

乳液聚合法制备聚苯乙烯/Mg-Al 层状双氢氧化物纳米复合材料*

张泽江^{1,2,3} 梅秀娟² 徐成华¹ 冯良荣¹ 邱发礼^{1**}

(¹ 中国科学院成都有机化学研究所 成都 610041) (² 公安部四川消防研究所 成都 611830)

(³ 中国科学院研究生院 北京 100039)

摘 要 采用乳液聚合法制备阻燃性聚苯乙烯/Mg-Al 层状双氢氧化物(LDHs)纳米复合材料.通过对不同合成条件下复合材料的 XRD 谱,讨论了纳米复合材料的形成过程;经 SEM 图证实了 LDHs 是以剥离的纳米级层片分散在基体中的;TG 和 DSC 谱图揭示了 LDHs 纳米层板可有效提高 PS 的热稳定性,并可使 PS 的玻璃化转化温度明显提高;当层状双氢氧化物在插层复合材料中含量为 14.92% 时,纳米复合材料的氧指数可达 23.5%,其用量比在 PS 中直接添加纳米 LDHs 时要少约一倍.文中还分析了纳米复合材料的形成过程.

关键词 聚苯乙烯, 纳米复合材料, 层状双氢氧化物, 乳液聚合

自 1971 年 Miyata^[1]第一次在公开刊物上发表了有关层状双氢氧化物作催化剂前驱体的报道后,人们在探讨层状双氢氧化物的制备方法、层间改性、结构表征及阻燃^[2]应用等方面的研究十分活跃.尤其是制备性能优异的新型聚合物/Mg-Al 层状双氢氧化物(简称 LDHs)纳米复合材料对阻燃行业具有重要的意义^[3].在这类材料中研究最多的是聚合物/粘土纳米复合材料^[4,5];近年来,聚合物/Mg-Al 型层状双氢氧化物纳米复合材料也渐成为了众多学者^[6-9]广泛关注的目标.本文采用乳液聚合法制备了阻燃性聚苯乙烯(PS)/LDHs 纳米复合材料,并用 XRD、SEM、TG、DSC 和氧指数测试等方法对纳米复合材料的性能和结构进行了确证和表征.

1 实验部分

1.1 原料

按文献报道方法^[10]合成纳米 Mg-Al 层状双氢氧化物,产物的结构式为 $\text{Mg}_{6.41}\text{Al}_{1.70}(\text{OH})_{15.92}\text{CO}_3 \cdot 4.26\text{H}_2\text{O}$,粒径约 10~40 nm.其余试剂均为分析纯.

1.2 插层纳米复合材料的制备

在搅拌下将 5.2 g 苯乙烯与 3.3 g 正戊醇混合,然后再滴加 91.5 g 含 9.1 g 十二烷基硫酸钠(SDS)的溶液,磁力搅拌 10 min 至溶液澄清透明,此时微乳液即已形成^[11].

在氮气保护下,在制得乳液中加入 10 mL 溶有 0.5 g NaOH 的溶液,然后在 30 min 内,搅拌下滴加已配好的 10 mL 含 0.7 g $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 0.47 g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 混合液;并用 NaOH 的溶液调节 pH = 10,继续搅拌 30 min.

继续在氮气保护下,搅拌加入 5 mL 含 0.05 g 过硫酸钾(KPS)的溶液,并于 70℃ 时聚合反应 6 h,反应液呈泛蓝乳液状.然后室温陈化 24 h,使生成的层状化合物充分晶化.

在剧烈搅拌下将上述产物加入 150 mL 甲醇中,使体系破乳,沉淀,过滤,并用 70℃ 2000 mL 去离子水反复冲洗数次,然后在 105℃ 干燥 6 h,得复合材料 C.

改变 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的量为 0.175 g 和 0.117 g, 0.35 g 和 0.235 g, 0.875 g 和 0.587 g, 1.05 g 和 0.705 g,可得到系列复合材料样品 A, B, D 和 E;为对比分析,在不加入 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的情况下,制得了聚苯乙烯.

1.3 性能表征

分别采用 X'Pert Pro MPD X 射线衍射仪(Philips, $\lambda = 0.15405$ nm,扫描范围 2~85°,扫描速率 2°/min), JSE-5900LV V4105X 射线能谱仪, SP-102B-3M90 极限氧指数测定仪测试样品性能,得出 XRD 图, SEM 图,以及 LOI 数据等.采用 Perkin-

* 2004-04-27 收稿, 2004-07-27 修稿;国家重点基础研究专项经费(项目号 2001CB409607)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: zjjzzjz@mail.sc.cninfo.net

Elmer TGA7 热分析仪(美国 PE 公司)在氮气流($80 \text{ cm}^3/\text{min}$)中以 10 K/min 测定其 TG 曲线曲线(样品量 $1 \sim 2 \text{ mg}$)。采用 Perkin-Elmer DSC7 热分析仪(美国 PE 公司),在氮气流($80 \text{ cm}^3/\text{min}$)中以升温速率 10 K/min 测定其 DSC 曲线(样品量 $1 \sim 2 \text{ mg}$, 峰温误差 2°C , 热值偏差 $\pm 6\%$)。

2 结果与讨论

2.1 纳米复合材料的 XRD 谱图

图 1 为聚苯乙烯微乳液在 25°C 下聚合反应 30 min 所得样品 C-1 的 XRD 谱图。

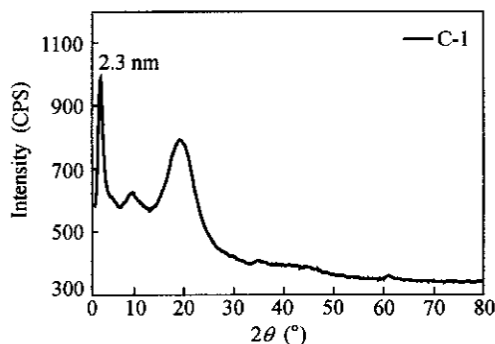


Fig. 1 The X-ray diffraction pattern of sample C-1

由于反应层状化合物特征的是其低角衍射峰,即其 001 晶面峰.对于 LDHs 层状双氢氧化物,001 面峰的 d_{001} 大小直接反应了其层间距的大小,其值在未插层状态下为 0.78 nm ($2\theta = 3.2^\circ$)^[12];从图 2 可知,样品 C-1 的 d_{001} 面峰的基本层间距为 2.3 nm ($2\theta = 3.0^\circ$).因此样品 C-1 的层间距已被增大.这是由于苯乙烯微乳液分子或苯乙烯的低聚体的分子结构比水分子, OH^- 或 NO_3^- 大,它进入层间后,可扩大其层间距.这也正好证明了苯乙烯微乳液已进入 LDHs 层间.此时 LDHs 层状双氢氧化物的层间距虽增大了,但还未形成剥离结构。

从图 2 可知,随着聚合反应条件的改变,即升高聚合反应温度和延长反应时间,产物 001 晶面峰强度逐渐减弱,衍射峰趋向于变平坦,因此其 d_{001} 值变大;同时衍射峰也在向更低角度方向移动, 2θ 减小,至样品 C-6 与 C-7 时,在低角度范围内基本没有任何峰,也就是反应层状化合物特征的 001 晶面的衍射峰消失.这证明了随着聚合反应的进行,进入层间的苯乙烯微乳液也渐发生聚合,形成立体聚苯乙烯聚合物,迫使 LDHs 发生了剥层现象,层状结构被破坏,其层板剥离后分散于聚合物基体中。

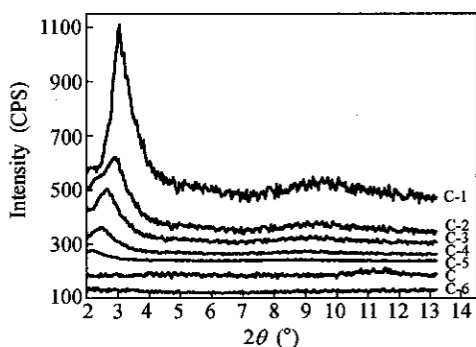


Fig. 2 The X-ray diffraction patterns of (C-1) PS/LDHs stirred at 25°C for 30 min, (C-2) PS/LDHs stirred at 25°C for 6 h, (C-3) PS/LDHs stirred at 40°C for 1 h, (C-4) PS/LDHs stirred at 40°C for 6 h, (C-5) PS/LDHs stirred and polymerized at 40°C for 12 h, (C) PS/LDHs stirred and polymerized at 70°C for 6 h, and (C-6) PS/LDHs stirred and polymerized at 70°C for 12 h

2.2 复合材料的 SEM 谱图

为了研究纳米 LDHs 在聚苯乙烯中的分散情况,将以上制得粉末样品在 110°C 下热压成形,并切割成长条状.然后在液氮中低温冷冻 2 h 后脆断,并对脆断断面进行观察.然后把脆断面用浓硝酸浸泡 7 天,取出用大量去离子水冲洗后再扫描脆断表面(如图 3)。

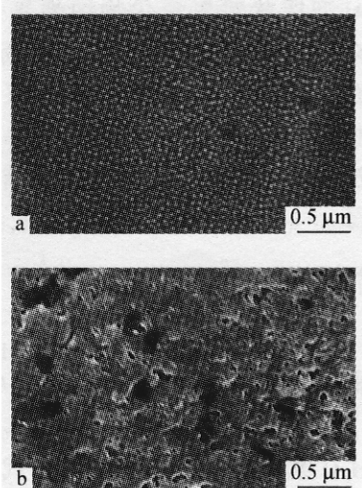


Fig. 3 The SEM images of PS/nano-LDHs composites (sample C)

a) The section of brittle failure has not dipped in nitric acid; b) The section of brittle failure has dipped in nitric acid for 7 days

从未经硝酸浸泡的脆断面的 SEM 图上可见有无数粒径约 $10 \sim 60 \text{ nm}$ 的颗粒状突起,但不能明显分辨出 LDHs 颗粒与 PS 聚合胶粒.从图 3(b) 中可知,复合材料断面上出现了无数小孔洞,孔洞直径范围较宽,约在 $1 \sim 200 \text{ nm}$ 之间,其中多数孔

洞直径为1~40 nm,孔洞形状各异.这是因为复合材料表面的LDHs能在硝酸中溶解生成可溶于水的盐(而PS却不会有变化),经冲洗后复合材料表面就会出现LDHs溶解后留下的孔洞.因此从图中孔洞的大小可知,LDHs在聚合物基材中是以纳米级剥离层片状分散的,由于剥离片层在聚合物基材中呈不规则分散,有的垂直于断面,则孔洞呈圆形孔;有的呈条状分散在断面表面,则孔洞呈长条形;有的剥离层又相互靠近、粘连或镶嵌,则其孔洞会较大.

2.3 纳米复合材料的TG与DSC谱图

从复合材料的TG谱图4可知,PS的分解失重曲线只表现出一个明显的失重过程,碳化失重温度区为250~403.1℃;而含有插层LDHs层板复合材料却表现出两个明显的失重过程,这一点与LDHs的分解过程^[13]有3个明显的失重阶段也不相同.这是由于插层复合材料中LDHs层板已被破坏,层间含有的水份游离进入聚苯乙烯基体中,在烘干阶段已被挥发,所以在以上复合材料TG图中没有出现LDHs层板破坏释放出水份的失重阶段,而保留了LDHs结合的OH⁻和NO₃⁻分解释放的特征.

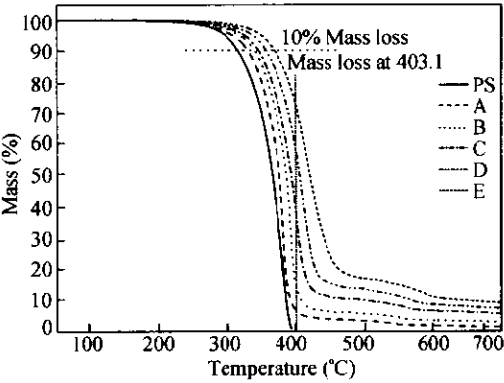


Fig. 4 TG curves of PS/LDHs nanocomposites with various LDHs contents obtained in air atmosphere
Heating rate = 10 K/min

在失重为10%时,E样品的失重温度比PS高了54℃,因此可知含LDHs的复合材料的热分解温度提高了.

而且随着LDHs含量的增加(从样品A到E),复合材料质量残余越多,热分解终止温度也明显提高.PS在403.1℃时已完全分解,而在此温度时复合材料还有较多残余量,其中E样品的残余值最多为73.8%.这可归结为聚苯乙烯和剥离的LDHs层片间由于插层作用而产生较强的相互

作用,同时剥离的LDHs层片由于层间水的去除而收缩,可限制聚苯乙烯的热运动,这使得聚苯乙烯的分解变困难了.另外LDHs层片在受热时含有的OH⁻和NO₃⁻可释放出水蒸汽和二氧化氮等不燃性气体降低体系的温度,阻止复合材料的分解.因此剥离的LDHs层片能有效提高材料的热稳定性.

Table 1 The LDHs contents in nanocomposites calculated by TG data

Samples	400℃	500℃	600℃	700℃	Percent of LDHs
					in nano-composites(%)
PS	0.12	0	0	0	0
A	5.90	3.40	1.87	1.48	2.55
B	8.58	5.46	3.54	3.06	5.27
C	14.52	9.52	6.47	5.69	9.79
D	19.59	12.59	8.31	7.23	12.44
E	23.69	15.18	9.99	8.67	14.92

从图5可以得出LDHs在50~480℃范围内有两个明显的吸热峰(在246.0℃时,吸热值达412.28 J/g;在418.8℃时,吸热值为336.3 J/g);而在插层复合材料中,在从50~400℃之间的DSC图的基线平稳,无明显的热效应峰,只在439.8℃处出现一较大的吸热峰(吸热值达384.34 J/g).这正好证明了在复合材料中LDHs的层板已被破坏,它是以剥离状分散在基体中的.LDHs在418.8℃时与复合材料在439.8℃处出现的吸热峰分别对应的是与层板结合的OH⁻和NO₃⁻的分解脱除^[14],但由于LDHs的片层分散在聚苯乙烯中之后,分散的片层的运动受到的聚苯乙烯的限制,并且在片层与聚苯乙烯分子间也会产生一定的相互的作用力,这进一步降低了分散的片层的活性,同理也降低了由于层状结构破坏后分散在基体中的OH⁻和NO₃⁻的活性,使得它们从基体中脱除的温度升高,分解脱除所需能量也增大.这一点反过来也正好证明了LDHs的层板在基体中剥离.

2.4 纳米复合材料的玻璃化转化温度

从图6可知,聚苯乙烯的玻璃化转化温度T_g为101.7℃,而加入剥离的LDHs纳米层板后,玻璃化转化温度明显提高了,分别为103.7℃,106.1℃,110.22℃,112.4℃和113.1℃.随着剥离的LDHs纳米层板含量的增加,玻璃化转化温度进一步提高.这是由于聚苯乙烯分子与分散在之中的LDHs纳米层板间会产生的相互作用同时也降低了聚苯乙烯的活动能力,它的分子链运动更

加困难,因此插层复合材料的 T_g 提高了.但从图中可得出当 LDHs 的量超过一定值后,它的玻璃化转变会变得逐渐不明显了.

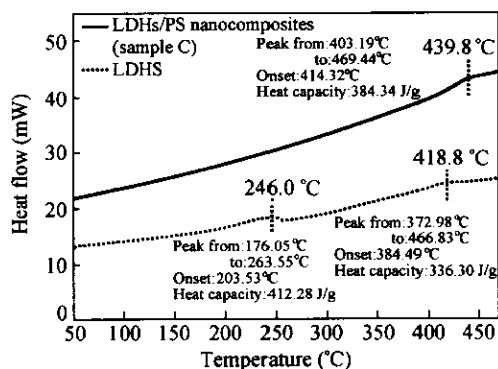


Fig. 5 DSC curves for LDHs, PS/LDHs nanocomposites (sample C) obtained in nitrogen atmosphere
Heating rate = 10 K/min

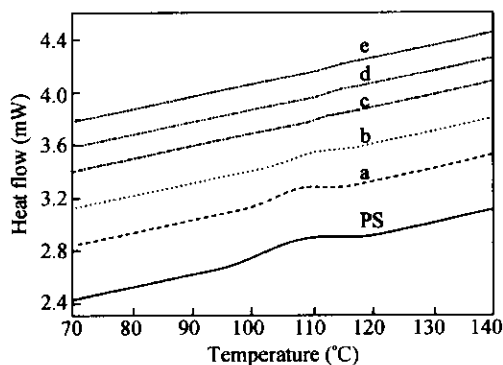


Fig. 6 The glass transition temperature of PS and PS/LDHs nanocomposites obtained in nitrogen atmosphere
Heating rate = 20 K/min, sample weight 5.070 mg

2.5 复合材料的氧指数

在 140℃ 下用混炼机把不同量的纳米 LDHs 与 PS 混炼,制成添加有纳米 LDHs 的混合材料;并把它们的极限氧指数与以上制得插层纳米复合材料的相应氧指数进行比较(见图 7).从图中可以看出两者均可对 PS 起到一定的阻燃作用,但插层纳米复合材料的氧指数随生成的层状双氢氧化物含量的增加而急剧上升,至含量为 14.92% 时,氧指数已达 23.5;而混合材料中添加 LDHs 的量为 30% 时,氧指数才达 24.这说明了插层纳米复合材料中的层状双氢氧化物可最大效率提高 PS

氧指数,更大效率地发挥其阻燃作用.这是因为纳米层片具有特殊的小尺寸和表面效应,可充分分散在 PS 树脂基体中,层板表面及含有的阻燃成分可和 PS 分子有效充分接触,在受热时充分作用阻燃基体之故.

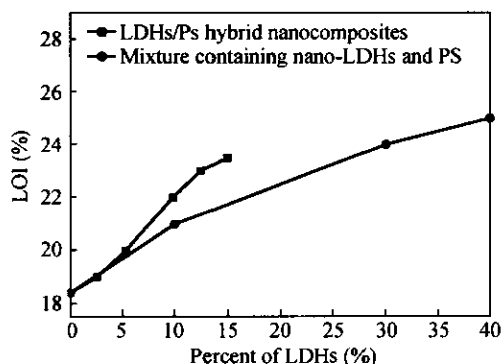


Fig. 7 Effect of add-on of nano-LDHs and LDHs nanolayers on limited oxygen index (LOI) of PS/LDHs nanocomposites

3 乳液聚合插层过程分析

在插层反应中首先通过乳化剂作用制得苯乙烯微乳液^[15-18],乳液中含有分散的胶束和增溶胶束,然后在乳液中加入少量碱液,调节溶液酸碱度,使之呈碱性,再加入相应镁盐与铝盐,使生成层状双氢氧化物.生成的层状双氢氧化物层间含有水分子,OH⁻,表面吸附大量阴离子型乳化剂 SDS 苯乙烯微乳液滴或形成的胶束或增溶胶束,残余的 NO₃⁻ 等.然后随着温度的升高及引发剂的加入,引发了少量存在于水相中的苯乙烯分子形成低聚体自由基^[19].部分低聚体自由基进入胶束引发聚合,当苯乙烯粒子在体系内形成后,体系内各组分就重新分配,聚合物粒子通过扩散和碰撞从微液滴获取单体而溶胀.随着聚合反应的进行,乳胶粒不断长大,水相中单体分子就不断扩散到乳胶粒中聚合,迫使层状化合物的层板间距离逐渐增大,至层间距增大到一定程度时,层板间的作用力已变得弱,已不能有效维持原有形状时,则层板剥离,形成纳米级层板分散状态,剥离的层板随机分散在体系中,随着乳胶粒的增长和进一步生成,分散的层板则逐渐被固定在聚苯乙烯颗粒中,最终形成剥离型纳米复合材料.

REFERENCES

- 1 Miyata S, Kumara T, Hattori H, Tanabe K. *Nippon Kayaku Zasshi*, 1971, 92: 514 ~ 516
- 2 Kooli F, Kosuge K, Tsunashima A. *J Mater Sci*, 1995, 30(18): 4591 ~ 4597
- 3 Suprakas S R, Masami O. *Progress in Polymer Science*, 2003, 28(11): 1539 ~ 1641
- 4 Carretero M I. *Applied Clay Science*, 2002, 21(3-4): 155 ~ 163
- 5 Wilson O C, Olorunloyemi T, Jaworski A, Borum L, Young D, Siriwat A, Dickens E, Oriakhi C, Lerner M. *Applied Clay Science*, 1999, 15(1-2): 265 ~ 279
- 6 Leroux F, Besse J P. *Chem Mater*, 2001, 13(10): 3507 ~ 3515
- 7 Zhao Yun (赵芸), Li Feng (李峰), Evans D G, Duan Xue (段雪), Xu Jianhua (徐建华), Hao Jianwei (郝建薇), Chen Zhongqiang (陈中强), Liu Yan (刘燕). *Plastics (塑料)*, 2002, 31(4): 57 ~ 63
- 8 He Tianbei (何天白), Wang Fosong (王佛松). *Chemistry Online (化学通报)*, 1999, (10): 23 ~ 28, 62
- 9 Ma Yongmei (马永梅), Qi Zongneng (漆宗能). *Plastics (塑料)*, 2001, 30(6): 9 ~ 13
- 10 Zhang Haiyong (张海永), Duan Xue (段雪). *Applied Chemistry (应用化学)*, 2002, 19(8): 734 ~ 737
- 11 Gan L M, Chew C H, Lee K C, Ng S C. *Polymer*, 1994, 35(12): 2659 ~ 2664
- 12 Hsueh H B, Chen C Y. *Polymer*, 2003, 44(18): 5275 ~ 5283
- 13 Yang W S, Kim Y M, Paul K T L, Muhammad S, Theodore T T. *Chemical Engineering Science*, 2002, 57(15): 2945 ~ 2953
- 14 Kanazaki E. *Solid State Ionics*, 1998, 106(3-4): 279 ~ 284
- 15 Jorge E P, Eduardo M, Santiago D, Jesús A, Francisco L S. *Comptes Rendus Chimie*, 2003, 6(11-12): 1267 ~ 1273
- 16 Capek I. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2001, 92(1-3): 195 ~ 233
- 17 Suzuki K. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 1999, 153(1-3): 23 ~ 30
- 18 Yildiz U, Capek I. *Polymer*, 2003, 44(8): 2193 ~ 2200
- 19 Johnson M, Karmo T S, Smith R R. *European Polymer Journal*, 1978, 14(6): 409 ~ 414

POLYSTYRENE/LDHs HYBRID NANOCOMPOSITES PREPARED BY EMULSION POLYMERIZATION

ZHANG Zejiang^{1,2,3}, MEI Xiujuan², XU Chenghua¹, FENG Liangrong¹, QIU Fali¹

⁽¹⁾ Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041)

⁽²⁾ Sichuan Fire Research Institute of Public Safety Ministry, Chengdu 611830)

⁽³⁾ Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract Polystyrene/Mg-Al layered double hydroxides (LDHs) hybrid nanocomposites were synthesized by emulsion polymerization. The purposed nanocomposites synthesized under different conditions were characterized by the XRD curves. Then the formation conditions of exfoliated PS/LDHs nanocomposites were discussed by the XRD results at low angles. The SEM images were used to observe and analyze the dispersed behavior of the LDHs nanolayers leading to the conclusion that the LDHs nanolayers were exfoliated and well dispersed in these nanocomposites. The thermal stability of these nanocomposites was discussed through the TG and DSC curves. It was found that the LDHs nanolayers can effectively increase the thermal stability of PS. The glass transition temperature of PS can be enhanced and improved by the well dispersed LDHs nanolayers. The limited oxygen index of the PS/LDH nanocomposites prepared by emulsion polymerization was much high than that of the conventional mixture of PS and nano-LDHs at the same LDH content.

Key words Polystyrene, Nanocomposites, Layered double hydroxides, Emulsion polymerization