

DOI:10.12119/j.yhj.201904003

镁镍铝水滑石的合成及其在聚丙烯耐老化中的应用

郭凡^{1,2,3}, 刘志启^{1,2}, 陈笑影^{1,2}, 李丽娟^{1,2}, 李娜^{1,2,3}

(1. 中国科学院青海盐湖研究所, 中国科学院盐湖资源综合高效利用重点实验室, 青海 西宁 810008;
2. 青海省盐湖资源开发工程技术研究中心, 青海 西宁 810008; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:采用沉淀法合成了镁镍铝水滑石(MgNiAl-LDH),研究了不同尿素和水热温度对合成MgNiAl-LDH的影响。通过X射线衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FTIR)和扫描电镜(SEM)对MgNiAl-LDH进行了表征。将制得的MgNiAl-LDH添加至聚丙烯(PP)中,制备MgNiAl-LDH/PP复合材料,通过加速老化及力学性能测试考察了MgNiAl-LDH的添加量对复合材料性能的影响。研究表明,当 $Mg^{2+}:Ni^{2+}:Al^{3+}$ 为2:1:1,反应温度为100℃、尿素用量为二价金属阳离子($Mg^{2+}+Ni^{2+}$)摩尔浓度的2.5倍时,合成结晶良好的MgNiAl-LDH。复合材料耐老化实验结果表明,当MgNiAl-LDH的填充量为6 wt%时,经加速老化后,MgNiAl-LDH/PP复合材料拉伸强度基本保持不变,抗老化性能明显。

关键词:镁镍铝水滑石;聚丙烯;抗老化;复合材料

中图分类号:O614.81

文献标识码:A

文章编号:1008-858X(2019)04-0018-05

聚丙烯(PP)以其优良的加工和使用性能受到各行各业的重视,广泛应用于交通运输、电子电器、建筑、轻工、化工包装等领域,成为发展最快的五大通用树脂之一。然而,聚PP耐老化性能和防紫外线性能较差,这使其应用受到了一定的限制,大大的制约了PP的进一步推广。因此,开发稳定性好的功能性助剂,是PP耐老化研究领域的主要方向之一^[1-6]。

水滑石类化合物是一类带有正电荷层板,层间具有可交换阴离子的层状结构主体化合物,主体一般由两种金属的氢氧化物构成,又被称为层状双羟基复合金属氧化物(LDH)^[7]。由于水滑石具有组成和结构的可调控性、良好的热稳定性以及功能的多样性,作为功能助剂在塑料领域获得了广泛的应用。研究表明,通过聚合物中添加水滑石或改性水滑石粉体,可以提高材料的抗紫外、抗老化性能^[8-9]。Lonkar等^[10]将十二烷基苯磺酸钠(SDS)引入到LDH合成Mg₂-Al-DS-LDH、

MgZnAl-DS-LDH和Zn₂-Al-DS-LDH,并将其填充至PP中得到(PP)/LDH复合材料,研究了水滑石中不同二价阳离子对复合材料光致氧化作用,研究表明含Mg²⁺的LDH对复合材料有较好的降解作用,而含Zn²⁺的LDH对聚合物基体的氧化速率没有影响。Wang等^[11]将2-[2-[4-[2-(4-羧基苯基)乙烯基]苯基]-乙基]苯甲酸(CPBA)插入ZnAl-NO₃-LDH得到ZnAl-CPBA-LDH,然后将其添加到PP中得到ZnAl-CPBA-LDH/PP复合材料,研究表明,复合材料抗UV老化的能力比纯PP或者CPBA/PP复合材料高。林彦军等^[12]以ZnAl-NO₃-LDH为前驱体,采用离子交换法将2-苯基苯并咪唑-5-磺酸(PBSA)插入到ZnAl-NO₃-LDH层间制备出了ZnAl-PBSA-LDH材料,并将其添加到PP中得到ZnAl-PBSA-LDH/PP薄膜,显著提高了PP的耐紫外光老化性能。

到目前为止,三元MgNiAl-LDH在聚丙烯耐

收稿日期:2018-05-07;修回日期:2018-06-07

基金项目:青海省科技厅国际合作项目(2015-HZ-812);国家自然科学基金柴达木盐湖化工科学研究联合基金(U1607104);青海省千人计划项目(2017)。

作者简介:郭凡(1992-),男,硕士研究生,主要从事材料化学研究。Email:gf1214590629@qq.com。

通信作者:刘志启(1983-),男,博士,研究员,主要从事盐湖资源综合利用及功能材料开发的研究。Email:zqliu@isl.ac.cn。

老化研究领域的应用未见报道。本文研究了合成条件对 MgNiAl-LDH 的影响,然后将合成的 MgNiAl-LDH 通过熔融混炼填充到 PP 中,制备 MgNiAl-LDH/PP 复合材料,经加速老化,研究了不同 MgNiAl-LDH 填充量对 MgNiAl-LDH/PP 复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 实验原料

尿素(CON_2H_4),硝酸镁($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$),硝酸铝($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$),纯度均为分析纯,购于国药集团化学试剂有限公司;聚丙烯(PP1304E3Q),购于埃克森美孚国际公司;马来酸酐接枝聚丙烯(PPDT258S),购于埃克森美孚国际公司。

1.2 实验仪器

水热反应釜(200 ml),西安中诺仪器有限公司;电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9140A),上海一恒科学仪器有限公司;转矩流变仪(RM-200C),哈尔滨哈普电气技术有限公司;平板硫化机(XH-406),金华检测仪器有限公司;气动切片机(JF45/8),台州三和机械有限公司;氙灯耐候试验箱(B-SUN-11),上海一恒科学仪器有限公司;万能试验机(E1-F1-G1),英斯特朗公司;低真空扫描电子显微镜(JMS-5610LV),日本电子株式会社;X射线衍射仪(D/MAX3B),日本理学;傅里叶变换红外光谱仪(Magna-550 II),美国热电公司。

1.3 实验步骤

1) MgNiAl-LDH 的制备 镁镍铝水滑石用尿素分解—均匀共沉淀法制备,其中金属离子的摩尔比 $\text{Mg}^{2+} : \text{Ni}^{2+} : \text{Al}^{3+} = 2 : 1 : 1$ 。称取 11.53 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、6.54 g $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 8.43 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 放入 200 mL 烧杯中,加入 150 mL 去离子水,搅拌使其完全溶解。称取一定量的尿素(尿素用量为二价金属阳离子($\text{Mg}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$)摩尔浓度的 0.5 倍、1 倍、1.5 倍、2.5 倍)加入到盐溶液中搅拌至溶解完全后转入 200 mL

水热反应釜,放入 100 °C 的恒温鼓风干燥箱中反应 12 h,冷却后过滤、洗涤,在 80 °C 下干燥 8 h 得到镁镍铝水滑石。

2) MgNiAl-LDH/PP 复合材料的制备 称取聚丙烯和马来酸酐接枝聚丙烯(质量比为 9:1)共 40 g,镁镍铝水滑石(0 wt% 或 1 wt% 或 2 wt% 或 4 wt% 或 6 wt%),混炼温度 180 °C,转速 40 r/min,混炼 10 min,在 180 °C 下加压成型,在气动切片机上将薄片切成哑铃型。

3) MgNiAl-LDH/PP 复合材料的老化 将得到的哑铃型复合材料放到老化箱中加速老化,按照 ISO4892-2 标准,材料的老化时间分别为 0 h、5 h、10 h、20 h、40 h 和 80 h。

1.4 性能测试

用 X 射线衍射仪对镁镍铝水滑石进行 XRD 分析,采用 Cu 靶 $\text{K}\alpha$ 辐射,测定电压 40 kV,电流 30 mA,5 ~ 80° 连续扫描。在低真空激光扫描电子显微镜下对水滑石进行测定,样品经过喷金处理,加速电压为 2 kV。采用傅里叶红外光谱仪对样品进行分析,KBr 压片,波数 $400 \text{ cm}^{-1} \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$ 。拉伸强度与断裂伸长率用电子万能试验机按照国家标准 GB/T1040.3-2006 进行测定,拉伸速率 50 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 MgNiAl-LDH 的 XRD 分析

在温度为 100 °C,尿素浓度分别为二价金属阳离子浓度的 0.5 倍、1 倍、1.5 倍、2.5 倍下制备 MgNiAl-LDH 的 XRD 图见图 1。从图中可以看出,除了 0.5 倍的尿素用量,其他三个样品在 2θ 为 11.4°、23.2°、35.1°、39.4°、46.8° 和 60.8° 均出现了衍射峰,其对应水滑石的晶面分别为 (003)、(006)、(012)、(015)、(018)、(110)^[13-15]。三个样品的衍射峰峰型尖而窄,表明在这三种条件下制备的水滑石样品纯度都较高,无杂质;在尿素浓度为二价金属阳离子浓度的 2.5 倍时,可以看到其衍射峰比其他的衍射峰更高,峰型更窄,说明此条件下能够制备结晶度更好,纯度更纯的水滑石;在尿素浓度为二价金属阳

离子浓度的 0.5 倍时,其峰型与其他三个条件下明显不同,说明此时制备的水滑石纯度不高,可能是因为尿素太少,达不到水滑石的合成条件。

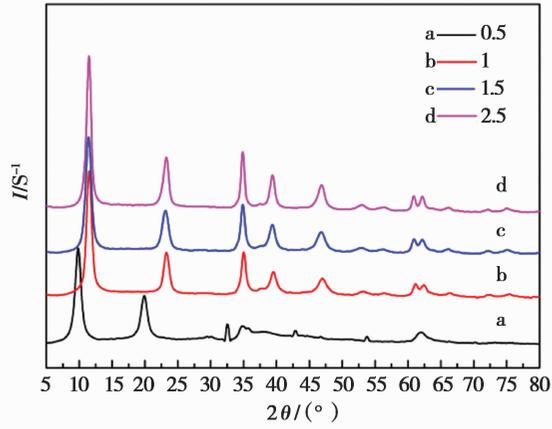


图 1 不同尿素用量下水滑石的 X 射线粉末衍射图

Fig. 1 XRD patterns of different amount of urea on LDH

尿素浓度 2.5 倍于二价金属阳离子时不同温度制备的水滑石 XRD 图见图 2。图 2 表明了当反应温度为 120 °C、140 °C 和 160 °C 时,除了有水滑石生成之外还生成其他杂质,随着温度的逐渐升高,产生的 $MgCO_3$ 杂质越来越多;只有当温度为 100 °C 时,生成的水滑石没有杂质,纯度较好。

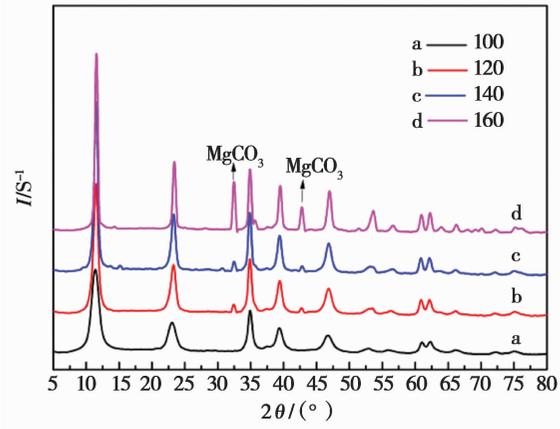


图 2 不同温度下制备的水滑石 X 射线粉末衍射图

Fig. 2 XRD patterns of different temperature on LDH

2.2 MgNiAl-LDH 的 SEM 分析

尿素浓度为二价金属阳离子浓度的 2.5 倍,温度为 100 °C 制备的水滑石 SEM 图见图 3。从图 3 可以看出水滑石为片状结构,大小为 2 μm 左右,分散良好。

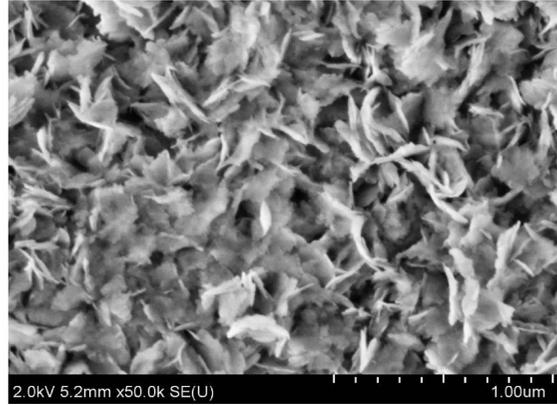


图 3 尿素浓度为 2.5 倍,温度为 100 °C 水滑石扫描电镜图

Fig. 3 Morphologies of LDH at 100 °C and urea/($Mg^{2+} + Ni^{2+}$) molar ratio of 2.5:1 by SEM

2.3 MgNiAl-LDH 的 FTIR 分析

尿素浓度为二价金属阳离子浓度的 2.5 倍,温度为 100 °C 制备的水滑石 FT-IR 图见图 4。从图 4 可以看出,在 3 465 cm^{-1} 和 788 cm^{-1} 有吸收峰,这是因为水滑石片层 O-H 的伸缩振动和弯曲振动所致,证明水滑石层间存在结合水,羟基是以氢键相连;在 1 629 cm^{-1} 出现的吸收峰对应的是层间结晶水的弯曲振动,证明结合水的存在;1 384 cm^{-1} 处是 NO_3 特征峰,显示出水滑石材料的特征^[16]。



图 4

尿素浓度为 2.5 倍,温度为 100 °C 水滑石的红外

2.4 老化时间对 MgNiAl-LDH/PP 复合材料力学性能的影响

老化时间对 MgNiAl-LDH/PP 复合材料力学性能的影响见图 5。由图可知,随着老化时间的增加,填充 0 wt%、1 wt% 和 2 wt% 镁镍铝水滑石复合材料的断裂伸长率急剧下降,而 4 wt% 和 6 wt% 镁镍铝水滑石填充量复合材料的断裂伸长率基本不变;随着老化时间的增加,填充 0 wt%、1 wt%、2 wt% 和 4 wt% 镁镍铝水滑石的复合材料拉伸强度急剧下降,而 6 wt% 镁镍铝水滑石填充量的复合材料其拉伸强度下降非常缓慢,基本不

变;经过 80 h 老化后,复合材料的拉伸强度随着镁镍铝水滑石填充量的增加而增大。这是因为紫外线的能量较高,使 PP 分子间遭到破坏致其降解,因此经过加速老化后,纯 PP 的拉伸强度和断裂伸长率急剧下降,而填充了镁镍铝水滑石的复合材料的拉伸强度较纯 PP 好很多,可能是镁镍铝水滑石对紫外线有一定的吸收能力,从而使复合材料的抗老化能力加强。镁镍铝水滑石填充量达到 6 wt% 能使复合材料经过长时间老化后的拉伸强度变化非常缓慢,这证明 6 wt% 水滑石填充量的复合材料有极强的抗老化能力。

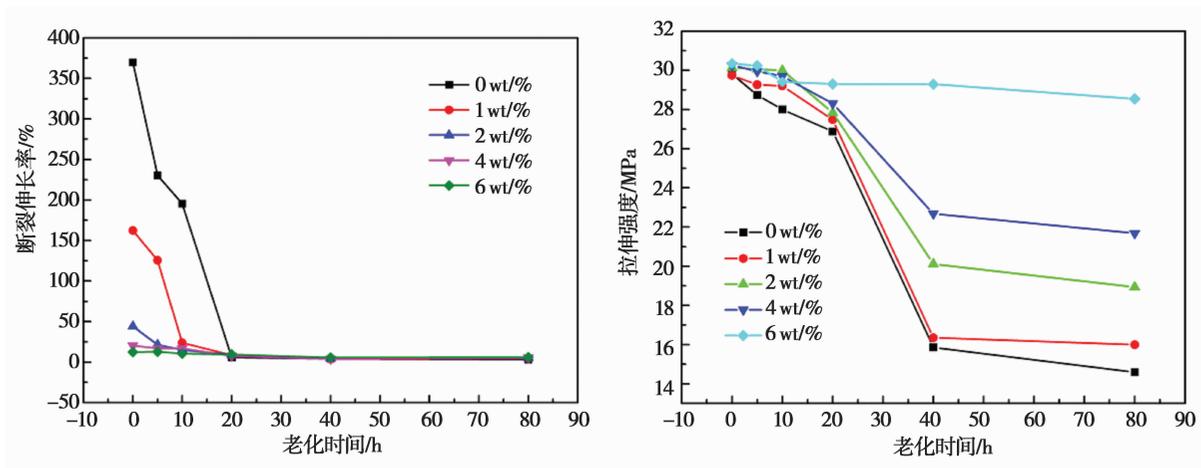


图5 老化时间对复合材料力学性能的影响

Fig. 5 Effects of aging time on the mechanical properties of composites

表1 水滑石添加量和老化时间对复合材料力学性能的影响

Table 1 Effects of amount of LDH and aging time on the mechanical properties of composites

LDHs 填充量/wt%	力学性能/MPa, %	老化时间/h					
		0	5	10	20	40	80
0	拉伸强度	29.8	28.7	28.0	26.9	15.9	14.6
	断裂伸长率	369	230	195	5	4	3
1	拉伸强度	29.7	29.3	29.2	27.5	16.4	16.0
	断裂伸长率	162	125	23	8	3	3
2	拉伸强度	30.1	30.1	30.0	27.8	20.1	18.9
	断裂伸长率	44	21	15	9	4	4
4	拉伸强度	30.3	29.9	29.7	28.3	22.7	21.7
	断裂伸长率	20	17	17	8	4	4
6	拉伸强度	30.3	29.5	29.4	29.3	29.3	28.5
	断裂伸长率	12	12	10	9	5	5

3 结 论

通过尿素分解——均匀共沉淀法成功合成了 MgNiAl-LDH, 在温度为 100 °C、尿素浓度为二价阳离子浓度 2.5 倍时合成的 MgNiAl-LDH 无杂质、纯度高、结晶度好。将合成的 MgNiAl-LDH 填充到 pp 中得到 MgNiAl-LDH/PP 复合材料, 经过老化箱的加速老化后测其力学性能, 证明了 MgNiAl-LDH/PP 复合材料具有一定耐老化性能; 当 MgNiAl-LDH 填充量为 6 wt% 时, 复合材料的耐老化性能显著。

参考文献:

- [1] Zhang S, Horrocks A R. A review of flame retardant polypropylene fibres [J]. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28(11): 1517 - 1538.
- [2] 高炜斌, 张枝苗. 高分子材料老化与防老化的研究[J]. *国外塑料*, 2009, 27(11): 40 - 43.
- [3] 刘海林, 伍玉娇, 杨春萍. 聚丙烯材料老化性能研究进展[J]. *塑料科技*, 2014, 42(9): 117 - 120.
- [4] 廖小青, 朱江, 刘香, 等. 聚丙烯改性研究进展[J]. *重庆文理学院学报*, 2013, 32(5): 22 - 27.
- [5] Li J, Yang R, Yu J, *et al.* Natural photo-aging degradation of polypropylene nanocomposites[J]. *Polymer Degradation & Stability*, 2008, 93(1): 84 - 89.
- [6] Turton T J, White J R. Degradation depth profiles and fracture of UV exposed polycarbonate[J]. *Plastics Rubber & Composites*, 2001, 30(4): 175 - 182.
- [7] 朱凯征, 刘持标, 叶兴凯, 等. 含铜过渡金属水滑石类化合物对苯酚过氧化氢氧化的催化作用[J]. *高等学校化学学报*, 1997, 18(9): 1530 - 1533.
- [8] 陈廷伟. 共插层结构复合金属氢氧化物的制备及其在聚丙烯中的应用[D]. 北京: 北京化工大学, 2017.
- [9] 脱振军. 超分子插层结构无机-有机复合紫外吸收剂制备及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2006.
- [10] Lonkar S P, Therias S, Caperaa N, *et al.* Photooxidation of polypropylene/layered double hydroxide nanocomposites: Influence of intralamellar cations[J]. *European Polymer Journal*, 2010, 46(7): 1456 - 1464.
- [11] Wang G, Xu S, Xia C, *et al.* Fabrication of Host - Guest UV-Blocking Materials by Intercalation of Fluorescent Anions into Layered Double Hydroxides[J]. *Rsc. Advances*, 2015, 5(30): 23708 - 23714.
- [12] 林彦军, 脱振军, 柴灏, 等. 超分子结构 2 - 苯基苯并咪唑 - 5 - 磺酸根插层水滑石: 组装及紫外吸收性能研究[J]. *无机化学学报*, 2006, 22(8): 1431 - 1437.
- [13] Chen M L, An M I. Selenium adsorption and speciation with Mg - FeCO₃, layered double hydroxides loaded cellulose fibre[J]. *Talanta*, 2012, 95(95): 31 - 35.
- [14] Zhao Y, Jiao Q, Liang J, *et al.* Synthesis of Ni/Mg/Al Layered Double Hydroxides and Their Use as Catalyst Precursors in the Preparation of Carbon Nanotubes [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2005, 21(4): 471 - 475.
- [15] 潘国祥, 曹枫, 倪哲明, 等. 镍镁铝水滑石制备及乙二醇水相重整制氢性能[J]. *硅酸盐学报*, 2011, 39(4): 585 - 589.
- [16] 路璐, 王军, 贺庆林. 新型锌铝水滑石紫外吸收剂的制备及其紫外吸收性能[J]. *化学学报*, 2014, 77(9): 899 - 903.

(下转第 99 页)

14612 - 14623.

Analysis of Key Technology Patents for Lithium Ion Cathode Materials

TIAN Feng

(Qinghai Institute of scientific and Technical Information Co. , Ltd. ,Xining, 810008, China)

Abstract: Cathode material is one of the key materials for manufacturing lithiumion batteries. It occupies more than 25% of the battery cost. Its performance directly affects the performance of the battery. It occupies a core position in the lithiumion battery and is also an important factor affecting battery performance and price. At present, the cathode materials for lithium ion batteries that have been industrialized mainly include lithium cobaltate, lithium manganate, lithium nickelate, nickel-cobalt-manganese-manganese trihydride, and lithium iron phosphate. This paper analyzes the cathode material of LiMn_2O_4 battery as the object of analysis. At the same time, it makes a detailed analysis of the trend and layout of the patent application of lithium ion battery cathode materials and the development of the technology.

Key words: Lithiumion; Cathode material; Patent strength; Patent analysis

(上接第22页)

Preparation of MgNiAl-LDHs and Its Application in Anti-aging of Polypropylene

GUO Fan^{1,2,3}, LIU Zhi-qi^{1,2}, CHEN Xiao-ying^{1,2}, LI Li-juan^{1,2}, LI Na^{1,2,3}

(1. *Key Laboratory of Comprehensive and Highly Efficient Utilization of Salt Lake Resources, Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China*;
2. *Qinghai Engineering and Technology Research Center of Salt Lake Resources Development, Xining, 810008, China*; 3. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China*)

Abstract: MgNiAl-LDHs had been synthesized by decomposition method. We studied the impact on synthesizing MgNiAl-LDHs at different temperatures and different amounts of urea. The characteristics of the MgNiAl-LDHs were investigated by X-ray diffraction (XRD), fourier transform infrared (FTIR) and scanning electron microscopy (SEM). We added MgNiAl-LDH into PP to obtain MgNiAl-LDH/PP composites and then texted the influence of the loading of MgNiAl-LDH on the composites by accelerating aging and measuring the mechanical properties. The results showed that MgNiAl-LDHs can be synthesized well at the temperature of 100 °C with the urea / ($\text{Mg}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$) molar ratio of 2.5:1. The anti-aging dates demonstrated that composites anti-aging had increased considerably and the tensile strength could remain constant when the loading of the MgNiAl-LDHs was at 6 wt% under UV light irradiation.

Key words: MgNiAl-LDHs; Polypropylene (PP); Anti-aging; Composites