

sPS/PA6/蒙脱土纳米复合材料的制备与性能*

黎华明^{1,2} 沈志刚¹ 王 进¹ 祝方明¹ 林尚安^{1**}

(¹中山大学高分子研究所 广州 510275)

(²湘潭大学化学学院高分子研究所 湘潭 411105)

摘 要 讨论了间规聚苯乙烯(sPS)-尼龙6(PA6)-磺化间规聚苯乙烯(SsPS-H)-蒙脱土纳米复合材料的制备技术和新材料的结构与性能特征.蒙脱土经层间改性处理后(MTN),可分别将 SsPS-H 和 aPS(无规聚苯乙烯)插入其纳米层间,制备出插层型纳米复合物 MTN-SsPS 和 MTN-aPS.在 sPS/PA6/SsPS-H 三组分共混体系中加入 MTN-SsPS 或 MTN-aPS,进行四组分熔融共混即可制备出 sPS/PA6/SsPS-H/蒙脱土纳米复合材料. TEM 测定证实了蒙脱土在基体中的层厚分布约为 50 nm.此外,采用 DSC、DMA、XRD 及力学性能测试仪等现代分析方法对 sPS/PA6/SsPS-H/蒙脱土纳米复合材料的结构与性能进行了详细研究.研究结果表明这种纳米复合材料具有优良的综合性能.

关键词 纳米复合材料, 间规聚苯乙烯, 磺化间规聚苯乙烯, 聚酰胺 6

近年来,通过层间插层法将蒙脱土以纳米级水平分散于聚合物中,构成聚合物/蒙脱土有机-无机纳米复合材料,已成为材料科学的一支新秀.这类材料具有有机和无机材料的特点,是探索高性能复合材料的一条重要途径.通过对蒙脱土实施插层技术改性,采用单体预浸聚合插入或聚合物熔融插层复合的方法已制备出的聚合物/蒙脱土纳米复合材料主要有聚苯乙烯/蒙脱土^[1,2]、尼龙6/蒙脱土^[3~5]、聚丙烯/蒙脱土^[6]等体系.从所研究的这些体系来看,都是将单一聚合物嵌插入蒙脱土片层间制备有机-无机纳米复合材料,而对于在多组分聚合物体系中引入蒙脱土,使体系中某一个组分或多个组分嵌插入蒙脱土片层间,进而制备出多组分聚合物-蒙脱土纳米复合材料.

sPS 是一种新型结晶性工程塑料.目前一般采用玻璃纤维填充的方法对其进行改性^[7],改性的目的是为了提高它的抗冲击性能和强度.但由于 sPS 基体和玻璃纤维之间相互作用很弱,其界面往往成为力学性能最薄弱的环节.如何实现增强物质在聚合物基体中纳米水平的分散和加强与基体间的相互作用是复合材料领域一直致力研究的课题.我们曾以磺化间规聚苯乙烯(SsPS-H)作为增容剂,将 sPS 主体和少量 PA6 共混,研制出抗冲击性能优良的塑料合金.为了进一步提高这

种合金的综合力学性能和耐热性能,本文拟在 sPS/PA6/SsPS-H 共混体系中引入蒙脱土,制备出新型多组分聚合物-蒙脱土纳米复合材料(sPS/PA6/SsPS-H/蒙脱土).这种新材料的研制为进一步拓宽 sPS 的应用范围具有非常重要的意义.

1 实验部分

1.1 主要原料

蒙脱土为上海化学试剂四厂生产,其 100 g 阳离子交换容量约为 96 mmol,粒径为 40~70 μm ;十六烷基三甲基溴化铵为分析纯试剂;sPS($M_n = 328,000$;间规度 > 97%; $T_m = 270.4^\circ\text{C}$; $T_g = 96.0^\circ\text{C}$)按文献[8]自行制备;SsPS-H(磺化度分别为 4.13 和 8.65 mol%)按文献[9,10]自行制备;PA6 为岳阳化工总厂尼龙 6 厂产品($M_n = 18,000$; $T_m = 220.8^\circ\text{C}$; $T_g = 51.7^\circ\text{C}$).其中 PA6 和 SsPS-H 均在 70 $^\circ\text{C}$ 干燥 7 天后备用.

1.2 纳米复合材料的制备

1.2.1 蒙脱土插层处理-MTN 的制备 在浓度为 5 wt% 的蒙脱土(事先经氯化钠水溶液处理过)的水溶液于 80 $^\circ\text{C}$ 剧烈搅拌下滴加过量十六烷基三甲基溴化铵水溶液,3 h 后抽滤,并用水洗至无 Br^- ,真空干燥至恒重,得改性蒙脱土,记为 MTN.

* 2002-03-01 收稿,2002-07-05 修稿;国家高等学校博士点基金资助项目(基金号 20010558008);** 通讯联系人

1.2.2 MTN-SsPS 纳米复合物的制备 将 SsPS-H(磺化度为 4.13 mol%)和 MTN 按重量比例(MTN:SsPS-H = 1:3)混合均匀后,加入定量的溶剂三氯乙烷(1 g SsPS-H/30 mL),于 120℃反应 24 h 后蒸出溶剂,80℃真空干燥至恒重,记为 MTN-SsPS。

1.2.3 MTN- α PS 纳米复合物的制备 将新蒸馏的苯乙烯单体(S)和 MTN 按重量比(MTN:S = 1:3)混合溶胀分散 72 h,形成蒙脱土悬浮体后,加入定量的引发剂 BPO 于 85℃进行本体聚合,制得无规聚苯乙烯 α PS/蒙脱土插层型纳米复合物,记为 MTN- α PS。

1.2.4 sPS/PA6/SsPS-H/蒙脱土纳米复合材料的制备 将 sPS、PA6 和 SsPS-H(磺化度为 8.65 mol%)作为一个组分分别和蒙脱土(MT)、MTN-SsPS、MTN- α PS 按比例混合均匀后(加入适量抗氧化剂 1010),在 285℃于 XSS-300 型转矩流变仪中混炼 8 min 后出料。分别记为: sPS/PA6/SsPS-H/MT(注:它不能称为纳米材料,但为了讨论方便,归于一类), sPS/PA6/SsPS-H/MTN-SsPS 和 sPS/PA6/SsPS-H/MTN- α PS。

1.3 纳米复合材料性能测试

国产 LKW-5 型微控拉伸实验机;悬臂梁式摆锤冲击试验机;TA Instruments DMA-2980 型动态力学试验仪,频率 3 Hz,升温速率 5 K/min;日本理学 D/max-3B 型 X-射线衍射仪;日立 H-800 型透射电镜,采用超薄切片制样。

2 结果与讨论

2.1 sPS/PA6/SsPS-H/蒙脱土纳米复合材料的制备和表征

采用溶液插层方法和单体预浸聚合插入方法可以分别将 SsPS-H(磺化度为 4.13 mol%)和 α PS 嵌插入改性蒙脱土 MTN 层间,制备出 MTN-SsPS 和 MTN- α PS 插层型纳米复合物。图 1 是未处理蒙脱土(MT)、MTN、MTN-SsPS 和 MTN- α PS 的 XRD 图。根据衍射角 2θ 可计算出 MT、MTN 的 d_{001} 分别为 1.29 nm 和 2.11 nm。此外,图中 MTN-SsPS、MTN- α PS 的衍射峰位的变化反映出 d_{001} 由 MTN 的 2.11 nm 分别增加到 4.01 nm 和 3.67 nm,表明 SsPS-H 和 α PS 分子已嵌插到蒙脱土的晶层中。本文将其称为“二次层间改性蒙脱土”,并把 MTN 称为“一次层间改性蒙脱土”。我们在实验中发现, sPS 在和 MTN-SsPS 或 MTN- α PS 熔融共混过程

中,能嵌插入“二次层间改性蒙脱土”的纳米层间,并能使蒙脱土剥离。利用这一特点,在 sPS/PA6/SsPS-H 共混体系中加入 MTN-SsPS 和 MTN- α PS,期望在熔融共混过程中, sPS 和 PA6 分子均能嵌插入“二次层间改性蒙脱土”的纳米层间,制备出新型多组分聚合物-蒙脱土纳米复合材料。

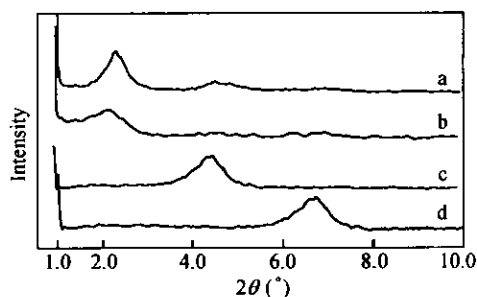


Fig.1 X-ray diffraction patterns of the (a) MTN- α PS, (b) MTN-SsPS, (c) MTN and (d) MTN (untreated montmorillonite)

图 2 为 sPS/PA6/SsPS-H/蒙脱土复合物的 XRD 图。对于 sPS/PA6/SsPS-H/MTN-SsPS 和 sPS/PA6/SsPS-H/MTN- α PS 纳米复合材料,图中在 $2\theta = 1^\circ \sim 9^\circ$ 小角方向的尖锐衍射峰消失,说明在熔融共混过程中由于聚合物分子链的插入使蒙脱土层间距显著增大而被剥离,使蒙脱土层状晶片的平行排列有序结构破坏,因而使其特征衍射峰消失。这一实验结果说明有可能形成了部分剥离型聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料。但对于 sPS/PA6/SsPS-H/MT 简单共混复合物,其 XRD 图中,在衍射角 2θ 约为 6.2° 和 6.6° 的位置上出现较强的衍射峰(对应片层之间的距离约为 1.3 nm),表明 sPS 和 PA6 均没有插入蒙脱土片层结构中。

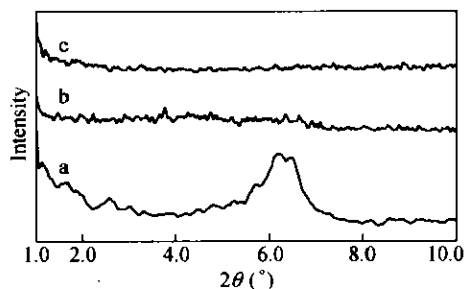


Fig.2 X-ray diffraction patterns of the (a) sPS/PA6/SsPS-H/MT(80/20/5/6 wt) composite and nanocomposites with weight ratio of 62/20/5/6-18, (b) sPS/PA6/SsPS-H/MTN-SsPS and (c) sPS/PA6/SsPS-H/MTN- α PS

用透射电镜(TEM)观察 sPS/PA6/SsPS-H/

MTN-S_sPS 纳米复合材料中蒙脱土片层在聚合物基体中的分散情况,如图 3.图中的白色亮区是聚合物基体;白色小圆点可能为复合物中 PA6 组分;黑色暗区是分散在聚合物基体中的蒙脱土片层,从图中可看到,有部分白色小圆点出现在黑色条纹之间.可见 sPS 和 PA6 分子链均有可能插入到“二次层间改性蒙脱土”的片层间,而且蒙脱土是以部分剥离的多片层聚集形式分散在聚合物基体中,其厚度约为 6~50 nm.



Fig. 3 Transmission electron micrographs of the sPS/PA6/S_sPS-H/MTN-S_sPS (62/20/5/6 ~ 18 wt) nanocomposite

至于在熔融共混过程中, sPS 和 PA6 分子链均可能插入到“二次层间改性蒙脱土”片层间的原因.本文认为主要有以下几方面,首先是“二次层间改性蒙脱土”中由于 S_sPS-H 及 α PS 分子的插入,其片层间相互作用变得很弱,有利于聚合物分子插入;其次是 sPS 和已插入蒙脱土片层间的 S_sPS-H 及 α PS 相容性均好,因此有利于 sPS 分子链的继续插入,并且已经过实验证明(另文报道).再者,由于 PA6 的极性基团和蒙脱土片层表面极性基团之间存在较强的相互作用^[5],同时 PA6 的酰胺基和已插入蒙脱土片层间的 S_sPS-H 的磷酸基之间也存在相互作用,因此也有利于 PA6 分子继续插入.

2.2 sPS/PA6/S_sPS-H/蒙脱土纳米复合材料的力学性能研究

表 1 列出了蒙脱土含量为 5.7 wt% 时复合物的力学性能.由表中数据可见,纳米复合材料的强度明显提高.对于 sPS/PA6/S_sPS-H/MTN-S_sPS 复合体系,其弯曲强度由 sPS/PA6/S_sPS-H (80/20/5) 三组分共混物的 51.0 MPa 提高到 76 MPa,提高了近 50%;拉伸强度由 34.7 MPa 提高到约 68 MPa,提高了接近 1 倍.对于 sPS/PA6/S_sPS-H/MTN- α PS 纳米复合材料,其拉伸强度和弯曲强度也显著提高,但提高的幅度略低于 sPS/PA6/S_sPS-H/MTN-S_sPS 体系.

但对于 sPS/PA6/S_sPS-H/MTN 简单共混复合物,由于蒙脱土没有形成纳米尺寸分布在聚合物基体中,增强幅度不大,而且冲击强度降低.由此可见,纳米复合材料的增强效果明显超过了简单共混复合材料的增强幅度.并且从表中还可看出,纳米复合材料的冲击强度也有所提高,这一结果与 PA6/蒙脱土纳米复合材料的结果不同,PA6/蒙脱土纳米复合材料的冲击强度和纯 PA6 相比,只能基本保持,并且还有下降的趋势^[5].

由上述结果可知,在蒙脱土含量很低时,就有很强的增强作用,表明蒙脱土和基体聚合物之间有较强的作用力,同时这种强的增强作用可归因于蒙脱土片层结构在聚合物基体中纳米尺度的分散.

Table 1 The mechanical properties of sPS/PA6/S_sPS-H/montmorillonite (MTN) composites

sPS/PA6/S _s PS-H/MTN (wt)	Unnotched impact strength (kJ/m ²)	Flexural strength (MPa)	Tensile strength (MPa)	Elongation at break (%)
80/20/5/0	15.6 ± 0.8	51.0 ± 2.5	34.7 ± 1.8	8.3 ± 0.8
80/20/5/6 (MT)	15.3 ± 0.6	58.7 ± 2.9	44.9 ± 2.3	6.1 ± 0.6
62/20/5/6 ~ 18 (MTN-S _s PS)	16.7 ± 0.8	76.1 ± 3.8	68.4 ± 3.4	8.6 ± 0.9
62/20/5/6 ~ 18 (MTN- α PS)	16.1 ± 0.8	75.3 ± 3.7	64.2 ± 3.2	7.5 ± 0.8

2.3 sPS/PA6/S_sPS-H/蒙脱土纳米复合材料的 DMA 测试分析

图 4 是 sPS/PA6/S_sPS-H/蒙脱土复合物的 $\tan \delta$ -T(温度)图.其分析结果见表 2.

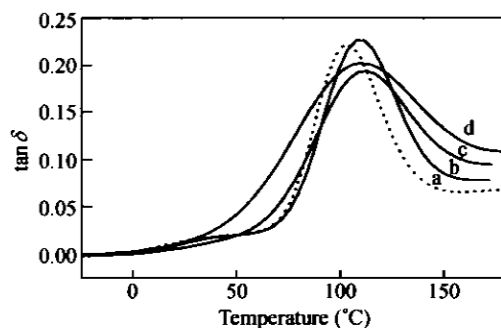


Fig. 4 $\tan \delta$ for sPS/PA6/S_sPS-H/montmorillonite composites recorded during the 5 K/min heating run of the DMA experiment (3 Hz), weight component of (a) sPS/PA6/S_sPS-H = 80/20/5; (b) sPS/PA6/S_sPS-H/MT = 80/20/5/6; (c) sPS/PA6/S_sPS-H/MTN- α PS = 62/20/5/6 ~ 18 and (d) sPS/PA6/S_sPS-H/MTN-S_sPS = 62/20/5/6 ~ 18

对于 sPS/PA6/SsPS-H(80/20/5) 三组分共混物和 sPS/PA6/SsPS-H/MT 简单共混复合物, 图中均出现两个 $\tan\delta$ 峰, 分别对应于 PA6 组分的 T_g (PA6- T_g) 和 sPS 组分的 T_g (sPS- T_g). 但对于 sPS/PA6/SsPS-H/MTN-SsPS 和 sPS/PA6/SsPS-H/MTN- α PS 纳米复合物, 情况则不一样, 图中只出现一个 $\tan\delta$ 峰. 这一实验结果说明“二次层间改性蒙脱土” MTN-SsPS 和 MTN- α PS 引入 sPS/PA6/SsPS-H 体系后, 复合物中 sPS 和 PA6 两组分之间的相容性增加.

对于 sPS/PA6/SsPS-H/MTN- α PS 纳米复合材料中 sPS 和 PA6 两组分之间相容性增加的原因, 本文认为有以下几方面, 一方面, SsPS-H 分子的极性基团以及 PA6 分子的极性基团均和蒙脱土片层表面的极性基团之间存在相互作用; 另一方面, SsPS-H 分子的极性基团和 PA6 相容性好, 同时 SsPS-H 和 sPS 以及 α PS 的相容性均好. 因此通过上述相互作用, 体系中 sPS 和 PA6 分子可以在蒙脱土片层表面“交联”起来. 蒙脱土片层作为物理交联点, 起到了类似“交联剂”作用. 不过对于 sPS/PA6/SsPS-H/MTN-SsPS 纳米复合体系, sPS 和 PA6 两组分之间的相容性增加除上述原因外, SsPS-H 的大量引入也会导致相容性增加.

Table 2 DMA results of sPS/PA6/SsPS-H/montmorillonite (MTN) composites

sPS/PA6/SsPS-H/MTN (wt)	PA6 $\tan\delta$ peak	sPS $\tan\delta$ peak
	Temperature (°C)	Temperature (°C)
80/20/5/0	27.2 ~ 68.6	104.7
80/20/5/6(MT)	35.2 ~ 73.2	109.6
62/20/5/6 ~ 18(MTN-SsPS)	—	111.3
62/20/5/6 ~ 18(MTN- α PS)	—	109.0

此外, 由于蒙脱土的引入, 复合材料的动态储能模量 (Storage modulus) 明显增大 (图 5). sPS/

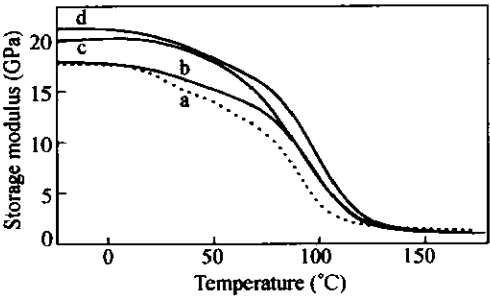


Fig. 5 Dynamic storage modulus for sPS/PA6/SsPS-H/montmorillonite composites as a function of temperature recorded during the 5 K/min heating run of the DMA experiment (3 Hz), weight component of (a) sPS/PA6/SsPS-H = (80/20/5); (b) sPS/PA6/SsPS-H/MT = 80/20/5/6; (c) sPS/PA6/SsPS-H/MTN- α PS = 62/20/5/6 ~ 18 and (d) sPS/PA6/SsPS-H/MTN-SsPS = 62/20/5/6 ~ 18

Table 3 Dynamic storage modulus of sPS/PA6/SsPS-H/montmorillonite (MTN) composites at various temperatures

sPS/PA6/SsPS-H/MTN (wt)	Storage modulus (GPa)				
	0°C	25°C	50°C	75°C	100°C
80/20/5/0	17.6	16.3	13.4	10.6	4.0
80/20/5/6(MT)	17.9	17.1	15.1	12.7	6.5
62/20/5/6 ~ 18(MTN-SsPS)	21.3	20.4	18.5	14.0	8.3
62/20/5/6 ~ 18(MTN- α PS)	20.3	19.8	17.9	14.0	6.5

PA6/SsPS-H(80/20/5) 共混物和 sPS/PA6/SsPS-H/蒙脱土复合物在不同温度下的储能模量见表 3. 从表中数据可看出, 与 sPS/PA6/SsPS-H(80/20/5) 共混物相比, sPS/PA6/SsPS-H/MT 简单共混复合物的储能模量的上升幅度不是很大; 但对于 sPS/PA6/SsPS-H/MTN-SsPS 和 sPS/PA6/SsPS-H/MTN- α PS 纳米复合材料, 其储能模量则是大幅度上升. 这一结果说明蒙脱土对聚合物基体的增强效果取决于蒙脱土在聚合物基体中分散和分布情况. 只有在蒙脱土以纳米尺寸分布在聚合物基体中的情况下, 才有很好的增强效果.

REFERENCES

1 Wang Shengjie(王胜杰), Li Qiang(李强), Wang Xinyu(王新宇), Qi Zongneng(漆宗能). Acta Polymer Sinica(高分子学报), 1998(2): 129 ~ 133
2 Fu X., Qutubuddin S. Mater Lett, 2000, 42: 12 ~ 15
3 Zhao Zhudi(赵竹第), Li Qiang(李强), Ou Yuchun(欧玉春), Qi Zongneng(漆宗能), Wang Fosong(王佛松). Acta Polymer Sinica(高分子学报), 1997, (5): 519 ~ 524
4 Usuki A Koiwai A, Kojima Y, Kawasumi M. J Appl Polym Sci, 1995, 55: 119 ~ 123
5 Liu Limin(刘立敏), Qiao Fang(乔放), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Qi Zongneng(漆宗能). Acta Polymer Sinica(高分子学报), 1998, (3): 304 ~ 310
6 Kawasumi M. Macromolecules, 1997, 30: 6333 ~ 6338
7 Okada A, Masuyama A. European patent, EP 591823. 1994-10-05

- 8 Zhu Fangming(祝方明), Lin Shang'an(林尚安), Zhou Wenle(周文乐), Tu Jianjun(涂建军), Chen Dequan(陈德铨). Chem J Chin Uni(高等学校化学学报), 1998, 19(11): 1844 ~ 1847
- 9 Wang Jin, Zhu Fangming, Li Huaming, Lin Shang'an. Chinese Journal of Polymer Science, 2001, 19(3): 269 ~ 276
- 10 Li H M, Liu J C, Zhu F M, Lin S A. Polymer International, 2001, 50: 421 ~ 428

PREPARATION AND PROPERTIES OF *s*PS/PA6/ MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

LI Huaming^{1,2}, SHEN Zhigang¹, WANG Jin¹, ZHU Fangming¹, LIN Shang'an¹

(¹ Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

(² Institute of Polymer Science, Chemistry College, Xiangtan University, Xiangtan 411105)

Abstract By using of organically modified montmorillonite(MTN), which was prepared by ion exchange between Na⁺ ion in the clay and palmityltrimethylammonium ion in aqueous medium, MTN-S*s*PS(sulfonated syndiotactic polystyrene with sulfonation level of 4.13 mol%) and MTN-*a*PS(atactic polystyrene) intercalation compounds are prepared through solution intercalating and bulk free radical polymerization process, respectively. The intercalation of S*s*PS or *a*PS molecular chains with MTN lamellar sheets was demonstrated by the enlargement degree of the interlamellar distance as measured by X-ray diffraction. Then, the novel *s*PS/PA6/S*s*PS-H/montmorillonite nanocomposites were prepared through directly melt blending of MTN-S*s*PS or MTN-*a*PS with *s*PS, PA6 and S*s*PS-H(sulfonation level of 8.65 mol%). X-ray diffraction and TEM results show that the clay layers are exfoliated into nanoscale layers and randomly dispersed in the polymer matrix. The average nanoscale size ranges from 10 to 60 nm as obtained by statistics computation, which imply that *s*PS and PA6 molecular chains maybe intercalate between the layers of MTN during melt blending process. The formation of nanocomposites via melt intercalation depends upon the thermodynamic interaction between the polymer chains and the host silicates and the transport of the polymer chains from the bulk melt into the silicates layers. The miscibility of *s*PS and S*s*PS-H, together with the specific intermolecular interactions between PA6 and S*s*PS-H facilitate the *s*PS and PA6 intercalate between the MTN-S*s*PS layers, which, in turn, enhance the miscibility between *s*PS and PA6 in the composites as verified by DMA measurement. In addition, the mechanical testing shows that the properties of the nanocomposites are superior to the pure blend in terms of the strength and modulus without sacrificing their impact strength.

Key words Nanocomposite, Syndiotactic polystyrene, Sulfonated syndiotactic polystyrene, Polyamide-6