

·研究简报·

原位插层聚合制备聚丁二烯/蒙脱土 纳米复合材料的结构与性能研究*

朱结东 廖明义**

(大连理工大学高分子材料系 大连 116012)

李 杨 徐宏德

(北京燕山石化公司研究院 北京 102500)

关键词 聚丁二烯, 蒙脱土, 纳米复合材料

聚合物/粘土纳米复合材料由于具有常规复合材料所没有的结构、形态及更优异的力学、热学、阻燃、阻隔等性能,自1987年由日本丰田公司首次报道了制备尼龙6/粘土纳米复合材料以来,立刻引起人们的普遍关注^[1-17]。目前报道的聚合物/粘土纳米复合材料主要集中在以树脂为基体,例如,聚酰胺^[1-4]、聚苯乙烯^[5-8]、聚甲基丙烯酸甲酯^[9,10]、聚丙烯^[11,12]等。制备以橡胶为基体的橡胶/粘土纳米复合材料研究较少,采用的方法多为通过橡胶大分子插层,如熔融插层法^[13]、溶液插层法^[14]、乳液法^[15,16]等,这些方法均存在插层动力弱、粘土分散不均等问题。而采用原位插层聚合制备橡胶/粘土纳米复合材料,通过小分子单体插入到粘土层间后,就地聚合,则可以解决插层动力弱和分散程度低的问题,但目前这方面的研究国内外均很少进行。主要是由于通用橡胶基本上采用阴离子聚合方法制备,对体系反应条件要求极为苛刻,较难实现原位插层聚合,因而限制了原位插层聚合制备橡胶/粘土纳米复合材料的研究开展。

本文采用原位插层聚合方法,通过阴离子聚合机理制备了聚丁二烯(PB)/蒙脱土纳米复合材料,并对PB/蒙脱土纳米复合材料的结构和性能进行了研究。

1 原料及纯化

有机蒙脱土(OMMT),牌号,DK1B,浙江丰虹粘土化工有限公司,使用前用本实验室发明的方法进行纯化;丁二烯,北京燕山石化公司;丁基锂,自制;二甲苯,分析纯,北京化工厂,使用前进行纯

化使其含H₂O量不超过10 mg/kg;乙醇,分析纯,北京化工厂。

2 聚丁二烯/粘土纳米复合材料的制备

称一定量(占单体量<10 wt%)的OMMT,按溶剂/单体=8/1的配比加入定量的二甲苯与丁二烯,磁力搅拌3 h,在恒温水浴(50℃)中预热10 min加入所需的丁基锂,反应时间3~6 h,然后加入无水乙醇终止反应,胶样经沉析,分离,在真空烘箱中40℃干燥至恒重,得到复合材料。

3 表征方法

XRD采用日本理学D/maxRB型X射线连续记谱扫描,CuKα辐射,后单色器,管电压40 kV,管电流100 mA,扫描范围1~15°,扫描速度2(°)/min;H-NMR采用Bruker AVANCE400型超导核磁共振波谱仪,溶剂CDCl₃;DMA采用TA2980动态力学分析仪,频率1 Hz,升温速率5 K/min,振幅10 μm;TGA采用TA2050热失重分析仪,温度范围为室温至550℃,升温速率10 K/min,N₂环境。

4 结果

4.1 纳米复合材料的插层结构研究 图1所示为蒙脱土、有机蒙脱土和PB/OMMT纳米复合材料的X射线衍射图。由图中可见,与蒙脱土相比,有机蒙脱土和复合材料中蒙脱土的001面衍射角均比蒙脱土的衍射角度低,三者衍射角度分别为:5.86°、2.82°和1.34°,由Bragg方程: $2d\sin\theta = n\lambda$ (式中 d 是硅酸盐片层之间的平均距离, θ 是衍射角, λ 为入射X射线的波长, n 为波长倍数),可计算出蒙脱土层间距的变化,经插层剂处

* 2002-12-19 收稿,2003-03-07 修稿; ** 通讯联系人

理后,蒙脱土的层间距由 1.5 nm 增加到 3.13 nm;而制备的复合材料,在蒙脱土含量为 2.1 wt% 时,蒙脱土的衍射峰继续向低角度位移,达到 1.34°,对应的层间距增加到 6.59 nm,表明丁二烯单体插入到蒙脱土层间,并实现了丁二烯原位插层聚合,因而导致蒙脱土层间距明显增大,形成插层型的纳米复合材料.当蒙脱土含量增加到 6.2 wt% 时,对应的 XRD 图中没有明显的衍射峰,表明粘土片层被剥离分散在聚合物基体中,形成了剥离型的纳米复合材料.

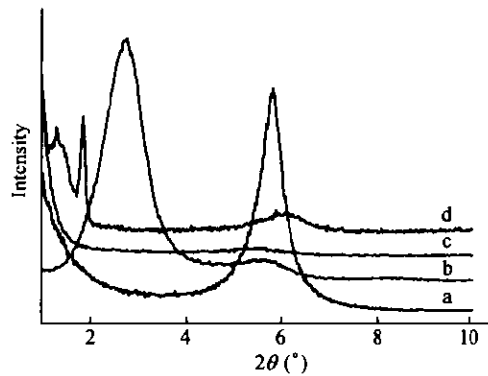


Fig. 1 XRD patterns of (a) MMT, (b) OMMT and PB/MMT nanocomposites (c) 6.2 wt %, (d) 2.1 wt %

4.2 纳米复合材料的微观结构分析 图 2 为聚丁二烯及 PB/OMMT 纳米复合材料的 ¹H-NMR 谱图. PB 双键的化学位移位于 δ = 4.0 ~ 6.0, 其中 4.8 ~ 5.01 处为 1,2 结构峰位, 5.36 ~ 5.4 处为 1,4 与 1,2 结构叠加峰位, 如图. 通过面积法对 1,2 结构及 1,4 结构含量进行计算定量, 分析结果见表 1. 由图 2 和表 1 可看出, 原位插层聚合制备 PB/OMMT 纳米复合材料时, 蒙脱土的引入, 对 PB 的微观结构产生明显的影响. 在同样的聚合条件下, PB 中 1,2 结构含量明显增加, 并随着蒙脱土含量的增加而增加, 由 17.0% (蒙脱土含量为 2.1 wt%) 增加到 21.1% (蒙脱土含量为 6.2 wt%), 1,2 结构相对于纯聚丁二烯增加了近一倍. 这表明蒙脱土不但是增强元素, 而且在聚合过程中起到了一定的调节剂作用, 影响了聚合机理, 从而调整了聚合物的微观结构.

Table 1 Microstructure of PB and PB/OMMT nanocomposites

Sample	1,2 unit(%)	1,4 unit(%)
PB	11.6	88.4
NC (2.1 wt%)	17.0	83.0
NC(6.2 wt%)	21.1	78.9

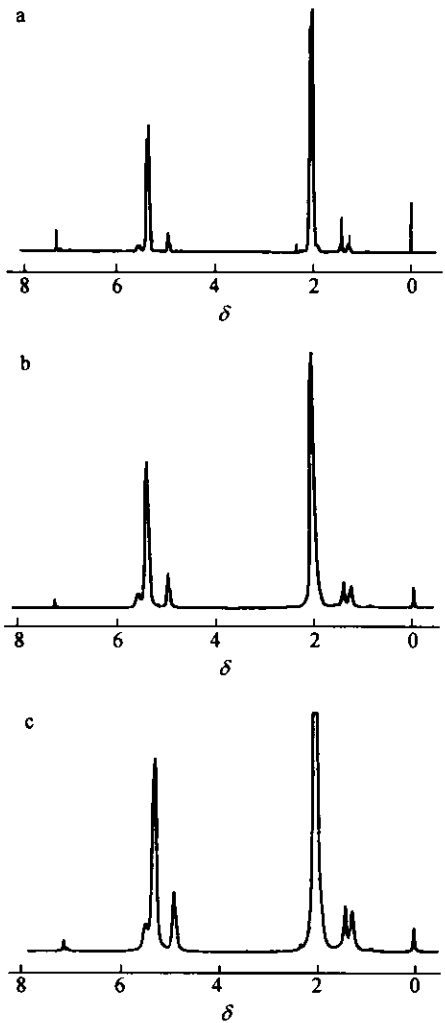


Fig. 2 ¹H-NMR patterns of PB (a) and PB/OMMT nanocomposites (b) 2.1 wt %, (c) 6.2 wt %

4.3 纳米复合材料的动态力学性能 图 3 为 PB 及 PB/OMMT 纳米复合材料的 DMA 谱图. 由图可见, PB/OMMT 纳米复合材料的玻璃化转变温度 T_g 明显高于 PB 的 T_g , 提高近 10℃, 储能模量也明显增加, 而 $\tan \delta$ 减小.

由于蒙脱土的层间距离为纳米尺度, 聚合物插入其间, 与蒙脱土形成良好的界面粘结, 产生类似交联点的作用, 因而起到明显的增强效果, 使材料的储能模量增加. $\tan \delta$ 减小也是由于聚丁二烯分子与蒙脱土之间的强相互作用, 界面滑脱和弛豫减少, 导致滞后减小.

4.4 纳米复合材料的热性能研究 热失重分析谱图(见图 4)表明, PB/OMMT 纳米复合材料的热失重中心温度^[17]明显高于 PB, 上升了约 16℃. 热失重中心温度是失重最快时的温度, 是材料耐热

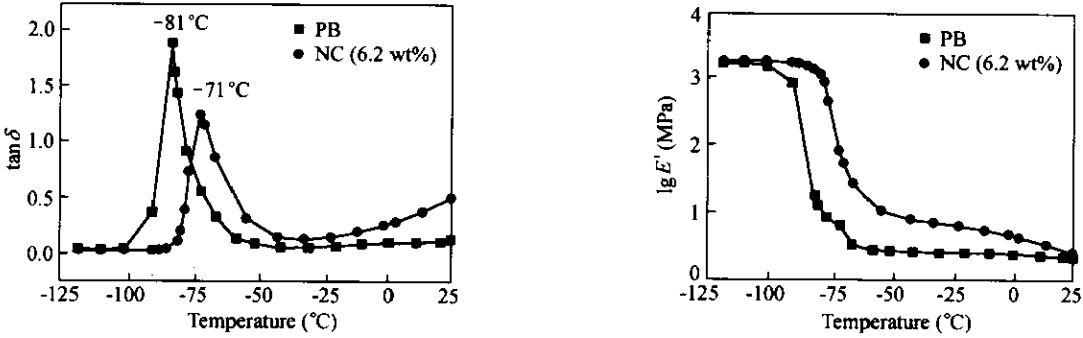


Fig. 3 DMA measurements for PB and PB/OMMT Nanocomposites (6.2 wt%)

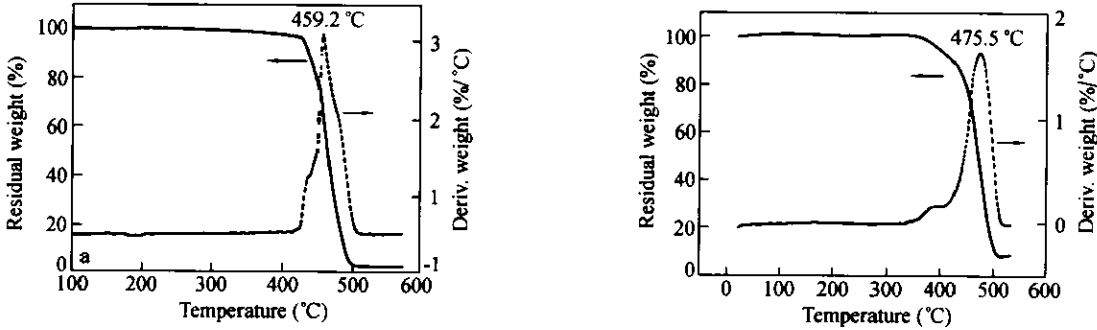


Fig. 4 TGA curves of (a) PB and (b) PB/OMMT nanocomposites (6.2 wt%)

性的综合体现.进一步说明由于实现了丁二烯插层聚合,使得 PB 与蒙脱土之间产生强的相互作用,因而得到的纳米复合材料能够将蒙脱土本身具有的热稳定性充分地体现出来.

REFERENCES

1 Okada A, Kawasumi M, Kurauchi T, Kamigaito O. Polym Prepr, 1987, 28: 447 ~ 448
2 Shelley J S, Mather P T, DeVries K L. Polymer, 2001, 42: 5849 ~ 5858
3 Cho J W, Paul D R. Polymer, 2001, 42: 1083 ~ 1094
4 Zhao Zhudi(赵竹第), Li Qiang(李强), Ou Yuchun(欧玉春), Qi Zongneng(漆宗能), Wang Fusong(王佛松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, (5): 519 ~ 523
5 Fu X, Qutubuddin S. Materials Letters, 2000, 42: 12 ~ 15
6 Fu X, Qutubuddin S. Polymer, 2001, 42: 807 ~ 813
7 Chen G M, Ma Y M, Qi Z N. Scripta mater, 2001, 44: 125 ~ 128
8 Chen Guangming(陈光明), Ma Yongmei(马永梅), Qi Zongneng(漆宗能). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (5): 599 ~ 603
9 Chen W, Xu Q, Yuan R Z. Materials Science and Engineering, 2000, (B77): 15 ~ 18
10 Okamoto M, Morita S, Taguchi H, Kim Y H, Kotaka T, Tateyama H. Polymer, 2000, 41: 3887 ~ 3890
11 Kato M, Usuki A, Okada A. J Appl Polym Sci, 1997, 66: 1781 ~ 1785
12 Xu Weibing(徐卫兵), Ge Mingliang(戈明亮). China Plastic(中国塑料), 2000, 14(11): 27 ~ 31
13 Wang S J, Long C F. J Appl Polym Sci, 1998, 69(8): 1557 ~ 1561
14 Burnside S D, Giannelis E P. Chem Mater, 1995, (7): 1597 ~ 1600
15 Zhang Liqun(张立群), Wang Yizhong(王一中), Yu Dingsheng(余鼎声), Wang Yiqing(王益庆), Sun Chaohui(孙朝晖). China patent, C08L21/02, 98101496. 1998-10-14
16 Elspass C W, Kresge E N, Peiffer D G, Hsieh D, Chludzinski J J. PCT Int Appl, C08L7/02, WO9700910. 1997-09-01
17 Ma Jisheng(马继盛), Qi Zongneng(漆宗能), Zhang Shufan(张树范). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (3): 325 ~ 328

PREPARATION AND PROPERTIES OF POLYBUTADIENE/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

ZHU Jiedong, LIAO Mingyi

(*Department of Polymer Science, Dalian University of Technology, Dalian 116012*)

LI Yang, XU Hongde

(*Research Institute of Beijing Yanshan Petrochemical Corporation, Beijing 102500*)

Abstract Polybutadiene (PB)/Montmorillonite (MMT) nanocomposites were prepared by *in situ* polymerization through anionic polymerization technique. The structure of the nanocomposites was characterized by using XRD and H-NMR. XRD results showed that the crystalline spacing in clay was increased, indicating the intercalation of PB chains in MMT crystallites, and both intercalated and exfoliated nanocomposites were prepared. From the H-NMR spectra of PB and PB/MMT nanocomposites, it could be seen that the microstructure of PB was influenced by MMT. The 1, 2 units content of PB molecules increased with the introduction of MMT. The dynamic properties of nanocomposites were measured by DMA. The results showed that T_g and storage modulus were increased, $\tan\delta$ was decreased with MMT added, indicating that MMT has strong interaction with PB so as to reduce the friction among the chains of PB. The results of TGA revealed that the nanocomposites have better thermal stability than PB.

Key words Polybutadiene, Montmorillonite, Nanocomposites