

微孔 PVC/纳米 CaCO_3 母料的制备工艺研究

鲁圣军 熊传溪* 董丽杰

(武汉理工大学材料科学与工程学院 武汉 430070)

关键词：微孔 PVC/纳米 CaCO_3 ，原位法，结构

纳米粒子对通用塑料的增强和增韧可以实现通用塑料的工程化^[1,2]。近年来，人们在纳米技术改性聚氯乙烯塑料方面做了大量工作，大大提高了其性能，拓宽了聚氯乙烯的应用领域。纳米碳酸钙是 20 世纪 80 年代发展起来的一种新型超细固体材料，其主要特点是粒径小，粒子大小均匀，比表面积大；作为一种廉价的纳米粒子，用作塑料填料，可以提高塑料的弯曲强度和弯曲弹性模量，热变形温度和尺寸稳定性。将纳米碳酸钙经过表面处理后再与塑料共混是制备纳米碳酸钙塑料的常用方法，但纳米粒子即使经过了表面处理，还是容易团聚，达不到提高应有力学性能的目的^[3,4]。

对 PVC 颗粒进行微发泡处理，让纳米 CaCO_3 在微发泡 PVC 的孔洞中受限原位复合，可以制备微孔 PVC / 纳米 CaCO_3 母料。将微孔 PVC / 纳米 CaCO_3 母料与 PVC 共混加工制得的 PVC/ 纳米 CaCO_3 复合材料具有优良的力学性能且纳米 CaCO_3 粒子在 PVC 基体中分散均匀，不团聚^[5,6]。本文在前期工作的基础上，研究了 Ca^{2+} - H_2O - CO_3^{2-} 和 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ - H_2O - CO_2 两种反应系统中及各系统中乳化剂对 CaCO_3 的复合量及形态结构的影响。

1. 实验部分

鼓泡碳化法：将一定量微发泡 PVC、新配置氢氧化钙悬浊液中及复合高分子乳化剂(主要成分是聚乙二醇和聚乙二醇辛基苯基醚)加入到三口瓶中充分搅拌。然后通入二氧化碳气体一定时间后结束反应。反应后混合物经多次水洗、抽滤并在真空干燥箱中经充分干燥后既得产物。

水溶液离子法：将一定量微发泡 PVC、新配置氯化钙饱和溶液复合高分子乳化剂加入到三口瓶中充分搅拌，然后将一定量碳酸钠饱和溶液在一定时间内缓慢滴入反应体系中，搅拌一定时间后结束反应。反应后混合物经多次水洗、抽滤并在真空干燥箱中经充分干燥后既得产物。

将微孔 PVC / 纳米 CaCO_3 母料表面作喷金处理，利用 JSM-5610LU 型扫描电镜观察颗粒形貌。

基金项目：国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(编号: 2002AA333110)

* : 通讯联系人

2.结果与讨论

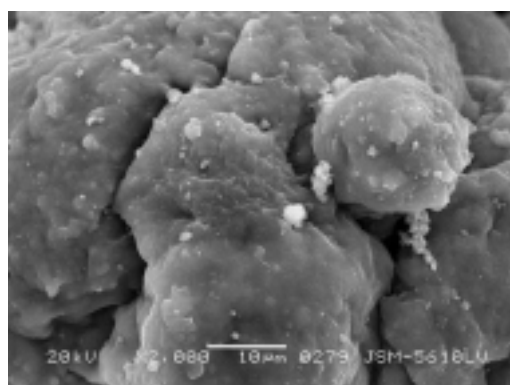


Fig.1a

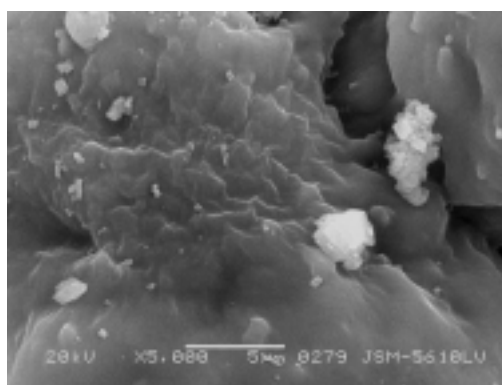


Fig.1b

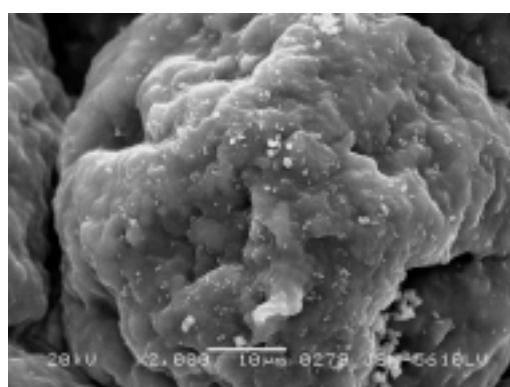


Fig.1c

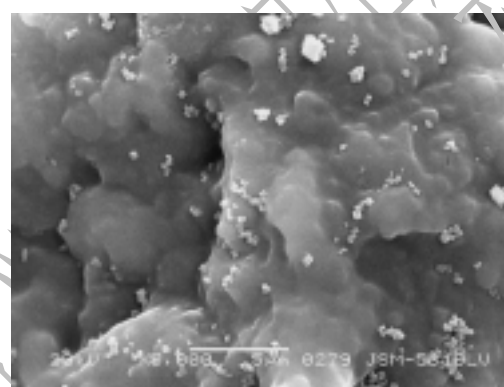


Fig.1d

Fig.1 SEM micrographs of Microporous PVC/CaCO₃ nanocomposite prepared by means of Ca(OH)₂-H₂O-CO₂ (a) no treated by emulsifying agent (b) Magnified part of a (c) treated by emulsifying agent (d) Magnified part of c.

图 1 是在 Ca(OH)₂-H₂O-CO₂体系下原位复合所生成的微孔 PVC/CaCO₃纳米复合母粒的 SEM 图。从图中可以看出，加入乳化剂后，CaCO₃的复合量增大，粒径变小。这是由于乳化剂能降低 PVC 的表面张力，能让更多的氢氧化钙悬浊液进入 PVC 中微孔和黏附在 PVC 的表面，就能生成更多的 CaCO₃。乳化剂的加入还可以降低初生 CaCO₃粒子的表面张力，减少 CaCO₃粒子间的团聚，因而所生成的 CaCO₃的粒径变小。

图 2 是在 Ca²⁺-H₂O-CO₃²⁻体系下原位复合所生成的微孔 PVC/CaCO₃纳米复合母粒的 SEM 图。从图中可以看出，与 Ca(OH)₂-H₂O-CO₂体系相同，乳化剂的加入能降低 PVC 的表面张力，让更多的反应物进入 PVC 中微孔和黏附在 PVC 的表面，也能降低初生 CaCO₃粒子的表面张力，减少 CaCO₃粒子间的团聚，因而 CaCO₃复合量增

大，粒径变小。

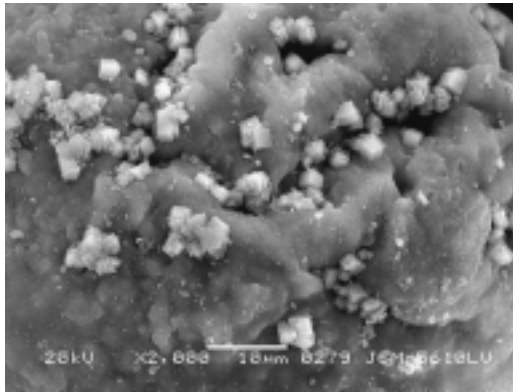


Fig.2a

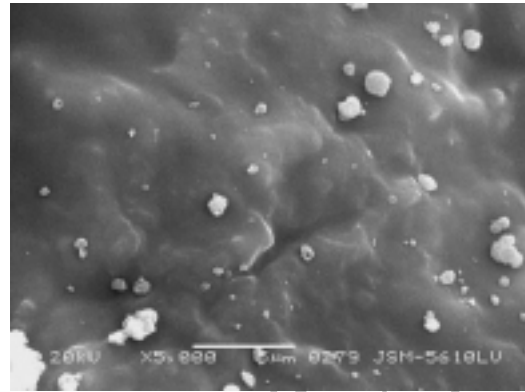


Fig.2b

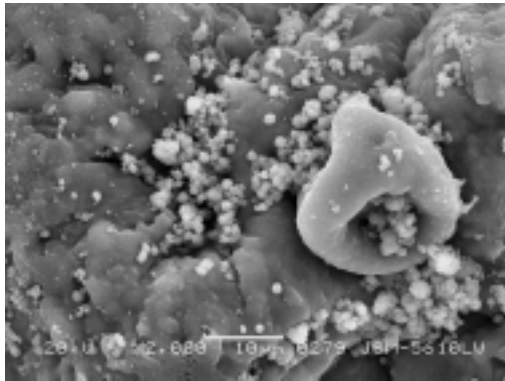


Fig.2c

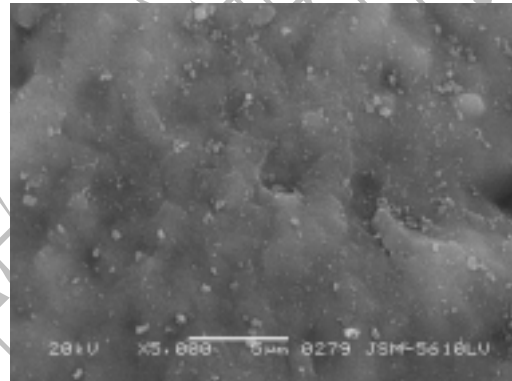


Fig.2d

Fig.2 SEM micrographs of Microporous PVC/CaCO₃ nanocomposite prepared by means of Ca²⁺ + -H₂O-CO₃²⁻ (a) no treated by emulsifying agent (b) Magnified part of a (c) treated by emulsifying agent (d) Magnified part of c.

比较图 1 和图 2 可以看出，在 Ca²⁺ + -H₂O-CO₃²⁻ 体系下 CaCO₃ 的复合量远大于在 Ca(OH)₂-H₂O-CO₂ 体系下 CaCO₃ 的复合量。这是由于在 Ca²⁺ + -H₂O-CO₃²⁻ 体系下，反应的控制步骤是 Ca(OH)₂ 的溶解或是 CO₂ 的吸收反应。由于氢氧化钙悬浊液比 Ca²⁺ + -H₂O-CO₃²⁻ 体系下反应物离子更能进入 PVC 的微孔，常压下敞开反应体系下渗入 PVC 微孔中的 CO₂ 量也很少，所以相同反应时间内 CaCO₃ 的复合量少的多。

3. 结论

在 Ca²⁺ + -H₂O-CO₃²⁻ 体系下 CaCO₃ 的复合量远大于在 Ca(OH)₂-H₂O-CO₂ 体系下 CaCO₃ 的复合量。在两个体系下，乳化剂的加入能使 CaCO₃ 的复合量增大，粒径变小。

参考文献

- [1] Wang H, Mei M, Jiang Y, et al. A study on the preparation of polymer/montmorillonite nano-composite materials by photo-polymerization Polym Int, 2002, 51: 7-11.
- [2] Ruckenstein E, Yuan Y. Nanocomposites of rigid polyamide dispersed in flexible vinyl polymer. Polymer, 1997, 38: 3855-3860.
- [3] Wu CL, Zhang M Q, Rong M Z, et al. Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites. Cavicchi, Applied Surface Science, 1998, 127-129: 398-402
- [4] Lauter-Pasyuk V, Lauter H J, Ausserre D, et al. Effect of nanoparticle size on the internal structure of copolymer-nanoparticles composite thin films studied by neutron reflection. Physica B, 1997, 241-243: 1092-1094
- [5] 熊传溪, 汪庆刚, 王涛等. PVC 的微发泡处理及 PVC/CaCO₃ 的原位复合研究 [J]. 过程工程学报, 2004, 4(4):347 ~ 351.
- [6] C. X. Xiong, SH. J. Lu, et al. Microporous polyvinyl chloride: novel reactor for PVC/CaCO₃ nanocomposites. Nanotechnology, 2005, 16: 1 ~ 6.

Study on the Preparation of Microporous-PVC/nano-CaCO₃ Composite Particles

Shengjun Lu, Chuanxi Xiong, Lijie Dong

School of Materials Science and Engineering, Wu Han University of Technology, Wuhan 430070,
People's Republic of China

Abstract: This article describes the preparation of microporous-PVC/nano-CaCO₃ composite particles by an *in-situ* method. The effect of reaction system and emulsifying agent in each reaction system respectively on the generated quantity of CaCO₃ and its structure is discussed. The morphology and structure of microporous-PVC/nano-CaCO₃ composite particles was studied using scanning electron microscopy (SEM).

Key words: microporous-PVC/nanometer CaCO₃, *in-situ* method, struture