

## PMMA/黑云母纳米复合材料的制备及表征\*

袁金凤\*\* 张留成

(河北工业大学化工学院高分子科学与工程研究所 天津 300130)

**摘 要** 采用乳液聚合法制备了聚甲基丙烯酸甲酯/黑云母(PMMA/VMT)纳米复合材料,其中的黑云母经甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵有机改性,所得复合材料经 XRD、FT-IR、DSC、TG 等测试结果证明云母已经被有效的剥离,复合材料的耐热性能、玻璃化转变温度( $T_g$ )比 PMMA 都有所提高,但聚合反应速率有所下降,复合材料中可萃取的聚合物粘均分子量升高。

**关键词** PMMA, 云母, 纳米复合材料, 乳液聚合

聚甲基丙烯酸甲酯俗称有机玻璃(PMMA),通常是采用本体法生产透明结构制品,也有采用悬浮法和溶液法制备模塑料,之后可进行挤出或注塑成型。除传统应用范围之外,乳液法 PMMA 制品的发展和应用范围越来越广,如用于涂料、乳液树脂、“人造大理石”、树脂改性剂等。但 PMMA 还存在某些性能缺陷,如耐热性较低、吸水率偏大、机械强度还不够高等。近年来,对聚甲基丙烯酸甲酯进行改性的研究较多,如在 PMMA 分子链中引入庞大的刚性侧基或在其主链中引入环状结构,从而提高 PMMA 树脂的耐热性能,以及用丙烯酸系弹性体与 MMA 共聚制备高抗冲型 PMMA 树脂<sup>[1]</sup>。采用层状无机盐类如粘土对 PMMA 进行改性已有报道<sup>[2-8]</sup>,但用天然黑云母(VMT)制备 PMMA 纳米复合材料的研究,目前国内外尚鲜见公开报道。本文采用天然黑云母作为无机组分,用甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)对黑云母进行有机化处理,然后通过乳液聚合制备了 PMMA/VMT 纳米复合材料,并通过 XRD、FT-IR、DSC、TGA 等测试方法对复合材料的结构及性能进行了表征。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

甲基丙烯酸甲酯,工业纯,北京东方化工厂,经减压蒸馏精制;十二烷基硫酸钠(SDS),化学纯,天津化学试剂三厂,直接使用;过硫酸钾( $K_2S_2O_8$ ),化学纯,北京化工厂,经重结晶精制后

使用;甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵,工业纯,无锡新宇化工有限公司,直接使用;黑云母(300目),工业品,河北省石家庄地区。

### 1.2 有机化黑云母(DMC-VMT)的制备

在锥形瓶中放入 10 g 黑云母,在磁力搅拌下用 10% 硝酸处理 2 h,水洗至中性,之后将黑云母转入装有搅拌器及回流冷凝器的三口瓶中,加入适量的 30% DMC 水溶液,在 85℃ 下搅拌处理 24 h,离心分离后用无离子水充分洗涤烘干,过筛(300 目)备用。

### 1.3 有机化黑云母的萃取实验

将有机改性黑云母(DMC-VMT)在索氏提取器中用四氢呋喃充分萃取(亦称抽提)24 h,所得样品(DMC-VMT')烘干后待测。

### 1.4 PMMA/VMT 复合材料的制备

**1.4.1 常规法** 在装有搅拌器及回流冷凝器的四口瓶中,将一定量的黑云母或有机改性黑云母加入 100 mL 溶有 1 g 十二烷基硫酸钠和 0.1 g 过硫酸钾的乳液中均匀搅拌一段时间之后,加入 34 g 甲基丙烯酸甲酯,继续搅拌 30 min,然后通  $N_2$  排除体系中的氧,水浴升温至 70℃ 反应 2.5 h。乳液经冷冻破乳、洗涤抽滤,于 100℃ 下真空干燥至恒重,得粉末状产品。其中黑云母制得的复合材料代号为 PMMA-VMT,用有机改性黑云母制得的复合材料代号为 PMMA-DVMT-1。

**1.4.2 浸润法** 将一定量的有机改性黑云母加入装有 33.4 g 甲基丙烯酸甲酯的锥形瓶中,在室温下搅拌 4 h,然后加入到四口瓶反应器中,与

\* 2003-11-09 收稿,2004-01-20 修稿; \*\* 通讯联系人

溶有 1 g 十二烷基硫酸钠和 0.1 g 过硫酸钾的预乳液共同搅拌一段时间后,通  $N_2$  排除体系中的氧,水浴升温至  $70^\circ C$  反应 2.5 h. 乳液经冷冻破乳、洗涤抽滤,于  $100^\circ C$  下真空干燥至恒重,得粉末状产品,所得复合材料代号为 PMMA-DVMT-2.

### 1.5 表征

X-射线衍射分析,用德国 DMAX-RC 型 X-ray 衍射仪连续记谱扫描,  $Cu K\alpha$  辐射,管电压 45 kV,管电流 180 mA,扫描速度  $1^\circ/min$ ,计数率 1 K,滤波片为石墨单色器,扫描范围  $1.5 \sim 40^\circ$ . 红外光谱分析(FI-IR)用德国 BRUCK 公司的 Vector-22 型傅立叶变换红外光谱仪进行测试. 热失重分析(TGA),用美国杜邦公司 SDT-2960 型热分析仪,测定云母及复合材料的热失重曲线,升温速率  $20 K/min$ ,  $N_2$  气氛,  $N_2$  流速为  $40 mL/min$ ,扫描范围从室温到  $800^\circ C$ . 使用美国杜邦公司 DSC-2910 型差示扫描量热仪进行差热分析,在氮气保护下,升温速度  $10 K/min$ ,升温范围从室温到  $200^\circ C$ . 用丙酮作溶剂,将萃取得到的聚合物配成  $0.003 g/mL$  的溶液,在  $25^\circ C$  的恒温水浴中用毛细管直径为  $0.49 mm$  的乌氏粘度计测定聚合物分子量,根据 Mark-Houwink 经验公式  $[\eta] = KM^\alpha$  求出聚合物的粘均分子量. 聚合反应过程中,每隔一定时间间隔取样,用重量法测定转化率,所得转化率与时间关系曲线微分即得到反应速率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 改性黑云母的微观结构分析

黑云母是一种 2:1 型层状硅酸盐,其分子组成通常为  $M_x(Mg)_3[Al_xSi_{4-x}O_{10}](OH)_2$  (其中 M 代表可交换阳离子),通常黑云母的离子交换能力为  $100 mmol/100 g$ . 本研究采用含有不饱和双键的季铵盐 DMC 对黑云母进行离子交换处理,一方面对黑云母层间吸附的阳离子进行置换,另一方面 DMC 的双键可以进行聚合,DMC 一旦聚合形成大分子链就会将黑云母片层撑开,这样就有利于黑云母与 PMMA 之间形成纳米级分散.

图 1 为黑云母和 DMC 处理黑云母抽提前后(DMC-VMT、DMC-VMT')的红外光谱图. 从图 1 可以看出,在 DMC 改性黑云母(DMC-VMT)的谱图中,黑云母的 Si—O—Si 骨架振动特征吸收峰向高波数移动( $1011 cm^{-1} \rightarrow 1086 cm^{-1}$ ),而且吸收峰的峰形变宽,这可以说明黑云母经稀硝酸、DMC 处理之后,晶体结构发生了变化. 在  $1718 cm^{-1}$ 、

$1475 \sim 1460 cm^{-1}$ 、 $1300 cm^{-1}$  处分别出现了新的吸收峰,其中  $1718 cm^{-1}$  处为羰基伸缩振动( $\nu_{C=O}$ )的吸收峰, $1475 \sim 1460 cm^{-1}$  处为甲基和亚甲基的弯曲振动( $\delta_{CH_3}$ 、 $\delta_{CH_2}$ ), $1300 cm^{-1}$  处为碳氧基的伸缩振动( $\nu_{C-O}$ ),这说明改性黑云母中含有 DMC 分子中的特征基团,但是在 DMC-VMT 谱图中并未发现不饱和双键的特征吸收峰,这说明 DMC 在热的作用下发生了聚合反应,形成了 PDMC 大分子. 为了充分证明 PDMC 大分子确实与黑云母形成了化学键力,而不是在云母层外就已经聚合,我们对经四氢呋喃抽提后的改性黑云母(DMC-VMT')进行了红外光谱测定,从谱图中可以看出,代表 PDMC 的特征峰均未消失,这可以证明 PDMC 确实与黑云母形成了化学键力. 黑云母的 Si—O—Si 骨架振动特征吸收峰的峰形变宽,说明黑云母的晶体结构经抽提后又有了新的调整,这还有待于进一步研究.

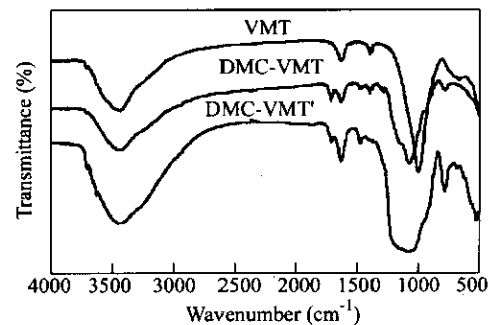


Fig. 1 FT-IR spectra of VMT, DMC-VMT and DMC-VMT'

图 2 为黑云母经 DMC 处理前后以及改性黑云母经四氢呋喃抽提后的 XRD 谱图,可以看出,黑云母(VMT)在  $2\theta = 8.7^\circ$  处有一衍射峰,表明黑云母为晶体结构,其晶层间距约为  $1 nm$ ,而经 DMC 处理后黑云母的谱线中已基本没有衍射峰,这说明 DMC 已经插入黑云母层间并与其中的金属阳离子发生了离子交换反应,而 DMC 中含有的不饱和双键在热的作用下发生了聚合反应,从而将黑云母的晶层撑开,以至发生剥离(改性黑云母经四氢呋喃抽提后, XRD 谱线没有变化). DMC-VMT 谱线中  $2\theta = 8.7^\circ$  处有一强度极其微弱的衍射峰,说明只有极少量的晶层没被撑开,这与红外光谱所得结果相一致.

图 3 为黑云母(VMT)、DMC 改性黑云母(DMC-VMT)及四氢呋喃抽提改性黑云母(DMC-VMT')的热失重分析曲线,从 3 条曲线所得结果

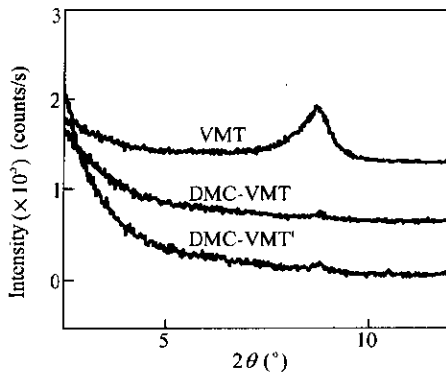


Fig. 2 XRD curves of VMT, DMC-VMT and DMC-VMT'

可以计算出进入黑云母层间的有机阳离子数为 37.8 mmol/100 g, 这说明黑云母层间仍有一多半的无机阳离子存在, 其主要原因是 DMC 进入黑云母层间在热的作用下发生了聚合反应, 形成的 PDMC 大分子占有较大空间, 使得黑云母层间的一部分无机阳离子无法与其它 DMC 阳离子继续进行离子交换。

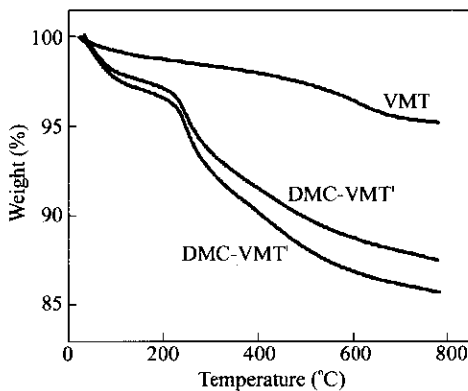


Fig. 3 TGA curves of VMT, DMC-VMT and DMC-VMT'

## 2.2 复合材料的 XRD 分析

图 4 为 PMMA 及 PMMA-VMT(DVMT) 复合材料的 X-射线衍射谱图, 其中 PMMA-VMT 为用无机黑云母制备的复合材料, PMMA-DVMT 为用有机改性黑云母制备的复合材料. 在 PMMA-VMT(DVMT) 3 种复合材料的 XRD 曲线中代表黑云母晶体结构的衍射峰均已消失, 这说明黑云母的晶体结构在聚合物基体中以单片层形式分布. 用常规法制备的 PMMA-VMT、PMMA-DVMT-1 复合材料的衍射曲线均与纯 PMMA 相当, 在采取浸润法制备的 PMMA-DVMT-2 复合材料的 X 射线衍射曲线中, 出现了非晶聚合物 PMMA 分子链整体排列有序度相对应的散射峰, 这说明复合材料中聚合物

分子链整体排布有序度比纯 PMMA 树脂有所提高<sup>[9]</sup>, 亦即改性黑云母与单体的预浸润过程利于 PMMA 形成过程中的定向排布。

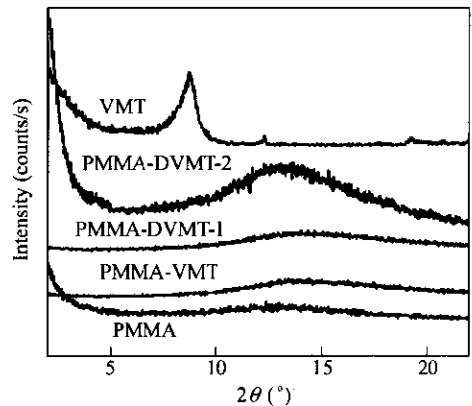


Fig. 4 The XRD curves of VMT, PMMA and PMMA-VMT(DVMT) composites

## 2.3 聚合过程分析

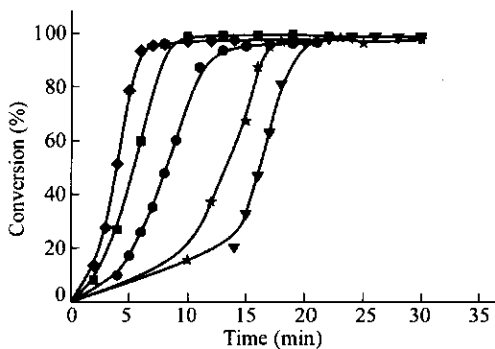
表 1 系采用粘度法测定的 PMMA 及 PMMA/VMT(DVMT) 纳米复合材料萃取物的粘均分子量, 从表中数据可以发现, 天然黑云母的加入对 PMMA 的分子量影响不大, 而 DMC 改性黑云母的加入则使聚合物的平均分子量提高, 分子量的提高值与黑云母的百分含量无线性关系, 而采取浸润法制备的复合材料中 PMMA 平均分子量提高近一倍多. 黑云母经 DMC 改性之后, 云母层发生剥离, DMC 聚合生成 PDMC, 在 PDMC 的分子链中含有大量的季铵阳离子, 当黑云母分散在水中时, 这些季铵阳离子周围的氯离子游离到水溶液中, 而当聚合反应过程中引发剂分解出的自由基与这些含有大量季铵阳离子的黑云母相遇后, 自由基很容易失去活性, 使聚合反应出现诱导期, 诱导期的长短依加入的黑云母百分含量增加而延长, 而一部分自由基则进入增溶胶束引发聚合反应, 此时自由基再次进入增溶胶束的时间间隔因黑云母的阻挡作用而延长, 从而使链增长反应时间增加, 聚合物活性链寿命延长, 宏观上表现为聚合物的平均分子量增大, 这种推测在聚合反应动力学研究中得到了验证. 而采取单体与黑云母预先浸润的方法, 使单体与黑云母之间得以很好的分散, 将此浸润液加入到乳液后, 这些浸润有单体的黑云母周围也被乳化剂分子包围, 当自由基进入到这些含有黑云母片层的增溶胶束后, 聚合物活性链在黑云母片层近旁进行链增长, 从而使聚合物链趋于有序排列, 这在 PMMA-DVMT-2 的 XRD 曲线

中也有表现(图 4)。

**Table 1** Viscosity average molecular weight ( $\bar{M}_v$ ) of PMMA/VMT (DVMT) nanocomposites

$c_{\text{VMT}}(\%)$	$\bar{M}_v (\times 10^{-4})$		
	PMMA/VMT	PMMA/DVMT-1	PMMA/DVMT-2
0	70.0	70.0	70.0
0.1	63.6	114.6	153.7
0.2	71.9	91.6	107.3
0.5	67.2	123.1	162.0
1.0	75.0	120.8	148.1

图 5 为 PMMA/DVMT-1 在 70℃ 聚合反应过程的单体转化率与反应时间的关系曲线,对每条曲线微分可得反应速率  $R_p$  ( $R_p = [M_0] \times dx/dt$ ),从图中可以看出,纯 PMMA 聚合反应在不到 3 min 就进入恒速段,而 PMMA/DVMT-1 复合乳液的反应加速度随着云母添加量增加而有所下降,当云母质量百分含量为 1.0% 时,经过大约 15 min 反应才进入恒速段.经过计算,纯 PMMA 聚合反应恒速段的反应速率约为  $0.06 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,而加入 DMC 处理黑云母(DVMT)的复合乳液恒速段聚合反应速率均下降,但是并非加入的云母越多聚合反应速率下降越多,当云母质量百分含量为 0.2% 时,复合乳液恒速段的反应速率约为  $0.03 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ,而继续增加云母百分含量反应速率有所回升,当云母质量百分含量为 1.0% 时,复合乳液恒速段的反应速率为  $0.04 \text{ g} \cdot \text{mL}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$



**Fig. 5** Conversion of monomer with time  
Reaction temperature: 70℃  
◆ 0% DVMT; ■ 0.1% DVMT; ● 0.3% DVMT;  
★ 0.5% DVMT; ▼ 1.0% DVMT

## 2.4 PMMA-VMT(DVMT)的差示扫描量热分析(DSC)

表 2 为 PMMA/VMT(DVMT)复合材料的玻璃化转变温度  $T_g$ ,从表中数据可以看出,复合材料的玻璃化转变温度( $T_g$ )比纯 PMMA 树脂稍有提高.在浸润法制备的复合材料 PMMA-DVMT-2 中,黑云母质量百分数为 0.5% 时玻璃化转变温度提高较为明显(约为 10.8℃).

**Table 2** Glass transition temperature of PMMA/VMT (DVMT) nanocomposites

$c_{\text{VMT}}(\%)$	$T_g(^\circ\text{C})$		
	PMMA/VMT	PMMA/DVMT-1	PMMA/DVMT-2
0	122.0	122.0	122.0
0.1	126.0	125.2	124.3
0.2	124.8	124.3	124.8
0.3	123.0	123.0	125.5
0.5	123.5	123.4	132.8
1.0	122.0	122.0	122.5
2.0	122.3	119.5	122.3

## 2.5 PMMA-VMT(DVMT)的热失重分析(TGA)

表 3 为 PMMA 及 PMMA-VMT(DVMT)经热失重分析所得的热分解温度,对于不同的黑云母及不同的制备方法,复合材料的热分解温度在黑云母质量百分含量为 0.1% ~ 1.0% 时均有增加,而

**Table 3** Thermal decomposition temperature ( $T_d$ ) of PMMA and PMMA/VMT(DVMT) nanocomposites

$c_{\text{VMT}}(\%)$	$T_d(^\circ\text{C})$		
	PMMA/VMT	PMMA/DVMT-1	PMMA/DVMT-2
0	372.7	372.7	372.7
0.1	399.0	394.3	389.1
0.3	386.5	396.7	398.4
0.5	374.9	390.3	400.6
1.0	376.6	383.5	385.7
2.0	372.9	372.2	371.9

当黑云母含量增至 2.0% 时,复合材料的热分解温度不再增加,这说明黑云母的添加量有一最佳范围.当树脂基体中的黑云母含量逐渐增加时,黑云母颗粒容易团聚从而形成较大的凝聚体,不利于在树脂基体中的均匀分散,只有添加量达到某一最佳范围时,才能够与树脂形成最有效的增强作用,使复合材料的耐热性能得到最大限度的提高,从表 3 中数字亦可以得出如上结论.

## REFERENCES

- 1 Ma Zhanbiao(马占鏢). Methacrylate Resin and the Application(甲基丙烯酸酯树脂及其应用). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 2002. 44 ~ 53
- 2 Li Qingshan(李青山), Bai Dean(白德安), Cai Chuanying(蔡传英), Jia Hongge(贾宏革). China Powder Science and Technology(中国粉体技术), 2000, 6: 273 ~ 275
- 3 Wang Yizhong(王一中), Wu Baohua(武保化), Yu Dingsheng(余鼎声). Journal of Beijing University of Chemical Technology(北京化工大学学报), 2000, 27(2): 25 ~ 28
- 4 Masami Okamoto, Satoshi Morita, Hideyuki et al. Polymer, 2000, (41): 3887 ~ 3890
- 5 Zhang Jing(张径), Yang Yukun(杨玉昆). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2001, (1): 79 ~ 83
- 6 Li Qingshan(李青山), Bai Dean(白德安), Wang Huimin(王慧敏). Journal of Qiqihar University(齐齐哈尔大学学报), 2001, 17(4): 4 ~ 5, 13
- 7 Hwu J M, Jiang G J, Gao Z M, Xie W, Pan W P. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83: 1702 ~ 1710
- 8 Du Jianxin, Zhu Jin, Wilkie Charles A, Wang Jianqi. Polymer Degradation and Stability, 2002, 77: 377 ~ 381
- 9 Zhou Guien(周贵恩). X-Ray Diffraction Analysis of Polymer(聚合物 X 射线衍射). Hefei(合肥): University of Science and Technology of China Press(中国科技大学出版社), 1989. 179 ~ 187

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF PMMA/VMT NANOCOMPOSITES

YUAN Jinfeng, ZHANG Liucheng

*(Institute of Polymer Science & Engineering, School of Chemical Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130)*

**Abstract** Poly(methyl methacrylate)/vermiculite PMMA/VMT nanocomposites were synthesized by emulsion polymerizations in aqueous dispersions containing vermiculite which were modified by methacryloyloxyethyl trimethyl ammonium chloride (DMC). The structure of the nanocomposite was investigated by XRD, FT-IR, DSC and TGA. The results shows that exfoliate structures of vermiculite exist in the PMMA/VMT nanocomposites. Thermal decomposition temperature and glass transition temperature of PMMA/VMT nanocomposites have been improved at lower VMT contents ( $\leq 1.0$  wt %). The reaction rate of polymerization decreased with adding vermiculite modified by DMC. The viscosity average molecular weight of PMMA/VMT nanocomposites has been in creased.

**Key words** PMMA, Vermiculite, Nanocomposites, Emulsion polymerization