

乳液聚合法制备剥离型 PS/MMT 纳米复合材料*

杨晋涛 范 宏 卜志扬 李伯耿**

(化学工程国家重点联合实验室 浙江大学聚合反应工程实验室 杭州 310027)

摘 要 以阳离子表面活性剂十八烷基三甲基氯化铵(OTAC)和烯丙基十八烷基二甲基氯化铵(ATAC)为插层处理剂改性蒙脱土(MMT),原位乳液聚合分别制备了 PS/C₁₈MMT 和 PS/AC₁₈MMT 两种纳米复合材料.XRD 和 TEM 分析表明,MMT 均被剥离成单个或几个片层无规的分散在 PS 基体中.TGA 分析表明,MMT 的加入提高了材料的耐热性能.当 PS 基体与有机化处理的 MMT 片层发生一定的化学连接后,PS/AC₁₈MMT 纳米复合材料表现出更好的耐热性能.动态力学分析表明,MMT 的加入提高了 PS 的玻璃态储能模量,降低了材料的动态损耗;PS/AC₁₈MMT 纳米复合材料的玻璃化温度较 PS 有所提高,而 PS/C₁₈MMT 的玻璃化温度与 PS 相比略有降低.

关键词 PS, 蒙脱土(MMT), 剥离型纳米复合材料, 乳液聚合

聚合物/蒙脱土(MMT)纳米复合材料以其良好的机械性能、热性能及阻隔性能近年来受到人们的广泛亲睐^[1-5].在聚合物/MMT 纳米复合材料中,MMT 片层的分散形态及其与聚合物基体间的界面结合力是影响纳米复合材料的两个关键因素,MMT 层间的无机阳离子能够被有机阳离子交换,使亲水的蒙脱土表面疏水化,降低其表面能,使 MMT 与聚合物有良好的相容性,因此,研究工作者开发了许多插层处理剂,其中带反应基团的季铵盐类插层剂既改善了 MMT 的分散性,又提高了 MMT 片层与聚合物基体的界面作用力,从而大大提高了纳米复合材料的性能.

目前,聚苯乙烯(PS)/MMT 纳米复合材料多由熔融插层法和本体聚合法^[6]制备, Lee^[7]等首次采用乳液聚合的方法制备了插层型 PS/Na-MMT 纳米复合材料, Laus^[8]等以 4-氨基甲基苯乙烯为反应性插层处理剂,将改性后的蒙脱土与单体苯乙烯混合,采用乳液聚合的方法制备了 PS/MMT 纳米复合材料,研究了分子量及玻璃化温度的变化,而对复合材料的结构和性能并没有报道.我们分别采用不含双键的十八烷基三甲基氯化铵(OTAC)和含双键(可与苯乙烯共聚)的烯丙基十八烷基二甲基氯化铵(ADAC)为插层处理剂改性蒙脱土,采用原位乳液聚合制备了 PS/C₁₈MMT 和 PS/AC₁₈MMT 两种纳米复合材料,考察了纳米复合

材料的结构形态、热性能和动态力学行为.

1 实验部分

1.1 主要原料和试剂

Na 基蒙脱土(阳离子交换容量 CEC 约为 1.05 mmol/g),临安粘土厂,经实验室纯化处理;十八烷基三甲基氯化铵,工业品,上海经纬化工厂;十八烷基二甲基胺,工业品,上海经纬化工厂;苯乙烯,工业品,减压蒸馏精制;过硫酸钾,分析纯,上海试剂公司;硫酸镁,分析纯,上海试剂公司.

1.2 ADAC 的合成^[9]

将一定量的十八烷基二甲基胺与 3-氯丙烯混合溶解在一定量的乙醚中,在一定温度下反应 72 h 得到白色沉淀,过滤用乙醚反复洗涤得到粗产品,粗产品用乙酸乙酯重结晶两次得到反应性的阳离子表面活性剂 ADAC(最终收率约为 32%).

1.3 MMT 的有机化处理^[10]

称取 20 g 钠基蒙脱土,分散在 1000 mL 去离子水中,搅拌,升温至 40℃,加入一定量(按蒙脱土离子交换容量计算的理论用量的 120%)的十八烷基三甲基氯化铵或烯丙基十八烷基二甲基氯化铵,剧烈搅拌,保持温度 4~6 h,抽滤、用去离子水洗涤至无 Cl⁻(0.2% 的 AgNO₃ 溶液检验无沉淀生成),真空 80℃干燥至恒重得到有机蒙脱土(分别标记为 C₁₈MMT 和 AC₁₈MMT),研磨至 300 目备

用。

1.4 PS/MMT 纳米复合材料的制备

将一定量的有机 MMT 与配方量的苯乙烯常温下搅拌溶胀 10 h,搅拌下超声处理 20 min.在装有温度计、冷凝管、机械搅拌装置的夹套玻璃反应釜中,按配方(St:水:SDS = 30:100:0.75)依次加入定量的去离子水、乳化剂 SDS、苯乙烯和有机蒙脱土的混合液,升温到反应温度 75℃,加入引发剂 KPS 溶液(K2S2O8:水 = 0.075:20)聚合 6 h,将 10%的 MgSO₄ 溶液加入到聚合物乳液中得到凝聚物,过滤,用去离子水反复冲洗数次,70℃下真空干燥 24 h,得到聚合产物,即 PS/C₁₈ MMT 和 PS/AC₁₈ MMT 纳米复合材料。

1.5 测试与表征

用 XD-98(Philip X 光管)X 射线衍射仪测定蒙脱土的层间距 *d*,扫描速度为 2°/min,步宽为 0.02°,Cu 靶,管压为 36 kV,管流为 30 mA,狭缝分别为 1,0.32,1;用美国 PE DSC-7 测定样品的玻璃化转变温度,氮气气氛,升温速率 20 K/min;用日本电子 JEM-1200EX 电子显微镜观察复合乳液和纳米复合材料的微观结构,复合乳液采用悬滴法制样,纳米复合材料采用薄片法制样,加速电压 80 kV;动态力学性能采用美国流变科学仪器公司生产的高级流变扩展系统(2ARES-9A)测定,升温速率 2 K/min;ADAC 及 ADAC 与 St 的共聚物采用 ADVANCE DMX500 核磁共振谱表征,频率 500 MHz;用甲苯抽提纳米复合材料,抽提物的分子量及分子量分布的测定使用 Waters-150 型凝胶渗透色谱仪,采用 THF 为溶剂,流速为 1 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 ADAC 的表征

烯丙基十八烷基二甲基氯化铵的¹H-NMR 谱图如图 1 所示,分子中各个 H 核共振峰的化学位移如表 1 所示.可以看出,ADAC 中的 H 核的化学位移及个数与 3-氯丙烯及十八烷基二甲基胺(ODA)中的 H 核符合度较好,另外,N⁺的存在导致一些 H 核化学位移的偏移,说明采用季铵化反应得到了反应性的阳离子表面活性剂. ADAC 中的烯丙基可以与 St 发生共聚,我们将 ADAC 与 St 以 1:5 的质量比例混合进行本体聚合(聚合条件,引发剂 AIBN 为单体的 0.04 wt%,聚合温度 80℃),其共聚物¹H-NMR 谱图如图 2,可以看出,经过共聚后,ADAC 中的烯丙基上双键 H 核的特

征峰消失说明 ADAC 完全与 St 共聚.同时,我们对共聚物的分子量及分子量分布进行了测定(如表 2 所示),可以看出,由于 ADAC 的活性与 St 相比较低,St 与 ADAC 的共聚物的分子量较纯 PS 低,同时分子量分布指数变宽。

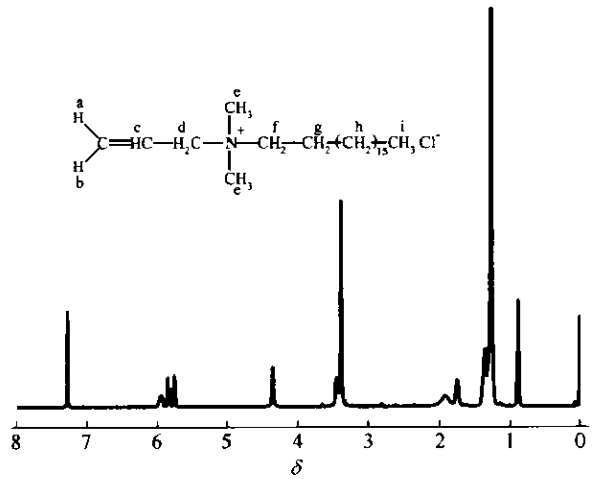


Fig. 1 ¹H-NMR spectrum of ADAC (in CDCl₃)

Table 1 ¹H-NMR spectra data of quaternary ammonium ADAC

Compound	Chemical shifts δ								
	H ^a	H ^b	H ^c	H ^d	H ^e	H ^f	H ^g	H ^h	H ⁱ
3-Propene chloride	5.30	5.17	5.93	4.05					
ODA					2.27	-	-	1.24	0.85
ADAC	5.82	5.76	5.99	4.35	3.38	1.96	1.75	1.25	0.88

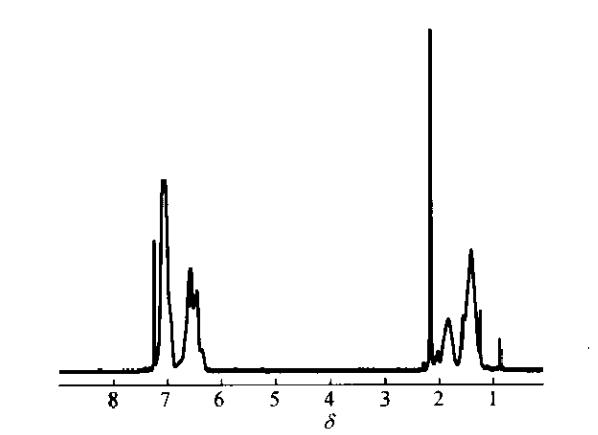


Fig. 2 ¹H-NMR spectrum of poly(styrene-co-ADAC) (in CDCl₃)

Table 2 The average molecular weight and dispersity of PS and poly(styrene-co-ADAC) (by bulk polymerization, St:ADAC = 5:1 in weights)

Sample	<i>M_w</i> × 10 ⁻⁴	<i>M_n</i> × 10 ⁻⁴	<i>M_p</i> × 10 ⁻⁴	<i>M_w</i> / <i>M_n</i>
PS	12.61	5.22	6.08	2.42
Copolymer	6.44	2.02	4.39	3.18

2.2 纳米复合材料的结构

对于蒙脱土, XRD 谱图中 d_{001} 面峰反映了层间距的大小. 根据 Bragg 方程 $\lambda = 2d\sin\theta$, 若蒙脱土的层间距变大, 2θ 减小, d_{001} 面峰向小角移动, 反之亦然. 图 3 是 Na-MMT、 C_{18} MMT、 AC_{18} MMT 及 PS/MMT 纳米复合材料的 XRD 谱图, 从图中可以看出, Na-MMT 经插层处理剂有机化处理后, d_{001} 面峰明显向小角移动, 说明插层处理剂进入到 MMT 的层间, 层间距由 1.25 nm 增加到 1.84 nm; 从图中还可以看出, 聚合得到 PS/ AC_{18} MMT 和 PS/ C_{18} MMT 纳米复合材料的 d_{001} 面峰均完全消失, 根据以往的文献报道^[11], 这说明 MMT 的片层完全剥离且无规的分散在 PS 基体中, 但是考虑到聚合物对 MMT 的“稀释”作用, 采用 TEM 来进一步观

察纳米复合材料的结构.

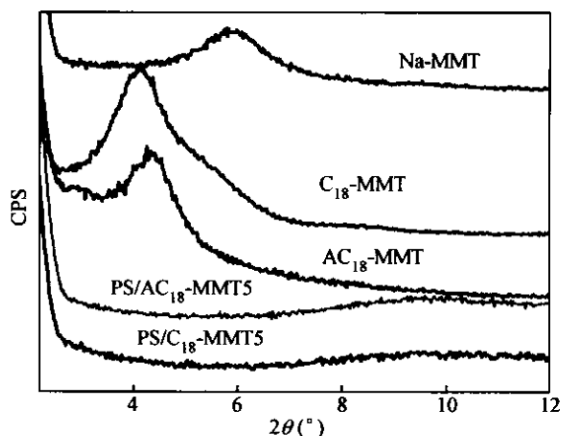


Fig. 3 XRD patterns of Na-MMT, AC_{18} MMT, PS/ C_{18} MMT5 and PS/ AC_{18} MMT5 nanocomposite

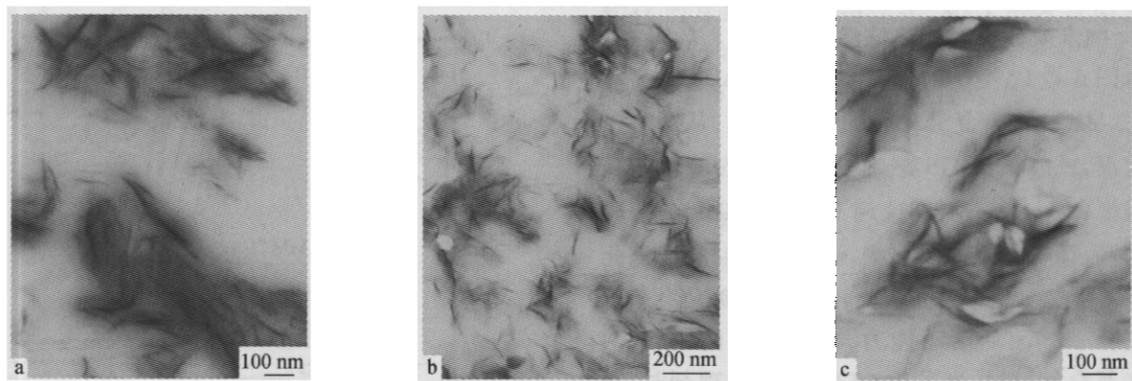


Fig. 4 TEM images of PS/ C_{18} MMT5 (a) and PS/ AC_{18} MMT5 (b, c) nanocomposites

图 4 为 PS/ C_{18} MMT 和 PS/ AC_{18} MMT 纳米复合材料经超薄切片 TEM 下观察得到 MMT 片层在聚苯乙烯基体中的分散形态, 图中黑色的细线为蒙脱土的片层, 可以看出, MMT 的片层均被剥离成纳米尺寸的片层, 长度为 100 ~ 200 nm, 厚度小于 10 nm, 一部分甚至被剥离成单个片层, 结合前面的 XRD 谱图, 说明 MMT 的片层以单个或几个片层的形式无规地分散在 PS 基体中而形成剥离型纳米复合材料.

同时, 采用悬滴法制样, 通过 TEM 观察了 MMT 在聚合物乳液中的分散情况, 结果如图 5 所示, MMT 的片层不是被包埋在乳胶粒子中, MMT 的片层较松散, 且与乳胶粒子紧紧相贴, 甚至造成了乳胶粒子的变形. 由此表明, 经反应性阳离子表面活性剂处理后的 MMT 在聚合过程中都处于乳胶粒的表面; 聚合反应使 MMT 的片层松散, 经熔融制样后 MMT 的片层可均匀地以剥离态结构分

散在 PS 基体中, 这与我们原位聚合制备 PP/MMT 纳米复合材料的情况相类似^[12].

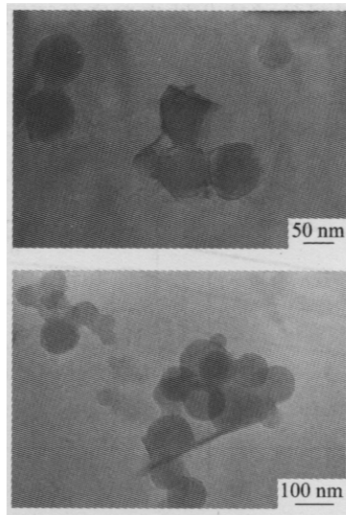


Fig. 5 TEM images of PS/ AC_{18} MMT emulsion

2.3 纳米复合材料中聚合物分子量及分子量分布

表 3 给出了纯 PS 及纳米复合材料经抽提得到的 PS 的分子量及分子量分布,可以看出,MMT 的存在使 PS 的分子量有所增加,分子量分布变宽.其原因是由于 MMT 的片层在聚合过程中始终

处于乳胶粒子的表面(见图 5),一定程度上阻碍了自由基进入到乳胶粒子中,乳胶中自由基寿命变长导致分子量的提高.对于 AC₁₈ MMT,除了上面的原因外,MMT 片层上的 ADAC 参与反应,导致链转移和链终止的增加,因此随着 AC₁₈ MMT 的增加,PS 的分子量逐渐降低.

Table 3 Input ratio of monomer to MMT, MMT content (wt%), the average molecular weight and polydispersities of PS and PS obtained from composite extracts

Sample	Input ratio of monomer/MMT	MMT content (wt%) determined by TGA	M_n $\times 10^{-4}$	M_n $\times 10^{-4}$	M_p $\times 10^{-4}$	M_w/M_n
PS	—	—	50.26	24.38	42.03	2.15
PS/AC ₁₈ MMT1	99/1	1.76	79.97	28.39	74.25	2.81
PS/AC ₁₈ MMT2	98/2	2.79	71.63	24.20	60.23	2.96
PS/AC ₁₈ MMT5	95/5	5.64	70.08	30.89	62.81	2.26
PS/C ₁₈ MMT5	95/5	5.98	78.27	28.76	70.34	2.72

2.4 纳米复合材料的热性能

图 6 是 PS、不同 MMT 含量的 PS/AC₁₈ MMT 和 PS/C₁₈ MMT5 纳米复合材料的 DSC 曲线,从图中可以看出,PS/AC₁₈ MMT5 纳米复合材料的玻璃化转变温度($T_g = 106.34^{\circ}\text{C}$)比纯 PS($T_g = 103.56^{\circ}\text{C}$)略有提高,而 PS/C₁₈ MMT5 ($T_g = 102.18^{\circ}\text{C}$)的玻璃化转变温度略有降低.玻璃化转变的温度取决于聚合物分子链段的活动能力,在剥离型的 PS/MMT 纳米复合材料中,当采用 OTAC 插层处理剂时,季铵盐分子链与 PS 为物理结合,OTAC 中烷基链对 PS 具有一定的增塑作用,当采用 ADAC 插层处理剂时,少量的 PS 分子链与有机化 MMT 的片层以化学键相连,限制了 PS 分子链的运动,因此,两种纳米复合材料的玻璃化转变温度的不同.

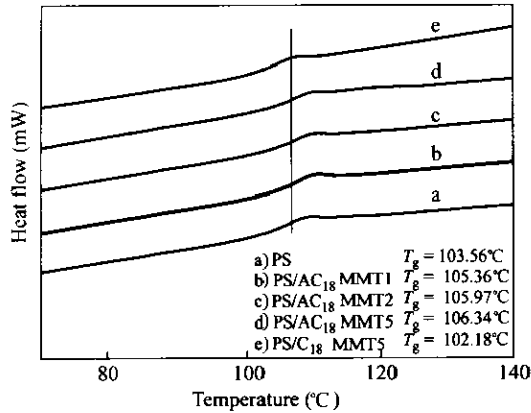


Fig. 6 DSC thermograms of PS and PS/MMT nanocomposite with different contents of MMT

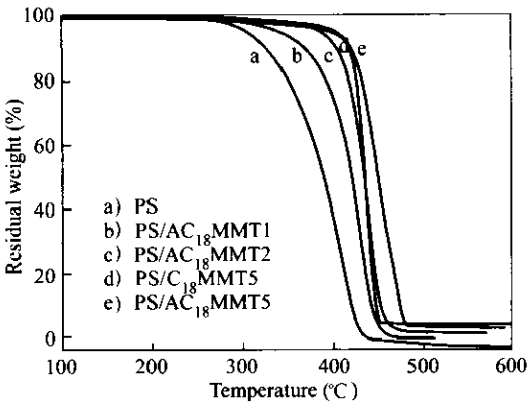


Fig. 7 TGA thermograms of PS and PS/MMT nanocomposite with different contents of MMT

TGA 谱图反映了材料的耐热性能.纯 PS、不同蒙脱土含量的 PS/AC₁₈ MMT 和 PS/C₁₈ MMT5 纳米复合材料的 TGA 分析结果如图 7 所示.可以看出,MMT 的引入不同程度地提高了 PS 的耐热性能,PS/AC₁₈ MMT 的耐热性能优于 PS/C₁₈ MMT,且随着 MMT 含量的提高,耐热性也提高.其主要原因一是 MMT 的剥离产生大量高比表面积的 MMT 片层,而 MMT 片层可有效阻碍了 PS 热分解产物的挥发;二是有机化处理的 MMT 片层与 PS 具有良好的界面相容性,较强的界面相互作用力也提高了复合材料的耐热性能,尤其是在 PS/AC₁₈ MMT 纳米复合材料中少量 PS 分子链与 MMT 的片层以化学键结合,使 PS/AC₁₈ MMT5 比 PS/C₁₈ MMT5 有更好的耐热性能,

2.5 纳米复合材料的动态力学性能

图8为纯PS、不同蒙脱土含量的PS/AC₁₈ MMT

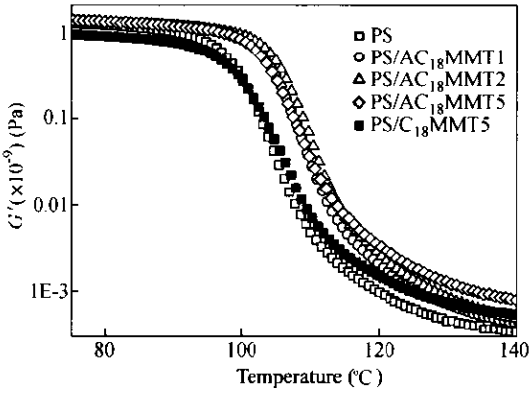


Fig. 8 Temperature dependence of G' for the pure PS and nanocomposite with different contents of MMT

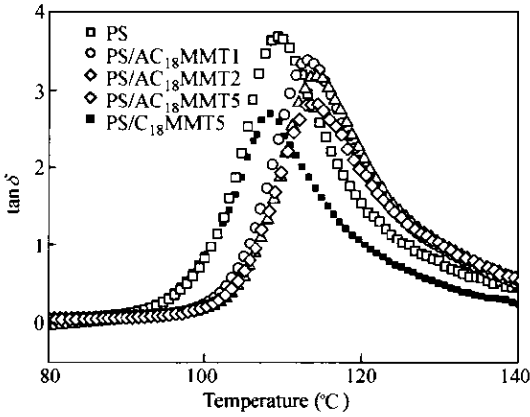


Fig. 9 Temperature dependence of $\tan \delta$ for the pure PS and nanocomposite with different contents of MMT

和 PS/C₁₈ MMT5 纳米复合材料的动态储能模量温度谱.可以看出,在玻璃化温度附近,MMT 的引入导致储能模量(G')增加,其原因是有有机化处理的 MMT 被剥离成厚度为几个纳米的片层,均匀地分散在基体中且与 PS 基体具有良好界面相容性.采用反应性阳离子表面活性剂改性的 MMT 与 PS 以化学键连接,从而使 PS/AC₁₈ MMT 纳米复合材料的储能模量与 PS/C₁₈ MMT 纳米复合材料的储能模量相比提高更大.图 9 是纯 PS 及两种纳米复合材料的动态损耗温度谱,从图中可以看出,MMT 的加入降低了损耗峰的高度,并且随着 MMT 量的增加,峰的高度逐渐降低. PS/AC₁₈ MMT5 与 PS/C₁₈ MMT5 在玻璃化温度处的动态损耗相差不大,其原因是对于 PS/AC₁₈ MMT,一部分 PS 链段与 AC₁₈ MMT 的片层以化学键连接,MMT 的片层限制了 PS 链段的运动,因此 PS 链段的摩擦损耗降低;对于 PS/C₁₈ MMT,OTAC 中烷烃链对 PS 具有一定的增塑作用,使得 PS 链段的自由体积增大,同样也降低了 PS 链段的摩擦损耗.另外,通过动态力学温度谱考察更清楚的表明 PS/AC₁₈ MMT 纳米复合材料的玻璃化温度较纯 PS 有一定程度的提高,而 PS/C₁₈ MMT 的玻璃化温度与纯 PS 相比则略有下降.

REFERENCES

- 1 Qiao Fang(乔放), Li Qiang(李强), Qi Zongneng(漆宗能), Wang Fosong(王佛松). Polymer Bulletin (高分子通报), 1997, (3): 135 ~ 143
- 2 Shu Zhongjun(舒中俊), Liu Xiaohui(刘晓辉), Qi Zongneng(漆宗能). China Plastics(中国塑料), 2000, 14(3): 12 ~ 17
- 3 Xu Weibing(徐卫兵), Bao Suping(鲍素萍), Shen Shijun(沈时俊), Tang Shupe(唐述培), He Pingsheng(何平笙). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2002, (4): 457 ~ 461
- 4 Zhu Jiedong(朱结东), Liao Mingyi(廖明义), Li Yang(李扬), Xu Hongde(徐洪德). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (4): 595 ~ 498
- 5 Vaia R A, Giannelis E P. J Am Chem Soc, 1995, 117: 7568 ~ 7674
- 6 Zhang W A, Chen D Z. Euro Polym J, 2003, 39: 2323 ~ 2328
- 7 Noh M W, Lee D C. Polymer Bulletin, 1999, 42: 619 ~ 626
- 8 Laus M, Camerani M, Lelli M, Sparnacci K, Sandrolini F. J Mater Sci, 1998, 33: 2883 ~ 2888
- 9 Zeng C, Lee L J. Macromolecules, 2001, 34: 4098 ~ 4103
- 10 Zhu J, Wilkie C A. Polym Int, 2000, 49: 1158 ~ 1163
- 11 Biswas M, Ray S S. Adv In Polym Sci, 2001, 155: 167 ~ 221
- 12 Zhang Yanwu(张延武). The Preparation and Characterization of Polypropylene(PP) Based Nanocomposites Prepared via *in situ* Polymerization(聚丙烯纳米复合材料原位聚合法制备及其表征). Doctoral Dissertation of Zhejiang University(浙江大学博士论文), 2004

EXFOLIATED PS/MMT NANOCOMPOSITES PREPARED BY EMULSION POLYMERIZATION

YANG Jintao, FAN Hong, BU Zhiyang, LI Bogeng

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Polymer Reaction Engineering Division, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract The cationic surfactant trimethyloctadecylammonium chloride (OTAC) and the reactive cationic surfactant allyldimethyloctadecylammonium chloride (ADAC) were used for the intercalation of MMT. PS/C₁₈ MMT and PS/AC₁₈ MMT nanocomposites were synthesized by *in situ* emulsion polymerization. The results of XRD and TEM showed that MMT was exfoliated into sheets of individual layers or few layers during polymerization and randomly dispersed in the PS matrix. TGA curves indicated that the degradation temperature of the nanocomposites was enhanced by the addition of MMT, moreover, the degradation temperature of PS/AC₁₈ MMT was higher than that of PS/C₁₈ MMT due to the existence of chemical links between PS and the layers of organ-MMT. The results of dynamic mechanical analysis showed that the storage modulus G' and loss factor $\tan\delta$ of PS were increased and decreased respectively with the addition of MMT. The glass transition temperature of PS/AC₁₈ MMT is higher than that of the pure PS while the glass transition temperature of PS/C₁₈ MMT is slightly lower than that of the pure PS.

Key words Polystyrene, Montmorillonite(MMT), Exfoliated PS/MMT nanocomposite, Emulsion polymerization