

辐照法制备 PVAc/蒙脱土纳米复合材料及其表征*

丁运生^{1,2} 张志成^{1**} 刘亚军² 史铁钧²

(¹ 中国科技大学化学与材料学院 合肥 230026) (² 合肥工业大学化工学院 合肥 230009)

摘 要 蒙脱土有机化后,片层结构间距离增大,对有机物的亲和性有所增强.采用 VAc 单体渗入有机化蒙脱土层间,经 γ -射线辐照引发原位插层聚合,使蒙脱土片层结构发生剥离,形成无机/有机纳米复合材料.并用 X 衍射、红外光谱、扫描电镜以及透射电镜等现代测试手段对复合材料进行了表征.

关键词 纳米复合材料,插层聚合, γ -射线辐照,醋酸乙烯酯,蒙脱土

蒙脱土(MMT)是一种由中心层为氧化铝或氧化镁的八面体,层外为二氧化硅四面体所构成的层状结构所组成的无机粘土,其层间存在着可交换的阳离子.通过有机阳离子与层间的无机阳离子相交换,可以嵌入一些有机分子,如季胺盐.这就是蒙脱土的有机化.通过有机化,蒙脱土片层被撑开,并提高了对有机物的亲和性^[1].

近年来,已有大量文献报道了多种无机/有机纳米复合材料的制备.和一般的复合材料相比,无机/有机纳米复合材料表现出突出的力学性能、热性能和阻隔性能,并具有二维尺寸稳定性.有些纳米复合材料已应用于生产实践.无机/有机纳米复合材料的制备方法有很多种.如熔融插层法、溶液插层法、溶胶-凝胶法等.溶液插层聚合的过程为聚合物单体插入具有片层结构的硅酸盐粘土中,在引发剂、 γ -射线辐照等引发作用下,在粘土片层间原位聚合,可导致土片层的剥离,形成二维有序的纳米复合材料^[2].

γ -射线辐照聚合与传统热法和引发剂引发的聚合相比具有反应可在室温下进行,聚合过程平稳,不易爆聚,能耗小,成本低,产物纯净的优点.另外,由于辐射聚合系由外部射线能量引发进行,通过调节射线剂量与剂量率可方便地控制辐射聚合的进程、聚合物的分子量及其分布.辐射聚合还具有适应性广,液相、气相与固相下均可反应的特点.辐射法制备 PVAc/蒙脱土(MMT)纳米复合材料过程中,醋酸乙烯酯(VAc)的均聚,PVAc 在蒙脱土晶片上的接枝,蒙脱土片层结构的剥离与纳米粒子的形成同时发生. γ -射线作用下 PVAc 在

蒙脱土片状结构的纳米粒子上的接枝,使无机纳米粒子与聚合物基体之间作用力增强,相容性变好,也是辐照法制备有机-无机纳米复合材料的优点^[3,4].

本实验利用 γ -射线辐照醋酸乙烯酯(VAc)、蒙脱土和丙酮(溶剂)的混合物,制备出了 PVAc/MMT 纳米复合材料.并利用 X 射线衍射(XRD),红外光谱(FTIR),扫描电镜(SEM)以及透射电镜(TEM)等现代表征手段对材料的结构加以表征.

1 实验部分

1.1 原料和试剂

蒙脱土,浙江省安吉天龙有机膨润土有限公司;丙酮,上海试剂一厂,分析纯;VAc,中国医药集团上海化学试剂公司;甲醇,上海试剂一厂,分析纯;十六烷基三甲基溴化胺,中国医药集团上海试剂公司,分析纯.

1.2 仪器与设备

超声波仪,SCQ100,上海申波超声公司;扫描电镜,X-650,日本 Hitachi 公司;辐照设备,Co-60 辐照源,6 万居里,加拿大进口;透射电镜,H-800,日本 Hitachi 公司;X 射线衍射仪,D/MAX-RB,日本理学电气株式会社;红外光谱仪,MAGNA-IR 750,美国 Nicolet 公司.

1.3 蒙脱土/PVAc 纳米复合材料的制备

1.3.1 有机蒙脱土的制备 将蒙脱土分散在蒸馏水中,高速搅拌 1 h 后静置 24 h.升温至 70 ~ 80℃,搅拌的同时,在 30 min 内加入插层剂(IA)十六烷基三甲基溴化胺,恒温搅拌 6 h 后抽滤,用蒸

* 2001-09-18 收稿,2001-11-27 修稿;** 通讯联系人

馏水洗去其中的溴离子(以 AgNO_3 检验),然后在 100°C 条件下真空干燥 24 h.磨细经 200 目过筛即可得到有机蒙脱土^[3].

1.3.2 辐射聚合法制蒙脱土/PVAc 纳米复合材料 将 VAc 加入蒙脱土体系中,搅拌均匀后浸泡 1 h.再加入丙酮,搅拌并经超声波分散处理 $20\text{ min}^{[1,2]}$.然后通氮除氧,经 γ -射线辐照反应 8 ~ 10 h(同时磁力搅拌),剂量率为 42 Gy/min .离开钴源后,静置 12 h 取出反应物,在 60°C 下真空干燥 24 h,即可得到 PVAc/蒙脱土(MMT)纳米复合材料^[4].

1.4 性能及测试

1.4.1 X 射线衍射测试分析 采用 $\text{CuK}\alpha$ 辐射,加速电压 40 kV ,管电流 100 mA ,扫描范围 $1.5 \sim 12^\circ$,扫描速度 $1^\circ/\text{min}$ 的测试条件对样品进行测试.根据 Bragg 公式计算层间距(d_{001} 面间距)的大小.从而表征蒙脱土片层被撑开或剥离的情况.

1.4.2 红外光谱测试分析 样品在研钵中研磨后,加入 KBr 粉末混合研磨后,在压片机上压片制样、测试.从测试所得红外光谱图中吸收峰的位置判断材料的结构与组成.特征峰的“蓝移”现象可以从侧面表征纳米粒子的存在.

1.4.3 力学性能测试 将反应制得的混合物放在聚四氟乙烯板上均匀成膜,室温真空干燥至恒重后裁剪成长 100 mm 的样条,样条的厚度为 0.1 mm .按 GB/T 1040-92 在岛津 DCS-5000 上进行拉伸强度测试,拉伸速率为 100 mm/min ,测试时温度为 25°C ,10 min 测完. PVAc, PVAc 与 MMT 的物理共混物拉伸强度测试按同样方法进行.

1.4.4 扫描电镜的测试分析 样品在玻片上制膜,取断口,即可得到表面和断面的样品.经喷金处理后,在扫描电镜下观察 PVAc/MMT 复合材料的表面及断面情况,确定复合材料中纳米粒子的存在.

1.4.5 透射电镜的测试分析 将所得到的 PVAc/MMT 复合材料进行抽提分离,除去复合材料中的均聚物,将剩余物制成悬浮液,滴在铜网上干燥后,用透射电镜观察 PVAc/MMT 复合材料内的粒子大小、形态及相态结构.

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射测试

图 1 是蒙脱土/PVAc 纳米复合材料的 XRD 图.图 1 中,层间距为 2.44 nm 的有机土在位插

层聚合后,层间距扩大了 1.97 nm ,达到了 4.41 nm .另有一部分达到了 3.68 nm .层间距扩大了 1.24 nm .这说明经过原位插层聚合, PVAc 的大分子链已经在蒙脱土层间形成, MMT 被剥离成片层结构的纳米粒子分散在 PVAc 中而得到了夹层型无机/有机纳米复合材料.

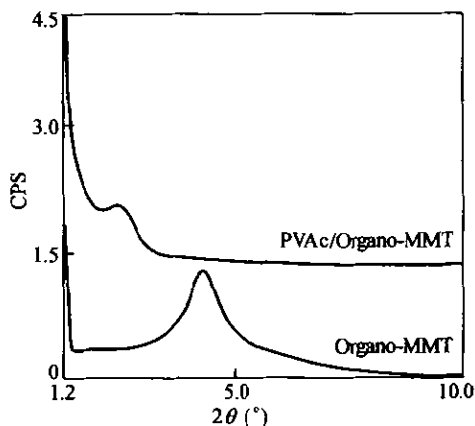


Fig. 1 XRD spectra of composite of PVAc/organo-MMT and organo-MMT

2.2 红外光谱的测试结果分析

2.2.1 蒙脱土的有机化 由图 2 可知,蒙脱土有机化后在 2919 、 2850 、 1488 、 1471 cm^{-1} 处均出现了新的吸收峰,这些吸收峰是插层剂的特征吸收峰.红外谱图表明蒙脱土的有机化是成功的.

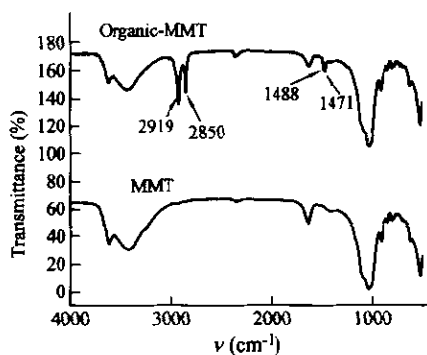


Fig. 2 FT-IR spectra of the MMT and organo-MMT

2.2.2 PVAc/Organo-MMT 复合材料的红外图谱分析 将 Organo-MMT, 抽提去 PVAc 均聚物后所得的 PVAc/Organo-MMT 复合材料红外谱图进行对比,从图 3 可以发现在 PVAc/Organo-MMT 复合材料红外谱图中出现了 $1739 \sim 1255\text{ cm}^{-1}$ 系列吸收峰,均为 PVAc 的特征吸收峰,其中 1739 cm^{-1} 处为 PVAc 最强的特征吸收峰^[6].

另外,在图中可以发现原有的 2919 、 2850 、 3433 、

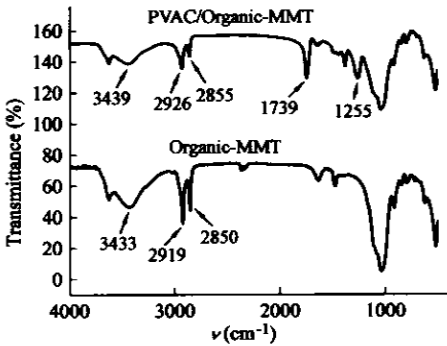


Fig. 3 FT-IR spectra of organic-MMT and composite of PVAc/organic-MMT

1036 cm^{-1} 处的吸收峰均有迁移. 分别移动到了 2926、2855、3439、1039 cm^{-1} 处. 最大的位移有 7 cm^{-1} 的移动. 而纳米粒子在红外吸收光谱中由于能量吸收的原因会有“蓝移”的现象发生. 此时的吸收峰的位移可以认为不是误差的原因. 因此, 它可以从侧面表征所得复合材料中有纳米粒子的存在.

2.3 力学性能分析

表 1 给出了 PVAc/MMT 纳米复合材料, PVAc 与 MMT 的物理共混物及 PVAc 均聚物的拉伸强度和断裂伸长率. 从表 1 中可以看出, PVAc 与 MMT 物理共混物的拉伸强度随着 MMT 含量的增加而增加, 但断裂伸长率却下降很快, 材料变脆. 在 PVAc/MMT 纳米复合材料中, 断裂伸长长的先小幅上升后下降, 但下降幅度较物理共混物小.

图 4 是 PVAc/MMT 纳米复合材料, PVAc 与 MMT 的物理共混物与 PVAc 拉伸强度相比所得的结果. 从曲线 1 中可以看出, 蒙脱土的加入能提高 PVAc 拉伸强度. 曲线 2 与曲线 1 相比显示, 经 γ -射线辐照反应所得 PVAc/MMT 纳米复合材料拉伸强度高于 PVAc 与 MMT 的物理共混物. 当

蒙脱土含量达 10% 时复合材料有最大的拉伸强度, 随后开始下降. 原位插层聚合所得的复合材料由于 PVAc 包裹的蒙脱土纳米粒子的存在, 聚合物基体与无机粒子之间良好的界面结合力而具有优良的力学性能.

Table 1 Mechanical properties of PVAc, PVAc/MMT nanocomposites and PVAc/MMT blend

	Weight fraction of MMT(%)	Tensile of strength (MPa)	Elongation at break (%)
PVAc/MMT nanocomposites	2.5	5.70	397
	5	6.27	387
	10	7.12	379
	15	7.08	367
	20	7.03	324
PVAc/MMT blends	2.5	5.23	324
	5	6.08	308
	10	6.17	278
	15	5.98	236
PVAc	20	5.89	208
	0	4.75	390

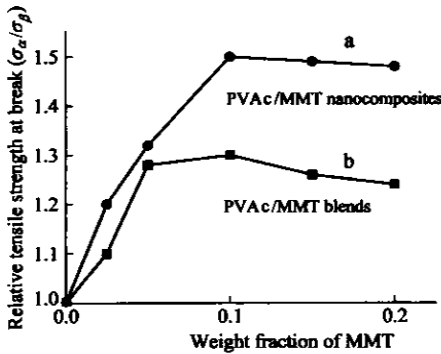


Fig. 4 Relative tensile strength at break of PVAc/MMT nanocomposites and PVAc/MMT blends

σ_a : Tensile strength at break of PVAc/MMT nanocomposites and PVAc/MMT blends in different curves
 σ_p : Tensile strength at break of PVAc

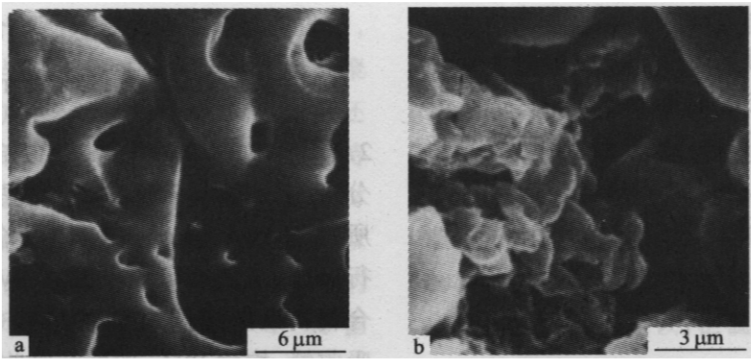


Fig. 5 SEM micrographs of composite of PVAc/organic-MMT
a) Surface of composite; b) Section of composite

2.4 扫描电镜的结果分析

图 5 是蒙脱土含量 5% 的 PVAc/Organic-MMT 复合材料的表面和断面扫描电镜(SEM)照片.材料断面 SEM 照片(b)中可以发现被 PVAc 包裹的无机粒子,粒径较小,在几百个纳米的尺度上.复合材料外观均匀、透明、材料表面 SEM 照片(a)可以清晰的看出 PVAc 基体包裹蒙脱土粒子形成的微胶囊状态,这种微胶囊状纳米粒子的存在对 PVAc 的性能有影响,其中对复合材料力学性能的影响已得到证明.

2.5 透射电镜结果分析

图 6 是蒙脱土含量 5% 的 PVAc/MMT 复合材料透射电镜(TEM)照片,照片中可以看到黑色的与半透明粒子存在.黑色粒子可能来自于没有完全剥离的蒙脱土,或是 PVAc 包裹的纳米粒子的聚集体,半透明粒子是蒙脱土剥离而形成的片状物,粒径在 100 nm 米左右.可能还有存在于 PVAc 中粒径更小的无机粒子,但由于粒子和基体 PVAc 反差小,且粒子透明而在照片无法反映出来.说明通过 γ -射线辐照,制备出的 PVAc/MMT 复合材料为纳米复合材料.

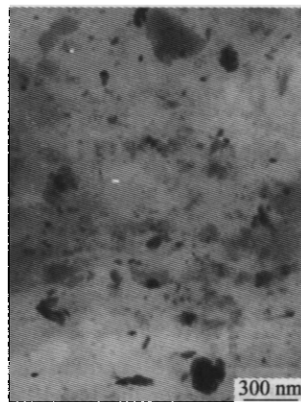


Fig. 6 TEM micrograph of composite of PVAc/organic-MMT

综上所述,采用 γ -射线辐照引发原位插层聚合的方法,制备出了蒙脱土/PVAc 复合材料.通过 X 射线衍射、红外光谱、扫描电镜以及透射电镜等表征手段对其进行了表征.可以认为,通过辐照方法引发原位插层聚合制备有机/无机纳米复合材料是可行的;实验中制备出的复合材料中无机粒子尺寸在 10 ~ 100 nm 的范围内,为纳米复合材料,材料力学性能优良.

REFERENCES

- 1 Kathleen A C. *Applied Clay Science*, 2000, 17: 1 ~ 23
- 2 Fu X A, Qutubuddin S. *Materials Letters*, 2000, 42: 12 ~ 15
- 3 Zhang Zhicheng(张志成), Ge Xuewu(葛学武), Zhang Manwei(张曼维). *Radiation Chemistry of Polymer(高分子辐射化学)*. Hefei(合肥): University of Science and Technology of China Press(中国科学技术大学出版社), 2000. 57 ~ 179
- 4 Wu Jilan(吴季兰), Qi Shengchu(戚生初). *Radiation Chemistry(辐射化学)*. Beijing(北京): Atomic Energy Press(原子能出版社), 1993. 235 ~ 255
- 5 Zhang Jing(张劲), Yang Yukun(杨玉昆). *Acta Polymeric Sinica(高分子学报)*, 2001, (1): 79 ~ 82
- 6 Qian Zhimian(钱知勉). *Application Handbook of Plastic Performance(revised edition)(塑料性能应用手册(修订版))*. Shanghai(上海): Shanghai Science Press(上海科学技术文献出版社), 1985. 117 ~ 121

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PVAc/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES INITIATED BY RADIATION POLYMERIZATION

DING Yunsheng^{1,2}, ZHANG Zhicheng¹, LIU Yajun², SHI Tiejun²

(¹ School of Chemistry and Materials, University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(² College of Chemistry and Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009)

Abstract Much work over the last 10 years has focused on composites that exhibit a change in composition and structure over a nanometer length scale. Layered silicates like montmorillonite (MMT) dispersed as a reinforcing phase in a polymer matrix are one of the most important forms of such organic-inorganic nanocomposites to afford remarkable property enhancements relative to conventionally-scaled composites. This paper focused on preparation of PVAc/organic-MMT nanocomposite by γ -ray radiation polymerization. Being organized, affinity of montmorillonite (MMT) to organic substance is improved, and the molecular of VAc penetrate into layers of montmorillonite in this experiment. The intercalation polymerization was initiated by γ -ray radiation. In this process, the layers of montmorillonite were exfoliated and PVAc/organic-MMT nanocomposite was formed. XRD patterns shown after polymerization the $d(001)$ basal spacing of MMT uptake from 2.44 to 3.68 or 4.41 nanometer. This indicated that the montmorillonite were exfoliated into layers of nanoparticles and dispersed in PVAc matrix. FT-IR spectrum shown the characteristic absorption of PVAc in the MMT particles separated from the nanocomposite and the position of peaks shift to high wavenumbers. This shown there is polymer phase in the MMT particles and there is an interaction between PVAc and MMT nanoparticles. SEM and TEM have also proved that the PVAc/organic-MMT is a kind of nanocomposite. We also have studied the tensile strength and tensile elongation of PVAc/organic-MMT nanocomposites and the PVAc/organic-MMT blends. The results show that the nanocomposite have high tensile strength and tensile elongation than blends when the amount of MMT is same.

Key words Nanocomposite, Intercalation polymerization, γ -Ray radiation, Vinylacetate, Montmorillonite, Tensile strength