

原位插层聚合制备聚丁二烯/蒙脱土纳米复合材料 及其结构与性能研究*

廖明义^{1**} 张伟清¹ 朱结东¹ 李 杨² 徐宏德²

(¹ 大连理工大学高分子材料系 大连 116012) (² 北京燕山石化公司研究院 北京 102500)

摘 要 采用负离子引发原位插层聚合法制备了聚丁二烯(PB)/有机蒙脱土(OMMT)纳米复合材料(NC).对OMMT纯化方法、OMMT种类和溶剂等因素对聚合反应的影响进行了研究.不同方法纯化的OMMT消耗的BuLi量相差一倍;采用OMMT-DK1制备的NC具有较宽的分子量分布,而采用OMMT-DK1B和OMMT-DK4制备的NC则具有较窄的分子量分布;OMMT在环己烷中不溶解,在甲苯和二甲苯等溶剂中可形成均匀溶液.采用XRD、TEM和¹H-NMR等仪器对PB/OMMT NC的插层结构、化学结构和形态进行了分析;采用DSC、TGA和DMA等仪器对PB/OMMT NC的 T_g 、热学性能和动态力学性能进行了研究,结果表明,采用负离子原位插层聚合可得到剥离型PB/OMMT纳米复合材料;与OMMT插层复合明显改变了PB的微观结构组成,在OMMT含量为6.2 wt%时,1,2-结构含量增加了近一倍, T_g 和 T_{dc} 分别增加了10 K和16 K; E' 、 E'' 均明显提高,而 $\tan\delta$ 下降.

关键词 负离子引发,原位插层聚合,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、形态及优异的力学、热学、阻燃、阻隔等性能,自1987^[1]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,引起国内外的广泛研究和重视.目前有关报道聚合物/粘土纳米复合材料主要集中在以树脂为基体,例如尼龙^[1~4]、聚苯乙烯^[5~7]、聚甲基丙烯酸甲酯^[8,9]、聚丙烯^[10,11]等,相比之下,制备以橡胶为基体的橡胶/粘土纳米复合材料研究较少,采用的方法多为橡胶插层复合,如熔融插层法^[12]、溶液插层法^[13]、乳液法^[14,15]等.由于弹性体分子链长、柔性大,直接插层复合混合熵大幅度下降,而得不到应有的补偿,导致插层驱动力远不如单体插层,因此,这些方法均存在插层驱动力弱、粘土分散不均等问题.若采用单体原位插层聚合制备橡胶/粘土纳米复合材料,单体分子容易插入到粘土层间就地聚合,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^[16],主要是由于通用橡胶基本上采用负离子聚合方法制备,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.

本文在原有工作^[17]基础上采用原位插层聚

合方法,通过负离子聚合机理成功地制备了聚丁二烯(PB)/蒙脱土纳米复合材料,对PB/蒙脱土纳米复合材料的制备过程影响因素,结构和性能进行了研究.

1 实验部分

1.1 原料

蒙脱土(MMT),牌号为DKO,有机蒙脱土(OMMT),牌号为DK1、DK1B、DK4,浙江丰虹粘土化工有限公司,插层剂为季铵盐,碳链长度逐渐增加,OMMT使用前进行纯化处理;丁二烯,北京燕山石化公司;异戊二烯,上海金山石化公司;苯乙烯,北京燕山石化化工一厂;丁基锂,自制;甲苯,分析纯,北京化工厂;乙醇,北京化工厂.

1.2 PB/OMMT 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,PB沉析,经过滤、在真空烘箱中40℃干燥至恒重得到复合材料.

* 2004-08-03 收稿,2004-09-20 修稿;中国石油化工股份有限公司资助项目(项目号 402051);** 通讯联系人,现在大连海事大学工作,
E-mail: liaomy2000@sohu.com

1.3 表征方法

XRD,日本理学 D/maxRB 型,12 KWX 射线连续记谱扫描,CuK α 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,Bruker AVANCE400 型超导核磁共振波谱仪,溶剂 CDCl₃;TEM,FEI 公司 TECNAI G2 20 电子透射电镜,200 kV 加速电压,冷冻切片.DMA,TA2980 动态力学分析仪,频率,1 Hz,升温速率,5 K/min,振幅,10 μ m;TGA,TA2050 热失重分析仪,温度范围,室温至 550℃,升温速率 10 K/min,N₂ 环境.DSC,TA 2910M 示差扫描量热仪,升温速率 10 K/min,扫描范围 -150 ~ 100℃.

2 结果与讨论

2.1 PB/蒙脱土纳米复合材料制备影响因素的研究

2.1.1 蒙脱土纯化处理方法的影响 负离子聚合对反应条件要求十分苛刻,必须在无水、无氧状态下进行,因此聚合前首先必须对蒙脱土进行纯化预处理.由图 1 可知,MMT 失重主要发生在两个温度区域,< 200℃,失去自由水和层间水;500 ~ 800℃,失去结构水;而 OMMT 失重主要发生在三个温度区域,< 200℃,失去自由水;200 ~ 500℃失去有机水和有机物,500 ~ 800℃,失去结构水^[18].显然,真空干燥下可除去自由水,但层间水及结构水不能完全除去,这将会对聚合产生影响,目前还未有除去层间水和结构水简单有效的方法,文献中一般采用 MAO 处理,但 MAO 过于昂贵^[19],本文采用两种方法对 OMMT 进行纯化处理,研究了纯化方法对聚合反应的影响.

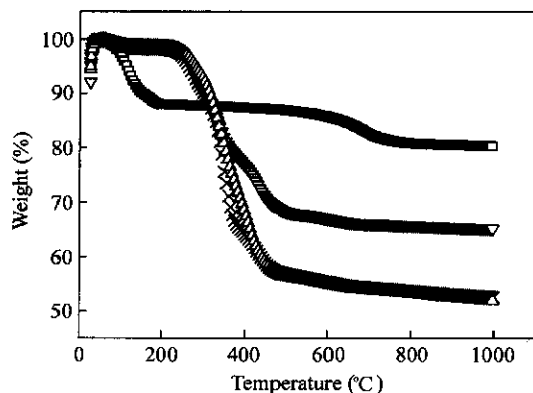


Fig. 1 TGA spectrum for MMT and OMMT
□ DK0; ▽ DK1; × DK1B; △ DK4

第一种,直接对蒙脱土进行干燥处理.不同于

干燥时间 OMMT 的重量变化如表 1.由表可见,在干燥 48 h 后,OMMT 重量基本不再变化.采用这种 OMMT,实现了负离子引发原位插层聚合制备聚异戊二烯(PI)/DK4 纳米复合材料.设计 M_n 为 1.0×10^5 ,实际样品 M_n 为 1.02×10^5 , M_w/M_n 为 1.089.这种干燥方法比较简便,但主要除去自由水,BuLi 清除杂质质量很大,通过下式可以计算出 OMMT 消耗的 BuLi 量:

$$B_{\text{mmt}} = B_g - B_p - B_s$$

其中, B_{mmt} 为 OMMT 杂质消耗的 BuLi 量; B_g 为 BuLi 总消耗量; B_p 为引发聚合消耗的 BuLi 量; B_s 为系统杂质消耗的 BuLi 量,包括单体、溶剂及反应容器中所含杂质.结果如表 2.

Table 1 Weight of DK1B with different desiccation time

Time(h)	0	3	7	17.5	25.5
Weight(g)	20.8978	20.8438	20.8368	20.8347	20.8308
Time(h)	46	48	53	65	73
Weight(g)	20.8227	20.8210	20.8213	20.8216	20.8214

Table 2 Wastage of BuLi used on OMMT

MMT or OMMT	DK0	DK1	DK1B	DK4
B_{mmt} (mmol/g)	4.657	1.355	1.143	1.065

由表 2 可见,DK0 消耗的 BuLi 量大大高于 OMMT,表明原土中含有较多杂质(主要是水),而改性后的 OMMT,层间极性变小、亲油性增加,层间自由水含量降低,同时,插层剂置换反应可能破坏了部分结构水,使水含量降低,TGA 谱图证实了这种推测.由图 1 可见,OMMT 在(300℃和在 500 ~ 800℃范围内失重率均小于 MMT.此外,插层剂的存在也可能减少了氧在 MMT 层间的吸附.

第二种方法,干燥后的 OMMT 用甲苯浸泡、抽干,以进一步除去水和氧.同样成功地制备了 PB/DK1B NC,设计 M_n 为 1.0×10^5 ,实际样品 M_n 为 9.2×10^4 , M_w/M_n 为 1.064.聚合时 OMMT 消耗的 BuLi 量为 0.43 ~ 0.55 mmol/g OMMT,比第一种方法少了一倍,表明该方法可除去 OMMT 层间水,但缺点是经甲苯浸泡有可能带出部分插层剂,影响层间微环境.由于第二种方法消耗的 BuLi 量较少,以下聚合均采用此法.

2.1.2 蒙脱土种类的影响 图 2 为 MMT 及 OMMT 的 XRD 谱图.由图 2 可见,OMMT 001 面衍射峰明显向小角度方向移动.由 Bragg 方程计算出蒙脱土层间距的变化,结果如表 3.

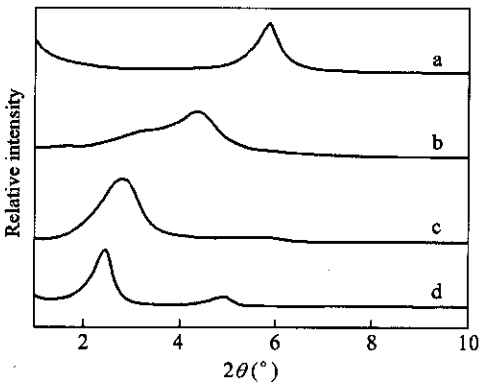


Fig. 2 XRD pattern of MMT ((a) DK0) and OMMT ((b) DK1; (c) DK1B; (d) DK4)

Table 3 Diffraction angle and basal spacing of MMT and OMMT

MMT and OMMT	Diffraction angle 2θ (°)	Basal spacing (nm)
DK0	5.86	1.51
DK1	4.38	2.02
DK1B	2.82	3.13
DK4	2.46	3.59

由表 3 可见,改性后的 DK1、DK1B 和 DK4 层间距分别比 MMT 层间距增大了 0.51 nm、1.62 nm 和 2.08 nm,插层剂碳链长度增加,层间距也增加.经原位插层聚合制备了 PB、PI/OMMT NC,不同 OMMT 对聚合物分子量分布影响明显不同,使用 DK1 得到的样品分子量分布很宽,对 PI/OMMT NC 的 M_w/M_n 达到 2.22, GPC 曲线有着严重的拖尾现象(见图 3),说明在聚合时发生了链终止或转移,而使用 DK1B、DK4 的样品分子量分布较窄,如 PB/DK1B 为 1.064; PB/DK4 为 1.089.

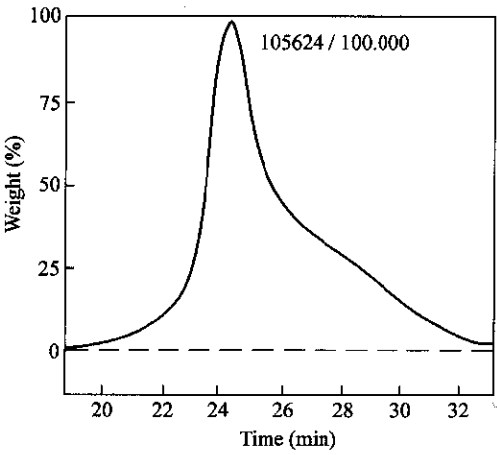


Fig. 3 GPC curves of PI/DK1 NC (2.5 wt%)

产生的原因也许是由于不同 OMMT 所含杂质不同所致. DK1 层间距较小,在纯化处理时不

易除去层间杂质,聚合时部分活性种进入层间被终止,这部分被终止的分子分子量相对较小,成为 GPC 谱图中的拖尾;而 DK1B、DK4 层间距较大,层间杂质比较容易除去,活性种发生终止的反应较少,对分子量分布的影响也较小.表 2 中数据表明,DK1 消耗的 BuLi 量多于 DK1B、DK4,也说明了 DK1 含有较多杂质.

2.1.3 溶剂的影响 OMMT 在溶剂中的分散程度将直接影响在 NC 中的分散效果,溶剂选择至关重要.蒙脱土本身呈负电性,尽管经插层剂处理后层间正离子被置换成铵盐呈亲油性,有利于在有机溶剂中分散,但 OMMT 仍存在一定极性,因此,选择极性溶剂有利于 OMMT 的分散.文献^[20]中也指出,溶剂极性越大,OMMT 片层分散效果越好.若使用环己烷作为溶剂,实验表明 OMMT 在环己烷中的分散效果不好,可观察到明显的分层.图 4 为环己烷作溶剂制备的 PB/DK1B (2.5 wt%) NC 的 XRD 谱图.由图可见 OMMT 和 NC 的衍射峰分别为 2.82°和 5.96°,对应层间距分别为 3.13 nm 和 1.48 nm,表明 PB 大分子链未能插入到 OMMT 层间实现原位插层聚合,因此,环己烷不适宜作溶剂.

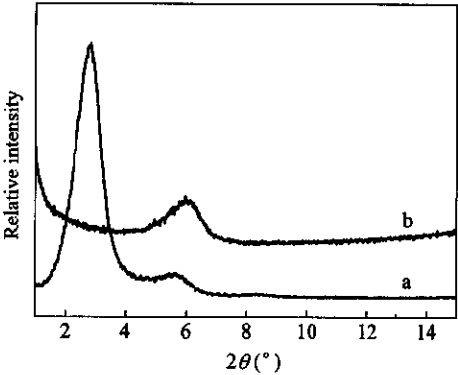


Fig. 4 XRD pattern of DK1B (a) and PB/DK1B composites (b) prepared by *in situ* anionic polymerization in cyclohexane solvent

甲苯、二甲苯具有弱极性,对 OMMT 有很好的分散能力.实验表明 OMMT 在甲苯、二甲苯中能形成稳定的均匀溶液,因此,这两种溶剂均可作为制备 NC 的溶剂.

2.2 PB/蒙脱土纳米复合材料结构研究

2.2.1 PB/OMMT 纳米复合材料的插层结构研究

OMMT 及其 NC 的 XRD 谱图如图 5 所示.由图可见,DK1B(曲线 a)和 NC 中蒙脱土(曲线 c)的衍射角度分别为 2.82°和 1.34°,对应的层间距为

3.13 nm 和 6.59 nm, 层间距明显增大, 表明丁二烯单体插入到蒙脱土层间, 实现了原位插层聚合制备 PB/OMMT NC, 并形成插层型结构; 当 DK1B 含量增加到 6.2 wt% 时 (曲线 b), XRD 图中没有明显的衍射峰, 表明蒙脱土片层被剥离分散在聚合物基体中, 形成了剥离型的 NC。

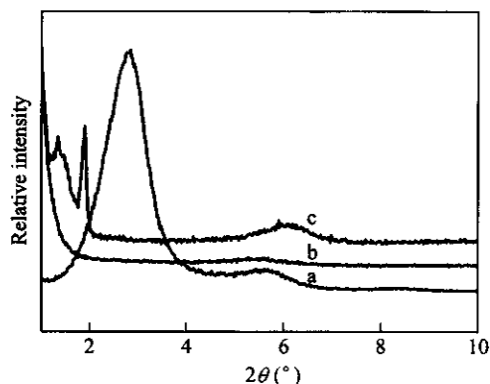


Fig. 5 XRD patterns of OMMT and PB/DK1B NC ((a) DK1B; (b) 6.2 wt%; (c) 2.1 wt%) prepared by *in situ* polymerization in toluene solvent

2.2.2 PB/OMMT 纳米复合材料的相态结构研究

PB/OMMT NC 的 TEM 照片如图 6 所示. 图中白色区域为橡胶基体, 黑色区域为蒙脱土片层. 从图 6(a) 可清晰看出, 蒙脱土片层完全无规分散于 PB 基体中, 不再保持规则层状结构, PB 与蒙脱土片层界面比较模糊, 片层束呈扭曲状态, 并有絮状物存在, 说明 PB 与蒙脱土片层有着很强的结合

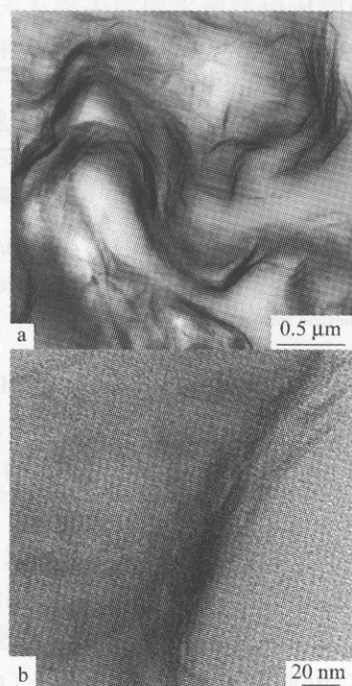


Fig. 6 TEM patterns of PB/DK1B NC (6.2 wt%)

力. 高倍率放大 (图 6b) 可清楚的看到蒙脱土完全剥离成单片层的结构, 片层间不再保持规则排列, 呈弯曲变形. 显然, 由于单体进入到蒙脱土层间原位聚合生成 PB 大分子使层间距增大, 同时聚合过程中生成大量热量, 削弱了蒙脱土片层之间的相互吸引力, 使得片层剥离, 从而形成剥离型 NC, 这与 XRD 分析结果相一致.

2.2.3 PB/OMMT 纳米复合材料的微观结构研究

根据 H-NMR 谱图通过面积积分法对 PB 及其 NC 的 1.2 结构、1.4 结构进行计算, 结果见表 4.

Table 4 Microstructure of PB and PB/DK1B

Sample	DK1B content (wt%)	Microstructure unit and content (%)	
		1.2 unit	1.4 unit
PB		11.6	88.4
NC1	2.1	17.0	83.0
NC2	6.2	21.1	78.9

由表 4 可见, PB 的微观结构发生了明显的变化, 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% 增加到 21.1%, 较 PB 增加了近一倍, 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, 使聚合物的微观结构发生变化, 具体机理还需进一步研究.

2.3 PB/OMMT 纳米复合材料的性能研究

2.3.1 纳米复合材料的 T_g 研究 PB 及其 NC 的 DSC 如图 7 所示. 由图可见, 加入任何含量蒙脱土, 均使复合材料的 T_g 提高, 并且随着蒙脱土含量的增加而增加. 当 OMMT 含量为 2.1 wt% 时, 复合材料的 T_g 由纯 PB 的 -89.63°C 增加到 -83.94°C ; 当 OMMT 含量为 6.2 wt% 时, T_g 增加到 -79.72°C , 比纯 PB 增加了 10°C . T_g 的高低表明

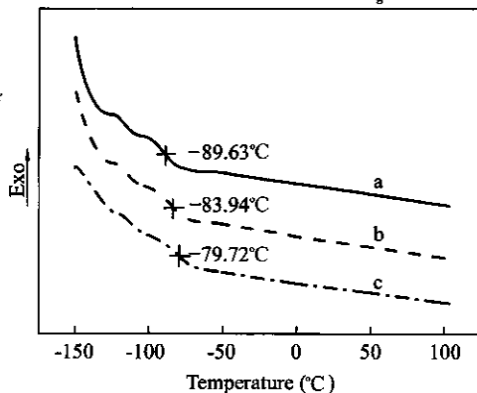


Fig. 7 DSC patterns of PB and PB/DK1B NC ((a) PB; (b) 2.1 wt%; (c) 6.2 wt%)

高分子链段运动的难易程度,因为蒙脱土片层在 高分子基体中以纳米级分散,片层与高分子链之 间存在很强的界面相互作用,限制了高分子链段 的运动,使橡胶的 T_g 增加,蒙脱土含量增加,对分 子链链段运动限制作用的片层数量也增加, T_g 也 就越高。

2.3.2 纳米复合材料热失重谱图分析 根据 TGA 谱图得到 PB 及其 NC 的各种热失重温度,如 表 5。 T_{dc} 为热失重最快时的温度,是材料耐热性的 综合体现。由表可见,加入蒙脱土,均使复合材料的 T_{dc} 提高,并且随着蒙脱土含量的增加而增加。 当 OMMT 含量分别为 2.1 wt% 和 6.2 wt% 时,复 合材料的 T_{dc} 为 462.2 和 475.5℃,较 PB 上升了约 3℃和 16℃。NC 的其它热失重温度也比 PB 有所 提高,并且蒙脱土含量增加而增加。开始阶段,NC 热失重温度提高不明显,但随着热分解的进行,提 高趋势越明显,这与热失重的过程有关。热失重首 先发生在未与 OMMT 片层结合的高分子链,这与 纯 PB 几乎没有区别,所以开始阶段热失重温度 没有太大的变化,但当热解达到一定程度时,由于 纳米级相分散和 PB 分子与纳米 OMMT 片层之间 存在的强界面相互作用,使得蒙脱土本身具有的 热稳定性充分地体现出来,热失重温度明显提高。

Table 5 TGA temperature of PB and PB/OMMT-DK1B NC

	PB	2.1 wt%	6.2 wt%
T_0 (°C)	357.8	358.2	359.7
T_{20} (°C)	450.3	451.5	457.1
T_{50} (°C)	465.5	468.9	471.9
T_{80} (°C)	481.2	486.5	491.3
T_{dc} (°C)	459.2	462.2	475.5

Note: T_0 , initiative decomposition temperature; T_{20} , 20% weight loss temperature; T_{50} , 50% weight loss temperature; T_{80} , 80% weight loss temperature; T_{dc} , weight loss central temperature

2.3.3 纳米复合材料的动态力学性能 图 8 为 PB 与 PB/DK1B NC 的 DMA 谱图。由图可见,NC 的 T_g 明显高于 PB 的 T_g ,提高了近 10℃,与 DSC 分析结果基本一致, E' 和 E'' 也明显增加,而 $\tan\delta$ 减小。

由于蒙脱土片层在 PB 中以纳米级分散,界 面间粘结强,产生类似交联点的作用,因而起到明 显的增强效果,使 E' 增加; $\tan\delta$ 减小也是由于 PB 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。

综上所述,采用负离子聚合方法原位插层聚

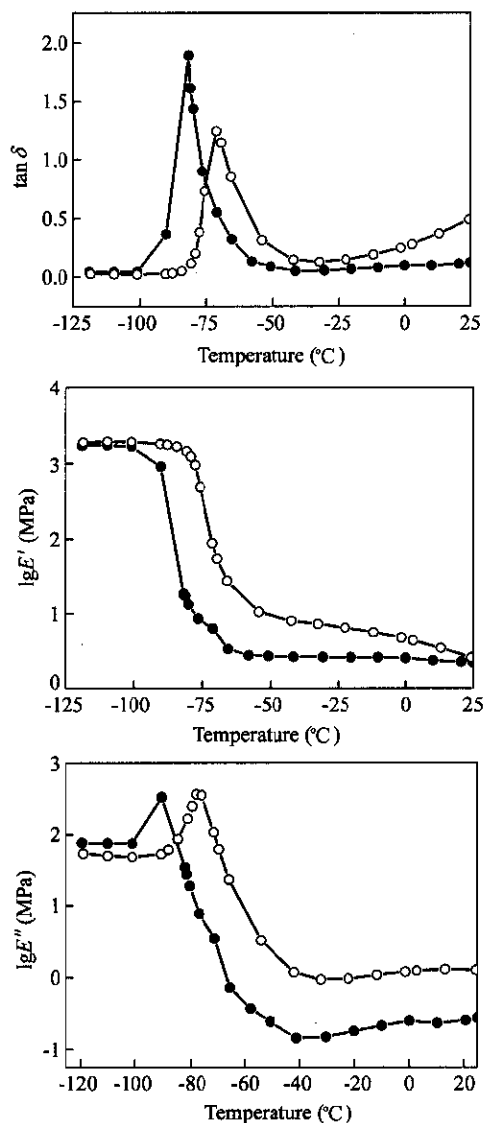


Fig. 8 DMA measurements for PB and PB/OMMT NC (6.2 wt%)

● PB, ○ NC

合制备了 PB/OMMT 纳米复合材料。不同方法纯 化的 OMMT 消耗的 BuLi 量明显不同,直接干燥比 溶剂置换法多消耗 1 倍 BuLi 量。采用 OMMT-DK1 制备的 NC 具有较宽的分子量分布,而采用 DK1B 和 DK4 制备的 NC 则具有较窄的分子量分布。 OMMT 在环己烷中不溶解,在甲苯和二甲苯等溶 剂中可形成均匀溶液。XRD 和 TEM 观察证明,采 用负离子原位插层聚合可得到剥离型 PB/OMMT 纳米复合材料。OMMT 的加入明显地改变了 PB 的 微观结构组成。在 OMMT 含量为 6.2 wt% 时,1,2- 结构含量增加了近 1 倍。NC 的 T_g 和热稳定性均 比 PB 明显提高。在 OMMT 含量为 6.2 wt% 时, T_g 和 T_{dc} 分别增加了 10℃和 16℃。PB/OMMT NC 的 E' 和 E'' 也明显增加,而 $\tan\delta$ 减小。

REFERENCES

- Okada A, Kawasumi M, Kurauchi T. Polym Prepr, 1987, 28: 447 ~ 449
- Shelley J S, Mather P T, DeVries K L. Polymer, 2001, (42): 5849 ~ 5858
- Cho J W, Paul D R. Polymer, 2000, (42): 1083 ~ 1094
- Zhao Zhudi(赵竹第), Li Qiang(李强), Ou Yuchun(欧玉春), Qi Zhongneng(漆宗能). Acta of polymerica sinica(高分子学报), 1997, (5): 519 ~ 523
- Fu X, Qutubuddin S. Materials Letters, 2000, 42: 12 ~ 15
- Fu X, Qutubuddin S. Polymer, 2001, (42): 807 ~ 813
- Cheng Guangning(陈光明), Qi Zhongneng(漆宗能). Chem J Chinese Universities(高等学校化学学报), 1999, 20(12): 1987 ~ 1989
- Chen W, Xu Q, Yuan R Z. Materials Sci and Eng, 2000, 77(1): 15 ~ 18
- Okamoto M, Morita S, Taguchi H. Polymer, 2000, (41): 3887 ~ 3890
- Kato M, Usuki A, Okada A. J Appl Polym Sci, 1997, 66: 1781 ~ 1785
- Liu Xiaohui(刘晓辉), Fan Jiaqi(范家起), Li Qiang(李强), Qi Zhongneng(漆宗能). Acta of Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (5): 563 ~ 567
- Wang S J, Long C F. J Appl Polym Sci, 1998, 69(8): 1557 ~ 1561
- Burnside S D, Giannelis E P. Chem Mater, 1995, (7): 1597 ~ 1600
- Zhang Liqun(张立群), Wang Yizhong(王一中), Yu Dingsheng(余鼎声), Wang Yiqing(王益庆), Shun Zaohui(孙朝辉). China patent, C08L21/02, 98101496.8. 1999-12-15
- Elspass C W, Kresge E N, Peiffer D G, Hsieh D T, Chludzinski J J. Wold patent, WO9700 910A1, 1997. 1997-01-09
- Su S P, David D J, Charles A W. Polymer Degradation and Stability, 2004, 84: 279 ~ 288
- Zhu Jiedong(朱结东), Liao Mingyi(廖明义), Li Yang(李杨), Xu Hongde(徐宏德). Acta of Polymerica Sinica(高分子学报), 2003, (4): 595 ~ 597
- Xie W, Gao Z M, Liu K L. Thermochimica Acta, 2001, 367 ~ 368: 339 ~ 345
- Vaia R A, Teukolsky R K, Giannelis E P. Chem Mater, 1994, (6): 1017 ~ 1022
- Zhang Guo(张国耀), Yi Guozhen(易国祯), Wu Liheng(吴立衡), Xu Xiang(徐翔), Shong Qing(宋青), Yang Yu(杨宇), Jin Jian(金剑), Zhong Shufang(钟淑芳). Acta of Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (3): 309 ~ 314

STUDIES ON PREPARATION OF POLYBUTADIENE/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES BY ANIONIC POLYMERIZATION AND THEIR STRUCTURE AND PROPERTIES

LIAO Mingyi¹, ZHANG Weiqing¹, ZHU Jiedong¹, LI Yang², XU Hongde²

(¹ Department of Polymer Science, Dalian University of Technology, Dalian 116012)

(² Research Institute of Beijing Yanshan Petrochemical Corporation, Beijing 102500)

Abstract Polybutadiene/montmorillonite nanocomposites (NC) were prepared by *in situ* anionic polymerization. The effects of treating method of OMMT, the kinds of OMMT and solvent on polymerization were studied. The structure and properties of the nanocomposites were characterized by using XRD, TEM, HNMR, DSC, TGA and DMA. A two times change of Buli wastage was found for OMMTs treated by different methods. The NCs had wide molecular weight distribution, when OMMT-DKI was added, whereas the NCs had narrow molecular weight distribution when OMMT-DK1B and OMMT-DK4 were added. The OMMT was soluble in toluene and xylene, but didn't dissolve in cyclohexane. XRD and TEM showed that the exfoliated nanocomposites were prepared by the *in situ* anionic polymerization. From the H-NMR spectra of polybutadiene (PB) and PB/OMMT nanocomposites, microstructure changes of PB were found. The 1,2 unit content of PB increased approximately 100%, when 6.2 wt% of OMMT was added. The results of DSC and DMA indicated that T_g and T_{ac} were increased approximately 10 K and 16 K, respectively, when 6.2 wt% of OMMT was added. Both the storage and loss moduli increased with OMMT addition, and $\tan \delta$ values decreased.

Key words Anionic initiation, *in situ* intercalation polymerization, Polybutadiene, Montmorillonite, Nanocomposites