也可以通过用硅酸钠 与氢氟酸的反应, 不断消耗氢氟酸, 从而促进配合物的分解, 然后锆 离子再与磷酸发生反应生成磷酸锆。与前两种方法相比, 这种方法制 备的 α-ZrP 晶体粒径较大, 结晶度高。

1.2.3 α-ZrP 的特点

层状磷酸锆不仅具有层状化合物的共性, 而且还具有其他层状化 合物所不具备的个性:

(1) 制备容易, 晶形好。

(2) 不溶于水和有机溶剂,能耐强的酸度和一定的碱度,化学稳 定性比较高,热稳定性和机械强度强。

(3) 有较大的比表面积,表面电荷密度较大,是一种较强的固体 酸,可以发生离子交换反应。

(4) 层板结构稳定,在客体引入层间后仍可以保持层状结构。

(5) 层表面的 -OH 基团可以被其他的基团 (-OR 或 -R) 置换, 使得磷酸锆有机衍生化,从而引入各种官能团(如烷基、芳香基、羧 基、磺基苯、氨基酸基团以及冠醚等)。因而可以根据需要选择合适 的基团,同时也可以调整基团的排布和取向,这样,不仅可以改变层 间表面的亲水、疏水等性质,创造有利于客体插入的层内环境,而且 也可以改变主体材料的物理性质。

(6) 在一定条件下,可以发生剥层反应。

(7) 离子交换容量较大,并具有长径比可控和粒子尺寸分布较窄 等特点。

1.2.4 α-ZrP 的性能

1.2.4.1 酸性

α-ZrP 结构中伸向层间 -OH 基团中的质子具有酸性,它是一种固体酸。

1.2.4.2 α-ZrP 离子交换性能

α-ZrP 具有象离子交换树脂一样的离子交换性能,与离子交换树脂相比,优点在于它较好的稳定性^[17]。

离子交换反应由外部溶液接触的结晶表面开始,在结晶表面形成

新层,在相的界面上由表面逐渐向结晶中心移动。离子交换过程中随 着另一离子进入层间,随着新层的形成,结晶中存在不同层间距的共 存层,其层间距发生相应的变化。

α-ZrP 层间保持一定距离形成一个大的层腔,进入层腔的最大通 道可允许直径为 2.61 Å 的球形阳离子扩散通过,即 α-ZrP 可允许通过 Li⁺、Na⁺、K⁺、Ag⁺等离子,它们可与 α-ZrP 层间的质子直接或间接地 进行交换,而较大尺寸的单价或二价态的金属阳离子或水合的二价或 三价阳离子,如 Mg²⁺, Cu²⁺, Cr³⁺等在室温下,取代磷酸锆中的质子 很慢,因为层间距膨胀时,需要较高的活化能。为了能将大的、高水 合 离 子 交 换 到 层 间 , 需 先 制 备 较 大 层 间 距 的 前 驱 体 ,^k 如 α-Zr(HPO₄)(NaPO₄)·H₂O 等,将层板撑开,然后再进行交换。

1.2.4.3 α-ZrP 的催化性能

α-ZrP 的催化性能不仅是在于它本身的酸性,更重要的是在于它 与其它插层客体(或柱撑剂)相结合后所表现的复合催化性能。

一方面,其它客体的插入使其酸性具有可调变性;另一方面,其 它功能性客体的插入使其具有复合催化性能;此外,其它客体的插入 改善了 α-ZrP 孔道结构的几何特性,从而改善了其择形性能。例如以 离子交换的方式将过渡金属配合物如 [Pt(NH₃)₂]²⁺等插入 α-ZrP 层 间,可以得到一类新型的催化材料^[18]。

1.2.4.4 α-ZrP 的插层性能

对 α-ZrP 插层性能的研究,是 1965 年 Michel 和 Wesis 最先开始 的,但当时的研究主要目标集中在对新材料的合成与结构的分析上,

随着人们对其结构和性质初步深入的了解,对α-ZrP 插层复合物的主 一客体化学的研究引起了科学家们的极大兴趣,近年来,国内外研究 者主要对以下几类客体分子插入α-ZrP 进行了详细研究^[19]。

(1) 胺的插层

由于胺的体积较小,碱性较强,因此胺常被用作插层客体,自从 Michel 和 Wesis 报道了正烷基胺插入 a-ZrP 以来,对胺的插层研究越 来越多,正烷基胺、多胺、芳香胺及一些结构复杂的杂环胺分子都被 成功地引入到 a-ZrP 层间。Maclachian^[20] 在这方面开展了许多工作, 研究表明,胺分子的插层过程是与 a-ZrP 发生质子化反应的过程,胺 被质子化,插层物的层间距与插入量和胺分子碳链长度有关,碳链越 长、插入量越大,层间距越大。C₁-C₄ 的胺在低插入量时,碳骨架与 a-ZrP 层板平行,随着更多胺的插入,胺分子形成双层,碳链与 a-ZrP 层板夹角约为 60°,长碳链胺即使在胺插入量低时也形成双层。

Kijima 等^[21]将锯齿状的多胺如 N(CH₂CH₂NH₂)₃和 N(CH₂CH₂CONHCH₂CH₂NH₂)₃插入到 α-ZrP 层中,多胺分子形成单 层,分子平面相对于层板略微倾斜。Mavumi等^[22]将二亚乙基三胺、 三亚乙基四胺、五亚乙基六胺等多胺类物质在不同温度下插入 α-ZrP 层板中,发现反应温度对插入速率有一定影响,但并不影响插层复合 物的结构。当插入 H₂N(CH₂)₃NH(CH₂)₃NH(CH₂)₃NH₂时,反应的温度 对插层结果影响很大,室温下所得插层复合物的层间距 1.7 nm,多胺 分子在层间以弯曲形式插入层板间。80 ℃反应时,插层复合物的层 间距为 2.0 nm,多胺分子的长轴以直链形式插入,与层板成 60°角。

Ferragina 等^[23]将长链季按盐如 C₁₂TMACl 插入 α-ZrP 层中制备了 中孔性分子筛材料,并作为选择性催化剂以及在其它领域的应用己引 起人们的极大兴趣。

(2)醇的插层

醇分子插入 α-ZrP 依赖于氢键作用形成质子化的醇,因此醇的插 层反应需要较为苛刻的条件。研究者将纯的醇与 α-ZrP 作用没有得到 插层复合物,近来针对醇的插层比较困难这一课题,目前主要从改变 插层途径和主体分子的结构这两个方面来解决,杜以波等^[24]用微波法 将乙二醇、1-己醇等插入到 α-ZrP 中,将层板撑开,并且发现所制备 的插层化合物对晶体的结构和结晶度都没有影响。用微波法将客体插 入层状主体是制备复合材料的一种新方法,但目前对微波法的插层机 理还不太清楚,有待进一步研究。Costantino 等^[25]将正烷基醇和乙二 醇稀释在 0.1 mol/L 的 HClO₄ 溶液中,得到了乙二醇和正烷基醇的 α-ZrP 插层复合物。

由于 α-ZrP 和醇分子之间弱的相互作用和大的层间距,醇分子 在 α-ZrP 的层板中可以自由扩散,因此,含有醇的插层化合物稳定性 较差,容易从层板中脱出^[26],利用这一特点可以插入其它极性分子如 水、DMF、庚胺、尿素等取代醇分子,也可以作为其它功能性客体大 分子的插层前体,在离子交换、分离方法、有机合成和催化剂等方面 有许多重要的用途。

(3)含氮杂环化合物的插层

吡啶、吡唑等具有芳香性的含氮杂环化合物及其衍生物具有弱碱

性,能作为客体插入磷酸锆层板中。

Hasegawa^[27]将一些弱碱如吡嗪、嘧啶、吡啶等杂环化合物直接加 到固态凝胶体系的 α-ZrP 中形成插层复合物。Ferragina 等^[28]将 1,10-菲咯琳 (phen) 和 2,9-二甲基-1,10-菲咯琳 (dmphen) 插入 α-ZrP 中。 由于卟啉和金属卟啉分子结构太大, Wang 等^[29]用丁胺预撑的方法, 将卟啉和金属卟啉插入到 α-ZrP 中,在催化、电化学和光化学方面引 起了广泛的兴趣。

含氮杂环化合物的插层 α-ZrP 所制得的复合材料主要用于生物传 感器、修饰电极、吸附和导电等,对这些含氮杂环化合物的插层行为 的研究有助于特殊功能材料的分子设计。

(4) 大环化合物的插层

冠醚、环糊精、杯芳烃等一般是作为选择性识别某一离子或分子 的受体,同样这些大环化合物也可以作为客体插入 α-ZrP 中。Kijima 等^[30]将 1,4,10,13-四氧-7,16-二氮杂环冠醚插入 α-ZrP 中,冠醚在 α-ZrP 中以弯曲的构象形式单层排列。由于冠醚能接受许多阳离子,特别是 碱金属离子,因此冠醚的插层复合物不仅能提高对金属离子的选择 性,而且还可以作为接受其它大环有机化合物的母体。Kijima 等^[31] 将 6-(2-氨基乙胺)-6-脱氧-β-环糊精和 6-(2-氨基丙胺)-6-脱氧-β-环糊精 插入 α-ZrP 中,环糊精在层板间形成双层膜,环糊精的空腔轴线平行 于磷酸锆层。这种插层复合物具有沸石的特性,可以作为液相或气相 色谱的固相载体,还可作为药物等物质的微囊包封剂。

(5) 金属配合物的插层

过渡金属配合物插入磷酸锆作为催化剂,不仅可以改变金属配合物的催化活性、对产物的控制以及选择性等,而且还可避免金属离子的水解。

Nino 等^[32]用酞青或四苯卟啉金属配合物插入 α-ZrP, 所形成的插 层化合物催化氧化环己烯得到了环氧化合物。Shanez 等^[33]将一些胺 取代的有机物与稀土金属 (Y³⁺, Eu³⁺) 形成的配合物作为客体插入磷 酸锆层板中,由于-NH2和 P-OH 之间的相互作用造成有机分子最大 吸收波长发生蓝移,其光学特性发生了较大的变化。一般来说,配合 物的体积很大,磷酸锆的层间距较小,因而不易插入。科学家们不断 进行探索,改变方法以解决这个问题,Kumar^[34]用二次组装方法在 α -ZrP 层板中预先插入正庚胺或正丁胺后再和 Ru(bpv)₃²⁺ 进行交换, 这些稀土金属配合物形成的插层复合材料具有很好的光学特性,发光 时间延长,对紫外光的光稳定性提高。但是,由于预插入的胺不能完 全脱出而干扰了稀土金属配合物的光学特性,因此将稀土金属配合物 直接插入磷酸锆是化学家们奋斗的目标, Colno 等^[35]将 Ru(boy),²⁺直 接插入到水合形式的磷酸氢锆 (Zr(HPO4),·6H2O) 中获得了成功,避 免了预插入的客体分子干扰荧光带蓝移。

(6) 生物活性分子的插层

氨基酸、蛋白质、酶等生物大分子常被作为客体分子引入 α-ZrP 层间,以提高它们的活性和稳定性。Kijima 等^[35,37]将一些碱性氨基酸 如组氨酸、赖氨酸、精氨酸插入到 α-ZrP 中,这几种氨基酸通过 α 氨 基、ε 氨基和胍基与 P-OH 结合。当插入量较低时,这些氨基酸在

α-ZrP 层间形成与层板平行的单层。但随着插入量的增加,这些氨基 酸在 α-ZrP 中都是无序排列,但酸性和中性氨基酸不能在 α-ZrP 层中 发生插层反应。磷酸锆吸附生物有机小分子氨基酸,同时通过吸附可 以除掉脲酶分解产生的铵离子,这些功用将在分子生物学研究上有较 大的意义。最近 Massucci 等^[38]把组氨酸与 α-ZrP 所形成的插层化合 物吸附 Fe²⁺, Fe²⁺ 与组氨酸在 α-ZrP 层板中形成 1/1 的配合物。将铁-组氨酸插层化合物催化 H₂O₂ 氧化靛蓝胭脂红,发现这种催化剂不但 比单独使用 Fe²⁺ 或 Fe²⁺/组氨酸催化剂催化效果好,而且该固体催化 剂更易于回收和重复使用。

一些生物大分子如血红蛋白、酶的化学性质不稳定,容易失去活 性。把这些生物大分子插入磷酸锆层中,能提高生物大分子的活性和 稳定性,并且这些生物大分子在层中具有可逆热复性,这些优点有利 于制备生物复合材料和生物传感器^[39,40]。由于蛋白质、酶等分子体积 较大,不易直接插入α-ZrP中,因此可以采用二次组装的方法将它们 引入层间,即先用预撑剂如胺、多胺、季胺碱等小分子插入层间作为 插层前体(一次组装),然后将蛋白质插入到己被插层前体撑开的层板 中(二次组装),蛋白质分子被固定,同时预撑剂被脱出。北京化工大 学段雪等对α-ZrP 固定化青霉素酰化酶进行了研究,先用三乙烯四胺 作为预撑剂将α-ZrP 层板撑开,然后在KH₂PO₄-K₂HPO₄缓冲溶液和 戊二醛的混合溶液中将青霉素酰化酶固定在α-ZrP 层间。酶固定化以 后,晶体结晶度下降,说明α-ZrP 层板的有序结构遭到破坏,这是因 为酶与层板发生了相互作用,而不是戊二醛参与作用的结果。戊二醛

只起到分子内交联的作用,使酶分子交联在一起,提高了酶的活性和 回收率。

1.2.5 α-ZrP 的应用

在层状磷酸锆中引入有机极性分子或生物大分子化合物,可以替 换层间的质子形成主宾超分之插层化合物,这种化合物保持了无机磷 酸锆层板的规整性和稳定性,同时还具有引入层间有机物的可设计 性,可以根据需要把不同的物种引入层板之间,制备性能独特的层柱 材料,所表现出来的特性使其在催化、离子交换、吸附、环境保护等 方面具有巨大的应用潜力,是一类应用广泛的多功能材料。

在催化方面:磷酸锆本身是一种固体酸,可以作为酸催化剂,其插层化合物可以作为其它反应的催化剂。2002 年,日本科学家 Nakayama 等用多胺柱撑的 α-ZrP 催化康尼查罗反应,取得了较好的 效果。

在离子交换和吸附方面:磷酸锆可以用做阳离子交换剂,有机官 能团功能化的磷酸锆层柱材料是一种优良的离子交换剂,特别是层间 含 SO₃H、COOH、OH 等基团的化合物在离子交换方面应用广泛。 Clearfield^[14]的课题组采用分步交换法制备了氧化铝柱撑磷酸锆,其方 法就是先将有机胺将 α-磷酸锆的层板撑开,然后再同含铝的 Keggin 型杂多离子的柱化液交换。得到的层柱化合物比表面积小,热稳定性 高。

在环境保护方面:由于磷酸锆具有良好的离子交换特性和较大的内表面积,所以在放射性核废料^[41]和污水处理^[42]等去除有害物质方

面的研究成果也不断见诸报端。Nakayama 等^[43,44]用制备多胺插层的 a-ZrP 用于吸附甲醛、甲酸等有害气体,发现甲醛的吸收速度很慢, 不容易达到饱和,但随着层间距的增大吸收速度加快,吸收甲醛后, 颜色发生变化,表明氨基作为碱催化剂,甲醛在层间发生了自身氧化 还原反应,并且多胺和甲醛分子共同存在于有限的区域内,区域效应 加速了自身氧化还原反应。因此它们可作为甲醛等有害物质的吸附材 料,在房屋装修时除去有毒有害的如甲醛等气体物质。

在生物领域方面:如杀菌方面,将银离子嵌入到磷酸锆层间和羟基磷灰石一起用于灭菌^[45]。磷酸锆和生物分子相互作用方面,如用磷酸锆固载血红蛋白得到一种新的生物材料,叫做无机固体蛋白纳米复合物,它的热稳定性和生物催化活性己被研究,将生物酶负载到磷酸 锆,可以检测到酶的活性仍然保持^[46]。

在电化学方面:由于磷酸锆分子中磷酸基团的氢质子可以在层 内空间自由扩散,加之该无机化合物的良好热稳定性和化学惰性,该 化合物已成为优良的离子交换和质子传导材料。复旦大学邓稼骐首次 将充当电子传递的媒介体固定于具有质子传导性的层状化合物层间, 不仅使媒介体稳定持续发挥作用,并且发现存在正电流偏移。这一有 益特性引起电化学科学家的关注,成为有关磷酸锆应用的一个活跃领 域。最近 Compton 等^[47]利用磷酸锆又建立一种新的分析方法:将甲基 绿固定于 α-ZrP 层间,制备化学改性电极,监测甲基绿与被分析对象 抗坏血酸之间由于发生氧化还原化学反应而产生的电流,进行光电化 学分析溶液中的抗坏血酸。

1.3 聚合物/α-ZrP 纳米复合材料的研究现状

目前,对聚合物/α-ZrP 纳米复合材料的研究相对较少, α-ZrP 层 状无机物的独特结构及性能具有重要的价值,科学家们对这一领域的 研究也开始了逐步探究。

Bestaou 等^[48]制备了环氧树脂/a-ZrP 纳米复合材料,反应分两部 进行,首先用一元胺预撑 a-ZrP 得到前驱物 M-a-ZrP,然后再与环氧 树脂复合得到了剥离型的 M-a-ZrP/环氧树脂纳米复合材料,通过 FT-IR、XRD 及 TEM 等对复合材料进行了表征,并对其力学性能进 行了研究,发现 a-ZrP 含量为 5% 时,复合材料的弹性模量提高了 50%,抗拉强度提高了 10%,但断裂伸长率大大降低了。

张蕤、胡源等^[49]以 α-ZrP 为母体材料,以甲胺作为 α-ZrP 的层离 试剂,用单体原位插层聚合法制备了水溶性的聚丙烯酰胺/α-磷酸锆 (PAM/α-Zip) 纳米复合材料,并通过 X 射线衍射 (XRD) 及透射电 镜 (TEM) 等对材料的结构和形貌进行表征。结果表明,采用单体原 位插层聚合法,能够成功地将丙烯酰胺单体在聚合过程中嵌入并稳 定存在于 α-ZrP 层间,获得纳米复合材料。在无机物 α-ZrP 质量分数 低于 5% 时,能够形成层板剥离的层离型纳米复合结构,而当 α-ZrP 质量分数大于 5% 时则能够获得具有插层结构的 PAM/α-ZrP 纳米复 合材料。有关 PAM /α-ZrP 纳米复合材料的结构、性能及其界面之间 的相互作用还有待进一步研究。

1.4 课题的提出及研究内容

聚合物/层状无机纳米复合材料因具有常规复合材料所没有的结

构、形态及较常规聚合物基复合材料更优异的性能而引起人们的广泛 关注。目前,这类研究中较多的是对于蒙脱土、水滑石等无机层状物 与聚合物所形成的纳米复合材料^[50,51],对聚合物/磷酸锆纳米复合材 料的研究相对较少。

α-ZrP 是一种层状无机物,具有较为固定的层板结构和较大的比 表面积,不易溶于水和有机溶剂,有较高的热稳定性、机械强度以及 较强的耐酸碱性。α-ZrP 层板内外的 -OH 既可被其它基团 (-OR 或 -R)置换,又可与胺发生质子化反应,从而将磷酸锆有机修饰,引入 各种官能团。以往,许多研究者以α-ZrP 及其衍生物为主体,利用各 种客体分子 (如烷基、芳香基、羧基、磺基苯、氨基酸基团以及冠醚 等)克服层板间作用力插入层板制备了各种具有特殊结构的有机修饰 复合物,这些有机修饰复合物在离子交换、吸附、催化、医药、电化 学、光化学、生物、环保等领域具有广阔的应用前景^[52-56]。

α-ZrP 层板结构稳定,在客体引入层间后还能保持较为稳定的层 板,而且其离子交换容量大,并具有长径比可控和粒子尺寸分布较窄 等特点,因此,它可用来制备聚合物/层状无机纳米复合材料。但是, 由于 α-ZrP 结晶度较高,且层间距较小,很难在高聚物中分散均匀, 为改善其与高聚物基体的相容性,可对 α-ZrP 进行有机修饰或加入有 机相容剂,使其在树脂基体中均匀分散,以提高复合材料的性能。

本文首先采用对 a-ZrP 进行有机修饰的方法以达到改善其与聚 合物相容性, a-ZrP 一般是用小分子的胺或醇通过与其层板内外的 -OH 质子化反应或氢键作用进行有机修饰,也可进行大分子插层,

但由于其层板间距较小,大分子直接插层较困难,通常需经小分子预 撑后再与大分子交换。笔者采用十八烷基二甲基叔胺 (DMA) 与对氯 甲基化苯乙烯 (CMS) 合成了长链季铵盐 (DMA-CMS), α-ZrP 经甲 胺 预 撑 后 再 与 DMA-CMS 进 行 交 换 得 到 有 机 修 饰 磷 酸 锆 (ZrP-DMA-CMS)。该有机化处理的磷酸锆再与 PS 熔融共混制得了 PS/有机修饰磷酸锆纳米复合材料,并对其结构和性能进行了研究。

其后,采用相容剂增容的方法提高纳米复合材料的性能,合成聚 氯甲基化苯乙烯季铵盐 (CM-PSQAS) 作为相容剂,将 α-ZrP 与 PP 熔融共混,进行改性加工,合成了性能较好的 PP/α-ZrP 纳米复合材 料.

此外,α-ZrP 结构中伸向层间的 -OH 基团中质子具有酸性,α-ZrP 是一种固体酸,而尼龙6是己内酰胺聚合后的产物,分子中含有大量 的碱性基团酰胺基,两者可发生较强的酸碱相互作用,α-ZrP 与 PA6 会具有较好的相容性。因此,利用此特点,本文最后选用 α-ZrP 与尼 龙6直接共混,熔融挤出,得到性能优越的尼龙6/磷酸锆纳米复合材 料。

2 PS/有机修饰 α-ZrP

纳米复合材料的制备、结构及性能研究

2.1 前言

近年来,聚合物/无机层状纳米复合材料由于其多方面的优异性 能已经引起人们广泛的关注,大量的研究表明,在纳米无机填料含量 很小的情况下,复合材料的力学性能、热性能等即可得到明显的改善。 目前,对蒙脱土、凹凸棒土等无机层状物与聚合物的纳米复合材料已 有不少研究^[57,58],但对聚合物/磷酸锆纳米复合材料的研究相对较少。 α -ZrP 层板结构稳定,在客体引入层间后依然能保持较为稳定的层板, 而且其离子交换容量大、并具有长径比可控和粒子尺寸分布较窄等 特点,可应用于聚合物/层状无机纳米复合材料的制备。为增大磷酸锆 片层间距,促进其在聚合物基体中的剥离,同时增加磷酸锆片层与聚 合物基体的相容性,需对 α -ZrP 进行有机修饰。 α -ZrP 一般是用小分 子的胺或醇通过与其层板内外的 -OH 质子化反应或氢键作用进行有 机修饰,也可进行大分子插层,但由于其层板间距较小,大分子直接 插层较困难,通常需经小分子预撑后再与大分子交换。本文采用十八 烷基二甲基叔胺 (DMA) 与对氯甲基化苯乙烯 (CMS) 合成了长链 季铵盐 (DMA-CMS), a-ZrP 经甲胺预撑后再与 DMA-CMS 进行交换 得到有机修饰磷酸锆 (ZrP-DMA-CMS)。该有机化处理的磷酸锆再与 与 PS 熔融共混制得了 PS/有机修饰磷酸锆纳米复合材料、并对其结

构和性能进行了研究。

2.2 实验部分

2.2.1 主要原料

苯乙烯 (St): CP, 国药集团化学试剂有限公司

偶氮二异丁腈 (AIBN): AR, 上海山浦化工有限公司

ZrOCl₂·8H₂O: AR, 淄博环拓化工有限公司

H₃PO₄(85%): AR,长沙有机试剂厂

甲胺 (40%): AR, 成都科龙化工试剂厂

HCl (37%): AR,湖南师大化学实业公司

丙酮:AR,湖南师大化学实业公司

十八烷基二甲基叔胺 (DMA): 天津市沃兰国际贸易有限公司

对氯甲基苯乙烯 (CMS): CP, 山东凯马化工有限责任公司

聚苯乙烯 (PS): 中国石油化工股份有限公司广州分公司

2.2.2 主要仪器设备

红外光谱仪: Thermo Nicolet 370, 美国

X-射线衍射仪: Bruker D8, 德国

电热真空干燥箱: ZK-82BB, 上海市实验仪器总厂

同向双螺杆挤出机: SHJ-20, 南京杰恩特机电有限公司

塑料注塑成型机: GEK80, 浙江金鹰塑料机械有限公司

电子万能试验机: WDW3020, 长春科新实验仪器有限公司 冲击试验机: XJC-25ZD, 河北省承德精密试验机有限公司 2.2.3 α-ZrP 的合成^[59]

称取 22 g (0.07 mol) 氧氯化锆于 1000 mL 三颈瓶中,而后用 320 mL 去离子将其溶解,在搅拌下加入 20 mL 37% 的盐酸和 20 mL 40% 的氢氟酸、184 mL 85% 的磷酸,升温至 60 ℃ 反应 72 h 后,将反应产物过滤,所得固形物用去离子水洗涤直至中性,而后在 60 ℃ 下真空干燥得产物 30 g,收率 83%。

 $ZrO^{2+} + 6HF \longrightarrow [ZrF_6]^{2-} + H_2O + 4H^+$

 $[ZrF_6]^{2-} \longrightarrow Zr^{4+} + H_2O + 4H^+$

 $Zr^{4+} + 2H_3PO_4 + H_2O \longrightarrow Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O \downarrow + 4H^+$

2.2.4 插层剂 DMA-CMS 的合成^[60]

将对氯甲基化苯乙烯 (CMS) 15 g, 十八烷基二甲基叔胺 30 g 加 入装有 100 mL 丙酮溶液的三颈瓶中 20°C 下搅拌 24 h 脱溶后得到浅 黄色固体,再用体积比为 1:1 的丙酮和正己烷组成的混合溶液洗涤纯 化三次得白色固体 N,N-二甲基-N-乙烯苄基十八烷基季铵盐 (N-octadecy-l,4-vinylbenzenaminium chloride (DMA-CMS)), 经 50°C 真空干燥 72 h 得白色固体 40.5 g (收率 90%)。 ¹H NMR (CDCl₃, δ): 7.27-7.63 (m, 4H), 6.71 (s, 1H), 5.78 (s, 1H), 5.34 (s, 1H), 3.5 (s, 2H), 3.31 (m, 6H), 1.94 (s, 2H), 1.22 (s, 32H), 0.88 (s, 3H)。



2.2.5 ZrP-DMA-CMS 的合成

称取 42 g (0.13 mol) a-ZrP 分散于 3000 mL 水中,待分散完毕, 向该分散液中加入 27 g (0.35 mol) 40% 的甲胺溶液,搅拌后得到 MA-ZrP 溶液^[61]。然后将 155 g DMA-CMS 水溶液 500 mL 加入到 MA-ZrP 溶液中,搅拌,常温下反应两天,反应产物过滤,将固形物 用蒸馏水洗涤至用硝酸银溶液检测滤液无氯离子,80℃ 真空干燥 24 h,所得产物重量为 101 g,收率 45%。

2.2.6 PS/ZrP-DMA-CMS 纳米复合材料的制备

将称量好的 ZrP-DMA-CMS 与 PS 按表 2-1 中的配方用 2 ml 丙酮预混,干燥,利用双螺杆挤出机挤出造粒,得到了 PS/有机修饰磷酸锆纳米复合材料。所采用的挤出工艺见表 2-2。

样品	ZrP	ZrP-DMA-CMS	PS
PS	0	0	500
ZrP-1%	5	25	500
ZrP-2%	10	50	500
ZrP-4%	20	100	500

表 2-1 制备 PS 纳米复合材料的配方 Tab 2-1 The composition of PS nanocomposities

表 2-2 挤出工艺条件 Tab 2-2 Operating condition of extrusion

温度设置(℃)				喂料速率	主机螺杆	切粒速率		
1区	2区	3区	4区	5区	机头	- (1/min)	转 速 (r/min)	(r/min)
100	195	198	210	215	205	96	120	300

2.2.7 结构分析

2.2.7.1 红外光谱分析 (FT-IR)

干燥后的粉末状样品与 KBr 混合压片制样,进行 IR 测试。

2.2.7.2 X 射线衍射分析 (XRD)

CuK_α辐射, λ=0.154 nm, 管压 40.0 kV, 管流 30.0 mA, 扫描速率 2 °/min, 20 区间为 1.5-30°; 样品为 1 cm ×1 cm 光滑平面小片。

2.2.8 力学性能测试

2.2.8.1 试样制备

采用注塑成型方法制样。成型工艺条件如下:

料筒筒温度(℃)		注射压力	保压时间(秒)	棋具冷却温度 (℃)		
一段	二段	三段	(Mpa)		·	
210	210	195	45	20	室温	

表 2-3 注塑工艺条件 Tab. 2-3 Operating condition of injection

2.2.8.2 拉伸试验

测试标准:中华人民共和国国家标准《塑料拉伸性能小试样试验方法》 (GB/T 16421-1996)。试样的状态调节按 GB2819 规定进行。试样类型:II型试样。拉伸速率:30 mm/min。

2.2.8.3 冲击试验

测试标准:中华人民共和国国家标准《硬质塑料简支梁冲击试验方法》(GB/T 1043-93)。试样类型 III,V 型缺口。

2.3 结果与讨论

2.3.1 红外分析

如图 2-1 为有机插层剂 DMA-CMS 的红外光谱图, 2920 cm⁻¹、 2850 cm⁻¹两处强吸收峰归属为 -CH₃、-CH₂ 的 C-H 伸缩振动, 1467 cm⁻¹归属为 -CH₂ 的变形振动吸收峰, 1600 cm⁻¹ 处特征吸收归属为 苯环的骨架振动, 1632 cm⁻¹、3030 cm⁻¹ 处吸收峰分别归属为 C=C 的 伸缩振动及 C=C 上 C-H 的伸缩振动峰。



图 2-1 插层剂 (DMA-CMS) 的 FT-IR 图谱 Fig. 2-1 FT-IR spectrum obtained from DMA-CMS

图 2-2 为 α-ZrP 及其有机修饰复合物的红外图谱,在 α-ZrP 的红 外图谱中 (图 2-2-c),3590 cm⁻¹、3508 cm⁻¹分别归属为水羟基的对称 和不对称伸缩振动的吸收峰,3152 cm⁻¹和 1251 cm⁻¹归属为 P-OH 基 团中羟基的振动峰,960 - 1125 cm⁻¹处强吸收峰归属为 PO4³⁻基团的 特征峰,PO4³⁻基团的峰分裂成三个小峰,反映出层板的表面磷酸根 有多种振动形式,表明层板本身的结构较为完美^[62,63]。在 MA-ZrP (图 2-2-a)中,3590 cm⁻¹、3508 cm⁻¹处水分子的强吸收峰移向低频并宽化, 说明层间大部分的结晶水已被插入的甲胺逐出,3152 cm⁻¹、1251 cm⁻¹ 这两处特征峰的消失说明预撑剂甲胺与 P-OH 中羟基发生酸碱反应. 而在 1640 cm⁻¹归属为 N-H 的弯曲振动,在 1460 cm⁻¹ 附近还有 -CH₃ 的不对称弯曲振动吸收峰,这些峰的存在进一步证实了甲胺的嵌入。 在 ZrP-DMA-CMS (图 2-2-b)中,2920 cm⁻¹、2850 cm⁻¹两处强吸收 峰归属为-CH₃、-CH₂的 C-H 伸缩振动,1632 cm⁻¹归属为 C=C 的伸 缩振动峰,1600 cm⁻¹ 处特征吸收归属为苯环的骨架振动,证明了 DMA-CMS 的存在,而960 - 1125 cm⁻¹处强吸收峰归属为磷酸锆中 PO₄³⁻ 基团的特征峰,说明插层剂 DMA-CMS 已成功插入磷酸锆片层 结构中。



图 2-2 a-ZrP, MA-ZrP 以及 ZrP-DMA-CMS 的红外分析图 Fig. 2-2 FT-IR spectra obtained from (a) MA-ZrP (b) ZrP-DMA-CMS (c) a-ZrP

图 2-3 为 PS 以及所合成的 PS/ZrP-DMA-CMS 复合物的红外图 谱。 1600 cm⁻¹ 处的峰由苯环骨架振动引起,由此即可断定苯环的存 在。3026 - 3066 cm⁻¹ 处较强的峰归属为苯环上 C-H 的伸缩振动, 2920 cm⁻¹ 和 2850 cm⁻¹ 处的峰归属为 -CH₃、-CH₂ 的 C-H 伸缩振动,

1944 - 1741 cm⁻¹ 的四个峰和 755 cm⁻¹、698 cm⁻¹ 处的两个强峰为取代 苯的典型红外峰,这些都是聚苯乙烯的特征峰^[64, 65], 而 960 - 1125 cm⁻¹ 处强吸收峰归属为磷酸锆中 PO₄³⁻ 基团的特征峰,说明已成功的得到 了 PS/ZrP-DMA-CMS 纳米复合材料。



图 2-3 PS、PS/ZrP-DMA-CMS 及 a-ZrP 的红外分析图 Fig. 2-3 FT-IR spectra obtained from (a) PS (b) ZrP-4% (c) a-ZrP

2.3.2 XRD 分析

图 2-4 为 α -ZrP 及其插层物的 XRD 图。 α -ZrP 的 XRD 谱图显示,其衍射峰形尖而窄,峰形规整,表明样品的结晶度很高。在 20 = 11.6°、19.7°、24.9° 处的三个主要的衍射峰是对应于 α -ZrP 的三个特征衍射峰,其中 20 = 11.6°处最强衍射峰层间距为 0.8 nm,与文献值相符^[24]。

从 ZrP-DMA-CMS 的 XRD 曲线上可观察到, 插入 DMA-CMS 后, α -ZrP 的三个特征衍射峰基本消失, 在 2 θ = 2.2^o处出现一个峰, 对应层间距为 4.0 nm, 相较 α -ZrP, 层间距增加较大, 说明 DMA-CMS

已插入到 a-ZrP 的层板结构中。



图 2-4 a-ZrP 以及 ZrP-DMA-CMS 的 XRD 分析图 Fig. 2-4 XRD traces obtained from (a) ZrP-DMA-CMS (b) a-ZrP

图 2-5 为 PS/ZrP-DMA-CMS 纳米复合材料的 XRD, 图峰的位置 相较 ZrP-DMA-CMS 向低角迁移,在 20 = 2.0°处出现了一较明显的 峰, 层间距为 4.3 nm, 相较 ZrP-DMA-CMS, 层间距进一步扩大,说 明在熔融共混过程中,部分 PS 进入了磷酸锆的层板间。


图 2-5 PS 以及 PS/ZrP-DMA-CMS 的 XRD 分析图 Fig.2-5 XRD traces obtained from (a) ZrP-DMA-CMS (b) ZrP-1% (c) ZrP- 2% (d) ZrP- 4% (e) PS

2.3.3 力学性能分析

图 2-6 为 PS 及其复合材料的拉伸强度,相较纯 PS, ZrP-1% 的 拉伸强度提高了 4%,而 ZrP-2% 及 ZrP-4% 的拉伸强度分别降低了 12%、30%。



图 2-6 PS 及其复合材料的拉伸强度 Fig. 2-6 The tensile strength obtained from PS and its nanocomposites

图 2-7 为 PS 及其复合材料的拉伸模量,相较纯 PS, ZrP-1%的 拉伸模量提高了 21%,而 ZrP-2%及 ZrP-4%的拉伸模量分别降低了 8%、36%。





Fig. 2-7 The stretch modulus obtained from PS and its nanocomposites
图 2-8 为 PS 及其复合材料的断裂伸长率,相较纯 PS, ZrP-1%
的断裂伸长率提高了 8%,而 ZrP-2% 及 ZrP-4% 的断裂伸长率分别
降低了 8%、15%。





Fig. 2-8 The reputure elongation obtained from PS and its nanocomposites 图 2-9 为 PS 及其复合材料的缺口冲击强度,相较纯 PS,复合

材料 ZrP-1%、ZrP-2% 的缺口冲击强度分别提高了 43%、7%,而 ZrP-4% 的缺口冲击强度降低了 3%。



图 2-9 PS 及其复合材料的缺口冲击强度 Fig. 2-9 The notched impact strength obtained from PS and its nanocomposites

磷酸锆含量为 1% 的纳米复合材料拉伸强度、弹性模量、断裂伸 长率及冲击强度分别提高了 4%、21%、8%、43%(如图 2-6、图 2-7、 图 2-8、图 2-9 所示)。在以往对蒙脱土等层状无机化物与聚合物所形 成的纳米复合材料研究中发现无机物含量较低时填料在基体树脂中 较易分散,能起到增强材料性能的作用;当含量增大时,无机物会发 生团聚现象而造成材料性能降低^[57]。对于类似结构的层状 α-ZrP 在与 聚合物形成纳米复合材料时也会发生同样的情况。当磷酸锆含量较低 时,ZrP-DMA-CMS 能够分散在 PS 中,相容性较好,且部分 PS 能够 进入磷酸锆的层板间,有机修饰的磷酸锆与周围的 PS 分子链产生了 较强的作用,使得界面黏结力增强。外力作用时,有机修饰磷酸锆与 PS 间的界面区能有效的将外力作用传递到填充材料上,从而提高了 材料抵御破坏的能力。但随着磷酸锆含量的增加,ZrP-DMA-CMS 在

PS 中的团聚度增大,分散性变差,拉伸过程中阻碍 PS 分子链重排运动能力减弱,而且粉团中粒子间的相互作用很弱,成为了填充材料中最为薄弱的环节,在受到外力时,容易遭受破坏,因此,磷酸锆含量增加,复合材料的强度、刚性和韧性都呈下降的趋势。

2.4 本章小节

本文采用合成的有机修饰磷酸锆 (ZrP-DMA-CMS)与 PS 熔融共 混制得了 PS/有机修饰磷酸锆纳米复合材料,并对其结构和性能进行 了研究。XRD 分析表明长链季胺盐 DMA-CMS 在甲胺预撑之后,比 较容易插入 α-ZrP 的层板之间,插层后,磷酸锆层间距离由 0.8 nm 扩 大为 4.0 nm,插层效果明显。经 DMA-CMS 修饰后的磷酸锆 (ZrP-DMA-CMS)与 PS 通过双螺杆挤出而制备的纳米复合材料,相较 ZrP-DMA-CMS,层间距由 4.0 nm 进一步扩大为 4.3 nm,部分聚苯乙 烯进入磷酸锆的层板间。力学分析表明,磷酸锆含量为 1% 时,PS/ 有机修饰磷酸锆纳米复合材料的拉伸强度、弹性模量、断裂伸长率及 冲击强度分别提高了 4%、21%、8%、43%。但随着磷酸锆含量的增 加,纳米复合材料的拉伸强度、弹性模量、断裂伸长率及冲击强度呈 下将的趋势,材料的强度、刚性和韧性都开始下降。适量的有机修饰 磷酸锆 ZrP-DMA-CMS 的加入对 PS 具有一定的增强增韧效果。

3 PP/α-ZrP 纳米复合

材料的制备、结构及其性能研究

3.1 前言

聚丙烯 (PP) 是一种应用极其广泛的通用塑料,由于其来源丰 富、价格便宜、而且密度小、刚性好、流动性佳、易于加工,与其他 塑料相比,具有较好的综合性能,所以聚丙烯的发展非常迅速,特别 是随着汽车、家电、信息、机械、化工等行业的快速发展,对聚丙烯 的需求也越来越大。但聚丙烯也也存在冲击强度差、低温脆性、硬度 低、成型收缩率大、易老化、耐热性差等缺点,从而限制了 PP 的进一 步推广与应用。如何改善 PP 的性能对于拓展其应用领域,增加其使 用价值有着非常重要的现实意义。

近年来,随着纳米技术的不断深入和发展,国内外的研究者对聚 丙烯的改性进行了广泛而深入研究,关于纳米技术改性 PP 的文献报 道较多,其中较突出的有 PP 与蒙脱土、累托石、CaCO₃、TiO₂等构 成的纳米复合材料^[66-69]。研究表明,加入少量的无机纳米粒子能明显 地提高 PP 的力学性能。目前,对于 PP/磷酸锆纳米复合材料的研究 相对较少。α-磷酸锆 (α-ZrP) 是一种合成的,结构规整的层状无机物, 其离子交换容量大,并具有长径比可控和粒子尺寸分布较窄等特点, 可应用于制备聚合物/层状无机物纳米复合材料。由于 α-ZrP 结晶度

较高,且层间距较小,很难在高聚物中均匀分散,为增加其相容性,本文采用合成的聚氯甲基化苯乙烯季铵盐 (CM-PSQAS) 作为相容 剂,将 a-ZrP 与 PP 熔融共混,进行改性加工,合成了聚丙稀/a-磷 酸锆纳米复合材料,并对其结构、热稳定性及力学性能进行了研究。 3.2 实验部分

- 3.2.1 主要原料
- α-磷酸锆 (α-ZrP): 自制
- 聚苯乙烯:中国石油化工股份有限公司广州分公司
- 氯甲醚:AR,上海山浦化工有限公司
- 氯化锌:AR,上海山浦化工有限公司
- 丙酮:AR,湖南师大化学实业公司
- 四氢呋喃: AR, 长沙有机试剂厂
- 三甲胺: AR, 成都科龙化工试剂厂
- 聚丙烯 (PP): 中国石油化工股份有限公司广州分公司

3.2.2 主要仪器设备

维卡软化点测试仪: RV-300,承德精密试验机有限公司 热重分析仪: Nwtzsch STA-409PC,德国 NETZSCH 公司 其它仪器设备同 2.2.2

3.2.3 相容剂聚苯乙烯氯甲基化季铵盐 (CM-PSQAS) 的制备

在装有搅拌器、回流冷凝管和温度计的三口瓶中加入 50 g 聚苯乙烯、50 ml THF,搅拌至完全溶解后,加入 25 ml 氯甲醚和 5g 氯化锌,控制温度在 38 ℃,反应 0.5 h 后,停止反应,将溶液缓慢倒入

200 ml 水中,搅拌,过滤沉淀,用甲醇和水的混合溶液反复洗涤固体 三次,将固体放入真空干燥箱干燥,得到固态物 48 g。将所得固态物 加入到装有搅拌子、冷凝管、尾气接收器的圆底锥形瓶中,加入 200 mL 的 THF,搅拌,待完全溶解后,加入 15 ml 三甲胺水溶液,搅拌 过夜。反应停止后,用旋转蒸发仪蒸掉溶剂和水,干燥后得最终产物 46 g,收率 96%。¹H NMR (CDCl₃, δ): 7.6~6.3 (br, m, 394 H), 4.5 (br, 18 H), 3.5~3.1 (br, 81 H), 2.5~1.0 (br, 260 H)。其合成路线如下:



图 3-1 聚苯乙烯氯甲基化季铵盐的合成

Fig. 3-1 Preparation of polystyryl quaternary ammonium salts by chloromethylation 3.2.4 PP/α-磷酸锆纳米复合材料的制备

将称量好的 α-磷酸锆、相容剂 (聚苯乙烯氯甲基化季铵盐) 与 PP 按表 3-2 中的配方用 2 ml 丙酮预混,干燥,利用双螺杆挤出机挤 出造粒,得到了 PP/磷酸锆纳米复合材料。所采用的挤出工艺参数如 表 3-1。

			•				
逽	1度设置	ť (°C)			喂料速率	主机螺杆	切粒速率
2区	3区	4区	5区	机头	(r/min)	转速 (r/min)	(r/min)
170	180	190	205	190	96	120	300
	進 2 区 170	温度设置 2区 3区 170 180	温度设置(℃) 2区 3区 4区 170 180 190	温度设置(℃) 2 区 3 区 4 区 5 区 170 180 190 205	温度设置(℃) 2区 3区 4区 5区 机头	温度设置(℃) 喂料速率 2区 3区 4区 5区 机头 (r/min) . . 170 180 190 205 190 96	温度设置(℃) 喂料速率 主机螺杆 2区 3区 4区 5区 机头 (r/min) 转速 (r/min) 170 180 190 205 190 96 120

表 3-1 挤出工艺条件 Tab. 3-1 Operating condition of extrusion

Tab. 3-2. The composition of PP nanocomposites						
	磷酸锆/g	聚苯乙烯氯甲基化	聚丙稀/g			
		季铵盐/g				
PP	0	0	500			
ZrP-0	. 0	15	500			
ZrP-1%	5	15	500			
ZrP-3%	15	15	500			
ZrP-5%	25	15	500			

表 3-2 制备 PP 纳米复合材料的配方

3.2.5 结构分析

3.2.5.1 红外光谱分析 (FT-IR)

干燥后的粉末状样品与 KBr 混合压片制样,进行 IR 测试。

3.2.5.2 X 射线衍射分析 (XRD)

CuK_α辐射, λ=0.154 nm, 管压 40.0 kV, 管流 30.0 mA, 扫描速率 2 [°]/min, 20 区间为 5-30°; 样品为1 cm ×1 cm 光滑平面小片。

3.2.6 热重分析 (TGA)

氦气氛围,流量:20 mL/min。升温速率:20 ℃/min。测试范围:25-800 ℃。

3.2.7 力学性能测试

3.2.7.1 试样制备

采用注塑成型方法制样。成型工艺条件如下:

AC 3-3 仕望上乙衆什 Tab. 3-3 Operating condition of injection							
料筒筒温度 (℃)		注射压力	保压时间(S)	棋具冷却温度(で)			
一段	二段	三段	(Mpa)				
220	210	200	47	15	室温		

主 2 2 计 胡 丁 廿 夕 丹

3.2.7.2 拉伸试验

测试标准:中华人民共和国国家标准《塑料拉伸性能小试样试验方 法》(GB/T 16421-1996)。试样的状态调节按 GB2819 规定进行。试 样类型: II 型试样。拉伸速率: 50 mm/min。

3.2.7.3 冲击试验

测试标准:中华人民共和国国家标准《硬质塑料简支梁冲击试验方 法》(GB/T 1043-93)。试样类型III,缺口类型 V。

3.2.8 热变形温度测试

测试标准: 按照 GB/T 1634.1-2004/ISO 75-1: 2003 进行测试。试样 的状态调节按 GB/T 2918 规定进行。试样跨度 100 mm, 弯曲应力 1.83 MPa,升温速率 120℃/h。

3.3 结果与讨论

3.3.1 红外分析

图 3-2 为聚苯乙烯氯甲基化季铵盐 (CM-PSOAS) 的红外分析 图,在 CM-PSQAS 的红外谱图中 (图 3-2-b), 3026 - 3066 cm⁻¹ 处较强 的峰归属为苯环上 C-H 的伸缩振动, 2920 cm⁻¹ 和 2850 cm⁻¹ 处的峰 归属为 -CH₃、-CH₂ 的 C-H 伸缩振动, 1600 cm⁻¹ 处的峰由苯环骨

架振动引起, 1944 - 1741 cm⁻¹ 的四个峰和 755 cm⁻¹、698 cm⁻¹ 处的两 个强峰为取代苯的特征红外峰,这些特征吸收都可证明聚苯乙烯的存 在。1275 cm⁻¹ 处吸收峰归属为 C-N 的伸缩振动。由此可知已成功制 备了聚苯乙烯氯甲基化季铵盐。



图 3-2 PS 及相容剂 CM-PSQAS 的红外分析图 Fig. 3-2 FT-IR spectra obtained from (a) PS (b) CM-PSQAS

图 3-3 为 α-ZrP, PP 以及 PP/ZrP 复合材料的红外分析图,在 PP/ZrP 复合材料的红外分析图 (图 3-3-b)中,2960 cm⁻¹、2916 cm⁻¹、2867 cm⁻¹、2838 cm⁻¹的特征吸收峰归属为分子中甲基、亚甲基的 C-H 伸缩 振动,1465 cm⁻¹和 1380 cm⁻¹归属为亚甲基、甲基的 C-H 变形振动 吸收峰,1166 cm⁻¹、998 cm⁻¹、973 cm⁻¹和 841 cm⁻¹ 是与结晶有关的特 征峰。这些都是 PP 的特征峰^[70]。而 960 - 1125 cm⁻¹处强吸收峰归属 为磷酸锆中 PO₄³⁻ 基团的特征峰,从而成功的得到了 PP/ZrP 纳米复 合材料。



图 3-3 α-ZrP, PP 以及 PP/ZrP 纳米复合材料的红外分析图 Fig. 3-3 FT-IR spectra obtained from (a) PP (b) ZrP-5% (c) α-ZrP 3.3.2 TGA 分析

图 3-4 为 PP 以及 PP/ZrP 纳米复合材料的的 TGA 分析图,由图中 可以看到, PP/ZrP 复合材料的热稳定性较纯 PP 有不同程度地提高。 以失重 5% 和 50% 时的温度为比较点,各样品对应的温度如表 3-4 所示。失重 5% 时,复合材料 ZrP-0、ZrP-1%、ZrP-3%、ZrP-5% 的 降解温度较纯 PP 分别提高了 4 °C、59 °C、55 °C、47 °C。失重 50% 时,其降解温度提高了 10 °C、24 °C、23 °C、21 °C。显然,α-ZrP 的 加入能提高 PP 的热稳定性,其中磷酸锆的含量为 1% 时,复合材料 降解温度提高最为显著,但随着磷酸锆含量的增加,复合材料的降解 温度提高幅度减少,这主要是因为 α-ZrP 纳米层板分散在 PP 中,随 着温度的升高,α-ZrP 层间结晶水的失去将带走一部分热量使得本身 温度降低,同时脱水后生成的氧化物覆盖在 PP 上起着阻隔作用,二 者协同促进 PP 降解时的成碳过程,从而降低 PP 的热降解速率,提 高 PP 的热稳定性^[71],但随着磷酸锆含量的增加,越来越多的磷酸锆

聚集成团而不能被 PP 高分子链贯穿,不能发挥磷酸锆的热稳定作用,同时由于磷酸锆本身的热降解温度不高,当磷酸锆含量增加时,复合材料降解温度的提高幅度呈减少趋势。

Table 5-4 TOA datas for 11 hallocomposites					
	温度(失重 5%)/℃	温度(失重 50%)/℃			
PP	. 327	424			
ZrP-0	331	434			
ZrP-1%	386	448			
ZrP-3%	382	447			
ZrP-5%	374	445			

表3-4 PP纳米复合材料热重分析数据 Table 3-4 TGA datas for PP nanocomposition



图 3-4 PP 以及 PP/ZrP 复合材料的的 TGA 分析图 Fig.3-4 TGA traces obtained from (a) PP (b) ZrP-5% (c) ZrP-0 (d) ZrP-3% (e) ZrP-1%

3.3.3 XRD 分析

图 3-5 为 PP 及 PP/ZrP 复合材料的 XRD 分析图,一般情况下聚 丙烯形成 α 晶型,属于单斜晶系,如图 3-5-f 所示,纯 PP 对应的衍 射峰在 20 为 13.9°、16.7°、18.3°、21.0°和 21.7°处。改性 PP 的 衍射图谱中除了出现 α 晶型相关的 5 个衍射峰外,在 20 为 16.0° 附近出现了六方晶系 β 晶型的特征衍射峰^[72],相容剂聚苯乙烯氯甲 基化季铵盐对 PP 有异相成核的作用,诱导 PP 形成 β 晶型。同时,

无机材料磷酸锆的加入更加促进了 PP 异相成核的作用,随着磷酸锆 含量的增加,β晶型有增强的趋势。



图 3-5 PP 以及 PP/ ZrP 复合材料的 XRD 分析图 Fig.3-5 XRD traces obtained from (a) α-ZrP; (b) ZrP-5% (c) ZrP-3% (d) ZrP-1% (e) ZrP-0 (f) PP

3.3.4 热变形温度分析

图 3-6 为 PP 及其复合材料的热变形温度, PP、ZrP-0、ZrP-1%、 ZrP-3%、ZrP-5% 的热变形温度分别为 70.6 °C、70.8 °C、73.2 °C、74.8 °C、79.1 °C,相较纯 PP,复合材料的热变形温度有所提高,但整体增 幅不大,其中,磷酸锆含量为 5% 时复合材料的热变形温度增幅较 大。复合材料的热变形温度提高是由于在相容剂的条件下,磷酸锆片 层与 PP 基质之间相互作用力增强,使得 PP 链段的运动受到限制, 只有当温度比纯 PP 的热变形温度高一些时,树脂基体大分子的一些 链段运动单元才能以较快的速度进行重排运动,使填充改性塑料的形 变量达到预设定热变形温度的形变量,因此复合材料的热变形温度有 所提高,但提高幅度较小。



图 3-6 PP 及其复合材料的热变形温度 Fig. 3-6 HDT obtained from PP and its nanocomposites

3.3.5 力学性能分析

图 3-7 为 PP 及其复合材料的拉伸强度,与纯 PP 相比,ZrP-0、 ZrP-1%、ZrP-3%、ZrP-5% 复合材料的拉伸强度分别提高了 0.5%、 0.9%、3.5%、6.5%。



图 3-7 PP 及其复合材料的拉伸强度 Fig.3-7 The tensile strength obtained from PP and its nanocomposite

图 3-8 为 PP 及其复合材料的拉伸模量, 与纯 PP 相比, 未加磷酸 错时 (ZrP-0), 材料的拉伸模量降低了 2%, 加入磷酸锆后复合材料的

拉伸模量得到提高,ZrP-1%、ZrP-3%、ZrP-5%的拉伸模量分别提高了3%、15%、39%。



图 3-8 PP 及其复合材料的拉伸模量 Fig. 3-8 The stretch modulus obtained from PP and its nanocomposites 图 3-9 为 PP 及其复合材料的缺口冲击强度, 与纯 PP 相比, ZrP-0、ZrP-1%、ZrP-3%、ZrP-5% 的缺口冲击强度分别提高了 8%、 23%、27%、29%。







图 3-10 PP 及其复合材料的断裂伸长率 Fig. 3-10 The reputure elongation obtained from PP and its nanocomposites

加入磷酸锆后,相较纯 PP, 复合材料的拉伸强度、拉伸模量以及 冲击强度均提高,且随着磷酸锆含量的增加有逐步增强的趋势。在相 容剂存在的条件下,磷酸锆纳米层板均匀分散在 PP 基体树脂中,由 于刚性粒子的存在使得纳米复合材料的拉伸模量得以提高,此外聚苯 乙烯氯甲基化季铵盐相容剂含有双官能团,其一端能与无机物作用形 成化学键, 而另一端的长链则与 PP 分子链发生物理缠结, 被包覆的磷 酸锆粒子就在分子链间起到一种联结、缓冲作用,同时也有利于界面 的松弛和提高材料的层间剪切强度,从而改善了拉伸强度。 XRD 分析 复合材料中 PP 形成了 β 晶型,而 β 晶型的聚丙烯具有较好的冲击强 度,此外相容剂的加入使刚性粒子在 PP 基体中分散更均匀,当材料受 到冲击破坏时,刚性粒子作为应力集中点,可以诱发 PP 基体产生银纹 剪切带,消耗一定的冲击能,从而提高了材料的冲击强度。但磷酸锆片 层与 PP 分子间的相互作用在一定程度上限制了分子链段的运动,从 而降低了复合材料的断裂伸长率。

3.4 本章小节

本文采用合成的聚苯乙烯氯甲基化季铵盐 (CM-PSOAS) 作为 相容剂,将 α -ZrP 与 PP 熔融共混,合成了聚丙稀/ α -ZrP 纳米复合 材料。XRD 分析表明无机材料磷酸锆的加入对 PP 具有异相成核的作 用,随着磷酸锆含量的增加, B 晶型有增强的趋势。TGA 分析表明 PP/a-ZrP 复合材料的热稳定性较纯 PP 有不同程度地提高,其中磷酸 锆的含量为 1% 时,提高最为显著,相较纯 PP. 复合材料热降解温度 提高了 18%、但随着磷酸锆含量的增加,复合材料的热降解温度提高 幅度减少。磷酸锆的加入使得复合材料热变形温度有所提高, 但提高 幅度不大。力学分析表明复合材料的拉伸强度以及冲击强度均比纯 PP 要高,且随着磷酸锆含量的增加有逐步提高的趋势,其中 ZrP-0、 ZrP-1%、ZrP-3%、ZrP-5%拉伸强度分别提高了 0.5%、0.9%、3.5%、 6.5%, 缺口冲击强度分别提高了 8%、23%、27%、29%: 未加磷酸 锆时 (ZrP-0), 材料的拉伸模量降低了 2%, 加入磷酸锆后复合材料的 拉伸模量得到提高, ZrP-1%、ZrP-3%、ZrP-5% 的拉伸模量分别提高 了 3%、15%、39%。复合材料的拉伸强度整体增幅不大,磷酸锆含 量为 5% 时拉伸模量以及冲击强度增幅较大,但纳米复合材料的断裂 伸长率降低。

4 PA6/α-ZrP 纳米

复合材料的制备、结构及性能研究

4.1 前言

尼龙 6 (PA6) 是一种应用广泛的工程塑料,具有优良的物理机械 性能。但是,由于酰胺极性基团的作用,尼龙6的吸水率高,热变形温 度低,限制了其应用^[73]。为了提高尼龙的性能以适应不同应用领域的 需要,常采用嵌段、接枝共混、填充等方法对其改性。近年来,随着纳 米技术的不断深入和发展,聚合物无机纳米复合材料成为研究的热 点。尼龙 6/无机层状纳米复合材料,因其相较于纯聚合物或传统的复 合材料在热性能、光学性能和其它物理化学性能等方面都有显著的提 高而受到工业界和科学界的广泛关注。目前,对蒙脱土、二氧化硅等 无机物与尼龙 6 的纳米复合材料的研究报道较多^[74,75],而对尼龙 6/ 磷酸锆纳米复合材料的研究相对较少。α-磷酸锆 (α-ZrP) 是一种合 成,结构规整的层状无机物、其离子交换容量大、并具有长径比可控 和粒子尺寸分布较窄等特点,可应用于制备聚合物/层状无机物纳米 复合材料。α-ZrP 结构中伸向层间的 -OH 基团中质子具有酸性,它 是一种固体酸; 而尼龙6是己内酰胺聚合后的产物, 分子中含有大量 的碱性基团酰胺基,两者具有较强的酸碱相互作用, α -ZrP 与 PA6 会 具有较好的相容性。因此,本文选用 a-ZrP 与尼龙 6 直接熔融共混, 得到不同含量磷酸锆的尼龙6纳米复合材料,对其结构、热稳定性及

力学性能进行了研究。

4.2 实验部分

4.2.1 主要原料

丙酮:AR,湖南师大化学实业公司;

α-磷酸锆 (α-ZrP): 自制;

尼龙 6 (PA6): 中国石油化工股份有限公司广州分公司。

4.2.2 主要仪器设备

主要仪器设备同 3.2.2

4.2.3 尼龙 6/α-磷酸锆纳米复合材料的制备

将称量好的 α-磷酸锆与 PA6 按表 4-1 中的配方用 2 ml 丙酮预混, 干燥,利用双螺杆挤出机挤出造粒,得到了 PA6/磷酸锆纳米复合材料。所采用的挤出工艺参数见表 4-2。

ZrP	PA6
0	500
5	500
10	500
20	500
	ZrP 0 5 10 20

表 4-1 制备 PA6 纳米复合材料的配方

		Tab.	4-2 Operation	ating con	dition of	extrusion		
		温度	设置 (℃)	喂料速	主机螺	切粒速		
1区	2 🗵	3区	4 🗵	5区	机头	- 峯 (r/min)	件转速 (r/min)	≄≏ (rmin)
180	230	265	260	270	255	96	120	300

表 4-2 挤出工艺条件

4.2.4 复合材料结构分析

4.2.4.1 红外光谱分析 (FT-IR)

干燥后的粉末状样品与 KBr 混合压片制样,进行 IR 测试。

4.2.4.2 X 射线衍射分析 (XRD)

CuKα辐射, λ=0.154 nm, 管压 40.0 kV, 管流 30.0 mA, 扫描速率 2

°/min, 20 区间为 5-30°; 样品为1 cm ×1 cm 光滑平面小片。

4.2.5 热重分析 (TGA)

氮气氛围,流量: 20 mL/min。升温速率: 20 °C/min。测试范围: 25 - 800 °C.

4.2.6 力学性能测试

4.2.6.1 试样制备

采用注塑成型方法制样。成型工艺条件如下:

Tab. 4-3 Operating condition of injection							
料筒筒温度(℃)		注射压力	保压时间 (S)	期目冰 却泪府(1901			
一段	二段	三段	(Mpa)		候共行が価度(し)		
245	235	230	70	15	室温		
				and the second			

ますう決調工サタル

4.2.6.2 拉伸试验

测试标准:中华人民共和国国家标准《塑料拉伸性能试验方法》(GB/T 1040-92)。试样的状态调节按 GB2918 规定进行。试样类型: I 型试样。 拉伸速率: 30 mm/min。

4.2.6.3 冲击试验

测试标准:中华人民共和国国家标准《硬质塑料简支梁冲击试验方法》(GB/T 1043-93)。试样类型III,缺口类型 V。

4.2.7 热变形温度测试

测试标准:按照 GB/T 1634.1-2004/ISO 75-1:2003 进行测试。试样的状态调节按 GB/T 2918 规定进行。试样跨度 100 mm,弯曲应力 1.83 MPa,升温速率 120 ℃ /h。

4.3 结果与讨论

4.3.1 红外分析

图 4-1 为 α-ZrP, PA6 以及 PA6/ZrP 复合材料的红外分析图,在 PA6/ZrP 复合材料的红外分析图 (图 4-1-b)中,其中 3307 cm⁻¹ 谱带 归属为 N-H 键的伸缩振动,波数为 2900 cm⁻¹ 处归属为 C-H 伸缩振 动吸收峰、波数为 1650 cm⁻¹ 处归属为酰胺的羰基伸缩振动吸收峰、 波数为 1460 cm⁻¹ 处归属为 C-H 面内弯曲振动吸收峰,波数位于 1260 cm⁻¹ 的谱带是由 C-N 振动产生的,这些都是 PA6 的特征峰,而 960 -1125 cm⁻¹ 处强吸收峰为磷酸锆中 PO₄³⁻ 基团的特征峰,磷酸锆中 3590 cm⁻¹、3508 cm⁻¹ 处晶格水羟基的吸收峰,以及 3152 cm⁻¹、1251cm⁻¹ 处 P-OH 基团中羟基振动峰的消失说明磷酸锆中的羟基与 PA6 中的 酰胺基发生了相互作用,从而成功的得到了相容性较好的 PA6/ZrP

纳米复合材料。



图 4-1 α-ZrP, PA6 以及 PA6/ZrP 复合材料的红外分析图 Fig. 4-1 FT-IR spectra obtained from (a) PA6 (b) ZrP-4% (c) α-ZrP 4.3.2 TGA 分析

图 4-2 为 PA6 以及 PA6/ZrP 复合材料的的 TGA 分析图,从图中 可以看到,失重 5% 时,PA6、ZrP-1%、ZrP-2%、ZrP-4% 的热降解 温度分别为 403 °C、409 °C、407 °C、400 °C,磷酸锆的含量为 1%、 2% 时,PA6/ZrP 复合材料热稳定性提高,其中磷酸锆的含量为 1% 的 复合材料提高较多,磷酸锆含量为 4% 时,复合材料的热稳定性比纯 PA6 的热稳定性低。由此可见,磷酸锆含量低时复合材料的稳定性提 高,随着磷酸锆含量的增加复合材料的稳定性降低,这是因为磷酸锆 与 PA6 的相容性较好,纳米层板能够均匀地分散在 PA6 中,随温度 升高,层间结晶水的失去将带走一部分热量使得本身温度降低,脱水 后生成的氧化物覆盖在 PA6 上起着阻隔作用,二者协同促进 PA6 降 解时的成碳过程,从而降低 PA6 的热降解速率,提高 PA6 的热稳定 性,但随着磷酸锆含量的增加,越来越多的磷酸锆聚集成团而不能被

PA6 高分子链贯穿,不能发挥磷酸锆的热稳定作用,同时由于磷酸锆本身的热降解温度不高,因此当磷酸锆增加到一定量时反而降低了复合材料的热稳定性。



图 4-2 PA6 以及 PA6/ZrP 复合材料的的 TGA 分析图 Fig. 4-2 TGA traces obtained from (a) ZrP-4% (b) PA6 (c) ZrP-2% (d) ZrP-1%

4.3.3 XRD 分析

图 4-3 为 PA6 以及 PA6/ZrP 复合材料的 XRD 分析图, PA6 是一 种多晶型的结晶聚合物,在不同条件和环境下,将呈现出 α (单斜晶 系)、γ(六方晶系)两种不同的晶体结构。在这两种晶型中,α 晶型最 常见,其晶区的分子链是完全伸展的。其分子链中的亚甲基链段和酰 胺基团处于同一平面内,分子链之间由氢键联结,成为平面片层。γ 晶型通常是不大稳定的晶型,分子链间的氢链方向是接近垂直碳骨架 平面的,联接成打褶的片层。α 晶型的特征衍射峰为 2θ = 20.5° 和 24. 0°, 而γ晶型则对应 2θ = 21.5° 的衍射峰^[77]。在尼龙体系中,由于热 历史的不同会引起晶体结构的变化,Murthy 等^[78]使用 XRD 和 NMR 测量技术,首先报道了在 PA6 中位于 2θ = 20.5°和 24.0° 的单斜晶系的 α 相由于 Brill 转变而位移到 21.5° 变成具有单斜晶系的 γ相。在图 4-3-e 中,可以看到熔融挤出后,PA6 主要形成了 γ型的晶体 (2θ = 21.5°)。

在 ZrP-1%、ZrP-2%、ZrP-4% 复合材料中, PA6 依然以 γ 型晶体的形式存在, PA6/ZrP 复合材料的结晶度比纯 PA6 的结晶度高(图 4-3 b-e),这是因为尼龙 6 分子的链段运动在受到阻碍的情况下,倾向于形成 γ 晶型^[79], PA6/ZrP 复合材料中磷酸锆的引入阻碍了大分子的链段运动,起到了异相成核的作用,从而增加了 PA6 中 γ 晶型的形成。但是,当随着磷酸锆含量的增大, PA6/ZrP 复合材料的结晶程度增加不大,主要是因为 γ 晶型不太稳定 ^[80],当增加到一定比例时不再变化。





^{4.3.4} 热变形温度分析

图 4-4 为 PA6 及其复合材料的热变形温度, 热变形温度 (HDT) 是衡量高聚物耐热性能的一个重要指标。PA6、ZrP-1%、ZrP-2%、 ZrP-4% 的热变形温度分别为 64.2℃、144.7℃、147.9℃、149.7℃。 相较纯 PA6,磷酸锆含量为 1% 时提高了 125%;磷酸锆含量为 2% 时提高了 130%; 磷酸锆含量为 4% 时提高了 133%。复合材料热变 形温度提高显著,这是由于 PA6 是结晶型树脂,其热变形温度很大 程度上受非晶区的影响^[74],在远不到熔点温度时,于外力作用下非晶 区中大分子的锻链运动单元的运动已能比较快的进行, 使得 PA6 的 热变形温度远低于熔点,当加入填充材料磷酸锆后,影响了 PA6 基 体树脂的结晶成核机理、结晶形态、结晶度、更重要的是磷酸锆与 PA6 之间强的相互作用力,对尼龙6中非晶区中大分子的链段的重排 运动产生了大的约束作用,使热变形温度从主要的非晶区制约转变为 由晶区制约,只有当温度升高到接近树脂基体熔点时,外力作用下, 一些晶体结构很不规整的小晶粒熔融,或结晶结构较规整的较大晶体 表面预熔, PA6 基体大分子的一些链段等运动单元重排运动才能比较 快的进行,从而有利于尼龙6基体分子在高温下保持好的力学稳定性 [81],热变形温度提高到了接近熔点的温度,得以大幅度的提高。



4.3.5 力学性能分析

图 4-5 为 PA6 及其复合材料的拉伸强度,相较纯 PA6,复合材料中 ZrP-1%、ZrP-2%、ZrP-4%的拉伸强度分别提高了 17%、18%、23%。





图 4-6 为 PA6 及其复合材料的拉伸模量,相较纯 PA6,复合材料 ZrP-1%、ZrP-2%、ZrP-4%的拉伸模量提高了 94%、106%、111%。

复合材料拉伸模量提高显著。



Fig. 4-6 The stretch modulus obtained from PA6 and its nanocomposites

图 4-7、图 4-8 分别为 PA6 及其复合材料的断裂伸长率和缺口冲击强度示意图,由图可见,复合材料的断裂伸长率及缺口冲击强度都 有不同程度的降低,且随磷酸锆含量的增加呈下降趋势。



图 4-7 PA6 及其复合材料的断裂伸长率 Fig. 4-7 The reputure elongation obtained from PA6 and its nanocomposites



Fig. 4-8 Notched impact strength obtained from PA6 and its nanocomposites

复合材料的拉伸强度及弹性模量都有所提高 (如图 4-5、图 4-6 所示),而复合材料的断裂伸长率及冲击强度随着磷酸锆含量的增加 呈下降的趋势 (图 4-7、图 4-8)。这是因为,磷酸锆片层能与尼龙 6 分子间产生较强的相互作用,在承受外力作用时,能够起到转移应力 的作用,从而改善复合材料的拉伸强度,使得复合材料的拉伸模量有 显著提高。但磷酸锆片层与尼龙 6 分子间的强相互作用限制了分子链 的运动,从而降低了复合材料的断裂伸长率,同时由于 PA6 的 γ 晶 型是不太稳定,在冲击过程中易受破坏, PA6 的 γ 晶型比例增加, 其冲击韧性随之下降^[80]。

4.4 本章小节

本文利用 α-ZrP 与 PA6 本身结构的特性,选用 α-ZrP 与尼龙 6 直接共混,熔融挤出,得到不同含量磷酸锆的尼龙 6 纳米复合材料, 对其结构进行了表征,并对其热稳定性及力学性能进行了研究。XRD

分析表明 PA6/ZrP 复合材料中磷酸锆的引入起到了异相成核的作用, 增加了 PA6 中的 γ 晶型。但是,当随着磷酸锆含量的增大,PA6/ZrP 复合材料的结晶程度增加不大。TGA 分析表明磷酸锆的含量为 1%、 2% 时,PA6/ZrP 复合材料热稳定性提高,其中磷酸锆含量为 1% 的 复合材料提高较多,磷酸锆含量为 4% 时,复合材料的热稳定性比纯 PA6 的热稳定性低。热变形温度分析表明,相较纯 PA6,磷酸锆含 量为 1% 时提高了 125%;磷酸锆含量为 2% 时提高了 130%;磷酸 锆含量为 4% 时提高了 133%,复合材料热变形温度提高显著。力学 分析表明复合材料的拉伸强度及拉伸模量都得到了提高,相较纯 PA6, 复合材料中 ZrP-1%、ZrP-2%、ZrP-4%的拉伸强度分别提高了 17%、 18%、23%,拉伸模量提高了 94%、106%、111%,其中磷酸锆含量 为 4% 时,提高最为显著。但断裂伸长率及冲击强度随着磷酸锆含量 的增加呈下降的趋势。

结语

1. 采用十八烷基二甲基叔胺 (DMA) 与对氯甲基化苯乙烯 (CMS)合成了长链季铵盐 (DMA-CMS), a-ZrP 经甲胺预撑后再与 DMA-CMS 进行交换得到有机修饰磷酸锆 (ZrP-DMA-CMS)。该有机 化处理的磷酸锆再与 PS 熔融共混制得了 PS/有机修饰磷酸锆纳米复 合材料,并对其结构和性能进行了研究。 XRD 分析表明长链季胺盐 DMA-CMS 在甲胺预撑之后,比较容易插入 α-ZrP 的层板之间,插层 后,磷酸锆层间距离由 0.8 nm 扩大为 4.0 nm,插层效果明显。经 DMA-CMS 修饰后的磷酸锆 (ZrP-DMA-CMS) 与 PS 通过双螺杆挤出 而制备的纳米复合材料,相较 ZrP-DMA-CMS, 层间距由 4.0 nm 进一 步扩大为 4.3 nm, 部分聚苯乙烯已进入磷酸锆的层板间。力学分析表 明,磷酸锆含量为 1% 时, PS/有机修饰磷酸锆纳米复合材料的拉伸 强度、弹性模量、断裂伸长率及冲击强度分别提高了4%、21%、8%、 43%。但随着磷酸锆含量的增加,纳米复合材料的拉伸强度、弹性模 量、断裂伸长率及冲击强度呈下将的趋势,材料的强度、刚性和韧性 都开始下降。这表明适量的有机修饰磷酸锆 ZrP-DMA-CMS 的加入对 PS 具有一定的增强增韧效果。

 采用合成的聚苯乙烯氯甲基化季铵盐 (CM-PSQAS) 作为相容剂,将 α-ZrP 与 PP 熔融共混,合成了聚丙稀/α-ZrP 纳米复合材料, 并对其结构、热稳定性及力学性能进行了分析。XRD 分析表明无机

材料磷酸锆的加入对 PP 具有异相成核的作用,随着磷酸锆含量的增 加, B 晶型有增强的趋势。TGA 分析表明 PP/ZrP 复合材料的热稳定 性较纯 PP 有不同程度地提高,其中磷酸锆的含量为 1% 时,提高最 为显著,相较纯 PP,复合材料热降解温度提高了 18%,但随着磷酸锆 含量的增加,复合材料的热降解温度提高幅度减少。在相容剂存在的 条件下,磷酸锆片层与 PP 基质之间相互作用力增强, 使得 PP 链段 的运动受到限制,从而提高了复合材料热变形温度,但提高幅度不大。 力学分析表明复合材料的拉伸强度以及冲击强度均比纯 PP 要高.且 随着磷酸锆含量的增加有逐步提高的趋势,其中 ZrP-0、ZrP-1%、 ZrP-3%、ZrP-5% 的拉伸强度分别提高了 0.5%、0.9%、3.5%、6.5%。 缺口冲击强度分别提高了 8%、23%、27%、29%: 未加磷酸锆时 (ZrP-0), 材料的拉伸模量降低了 2%, 加入磷酸锆后复合材料的拉伸 模量得到提高,ZrP-1%、ZrP-3%、ZrP-5%的拉伸模量分别提高了 3%、15%、39%。复合材料的拉伸强度整体增幅不大,磷酸锆含量为 5% 时拉伸模量以及冲击强度增幅较大,但纳米复合材料的断裂伸长 率降低。

3. 利用 α-ZrP 与 PA6 本身结构的特性,选用 α-ZrP 与尼龙 6 直 接熔融共混,得到不同含量磷酸锆的尼龙 6 纳米复合材料,对其结构 进行了表征,并对其热稳定性及力学性能进行了研究。

XRD 分析表明 PA6/ZrP 复合材料中磷酸锆的引入阻碍了大分子的链段运动,起到了异相成核的作用,从而增加了 PA6 中的γ晶型。 但是,当随着磷酸锆含量的增大, PA6/ZrP 复合材料的结晶程度增加

不大,主要是因为γ晶型不太稳定,当增加到一定比例时,因不稳定 其比例不再变化。

TGA 分析表明磷酸锆的含量为 1%、2% 时, PA6/ZrP 复合材料 热稳定性提高,其中磷酸锆的含量为 1% 的复合材料提高较多,磷酸 锆含量为 4% 时,复合材料的热稳定性比纯 PA6 的热稳定性低。

热变形温度分析表明,相较纯 PA6,磷酸锆含量为 1% 时提高 了 125%;磷酸锆含量为 2% 时提高了 130%;磷酸锆含量为 4% 时 提高了 133%,复合材料热变形温度提高显著。

力学分析表明复合材料的拉伸强度及拉伸模量都得到了提高,相 较纯 PA6,复合材料中 ZrP-1%、ZrP-2%、ZrP-4%的拉伸强度分别 提高了 17%、18%、23%,拉伸模量提高了 94%、106%、111%,其 中磷酸锆含量为 4%时,提高最为显著。但断裂伸长率及冲击强度随 着磷酸锆含量的增加呈下降的趋势。磷酸锆片层能与尼龙 6 分子间产 生较强的相互作用,在承受外力作用时,能够起到转移应力的作用, 从而改善复合材料的拉伸强度,使得复合材料的拉伸模量有显著提 高。但磷酸锆片层与尼龙 6 分子间的强相互作用限制了分子链的运 动,从而降低了复合材料的断裂伸长率,同时由于 PA6 的γ晶型是 不太稳定,在冲击过程中易受破坏,PA6 的γ晶型比例增加,其冲击 韧性随之下降。

参考文献

[1] Z. W. Van., G. Monserrat, et al. Hybrid Polyamide/Silica Nanocomposites: Synthesis and Mechanical Testing, Macromol.Mater. Eng., 2002, 287: 106.

[2] 郭志敏,陈福,赵恩录. MAS 系陶瓷生带的烧结特性研究. 化工新型材料, 2007, 7(35): 18-20.

[3] 竺林,张寅. 玻璃纤维骨架材料及其与硅橡胶的复合. 玻璃纤维, 2007, 3: 18-20.

[4] 王旭,黄锐,金春洪. PP/弹性体/纳米 CaCO3 复合材料的研究. 中国塑料,2000, 14(16): 34 - 38.

[5] 宋国君, 王海龙, 王立, 等. HDPE-g-MAH 增容 HDPE/木粉复合材料润滑剂的优选和热性能研究. 塑料工业, 2006, 34(12): 53-56.

[6] 李亚东,闫福丰,马亿珠,等. 氦化铝 ABS 复合材料导热性能的影响. 塑料 工业, 2006, 34 (11): 63-65.

[7] 赵金安. 纳米 TiO₂/PMM 复合材料性能的研究. 中原工学院学报, 2006, 17(5): 10-12.

[8] 陈红霞, 葛明桥, 李永贵, 等. 纳米二氧化硅在 PET 中分散新方法的研究. 合成纤维, 2006, 10: 32-35.

[9] Y. J. Liu, D. C. Degroot, J. L. Schindler, et al. Intercalation of Water-Soluble Polymers in V_2O_5 Xerogel. Adv. Mater., 1993, 5: 369-377.

[10] H. Matsuyama, J. F. Yong. Synthesis of Calcium Silicate Hydrate/Polymer Complexes Part I Anionic and Nonionic Polymer, J. Mater. Res., 1999, 14: 33 79-3388.

[11] Andreas Schmid, Syuji Fujii, Steven Armes. Polystyrene-Silica Colloidal Nanocomposite Particles Prepared by Alcoholic Dispersion Polymerization. Chem. Mater., 2007, 19, 2435-2445.

[12] S. Reculusa, C. Poncet-Legrand, et al. Chem. Mater., 2002, 14: 2354.

[13] 余颖, 贾志杰, 曾艳等. 碳纳米管增强 PA6 复合材料的机理. 高分子材料科 学与工程, 2003, 19 (3):198.

[14] A. Clearfield, J. A. Stynes. The Preparation of Crystalline Zirconium Phosphate

and Some Observation on its Ion Exchange Behavior. Inorg. Nucl. Chem., 1964, 26: 117.

[15] A. Clearfield, B. D. Robert.Pillaring of Layered Zirconium and Titanium Phosphate. Inorg. Chem., 1988, 27: 3237-3240.

[16] 罗必奎,傅相锴.磺化甲苯膦酸锆的制备及催化反应研究.离子交换与吸附,1995,11(2):136-140.

[17] A. Clearfield, A. L. Landis, A. S. Medina, et al. More on Crystalline Zirconium Phosphates. Inorg. Nucl. Chem., 1973, 35: 1099.

[18] K. Segawa, N. Kihara, H. Yamamoto. Catalyst Design of Two Dimensional Zirconium Phosphonates. Mol. Catal., 1992, 74: 213.

[19] 杨新斌,傅相锴,牛丽明,等.磷酸氢锆及其衍生物的插层研究进展.化学通报,2005,68(1):424.

[20] D. J. MacLachlan, K. R. Morgan. ³¹P Solid-State NMR Studies of the Structure of Amine-Intercalated α -Zrcomum Phosphate. Phys.Chem., 1990, 94 (19): 7656-7661. [21] T. Kijima, K. Ohe, F. Sasaki, et al. Intercalation of Polyamines by a- and γ -Zirconium Phosphate . Chew. Soc. Jpn., 1998, 71(1):141-148.

[22] D. Mavumi, H. Aki, N. Hirolcazu, K. Yumi, et al. Stucture and Organic Gas-Adsorption Properties of α -Zrcomum Phosphates. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1999, 72 (9): 2079-2084.

[23] C. Ferragina, P. Cafareui, A. Destefanis, et al. J. Thermal Analysis and Calorimetry, 2003, 71:1023-1033.

[24] 杜以波,李峰,何静,等. 胺和醇对 α-磷酸锆的插层性能研究. 石油学报, 1998, 14(1): 62-65.

[25] U. Costantino. Intercalation of Alkanols and Glycols into Zirconium Hydrogen Phosphate Monohydrate. Chem. Soc. Dalton. Trans., 1979, 402-405.

[26] L. Benes, K. Melanova, V. Zima, P. Patrono, P Galli. Intercalation of Amino Alcohols into a-Zr(HPO₄)₂•H₂O. Eur. J. Inorg. Chem., 2003, 1577-1580.

[27] Y. Hasegawa, R. Matsuda, M. Iso, et al. Intercalation of Ndimethyl-1-phenylrthylaamine into α -Zrcomum Phosphate. Incl. phenom. Macro., 2002, 42: 33-38.

[28] C. Ferragina, M. A. Massucci. Intercalation of 2,2'-bipyridine,1,10-Phenant hroline, and 2,9-Dimethy-1,10-Phenanthroline into γ -Zirconium Phosphate and F ormation of Interlayer Copper(11) Complexes. Chem. Soc. Dalton. Tran., 1990,

1191-1196.

[29] H. Y. Wang, D. X. Han, N. Li, et al. Study on the Intercalation and Interlayer State of Porphyrins into α -Zrcomum Phosphate. Incl. phenom. Macro., 2005, 52: 247-252.

[30] T. Kijima, K. Sakoh, M. Machida. Ntercalation of 1, 4, 10, 13-tetraoxa-7, 16-Diazacyclooctadecane by α - and γ -Zirconium Phosphates. Chem. Soc. Dalto n Trans., 1996, 1245-1248.

[31] Kijima Tsuyoshi. Intercalation of 2-Aminopropylamino-substituted β -Cyclodextrin by α - and γ -Zirconium Phosphate. Chem. Soc. Dalton Trans., 1990, 425-428.

[32] M. E. Nino, S. A. Giraldo. Ocefin Oxidation with Dioxygen Catalyzed by Porphyries and Phthalocyanines into α -Zrcomum Phosphate. Journal of Molecular Catalysis, 2001, 175(2): 139-151.

[33] T. Shartez, Z. Daniel, M. Rachid, et al. Incorporation of Rare-earth Complexes inα-Zrcomum Phosphate Layered Matrices via Pendant Amino Groups. Mateials Research Society Symposium Proceedings, 2002: 155-160.

[34] C. V. Kumar, Z. J. Williams, R. S. Turner. Supramolecular Assemblies of Metal Complexes: Light-Induced Electron Transfer in the Galleries of α -Zrcomum Phosphate. Phys Chem A, 1998, 102: 5562-5568.

[35] L. Colon, A. Angel, J. marti. Direct Ion Exchange of Tris(2,2'-bipyridine) ruthenium into an α -Zrcomum Phosphate Framework. Inorg. Chem., 2003, 42 (9):2830-2832.

[36] T. Kijima, S. Ueno, M. Goto. Uptake of Amino-acid by Zirconium Phosphates. Part 2. Intercalation of L-Histidine, L-Lysine and L-rginine by α-Zrcomum Phosphate. Chem Soc Dalton Tran, 1982, 2499-2503

[37] T. Kijima, S. Ueno. Uptake of Amino-acid by Zirconium Phosphates. Part 3. Intercalation of L-Histidine, L-Lysine and L-Aginine by γ -Zirconium Phosphate. Chem. Soc. Dalton. Tran., 1986, 60-65.

[38] R. Dragone, P. Galli, A. Massucci, et al. Preparation and Characterisation of histiding- and iron-histiding- α -Zrcomum Phosphate Intercalation Compounds Catalytic Behaviour of the Iron Derivatives in Oxidation Reactions with H₂O₂. Mater. Chem., 2003, 13: 834-840.

[39] C. V. Kumar, A. Chaudhari. Proteins Immobilized at the Galleries of Layered

α-Zrcomum Phosphate Structrue and Activity studies. Amer. Chem. Soc., 2000, 122 (5):830-837.

[40] C. V. Kumar, A. Chaudhari. Efficient Renaturation of Immobilined Methemoglobin at the Galleries of α -Zrcomum Phosphate. Amer. Chem. Mater., 2001, 13(2): 238-240.

[41] R. Chitrakar, S. Tezuka, A. Sonoda. Selective Adsorption of Phosphate from Seawater and Wastewater by Amorphous Zirconium Hydroxid. Colloid. Interf. Sci., 2006, 297 (2): 426-433.

[42] A. Hayashi, H. Nakayama, M. Tsuhako. Intercalation of 2-Aminoethanethiol into Layered Titanium Phosphate and its Adsorption of Heavy Metal Ions. Bull. Chem. Soc. Jpn., 2002, 75: 1991-1996.

[43] A. Hayashi, H. Nakayama, M. Tsuhako, et al. Unusal Adsorption Mechanism for Carboxylic Acid Gas Polyamine Intercataled α -Zrcomum Phosphate. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2000, 341: 573-580.

[44] A. Hayashi, Y. Fujimoto, H. Nakayama, et al. Adsorption of Gaseous Formaldehyde and Carboxylic Acids by Ammonium-ion-exchanged α -Zrcomum Phosphate. Colloid Interf Sci, 2005, 283(1): 57-63.

[45] M. Nishioka, T. Nishimura, M. Taya. Kinetic Evaluation of Bactericidal Activity of Silver-loaded Zrcomum Phosphate Combined with Hydroxy-apatite in the presence of Chloride Ion. Biochem. Eng., 2004 (20): 79-84.

[46] L. N Geng, N. Li, N. Dai, et al. Layered Gamma-Zirconium Phosphate New Matrix ForImmobilization of Hemoglobin. Colloids and Surfaces B-Biointerfaces, 2003 (29): 81-88.

[47] J. A. Coope, K. E. Woodhouse, R. G. Compton. Photoelectrochemical Det ermination of Ascorbic Acid using Methylene Blue Immobilized in α -Zrcomum Phosphate. Electroanalysis, 1999, 11: 1259 -1265.

[48] H. J. Sue, K. T. Gam. Epoxy Nanocomposites Based on the Synthetic a-Zirconium Phosphate Layer Structure. Chem. Mater., 2004,16: 242-249.

[49] 张蕤, 胡源,汪世龙. 原位插层聚合法制备聚丙烯酰胺/a-ZrP 磷酸锆纳米 复合材料及其结构表征. 高等化学学报, 2005, 26 (11): 2173-2175.

[50] 王文荣,刘伟区,苏倩倩.纳米蒙脱土插层硅烷化聚氨酯密封胶的研制.新型建筑材料,2007,8:29-31.

[51] 刘西文,杨中文,罗承友. LDPE/纳米水滑石复合材料农用棚膜的研究. 塑
料助剂,2007,5:24-28.

[52] X. B. Ma, X. K. Fu. Synthesis of the Novel layered Amorphous and Crystalline a-Zrcomum Phosphate and the Catalytic Activities in Hydrogenation. J. Mol. Catal. Chem., 2004, 208: 129-133.

[53] A. Clearfield, M. T. Rober, K. Debra. Intercalation of n-alkylamines by α -ZrP. J. Chem. Faraday. Trans., 1985, 81:545-552.

[54] C. Ferragina, P. Cafareui, A. Destefanis. Synthesis and Characterization of sol-gel Zrcomum Phosphate with Template Surfactants by Different Methods. J. Therm. Anal. Calorim., 2003, 71 (3):1023-1 033.

[55] Giulio Alberti, Silvia Masci, Riccardo Vivani. Layered Zirconium Phosphate Chloride Dimethyl Sulfoxide as a Two-Dimensional Exchanger of Anionic Ligands. Part I. Substitution of Chloride with Inorganic Monodentate Ligands. Inorg. chem., 2002, 41:1913-1919.

[56] C. V. Kumar, A.Chaudhari. Efficient Renaturation of Immobilined Methem Oglobin at the Galleries of α -ZrP. J Am Chem Mater, 2001, 13(2): 238-240.

[57] 赵娟, 李丙海. 聚丙烯/蒙脱土熔融插层复合材料性能研究. 塑料科技, 2008, 36 (1): 38-42.

[58] 王富军, 宇恒星, 陈大俊. 纳米凹凸棒土改性聚氨酯纤维的结构与性能. 合成纤维, 2007, 5: 8-11.

[59] X. Duan, F. Li, J. He, et al. Some Factors Influencing the Morphology of α -Zirconium Phosphate and its Intercalation Reactions with a Bifunctional Thioether Amine. Journal of Porous Materials, 2002, 9: 5-16.

[60] 邱德跃, 臧阳陵, 徐伟箭, 等. 聚苯乙烯寡聚体修饰蒙脱土的合成及表征. 精细化工中间体, 2006, 36 (6): 48-50.

[61] J. S. Xu, Y. Tang, H. Zhang, etr al. Studies on the Colloidization and Stability of Layered M(IV) Phosphates in Aqueous Amine Solutions. Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry, 1997, (27): 303-317.

[62] 王海燕,韩大雄,相明辉,等.水溶性阳离子型卟啉对层状磷酸锆插层行为的研究.化学学报,2005,63 (14):1 361-1 364.

[63] 杜以波,李峰,何静,等. 层状化合物 α-磷酸锆的制备和表征. 无机化学学 报, 1998, 14 (1): 79-82.

[64] 张红润,杨绪杰,汪信. 窄分子量分布 PS 的合成、表征及应用. 宇航材料

67

工艺, 2002, 2: 2-34.

[65] 陈奎,杨瑞成, 徐洮. 聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料的制备及其摩擦磨损 性能研究. 兰州理工大学学报, 2006, 32 (5): 21-23.

[66] 王传洋,黄汉雄,章永化.PP/蒙脱土纳米复合材料的制备及剪切粘度.高分子材料科学与工程,2004,20(2):118-121.

[67] 马晓燕, 鹿海军, 梁国正, 等. 累托石/聚丙烯插层纳米复合材料的制备与性能. 高分子学报, 2004, 1: 88-92.

[68] 邬润德, 童筱莉, 周治国. 聚合物原位复合纳米碳酸钙增韧 PP 研究. 中国 塑料, 2003, 17(10): 24-26.

[69] 谭邦会,张晓红,刘轶群,等. 弹性纳米粒子/纳米 TiO₂/聚丙烯复合材料的研究. 合成树脂及塑料, 2003, 20(4): 56-58.

[70] 王丽华. 聚丙烯/凹凸棒土纳米复合材料的制备、表征及性能研究[硕士学位 论文]. 天津. 天津大学材料科学与工程学院, 2003.

[71] 丁鹏, 瞿保钧. 2005 年全国高分子学术论文报告会论文集, 北京会议中心, 2005.

[72] 刘晓霞, 张普玉.β晶型成核剂对聚丙烯力学及结晶性能的影响. 应用化学, 2006, 23 (11): 1267-1271.

[73] 邹志明, 旁纯, 章永化, 等. 马来酸酐接枝 POE 对 PA6/OMMT 性能的影响. 现代塑料加工应用, 2006, 18 (5): 5-7.

[74] 钟明强,孙莉,罗炜.PA6/蒙脱土熔融插层复合材料结构与性能分析.合成 树脂及塑料,2003,20(3):28-31.

[75] 李莹,于建,郭朝霞. 原位聚合制备尼龙 6/纳米 SiO₂ 复合材料研究. 工程 塑料应用, 2002, 30(9): 7-11.

[76] 丁会利, 姬荣琴, 瞿雄伟, 等. 聚甲亚胺/尼龙6原位聚合材料的合成与表征. 中国塑料, 2003, 17(4): 48-52.

[77] 王月欣, 荆占山, 瞿雄伟, 等. 尼龙 6/聚甲亚胺分子复合材料的制备及性能研究. 高分子材料科学与工程, 2006, 22 (4): 246-249.

[78] N. S. Murthy, S. A. Curran, H. Minor, Premelting Crystalline Relaxation and Phase Transition in Nylon 6 and 6,6. Macromolecules, 1991, 24: 3215.

[79] 蔡力峰. 纳米二氛化硅/MC尼龙6原位复合材料的制备及其结构与性能研究

68

[硕士学位论文]. 福建. 华侨大学, 2004.

[80] 张金柱. 纳来无机粒子在塑料高性能化改性中的应用研究[硕士学位论文]. 南京. 南京理工大学, 2002.

[81] 李跃文, 邱德跃, 陈如意, 等. 插层剂对尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的影 响. 塑料科技, 2006, 34 (6): 26-29.

硕士期间发表的学术论文

 曾金华,苏胜培.聚苯乙烯修饰 α-磷酸锆的合成与表征.精细化 工中间体, 2008, 38 (2): 54-57.

致谢

本论文是在导师苏胜培教授的悉心指导下完成的。

三年研究生期间,得到了湖南师范大学化学化工学院领导、 老师和同学们的帮助与支持。

在此, 谨对我的导师和关心我的论文工作与学习的各位老师、 同学表示最真诚的感谢。

2008年5月20日