

聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料的制备及结构研究*

杨晋涛^{1,2} 范 宏¹ 卜志扬¹ 李伯耿^{1**}

(¹ 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)

(² 浙江工业大学化学工程与材料学院 杭州 310014)

摘 要 以可与苯乙烯发生共聚的阳离子表面活性剂乙烯苄基二甲基十八烷基氯化铵(VOAC)为插层处理剂改性蒙脱土(VCI8-MMT),有机蒙脱土在超声波强剪切作用以及乳化剂作用下预分散在乳化剂溶液中,然后引入苯乙烯单体进行原位乳液聚合制备聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料.采用 XRD 和 TEM 对纳米复合材料的结构进行了表征.结果表明,绝大多数的蒙脱土被剥离成单个片层均匀的分散在聚合物基体中.动力学分析表明,纳米复合材料的储能模量和玻璃化温度均有所增加,而动态损耗有所降低.接枝在蒙脱土片层上的聚合物通过与锂离子进行阳离子交换反应提取下来,采用 GPC 和 NMR 对接枝聚合物的结构进行了表征,结果表明,接枝聚合物是较基体分子量低且分布很宽的苯乙烯和乙烯苄基二甲基十八烷基氯化铵的共聚物,计算表明每一个共聚物分子链上平均含有大约 25 个乙烯苄基二甲基十八烷基氯化铵分子.

关键词 聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料, 原位乳液聚合, 制备, 结构

聚合物/蒙脱土纳米复合材料以其优异的机械性能、耐热以及阻隔性能日益受到材料科学界的广泛青睐^[1-3].利用蒙脱土的特性探索新的、有效的分散方法,蒙脱土的分散状态及界面作用对纳米复合材料性能的影响一直是此类研究的焦点.

聚苯乙烯是目前应用最广泛的高分子材料之一,将聚苯乙烯与蒙脱土进行复合可有效改善其脆性、耐热等性能,聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料已成为纳米复合材料研究中的重要组成部分.聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料的制备方法有熔融插层法和插层聚合法两大类,Vaia^[4]等将有机蒙脱土与苯乙烯粉末进行混压,然后熔融处理制备得到聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料,同时对插层动力学进行了研究.插层聚合法根据聚合方式可分为本体聚合法、悬浮聚合法、乳液聚合法等,就乳液聚合法制备聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料,Noh^[5]等利用蒙脱土在水中的剥离分散,将蒙脱土直接加入到苯乙烯乳液聚合体系中进行原位复合制备得到聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料;Laus^[6]等以及 Wang^[7]等采用将有机改性的蒙脱土(包括具有反应活性和不具有反应活性的有机土)与苯乙烯单体进行共混、然后原位乳液聚合制备聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料.采用该方法制

备的纳米复合材料中蒙脱土具有很好的剥离分散性,但由于有机改性蒙脱土在苯乙烯单体中具有很好的溶胀性能,苯乙烯单体的粘度急剧增加.同时,利用超声波促进蒙脱土在苯乙烯单体中的剥离分散时不可避免的造成单体的部分自聚.以上两个因素导致该方法操作难度大大增加.为此,本文将有机改性蒙脱土与乳液聚合中的另一组分(乳化剂溶液)进行共混,利用超声波强剪切作用以及乳化剂的作用实现蒙脱土的充分剥离,然后引入苯乙烯单体进行原位乳液聚合制备聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料.

研究表明^[1],在聚合物/蒙脱土纳米复合材料中,当聚合物与蒙脱土片层存在一定的化学连接时,纳米复合材料具有更好的耐热及机械物理性能.Moet^[8]等以及 Fu^[9]等分别采用乙烯苄基三甲基氯化铵和乙烯苄基二甲基十二烷基氯化铵改性处理蒙脱土,插层聚合制备聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料.在研究纳米复合材料中聚合物与蒙脱土片层的相互作用与性能之间的关系方面,作者认为,进一步深入的研究需要对蒙脱土分散状态特别是聚合物与蒙脱土片层的界面相互作用进行量化表征.为此,本文选用了可与苯乙烯发生共聚的阳离子表面活性剂乙烯苄基二甲基十八烷基氯

化铵(VOAC)为插层处理剂改性蒙脱土,对聚苯乙烯链段在蒙脱土片层上的接枝率进行了表征,同时采用离子交换的方式将接枝的聚合物提取下来,对接枝聚合物结构和分子量进行表征,为聚合物/蒙脱土纳米复合材料中聚合物与蒙脱土片层之间界面相互作用的进一步研究提供基础。

1 实验部分

1.1 主要试剂与规格

苯乙烯,工业级,减压蒸馏精制;Na基蒙脱土,工业级,临安粘土厂(实验室提纯处理);乙烯苄基二甲基十八烷基氯化铵,实验室合成;硫酸镁,分析纯,上海试剂四厂;氯化锂,分析纯,上海化学试剂有限公司。

1.2 蒙脱土的有机化处理

采用文献[10]中的方法,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%)的乙烯苄基二甲基氯化铵,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 AgNO_3 溶液检验无沉淀生成),真空 30℃ 干燥至恒重得到有机蒙脱土(标记为 VC18-MMT),研磨至 300 目备用。

1.3 纳米复合材料的制备

0.75 g 乳化剂十二烷基硫酸钠(SDS)溶于 100 mL 去离子水中得到乳化剂溶液,加入一定量的 VC₁₈-MMT,常温搅拌 4 h。在聚合反应之前,低温超声波处理 15 min,然后向悬浮液中加入 30 g 苯乙烯,在氮气保护和搅拌下,体系升温至 75℃,0.12 g 过硫酸钾(KPS)溶于 10 mL 去离子水中加入到体系中,反应时间为 4~6 h,反应后的乳液经冷却后加入 10% 的硫酸镁溶液,破乳得到的聚合产物采用热去离子水和酒精反复洗涤、过滤、真空干燥至恒重得到纳米复合材料,标记为 PS/VC₁₈-MMT。

1.4 接枝聚合物的提取

将 1.5~2.5 g PS/VC₁₈-MMT 溶解分散在 50 mL 四氢呋喃中,常温下搅拌 2 h,所得到的悬浮液用高速离心机于 2×10^4 r/min 下离心分离 10 min,弃去上层清液,沉淀经四氢呋喃洗涤、离心进一步除去游离聚合物,离心沉淀重新分散在 50 mL 四氢呋喃中,50℃ 下剧烈搅拌 2 h,向悬浮液中加入一定量的氯化锂,继续恒温下搅拌 8 h。反应后的悬浮液用高速离心机于 2×10^4 r/min 下离心分离,

保留上层清液,为了防止 PS-VC₁₈ 在乙醇中形成稳定的乳液,将上层清液缓慢的滴加到大量的乙醇中形成沉淀,将混合液用高速离心机离心得到沉淀,沉淀在真空 80℃ 下烘干至恒重,即得到接枝在 MMT 片层上的聚合物,标记为 PS-VC₁₈ (g)。接枝在蒙脱土片层上的聚合物的质量 (W_g) 与纳米复合材料中聚合物的总质量 (W_p) 之比即为接枝率 χ (%)。

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 的变化,扫描范围为 2~30°,扫描速度为 2(°)/min,步宽 = 0.02°,靶为 Cu,管压 = 36 kV,管流 = 30 mA,狭缝,1,0,32,1。用日本电子 JEM-1200EX 电子显微镜观察材料的微观结构,加速电压 80 kV。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)测定动态力学性能,在测定动态温度谱时,温度范围 40~150℃,升温速率 2 K/min。接枝在蒙脱土片层上的聚合物结构采用 Advance DMX500 核磁共振谱表征,频率 500 MHz。甲苯抽提纳米复合材料,抽提物和接枝聚合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 1.0 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 有机蒙脱土的结构

图 1 给出了 Na 基蒙脱土和有机蒙脱土 VC₁₈-MMT 的热失重分析图谱(a)和红外光谱图(b)。可见,Na 基蒙脱土在 100℃ 之前存在一个明显的失重平台,这是吸附水和层间水的失重造成的;在 100~650℃ 之间不存在失重现象;650℃ 以上的失重是由于硅酸盐晶层上的 -OH 基团失重造成的,同时晶层发生坍塌。有机蒙脱土在 100℃ 之前也存在一个吸附水的失重平台,但其失重量只有 Na 基蒙脱土的 1/5,说明蒙脱土有机改性后亲水性大大降低。与 Na 基蒙脱土不同的是,有机蒙脱土在 200~600℃ 存在一个很大的失重平台,这是层间有机物分解造成的。通过热失重曲线及 VOAC 的分子量可以计算出 100 g 蒙脱土的层间含有 98 mmol 的有机阳离子。由红外光谱谱图(图 1b)可见,有机蒙脱土除了具有 Na 基蒙脱土的特征峰外还增加了 2920,2851 cm^{-1} 处 C-H 伸缩振动峰,为季铵盐的有机基团的吸收峰,值得注意的

是有机蒙脱土 VC_{18} -MMT 在 1600 cm^{-1} 处的峰进一步分裂为两个峰,这是 $C=C$ 基团与苯环的共振作用的特征峰,说明阳离子表面活性剂进入蒙脱土的片层后苯环上仍保留着双键取代基.

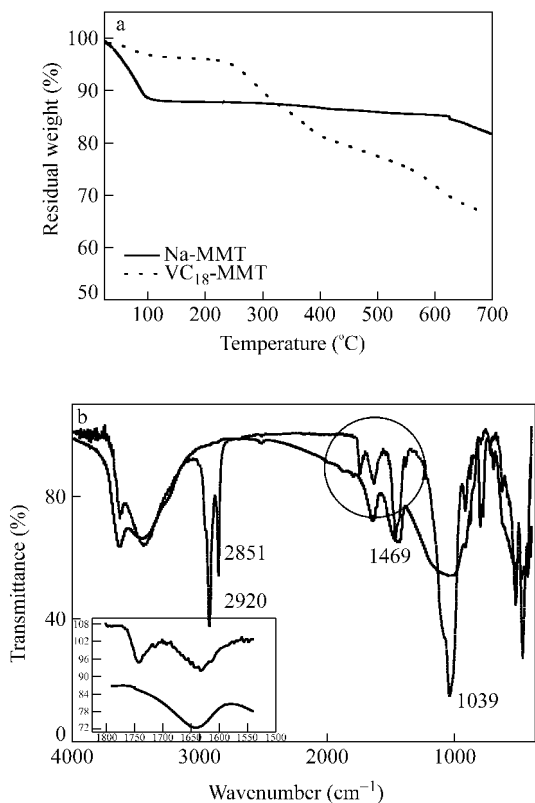


Fig. 1 The TGA curves (a) and FT-IR patterns (b) of Na-MMT and VC_{18} -MMT

2.2 纳米复合材料的结构

在 X 射线衍射谱图中, $[001]$ 面峰反映了蒙脱土层间距的大小, 根据 $[001]$ 面峰的衍射角, 用 Bragg 方程 $\lambda = 2d\sin\theta$ 可以计算出蒙脱土的层间距 d_{001} . 图 2 为有机蒙脱土 VC_{18} -MMT 和纳米复合材料的 XRD 谱图. 可见, VC_{18} -MMT 在 3.18° 处存在强衍射峰, 对应层间距为 2.73 nm , 远大于十八烷基三甲基氯化铵改性蒙脱土的层间距^[11], 这是由于 VOAC 具有更大的分子体积. 对于 PS/VC_{18} -MMT 纳米复合材料, 可以看到在扫描范围 ($0.5 \sim 10^\circ$) 内不存在 $[001]$ 面峰, 说明蒙脱土的有序层状结构被打破, 其片层被良好的剥离分散在 PS 基体中, 形成剥离型纳米复合材料.

进一步采用透射电子显微镜 (TEM) 观察纳米复合材料的结构, 如图 3 所示. 可见, 蒙脱土片层的有序结构完全被打破, 绝大多数以单片剥离的形态均匀的分散在聚苯乙烯基体中, 片层的长度

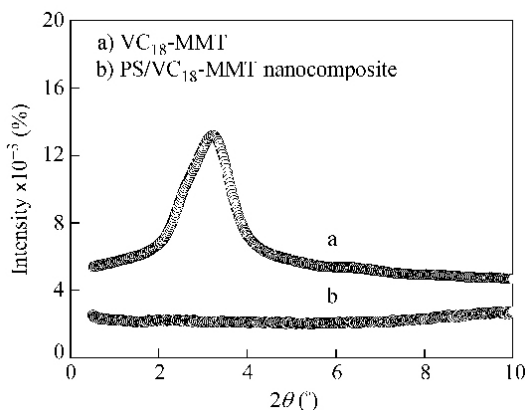


Fig. 2 The XRD patterns of VC_{18} -MMT and PS/VC_{18} -MMT

不一, 有的小于 50 nm , 较长的大于 200 nm . 相比我们^[11]采用将有机改性蒙脱土与苯乙烯单体共混然后原位乳液聚合制备的 PS/MMT 纳米复合材料, 该纳米复合材料中蒙脱土的剥离分散性大大增加. 因此, 将有机蒙脱土借助超声波的强剪切作用分散在乳化剂溶液中, 再引入单体进行原位乳液聚合能够实现蒙脱土的完全剥离分散, 同时又具有操作简单的优点.



Fig. 3 The typical TEM image of PS/VC_{18} -MMT nanocomposite. The content of MMT is 5% .

2.3 蒙脱土片层上接枝物的结构

通过反复离心、洗涤的方法除去纳米复合材料中游离的聚合物, 得到纳米复合材料中聚合物与蒙脱土片层以化学键连接的部分, 这部分与 PS/VC_{18} -MMT 及纯 PS 的红外对比谱图 (图 4) 表明一定量的聚合物以化学接枝的形式接枝在蒙脱土的片层上, 计算得到接枝在蒙脱土片层上的聚合物占全部聚合物的质量分率如表 1 中所示. 可见, 在 PS/VC_{18} -MMT 纳米复合材料中, 约有 18% 的聚合物接枝在蒙脱土片层上. 本文采用离子交换的

方法将这部分聚合物提取下来,其¹H-NMR 谱图如图 5 所示,据文献[12]报道,VOAC 中长链烷烃上的—CH₃ 的化学位移在 δ = 0.88 处,在图 5 中,此特征位移仍然存在,说明接枝在蒙脱土片层上的聚合物中确实存在 VOAC 链段,同时也表明 PS 链段是通过与 VOAC 发生共聚实现与蒙脱土片层的化学连接.

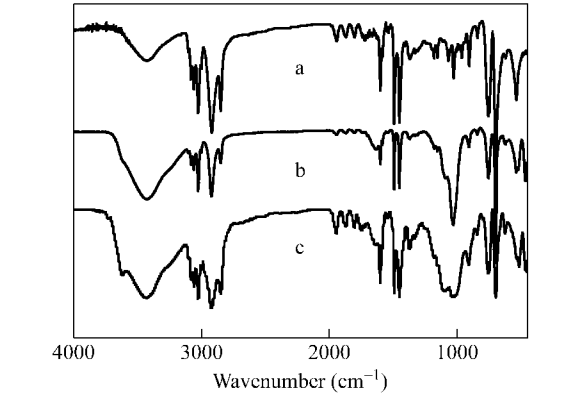


Fig. 4 The FT-IR spectra of PS (a), PS/VC₁₈-MMT (b) and PS/VC₁₈-MMT after repeating centrifugation and washing with tetrahydrofuran (c)

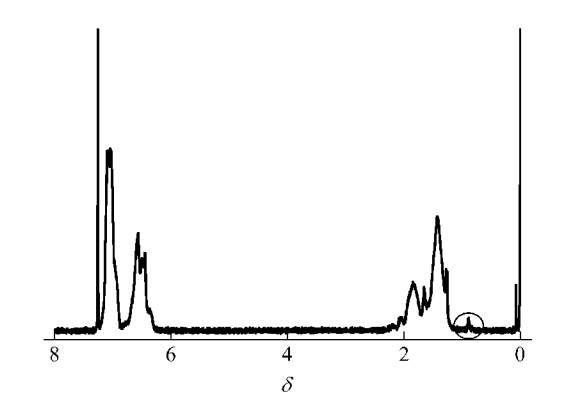


Fig. 5 ¹H-NMR spectrum of PS grafted on the layers of MMT by VOAC (in CDCl₃)

表 1 同时给出了纳米复合材料中游离的 PS 与接枝在蒙脱土片层上的共聚物的分子量和分子量分布.可见,接枝在蒙脱土片层上的共聚物的分子量较游离的 PS 的分子量小,且分布很宽,这是因为苯乙烯在蒙脱土片层上进行原位聚合时,同 VOAC 发生共聚反应,导致链转移和终止的增加.在得到接枝聚合物的分子量后,可以采用下式计算每个接枝聚合物分子链中平均所含有的 VOAC 分子的个数:

$$N = \frac{W_1 \times a \times C_v \times M_n}{W_1 \times (1 - a) \times \chi} = \frac{a \times C_v \times M_n}{(1 - a) \times \chi}$$

式中 W_1 为纳米复合材料的质量, a 为纳米复合材料中蒙脱土的质量分率, C_v 为每克蒙脱土层间的 VOAC 分子的摩尔数, M_n 为接枝聚合物的数均分子量, χ 为接枝聚合物占总聚合物的质量分率.通过上式计算在本文的实验条件下 ($a = 0.0527$, $C_v = 9.77 \times 10^{-4} \text{ mol/g}$),每个接枝聚合物分子链中平均含有约 25 个 VOAC 分子.

Table 1 The mass ratio of grafted polymer and the average molecular weight of grafted polymer and free PS

Sample	χ (%)	$M_w \times 10^{-4}$	$M_n \times 10^{-4}$	M_w/M_n
PS (free)	—	37.5	19.1	1.96
PS-VC ₁₈ (g)	18.3	25.4	8.7	2.85

2.4 纳米复合材料的动态力学性能

纯 PS 和 PS/VC₁₈-MMT 纳米复合材料的动态储能模量 (G') 和动态损耗 ($\tan\delta$) 温度谱如图 6 所示.可以看出,蒙脱土片层的引入导致储能模量的显著提高,特别是在玻璃化温度附近,说明蒙脱土片层的均匀分散以及和聚合物之间的强相互作用对聚合物基体的具有显著的增强作用.

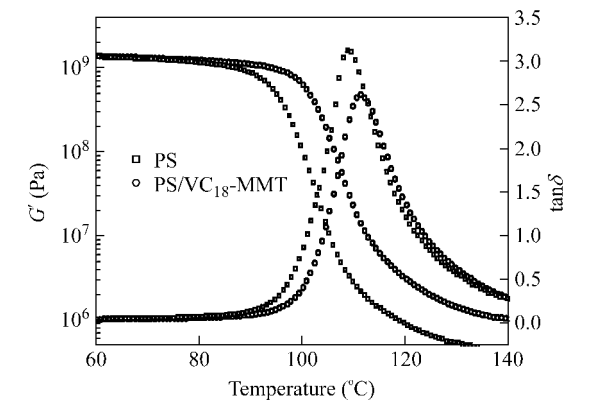


Fig. 6 Storage modulus G' and $\tan\delta$ of PS and PS/VC₁₈-MMT Nanocomposite determined by DMA ;The contents of MMT is 5% .

在动态损耗温度谱中,动态损耗峰的高度及峰温是材料性能的两个重要特征.损耗峰的高度表明链段松弛运动导致的大分子层内摩擦而造成的损耗的大小,损耗峰的峰温 ($\tan\delta$ 达到峰值时的温度) 即为高分子材料的玻璃化温度.从图中可以看出,纳米复合材料的动态损耗低于纯 PS 的动态损耗,这是由于一方面蒙脱土的加入使得聚合物基体的有效体积变小,即所谓体积效应,另一方面刚性的蒙脱土片层的动态损耗远小于聚合物基体动态损耗,因此纳米复合材料的动态损耗 $\tan\delta$ 有所降低.纳米复合材料的玻璃化温度较纯 PS 有所

提高,其原因是蒙脱土的片层与聚合物之间存在使链段松弛转变困难,需要更大的能量, $\tan\delta$ 的峰值向高温移动,玻璃化温度提高. 很强的相互作用,片层对聚合物链段的限制作用

REFERENCES

1 Su prakas S R,Masami O.Prog Polym Sci,2003,28 1539 ~ 1641
2 Giannelis E P. Adv Mater,1996,8 29 ~ 35
3 Lebaron P C,Wang Z,Pinnavaia T J. Appl Clay Sci,1999,15 11 ~ 29
4 Vaia R A,Ishi H,Giannellis E P. Chem Mater,1993,5 1694 ~ 1696
5 Noh M W,Lee D C. Polymer Bulletin,1999,42 619 ~ 626
6 Laus M,Camerani M,Lelli M,Spamacci K,Sandrolini F. J Mater Sci,1998,33 2883 ~ 2888
7 Wang D Y,Zhu J,Yao Q,Wilkie C A. Chemis Mater,2002,14 3837 ~ 3843
8 Akelah A,Moet A. J Mater Sci,1996,31 3589 ~ 3596
9 Fu X,Qutubuddin S. Mater Letters,2000,42 12 ~ 15
10 Tseng C R,Wu J Y,Lee H Y,Chang F C. J Appl Polym Sci,2002,85 1370 ~ 1377
11 Yang Jintao(杨晋涛),Fan Hong(范宏),Bu Zhiyang(卜志扬),Li Bogeng(李伯耿). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2005,(6) 819 ~ 824
12 Fu X,Qutubuddin S. Polymer,2001,42(2) 807 ~ 813

PREPARATION AND STRUCTURE OF POLYSTYRENE/
MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITE

YANG Jintao^{1,2}, FAN Hong¹, BU Zhiyang¹, LI Bogeng¹

(¹ State Key Laboratory of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² College of Chemical Engineering and Materials, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310014)

Abstract The organic montmorillonite VC₁₈-MMT was prepared by the exchanging inorganic cations with vinylbenzyltrimethylammonium chloride (VOAC) which could be co-polymerized with styrene. The predispersion of VC₁₈-MMT was realized *via* sonicating the suspension of the montmorillonite particles in emulsifier solution, and then the styrene was added into the system and the *in situ* emulsion polymerization was carried out to prepare PS/VC₁₈-MMT nanocomposites. The structure of final nanocomposites was characterized by XRD and TEM. The results indicated that the most of montmorillonite was fully exfoliated into individual layers and uniformly dispersed in the polystyrene matrix. The dynamic mechanical properties of the nanocomposites were determined by DMA, which demonstrated that the storage modulus and glass transition temperature of polystyrene were increased by compositing of montmorillonite. The polymer grafted on the layers of montmorillonite could be obtained by ion exchanging with lithium cations. The structure and average molecular weight of the polymer were characterized by NMR and GPC. The results showed that the polymer grafted on layers of montmorillonite was identified as the copolymer of styrene with VOAC and the average molecular weight of the copolymer was lower than that of free polystyrene. One copolymer chain averagely comprised about 25 VOAC molecules, which can be calculated through the concentration of VOAC and the mass of copolymer in the galleries of montmorillonite.

Key words Polystyrene/montmorillonite nanocomposite, *in situ* Emulsion polymerization, Preparation, Structure