

新型茂钛催化剂原位本体聚合法制备间规聚苯乙烯/ 蒙脱土纳米复合材料*

沈志刚^{1,2} 赵微微¹ 黎华明² 祝方明² 林尚安^{2**}

(¹ 上海石油化工研究院 上海 201208) (² 中山大学高分子研究所 广州 510275)

摘 要 采用多碳氨基酸对蒙脱土进行改性,得到改性蒙脱土(MTN),并使其层间距扩大,在一定条件下用茂金属催化剂 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_3$ 进行苯乙烯原位聚合发现,在氨基酸改性的蒙脱土存在下,茂金属催化剂活性有所提高,能制得间规聚苯乙烯(*s*PS)/蒙脱土纳米复合材料,考察了蒙脱土用量对配位聚合的影响及该复合材料的形态结构、热稳定性和结晶性能。

关键词 间规聚苯乙烯, 改性蒙脱土, 纳米复合材料, 原位聚合

间规聚苯乙烯(*s*PS)是 Inihara 于 1986 年采用茂金属催化剂合成^[1],具有密度低、结晶速度快、熔点高等特点,而且间规聚苯乙烯吸水率低、耐热性、耐化学性、尺寸稳定性、流动性好,是一种良好的工程塑料,因而备受国内外研究者的关注。但由于 *s*PS 的熔点 270℃ 高于改性蒙脱土的稳定温度 250℃ 左右,所以如果采用熔融法进行插层的话,蒙脱土在加工熔融温度时就已经失去其改性后的结果,从而达不到聚合物对蒙脱土插层所需的层间距,无法制得纳米复合材料。Cheon 等^[2]采用 *a*PS(无规聚苯乙烯)、SMA(苯乙烯-顺丁烯二酸酐共聚物)和有机蒙脱土先熔融共混,再与主体 *s*PS 共混,得到纳米复合材料。林尚安等以轻度磺化间规聚苯乙烯(*S-s*PS)为增容剂,制得 *s*PS/尼龙/*S-s*PS/蒙脱土纳米复合材料^[3]。Wu 等采用溶液插层法,考察了 *s*PS/Clay 的多晶型行为^[4]。本文报道将苯乙烯预浸入以十二烷基氨基酸改性的蒙脱土中,剧烈搅拌形成稳定的悬浮液,在甲基铝氧烷和三异丁基铝的作用下,再加入自制的新型茂钛催化剂 $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_3$,进行原位配位聚合,聚合后生成的聚合物属于纳米复合材料,对其形态结构性能方面进行了观察。

1 实验部分

1.1 主要原料及测试

蒙脱土(MT),其 100 g 阳离子交换容量为 96 mmol,粒径为 40 ~ 60 μm ;十二氨基酸为分析纯

(东京化成); $\text{Cp}^*\text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_3$ 催化剂自制;苯乙烯为聚合级,高纯氮鼓泡脱氧 0.5 h 后,用活化过的氧化铝吸附以除去苯乙烯中杂质;甲基铝氧烷(MAO, 1.44 mol/L)、三异丁基铝(TIBA, 2 mol/L)均为德国 Witco 公司生产。PERKIN-ELMER DSC-7 示差扫描量热计在氮气保护下记录 DSC 谱,升温速率 2 K/min。¹³C-NMR 在 Bruker AMX-400 核磁仪获得,其中 *s*PS 先用氘代邻二氯苯于 135℃ 溶解,配成 7% (W/V) 溶液,于 100℃ 测试。用日本理学 D/max-3B 型 X-射线衍射仪连续记谱扫描进行 WAXD 测试。CuK α 辐射,后单色管,管电压为 40 kV,管电流为 30 mA,扫描速度为 2 °/min,扫描范围为 1 ~ 15°。用日本 H-600 型透射电镜进行 TEM 测试观测,加速电压为 100 kV,低电子束流小于 10 mA,采用超薄切片制样。光学相差显微镜测试用 OLYMPUS 相差显微镜观测,相差角 0°。

1.2 蒙脱土的改性

5 wt% 蒙脱土的水溶液(50 g 蒙脱土 + 950 g 水),加入适量浓硫酸,于 80℃ 剧烈搅拌下滴加过量的十二氨基酸水溶液(以 4 mL/min 速度滴加;23 g + 200 g 水)。滴加后恒温 3 h 后抽滤,并水洗至无硫酸根离子,70℃ 真空干燥至恒重,即得改性蒙脱土,记为 MTN。

1.3 间规聚苯乙烯/蒙脱土复合材料的制备

取新蒸馏的苯乙烯单体 200 mL,分别加入用改性后的蒙脱土 MTN 0、1、2、3、4、5、6、7、8(1 ~ 9 号),在聚合温度下机械搅拌 2 h 后,加入三异丁

基铝和 MAO, 20 min 后加入 $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_3$ 茂钛催化剂, 反应 1 h 后结束, 加入酒精酸化液终止反应. 将制得的间规聚苯乙烯取出, 抽滤, 并用无水乙醇洗两到三遍, 在 80℃ 得真空烘箱中干燥 24 h, 取出用碾钵碾碎, 用 200 目筛子筛选, 再在真空烘箱中干燥 24 h, 得粉体样品备用.

2 结果与讨论

图 1 是未改性蒙脱土(MT 曲线 a)和十二氨基酸改性蒙脱土(MTN 曲线 b)的红外光谱图, 从曲线 b 中可以看出, 十二氨基酸处理的蒙脱土在 2917 cm^{-1} 、2854 cm^{-1} 处出现新的多吸收峰为伯铵盐(N—H)的特征吸收峰, 在 1500 cm^{-1} 处的峰为(N—H)吸收峰, 从而说明粘土吸收了有机物^[5].

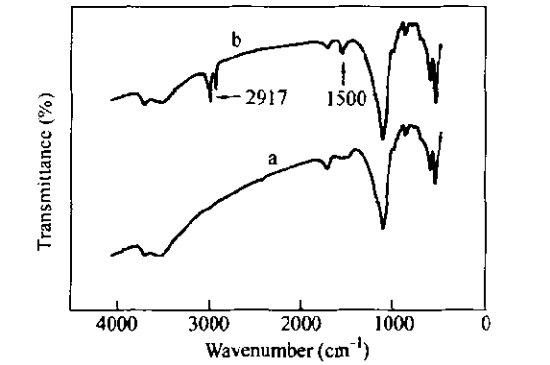


Fig. 1 IR spectra of MT (a) and MTN(b)

从表 1 可知, 十二氨基酸改性的蒙脱土对催化剂在一定范围内, 苯乙烯转化率反而有所上升, 这可能是蒙脱土在一定程度上对催化剂起到了负载化作用, 提高了催化剂活性. 加入蒙脱土后, 并不影响催化体系中苯乙烯的间规聚合特性, ^{13}C -NMR 谱图显示(图 2), 无论是否加入蒙脱土, 产物的波峰位置完全相同, 均与 sPS 特征峰位移一

Table 1 In-situ polymerization of styrene/MTN with $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_3$

Run	Styrene conversion (%)	MTN in yield (wt%)	A ($\times 10^{-6}$) ^b	s-PS (%) ^c	T _m (°C)
1	51.7	0	4.65	96.9	268
2	53.3	1.03	4.80	97.7	271
3	56.1	1.94	5.05	97.5	270
4	60.6	2.68	5.40	96.8	272
5	60.0	3.57	5.45	98.2	271
6	58.3	4.54	5.25	97.3	273
7	53.9	5.83	4.85	97.3	271
8	51.1	7.07	4.60	96.9	272
9	50.6	8.08	4.55	98.1	273

致^[6]. 蒙脱土的存在对产物间规度熔点影响不大, 聚合物熔点也有所上升.

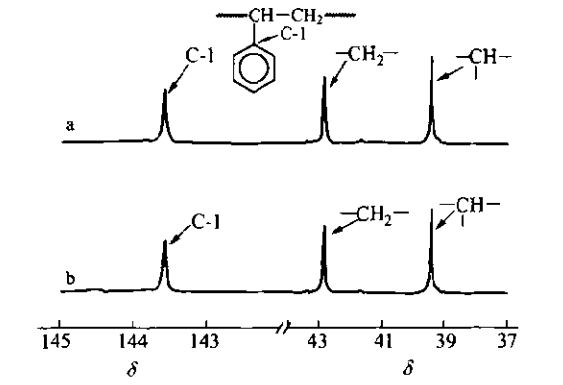


Fig. 2 ^{13}C -NMR spectra of (a) Run 1, (b) Run 4

从表 2 和图 3 中可以看出蒙脱土的加入使间规聚苯乙烯的结晶温度(T_c)提高, Run 4 试样(蒙脱土含量 2.68%)比 Run 1 试样(蒙脱土含量 0%)结晶温度高近 5℃. 和纯 sPS 比较, 原位法制备的复合材料中蒙脱土片层可能起到异相成核作用, 使材料结晶速率提高, 相对结晶度 X_c 增加(用 $\Delta H_c/\Delta H_f^0$ 计算测定^[7]), 随着蒙脱土含量的进一步增大, 相对结晶度趋于稳定.

Table 2 The thermal properties of sPS/MTN nanocomposites

Run	MTN in yield (wt%)	ΔH_m (J/g)	X_c (%)	T_c (°C)
1	0	23.86	44.8	226
3	1.94	25.63	48.2	229
4	2.68	26.68	50.1	231
5	3.57	26.87	50.5	232
6	4.54	26.73	50.3	234

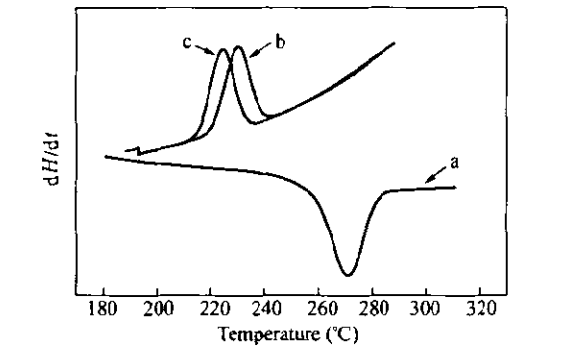


Fig. 3 DSC spectra of sPS/MTN composite samples
a) Run 4 first heating scan; b) Run 4 cooling scan; c) Run 1 cooling scan

图 4 是 X-射线衍射图, 曲线 a(未改性的蒙脱土)在衍射角 $2\theta = 6.82^\circ$ 的位置上出现很强的衍射

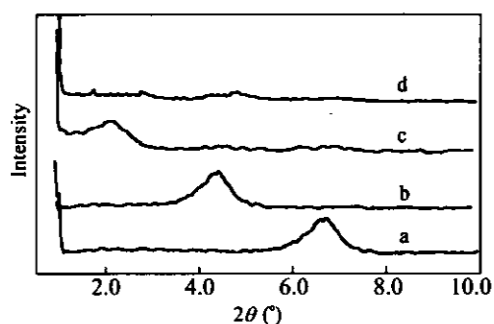


Fig. 4 XRD spectra of MT (a), MNT (b), sPS/MTN in Run 4, polymerization time 10 min (c) and sPS/MTN in Run 4, polymerization time 60 min (d)

峰, 曲线 b(改性的蒙脱土)在 $2\theta = 4.18^\circ$ 的位置上出现强的衍射峰, 根据 Bragg 方程可以算出蒙脱土的硅酸盐片层之间的距离:

$$2d\sin\theta = \lambda$$

式中 d 为硅酸盐片层之间的平均距离, θ 为半衍射角, λ 为入射 X-射线波长 ($\lambda = 0.154 \text{ nm}$). 因此, 计算得原土层间距离为 1.29 nm 左右, 有机土为 2.16 nm 左右, 从计算可以看出改性蒙脱土的层间距扩大了近一倍, 改性蒙脱土因为有部分体积大的有机基团取代了原土层间的钠离子, 而使片层间距增大. 图 4 中的曲线 c 的 XRD 图谱显示 (Run 4 聚合 10 min 后的材料), 层间距进一步扩大, 说明生成的聚合物撑开了蒙脱土片层, 曲线 d (Run 4 聚合 60 min 后的材料) 在小角方向 ($2\theta = 1^\circ \sim 10^\circ$) 尖锐衍射峰基本消失这一实验结果, 可推断出原位聚合后蒙脱土硅酸盐片层已部分剥离, 以纳米尺寸分散在 sPS 聚合物中^[3].

用透射电镜 (TEM) 进一步观察了 sPS/MTN 纳米复合材料中片层在 sPS 基体中的分散情况. 图 5 是改性过的蒙脱土的相差显微镜的照片, 粘土粒径基本在 $30 \sim 60 \mu\text{m}$ 之间. 图 6 是 Run 4 材料压片后的透射电镜照片 (放大倍数 2×10^4 倍), 黑色片状暗区厚度小于 40 nm , 表明粘土粒径在聚合过程中已由几十微米剥离为几十纳米的初级粒子^[8], 并均匀分散于 sPS 基体中. 图 7 是 sPS 材料与改性蒙脱土直接在 285°C 熔融共混 8 min 后, 材料经压片后的透射电镜照片, 发现没有纳米级片层出现, 取而代之的是团状黑区, 说明对于 sPS 直接采用熔融插层, 由于 sPS 的高熔点, 在加工温度改性蒙脱土结构已经破坏, 聚合物不能进入蒙脱土片层, 形不成纳米级分散的复合材料.

sPS 本身具有较好的耐热性能, 采用蒙脱土

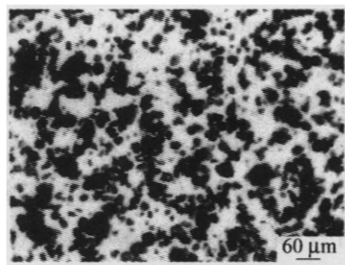


Fig. 5 Optical microscope photograph of MTN



Fig. 6 TEM photograph of sPS/MTN (Run 4)



Fig. 7 TEM photograph of sPS/MTN (melt-mixing)

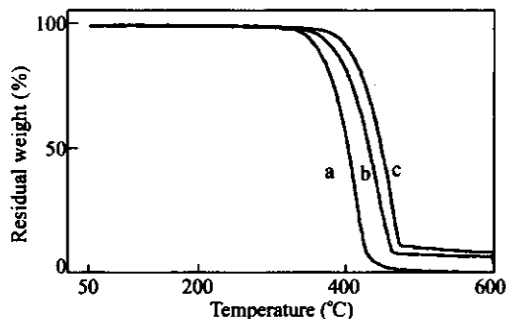


Fig. 8 TGA curves of pure sPS (a), sPS/MTN in Run 4 (b) and sPS/MTN in Run 5 (c)

插层的方法,可以进一步提高 *s*PS 的耐热性能。图 8 为 *s*PS/蒙脱土纳米复合材料在空气气氛中测得的 TGA 图,和纯 *s*PS 的聚合物比较,其耐热性有了很大的提高,可提高约 50℃,原因主要为蒙脱土片层在 *s*PS 基体中以纳米尺寸较均匀;*s*PS 分子链插入到蒙脱土片层间后使复合材料的物理交联点增多,这两方面的原因都会导致材料热稳定性提高。

在聚合时,加入改性蒙脱土和精制苯乙烯单体后要进行剧烈搅拌,使蒙脱土和苯乙烯单体形成稳定的悬浮液,否则蒙脱土会在苯乙烯熔液中沉淀分层,导致蒙脱土和苯乙烯溶液混合的不均

匀,这将会影响聚合插层的效果。

综上所述,本文研究了原位法制备 *s*PS/蒙脱土纳米复合材料,实验表明用十二烷基氨基酸改性蒙脱土不仅对催化剂无毒性,而且由于无机材料在聚合过程中能促使 *s*PS 分散不易聚结和包埋催化活性中心,催化剂活性不仅不降低反而有所升高;对 *s*PS/蒙脱土纳米复合材料的结晶性能进行了研究,结果表明加入蒙脱土后可以明显的提高 *s*PS/蒙脱土纳米复合材料的初始结晶度、结晶温度,对 *s*PS/蒙脱土纳米复合材料的热性能进行了研究,结果表明聚合物插入到片层之后,*s*PS/蒙脱土纳米复合材料的热分散温度得到提高。

REFERENCES

- 1 Ishihara N, Kuranoto M, Uoi M. *Macromolecules*, 1988, 21: 3356 ~ 3358
- 2 Park Cheon Il, Park O Ok, Lim Jae Gon, Kim Hyun Joon. *Polymer*, 2001, 42: 7465 ~ 7475
- 3 Li Huaming(黎华明), Shen Zhigang(沈志刚), Wang Jing(王进), Zhu Fanming(祝方明), Lin Shang'an(林尚安), *Journal of Function Polymers(功能高分子学报)*, 2002, 15(3): 261 ~ 265
- 4 Wu Tzongming, Hsu sungfu, Wu Jengyue. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics*, 2002, 40: 736 ~ 746
- 5 Wang Ke(王珂), Zhu Zhan(朱湛), Guo Bingnan(郭炳南), Liu Jiping(刘吉平). *Journal of Beijing of Technology(北京理工大学学报)*, 2002, 22(2): 240 ~ 244
- 6 Kawamura T, Toshima N. *Macromol Rapid Commun*, 1994, 15: 479 ~ 486
- 7 Krzysztowczyk, Niu X, Wesson R D. *Polymer Bulletin*, 1994, 33: 109 ~ 110
- 8 Chen Guangming(陈光明), Qi Zongneng(漆宗能). *Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报)*, 1999, 12: 1787 ~ 1789

In-situ PREPARATION OF *s*PS/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES WITH MONOTITANOCENE CATALYTIC SYSTEM

SHEN Zhigang^{1,2}, ZHAO Weiwei¹, LI Huaming², ZHU Fangming², LIN Shang'an²

(¹ Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208)

(² Institute of Polymer science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Abstract Syndiotactic polystyrene (*s*PS)/montmorillonite nanocomposites were prepared via in site intercalative coordination with $\text{Cp}^* \text{Ti}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{F})_3/\text{MAO}/\text{TiBA}$ catalytic system. The montmorillonite modified with 12-aminododecanoic acid can increase catalytic activity on some degree. The nanostructure features were revealed by X-ray diffraction and transmission electron micrographs. It was found that montmorillonite could be dispersed in the *s*PS as sheets of 40 nm thick by *in-situ* syndiotactic polymerization. However, the interaction between the organic material and silicate layer of clay is not thermally stable enough to resist the high melt processing temperature of *s*PS, so nanocomposite could not be achieved by melt mixing directly. The thermal properties of pure *s*PS and *s*PS/MTN were investigated. The crystallization temperature and relative crystallinity of the fabricated nanocomposite (3.57% MTN wt in *s*PS) increased obviously, it also had good thermal stability, the thermal decomposition temperature was about 50℃ higher than that of the pure syndiotactic polystyrene.

Key words Nanocomposite, Syndiotactic polystyrene, Montmorillonite, *In-situ* polymerization