

层离型 PMMA/镁铁双氢氧化物纳米复合材料的热降解研究*

丁严艳^{1**} 徐亮² 储国海³ 傅建安³ 周国俊³ 胡更生¹

(¹杭州电子科技大学新闻出版学院 杭州 310018) (²浙江省公安消防总队金华消防支队 金华 321000)

(³浙江中烟工业有限责任公司 杭州 310019)

摘 要 通过原位聚合方法制备了以非水溶性聚合物(聚甲基丙烯酸甲酯, PMMA)为基体, 与 MgFe 双氢氧化物(LDH)具有良好相容性的层离型纳米复合材料. 采用小角、广角 X 射线衍射(XRD)及透射电镜(TEM)对纳米复合材料的微观结构进行了分析, 通过热重分析(TG)和玻璃化转变研究了纳米复合材料在空气和氮气环境下的热降解过程. 实验结果表明, MgFe-LDH 的引入显著提高了聚合物基体的热降解温度和玻璃化转变温度, 纳米复合材料的热稳定性显著提高. 其中含量 1.6 wt% 的层离型纳米复合材料在失重 50% 时的热降解温度比纯样提高约 69℃. 并且整个纳米复合体系的相容性良好, 含量 8.0 wt% 的样品, 其可见光透过率仍可达 90% 以上.

关键词 聚甲基丙烯酸甲酯, 热降解, 双氢氧化物, 纳米复合材料

近 20 年来, 聚合物/层状无机物纳米复合材料的研究迅猛发展, 与聚合物材料相比, 该类纳米复合材料在力学、热稳定性、阻燃、气体阻隔, 腐蚀保护, 电学等性能方面都有显著增强^[1-9]. 其中聚合物/双氢氧化物(LDH)纳米复合材料引起了人们广泛的关注, 对含有 LDH 的纳米复合材料逐渐进行了深入研究, 主要研究重点集中在 MgAl-LDH 和 ZnAl-LDH 方面. 例如有研究报道了通过无极性的二甲苯为溶剂制备层离型马来酸酐接枝的 PE/ZnAl-LDH 纳米复合材料^[10], 通过乳液聚合制备了无表面修饰剂的聚苯乙烯(PS)/MgAl-LDH 纳米复合材料^[11], 基于 MgAl-LDH 和聚乙烯醇(PVA)的插层型纳米复合材料也通过层离吸附法制备^[12], 还有 PS/ZnAl-LDH 体系的纳米复合材料的研究报道^[13]等等.

但含有过渡金属的层离型纳米复合材料的报道是相对较少的, 由于 LDH 中二价和三价金属离子具有同晶取代性, 实际上人们可以合成含有不同金属离子的水滑石, 以期得到性能更优异的双氢氧化物. 而由过渡金属所合成的双氢氧化物已经表现出了独特的性能, 因此将组份金属的这类特性接合到聚合物/双氢氧化物纳米复合材料的制备研究中将具有更大的潜力. 据文献报道, Fe^{3+} 具有催化作用和捕获自由基的作用^[14-16], 因此, Fe^{3+} 在燃烧过程中可能会起到催化成碳及捕获燃

烧过程中产生的自由基的作用, 还有球形三氧化二铁粒子在 PS 中可以起到良好的稳定化作用^[17]. 含三价铁的化合物在聚氯乙烯(PVC)中的阻燃和抑烟作用也有研究^[18]. 因此本文设想将 Fe^{3+} 作为结构基元引入, 合成层板上含有 Mg、Fe 两种元素的 LDH, 以期进一步提高和研究 LDH 在聚合物基体中的热稳定化作用.

这里所选用的聚甲基丙烯酸甲酯基体即有机玻璃, 因其优异的光学性能、表面性能、耐候性、化学稳定性、绝缘性、机械性能而受到广泛应用. 但因其使用温度低(85℃), 耐热性差, 耐摩擦性差而限制了其进一步使用. 故研究 LDH 对 PMMA 中的热稳定化作用具有一定的理论和实际意义.

本文采用离子交换法合成有机改性的层状双氢氧化物(MgFe(DS)-LDH), 将其按一定量引入甲基丙烯酸甲酯单体溶液中, 以过氧化苯甲酰(BPO)为引发剂引发原位聚合. 从而获得了以非水溶性聚合物(聚甲基丙烯酸甲酯)为基体, 与 MgFe-LDH 具有良好相容性的层离型纳米复合材料. 实验结果表明纳米复合材料的热降解温度显著增加, 热稳定性获得了提高. 并通过 XRD、TEM、TG、紫外-可见透射(UV-Vis)、(DSC)等手段来具体分析 LDH 的组成和形貌在纳米复合材料的性能改善上所起的作用.

1 实验部分

为尽量减少大气中二氧化碳影响,本工作全部实验均在排除寻常大气后的氮气氛围下进行。化学试剂包括溶剂均来自上海化学试剂公司,分析纯。水为去离子水。实验中使用宁波生产的 KS-900 型超声仪,其超声波频率 20 kHz。

1.1 实验试剂

氢氧化钠(NaOH)、六水合硝酸镁($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、九水合硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$)、十二烷基硫酸钠(SDS)、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、过氧化苯甲酰(BPO)均为市售分析纯试剂,未经进一步纯化。甲基丙烯酸甲酯(MMA),在使用前需经减压蒸馏除去阻聚剂。

1.2 样品制备

1.2.1 镁铁双氢氧化物的合成及修饰 LDH 的合成步骤是分别配制 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 水溶液(Mg/Fe 摩尔比 4:1),金属盐混合溶液在 N_2 氛围下被逐滴加入到剧烈搅拌的 NaOH 溶液中,生成沉淀,其间保持体系共沉淀反应温度为 40℃,并用 2 mol/L 的 NaOH 溶液调节后者 pH 值至 9.5。然后将所得悬浮液在 N_2 保护下 100℃ 晶化 6 h。所得浆糊状物经去离子水洗涤,将滤饼在 60℃ 烘箱内干燥,即得未修饰的双氢氧化物(pristine LDH)。

LDH 的有机化修饰是将上步所获得的产物取 2.5 g 分散于 50 mL 水中,超声处理几分钟,与一定量的 SDS 水溶液混和,在氮气氛围下 100℃ 下 7 h。产物经热水洗涤真空烘干,即得浅黄色固体修饰后的双氢氧化物,即 $\text{MgFe}(\text{DS})\text{-LDH}$ 。

1.2.2 PMMA/LDH 纳米复合材料的制备 经由原位聚合法制备相关纳米复合材料。在空气氛围下,将 $\text{MgFe}(\text{DS})\text{-LDH}$ 通过超声处理分散在 DMF 中。取定量的提纯过的 MMA 单体,与上述溶液混溶,再以 BPO 为引发剂,在 90℃ 下引发此体系的聚合。当单体溶液达到预聚程度即鼓入到模具中,在 50℃ 下完成聚合过程得到淡黄色固体,在 50℃ 烘箱中放置 48 h 以彻底除去溶剂。

1.3 产物的结构表征及性能测试

粉末 X-射线衍射(XRD)采用日本理学 Rigaku Dmax/rA 型转 X-射线衍射仪, Cu 靶 K_α 线 $\lambda = 0.15418 \text{ nm}$,工作电压和电流分别是 40 kV 和管流 100 mA;透射电镜(TEM)分析使用 JEOL JEM-

100SX 透射电子显微镜(加速电压 100 kV)。样品的制备是以超薄切片机切片(Ultracut-1, Emitech Ltd., Ashford, Kent, UK),切片厚度为 40 ~ 80 nm。紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)来自 Shimadzu UV-Vis spectrophotometer (UV-240)。样品的热重分析(TG)实验在 Shimadzu TA-50 分析仪上进行。所用的氛围为空气或惰性气体,升温速率为 10 K/min,样品量为 10 mg 左右。样品的玻璃化温度数据来自 Perkin-Elmer 7 差示扫描量热仪,每次测试以 20 K/min 的升温速度从室温扫至 150℃。

2 结果与讨论

图 1 给出了未修饰前的 LDH(pristin LDH)和有机修饰后的 LDH($\text{MgFe}(\text{DS})\text{-LDH}$)的广角和小角 XRD 谱图,以及 LDH 的形貌照片。由图 1(a)可以看出,修饰前后的产物均为双氢氧化物结构。所有衍射峰均按双氢氧化物体系中常见的三方菱面体 R 晶系指标化。未修饰前的 LDH 出现了衍射强度相对较大的(003), (006), (110)晶面特征衍射峰,表明样品都形成了晶相单一、晶体结构完整的 LDHs 层状材料。并且样品的基线低且平稳,衍射峰峰型尖锐表明晶面生长的有序程度高,结晶度较好。其中 003 衍射峰 2θ 位于 11.1°,对应的晶面间距 0.80 nm。修饰后的 LDH 样品 003 衍射峰位置是 $2\theta = 2.8^\circ$,显著移向了小角区域,对应晶面间距为 3.11 nm (如图 1b 所示)。与修饰前的 LDH 相比,层间距扩大,初步证明了十二烷基硫酸盐离子在双氢氧化物层间的插层。其中修饰前 LDH 的(110)和(113)的衍射峰峰型尖锐,证明了此时片层的完整和排列的有序。在经过有机化修饰过程以后,LDH 的这两个峰则逐渐融和且峰型也变得没有之前尖锐了,这种情况的出现可能是因为片层排列的有序性受到了影响所致^[19]。从图 1 中修饰过的双氢氧化物形貌照片(TEM)中可以观察到,晶粒尺寸在 50 ~ 200 nm 之间不均分布,形貌上介于呈圆盘粒状和六边形之间,更接近六边形状,但不易看到层型结构。

小角衍射 XRD 图谱是判断聚合物/LDH 纳米复合材料微观结构的最简便的方法^[20]。图 2 为纯 PMMA 和不同 LDH 含量的纳米复合材料在低角度方向的 XRD 衍射花样。样品组分含量信息如表 1 所示。从图中可观察到样品 B 和 C(图 2 谱线 b, c)的(003) (006) 衍射峰完全消失,表示无机相的长程有序结构被破坏了,LDH 片层已完全剥离均

匀分散在 PMMA 基体中形成了层离型纳米复合材料.当无机相含量增加到样品 D 的 2.5 wt% (图 2 谱线 d),在 2.8° 左右相应的衍射峰变成了一个宽且弱的鼓包.这表明 LDH 的片层在 PMMA 基体中不能完全剥离成为单个分散的片层而是形成了部分插层和层离的结构即插层与层离共存的形貌^[21].样品 E 与样品 D 的曲线相似.在这里

PMMA/MgFe-LDH 纳米复合材料中的 Fe^{3+} 在单体聚合过程中可能起了催化作用,即可促进单体在 LDH 层间聚合,这种情况在相似结构的层状硅酸盐纳米复合材料中就有过报道^[22].这样从而使得纳米复合材料在形成过程中,LDH 片层更趋于无序化.

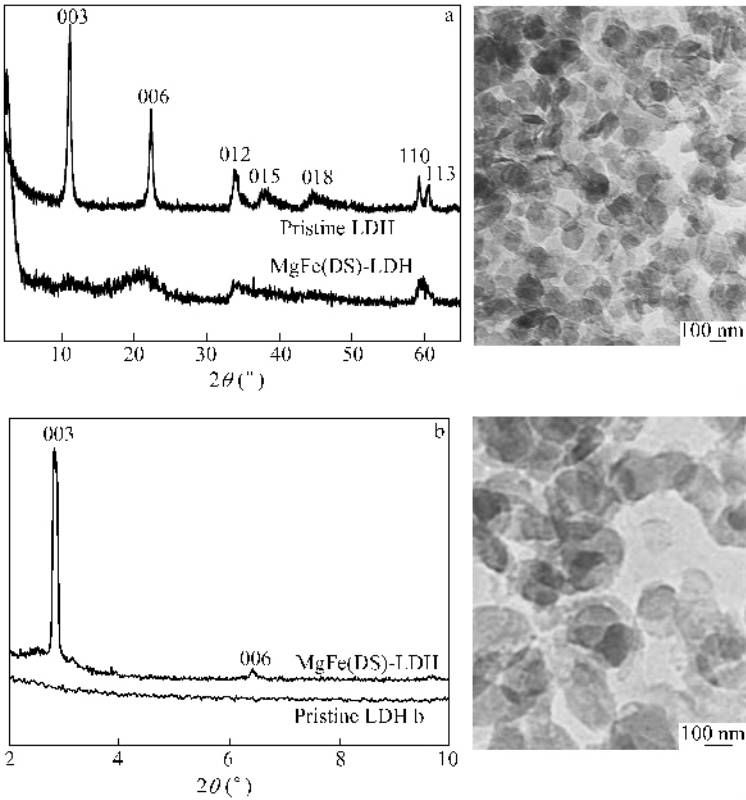


Fig. 1 The small angle (a) and entire angle (b) XRD patterns of LDH before and after modification and TEM images of LDH

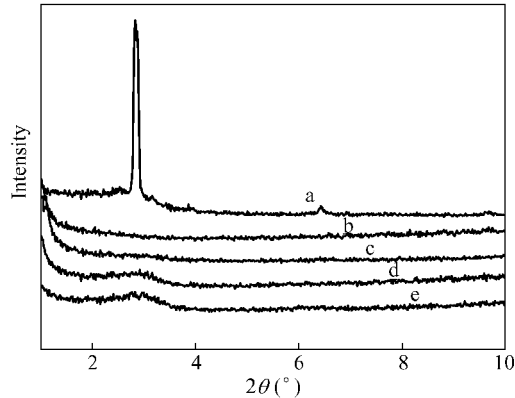


Fig. 2 The small angle XRD patterns for MgFe(DS)-LDH (a), and nanocomposites containing (b) 0.8 wt%, (c) 1.6 wt%, (d) 2.5 wt% and (e) 8.0 wt% MgFe(DS)-LDH, respectively

图 3 是不同放大倍数的含量为 1.6 wt% 的纳米复合材料(样品 C)的 TEM 照片,图 3(a),3(b),

3(c),3(d),3(e)及 3(f)所对应的放大倍数依次为 1,5,10,15,20 及 20×10^4 倍.图中浅色为聚合物基体,深色为无机物-双氢氧化物.在图 3(a)中首先可以观察到双氢氧化物在聚合物基体中有比较均匀的分散.随着放大倍数的提高,在图 3(b)中可观察到无机物是具有一定长径比的片层状结构.一般的层离型聚合物/层状硅酸盐纳米复合物样品因为具有较大的长径比其层离的黏土片层经常是面对面的趋向排列^[23],而在 LDH 基纳米复合材料中层离的片层一般都是无序的分散于基体中.当放大倍数为 20 万倍时可在图 3(e)和 3(f)中观察到片层的褶皱和多片层堆垛的状态.对于电镜照片的观察角度来说大多数片层是以一定角度倾斜在镜头下,另外即使是层离型的复合材料其片层也多是几片层到十几片层堆垛在一起的状态.

态.这些原因使得观测到的 LDH 片层尺寸会较实际情况较大.总之电镜照片的这些结果从一个角度证明了片层在 PMMA 基体中的分子水平的分

散.在聚合物基体中 LDH 片层的不同分散状态对于最终纳米复合材料性能有着直接影响.这部分影响在下面的 TG 分析中会详细讨论.

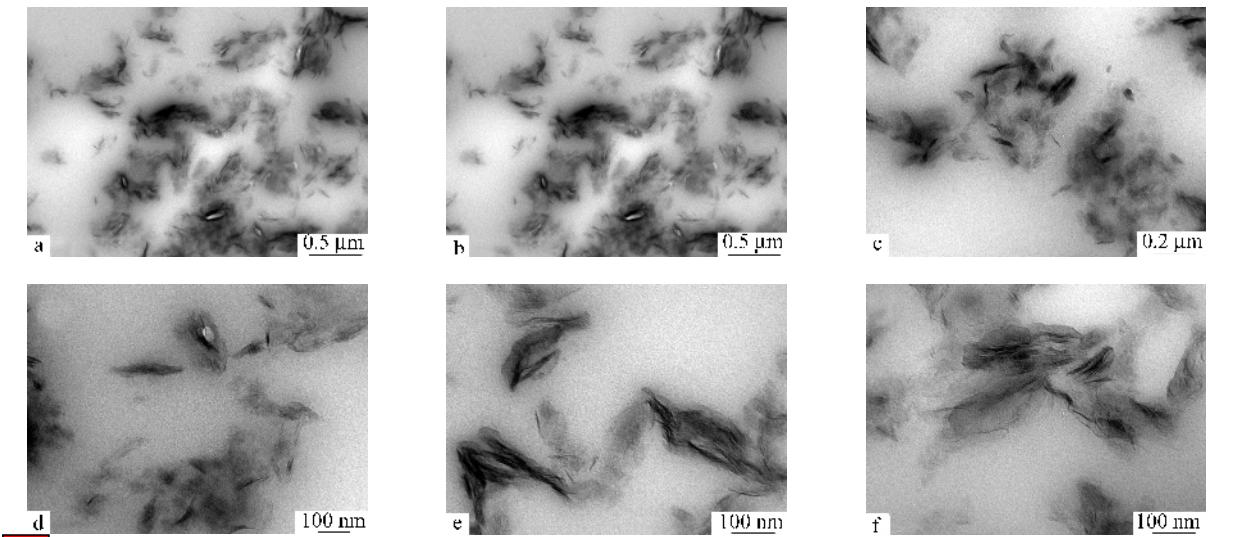


Fig. 3 TEM images for nanocomposites containing 1.6 wt% MgFe(DS)-LDH

图 4 是纯 PMMA 和不同 LDH 含量的纳米复合物样品的紫外-可见光谱图和数码照片,用来表征样品在可见光区的光透过率情况.从紫外可见光透过谱图中可以观察到样品都有着较高的可见光透过率,即使是含量为 8.0 wt% 的样品 E 的可见光透过率也基本高于 90%.图 4 右侧是含量为 1.6 wt% 和 8.0 wt% 的复合样品的数码照片.样品被加工为相同厚度的薄片状,以带有图案的纸张为背景进行拍摄用于形象地观察材料透明性.聚

合物基体即聚甲基丙烯酸甲酯,俗称有机玻璃,一般为透明固体.这里的复合样品因含有 MgFe 双氢氧化物故均略带浅黄色.但透明性良好,样品覆盖的背景图案清晰可见,这从另一个角度证实了 LDH 片层在整个聚合物基体中的分子水平的分散.在纳米复合材料中分散是一个很关键的因素,良好的分散对于性能的改善和提高很重要.并且作为以透明性良好著称的光学玻璃 (PMMA) 来说,透明性更是一个不容损失的因素.

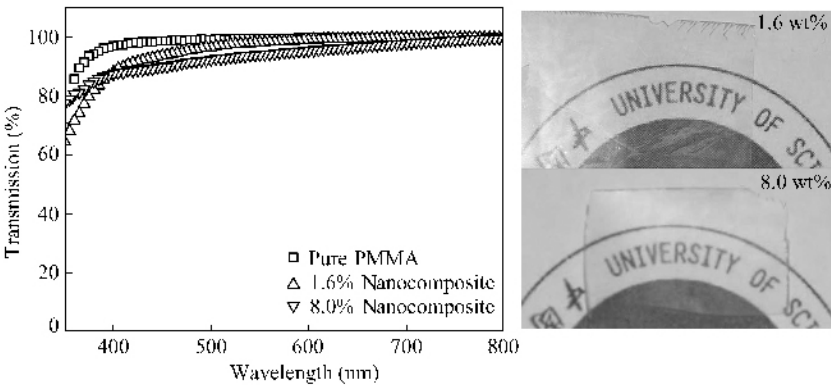


Fig. 4 UV-Vis patterns and digital photos of nanocomposite containing 1.6 wt% and 8.0 wt% MgFe(DS)-LDH

图 5 是空气和氮气氛围下纯 PMMA 和不同 LDH 含量的纳米复合材料的 TG 曲线,其中空气氛围下不同失重情况对应的降解温度值列于表 1.其中 T_{10} 和 T_{50} 分别标记失重 10 wt% 和 50 wt%

时的温度值.从图 5(a)中可以观察到 MgFe-LDH 在与 PMMA 形成纳米复合材料后,其降解速率在整个温度区间都远小于纯 PMMA,降解温度增加,热稳定性显著提高.这可能是因为是在降解阶段层

离的 LDH 片层在基体中能扮演隔绝热量和阻碍物质传递的角色,来延缓材料的降解过程从而达到提高材料热稳定性的效果^[24]。

就具体情况分析,可以将纳米复合材料的降解阶段分为两段来考察。第一个失重阶段是从室温到大约 310℃ 的范围,所有的纳米复合材料的降解温度均较纯 PMMA 提高,并且随着复合物样品中无机相含量的增加而增加。这里的这种现象在 LDH 基的聚合物纳米复合材料里是首次报道的。一般含常规金属的 LDH 基纳米复合材料例如 MgAl,ZnAl 类据报道其在降解的初始阶段降解速率要较纯样略大^[10-12,25]。如选择 10% 失重时的相应温度值做比较发现其与无机相铁离子的含量有正相关关系,呈现如下样品顺序 E > C > D > B > A。这种现象可能是过渡金属铁离子促进了 LDH 层间单体聚合,改善片层分散,同时促进 PMMA 主链的交联,因而也就相对阻碍了聚合物降解,或者它可能在聚合物降解过程中捕获了自由基,这些因素都应该有利于提高其热稳定性。在早期的研究中 Zhu 和 Kong 就报道过在聚合物/MMT 纳米复合材料中三价铁离子可以起到自由基捕获和催化作用^[16,22]。而 PMMA 的在空气下热氧化降解步骤包括末端引发和主链的随机剪切^[25]。当 PMMA 末端受热引发产生自由基时,层板上的铁离子可能发挥了自由基捕获剂的作用,减缓了这个引发过程。

Table 1 The thermal degradation temperatures corresponding to 10% and 50% weight loss of pure PMMA and nanocomposites in air flow

Sample	Structure of sample	LDH content (wt%)	<i>T</i> ₁₀ (°C)	<i>T</i> ₅₀ (°C)
A	—	0	205	299
B	Exfoliated	0.8	212	336
C	Exfoliated	1.6	229	368
D	Intercalated/exfoliated	2.5	279	353
E	Intercalated/exfoliated	8.0	285	350

当温度达到 310℃ 后作为第二个降解阶段样品信息和前一阶段又有不同。纳米复合材料的降解温度较纯样均有相应的提高但与所引入的无机相含量不成正比关系。选择 50% 失重时做比较,纯 PMMA,含量为 0.8 wt% (B),1.6 wt% (C),2.5 wt% (D)和 8.0 wt% (E)的纳米复合物样品的热降解温度分别是 299℃,336℃,368℃,353℃和 350℃。纳米复合材料较纯样的降解温度约有 37~69℃ 的提高,其中含量为 1.6 wt% 的样品有着

相对最好的热稳定性。这里的复合材料热降解温度随着片层含量的提高而先升后降的转变在聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的研究中也曾有过报道,这种转变的原因可以是 LDH 的有机化处理,热源区域,相对层离度,聚合物本身的热稳定性或是机械性能的降低等原因导致的^[26-29]。但在这里最可能的原因应该在于 LDH 在体系中的相对层离度,层离的 LDH 片层可以通过阻碍降解过程产生的热量和物质的传递来增强纳米复合材料的热稳定性,所以在完全层离结构的纳米复合材料中 LDH 含量最高的样品热稳定性最好。当无机相含量达到 2.5 wt% 后,在有限空间内 LDH 层板的完全层离越来越受到限制,不能获得相对更多的层离片层,从而样品 C 的热降解温度不能获得进一步的提高。

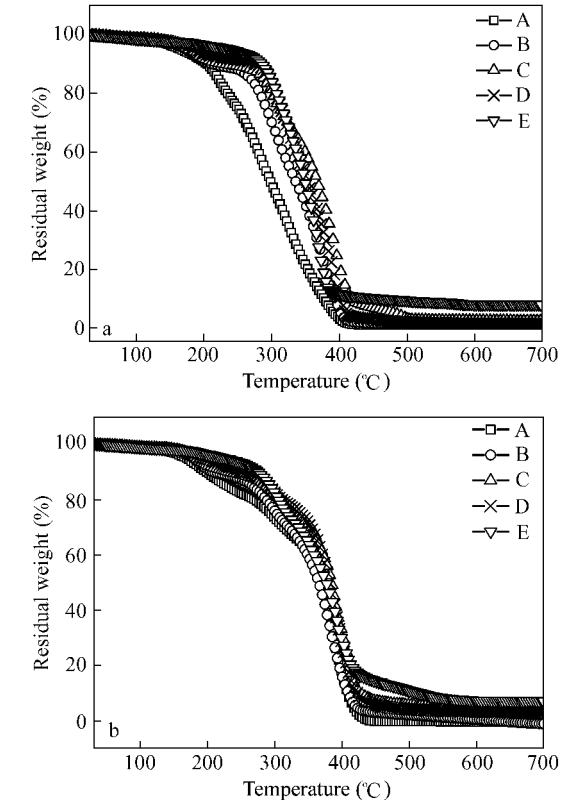


Fig. 5 TG profiles for sample A,B,C,D and E under air (a) and nitrogen (b) atmosphere

通过考察纳米复合材料在氮气氛围下的降解情况进一步研究自由基捕获的机理(图 5b)。纯 PMMA 和相应的纳米复合物样品有着相似的三步分解过程^[27],前两个分解过程分别对应于 PMMA “头对头”联结的断裂和乙烯基的末端引发,第三个阶段对应主链的随机剪切。从图 5(b)中所示的

结果可以发现其与空气氛围下的曲线相似,无机相的引入提高了 PMMA 基体的热稳定性.其中无机相的含量与纳米复合材料的热稳定性提高在前两个热分解阶段都成正相关关系,在这个过程中三价铁离子起到了重要的作用.在第三个热分解阶段层离型纳米复合材料的热稳定性展示了和空气氛围下同样的现象,表明相对层离度在这里起到了主导性的影响.

表 2 所列数据是通过 DSC 所获得的样品玻璃化转变温度 (T_g).由表中结果可知,不同含量的纳米复合材料的 T_g 值较纯样有不同程度的提高.这可能是因为 LDH 的片层以无序状态均匀的分散在聚合物基体中,使得聚合物链断的相对运动受到了阻碍,从而样品的转变温度变大^[30].其中含量约 1% 的两个样品其玻璃化转变温度较纯样来说变化不大,因为无机片层的含量相对太低

Table 2 T_g of nanocomposites and pure PMMA with different loading of LDH

Sample	A	B	C	D	E
Content (wt%)	0	0.8	1.6	2.5	8.0
T_g (°C)	77.91	72.73	82.03	85.15	112.61

了.当随着无机相的含量增加,这种影响就逐渐明显了,当含量增加到 8.0% 时,纳米复合样品的玻璃化转变温度较纯样提高了约 34.7℃.

3 结论

合成了镁铁组成的结构规整的双氢氧化物,并通过原位聚合方法获得了低含量高热稳定性的 PMMA/MgFe-LDH 层离型纳米复合材料.实验结果表明,纳米复合材料的相容性良好,8.0 wt% 的样品仍具有 90% 以上的可见光透过率.一定含量的纳米复合材料样品的玻璃化转变温度获得了显著提高,这可能是因为 LDH 片层均匀分散与聚合物基体中,两者间的相互作用使得聚合物链段的相对运动受到了阻碍所致.并且纳米复合材料热稳定性在降解的整个温度区间都获得了显著提高,含量 1.6 wt% 的纳米复合材料在失重 50% 时的热降解温度比纯样提高了约 69℃.其中含 Fe^{3+} 的双氢氧化物在材料降解初始阶段就发挥了作用,一方面是由于纳米级均匀分散的无机物片层的阻隔作用,另一方面可能由于层板上的结构基元铁离子发挥了捕获自由基的作用.

REFERENCES

1 Cavani F,Trifiro F,Vaccari A. Catal Today,1991,11 :173 ~ 301
2 Zhang M,Ding P,Du L C,Qu B J. Mater Chem Phys,2008,109(2-3) :206 ~ 211
3 Reichert P,Nitz H,Klinke S,Brandsch R,Thomann R,Mülhaupt R. Macromol Mater Eng,2000,275(1) :8 ~ 17
4 Srivastava S K,Pramanik M,Acharya H J. J Polym Sci Pol Phys,2006,44(3) :471 ~ 480
5 Gilman J W. Appl Clay Sci,1999,15(1-2) :31 ~ 49
6 Lee W D,Im S S,Lim H M,Kim K J. Polymer,2006,47(4) :1364 ~ 1371
7 Jobby M,Regazzoni A E. J Colloid Interf Sci,2004,275(1) :345 ~ 348
8 Sonia M G,Mar H,Vicente R. J Appl Polym Sci,2008,109(3) :1388 ~ 1394
9 Kim Y K,Choi Y S,Wang M H,Chung I J. Chem Mater,2002,14(12) :4990 ~ 4995
10 Chen W,Qu B J. Chem Mater,2003,15(16) :3208 ~ 3213
11 Qiu L Z,Qu B J. J Colloid Interf Sci,2006,301(2) :347 ~ 351
12 Li B G,Hu Y,Zhang R,Chen Z Y,Fan W C. Mater Res Bull,2003,38(11-12) :1567 ~ 1572
13 He F A,Zhang L M,Yang F,Chen L S,Wu Q. J Polym Res,2006,13(6) :483 ~ 493
14 Williamson T G,Lamaze G P,Gilliam D M,Eisenhauer C M. Nucl Sci Eng,1990,104(1) :46 ~ 52
15 Soderstrom D,Marcinkevicius S,Karlsson S,Lourdudoss S. Appl Phys Lett,1997,70(25) :3374 ~ 3376
16 Zhu J,Uhl F M,Morgan A B,Wilkie C A. Chem Mater,2001,13(12) :4649 ~ 4654
17 Djokovic V,Nedeljkovic J M. Macromol Rapid Comm,2000,21(14) :994 ~ 997
18 Lu L F,Price D,Milnes G J,Carty P,White S. Polym Degrad Stabil,1999,64(3) :601 ~ 603
19 Pigot T,Arbitre T,Martinez H,Lacombe S. Tetrahedron Lett,2004,45(21) :4047 ~ 4050
20 Liang Y R,Wang Y Q,Wu Y P,Lu Y L,Zhang H F,Zhang L Q. Polym Test,2005,24(1) :12 ~ 17
21 Liu J,Chen G M,Yang J P,Ma Y M. Chem Lett,2007,36(12) :1454 ~ 1455
22 Kong Q H,Hu Y,Yang L,Fan W C,Chen Z Y. Polym Composite,2006,27(1) :49 ~ 54
23 Usuki A,Hasegawa N,Kato M. Inorganic Polymer Nanocomposites and Membranes,2005,179 :135 ~ 195

- 24 Lim S T, Hyun Y H, Choi H J. *Chem Mater*, 2002, 14(4): 1839 ~ 1844
- 25 Kashiwagi T, Inaba A, Brown JE, Hatada K, Kitayama T, Masuda E. *Macromolecules*, 1986, 19: 2160 ~ 2168
- 26 Chen W, Qu B J. *J Mater Chem*, 2004, 14(11): 1705 ~ 1710
- 27 Kashiwagi T, Harris R H, Zhang X, Briber R M, Cipriano B H, Raghavan S R, Awad W H, Shields J R. *Polymer*, 2004, 45(3): 381 ~ 891
- 28 Byun H Y, Choi M H, Chung I J. *Chem Mater*, 2001, 13(11): 4221 ~ 4226
- 29 Choi M H, Chung I J. *J Appl Polym Sci*, 2003, 90(9): 2316 ~ 2321
- 30 Laachachi A, Cochez M, Ferriol M, Lopez-Cuesta J M, Leroy E. *Mater Lett*, 2005, 59: 36 ~ 39

THE THERMAL DEGRADATION STUDIES OF EXFOLIATED POLY(METHYL METHACRYLATE)/MgFe-LDH NANOCOMPOSITES

DING Yanyan¹, XU Liang², CHU Guohai³, FU Jian'an³, ZHOU Guojun³, HU Gengsheng¹

(¹ College of Publish, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018)

(² Jinhua Fire Detachment Fire Bureau of Zhejiang Province, Jinhua 321000)

(³ China Tobacco Zhejiang Industrial Co., LTD, Hangzhou 310019)

Abstract The novel exfoliated polymer nanocomposites (PMMA/MgFe(DS)-LDH) were synthesized by in situ polymerization based on poly(methyl methacrylate) (PMMA) and dodecyl sulfate-intercalated MgFe-layered double hydroxide (MgFe(DS)-LDH). The nanostructures were characterized by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM), the PMMA/LDH nanocomposites were partially interacted and partially exfoliated. The thermal degradation mechanism was discussed by thermogravimetric analysis (TG) and T_g . The participation of Fe^{3+} ion is found to play an important role in the improvement of thermal stability of nanocomposites with small inorganic loading and well-dispersed inorganic components. The thermal degradation temperature of the nanocomposites was 37 ~ 69 K higher than that of pure PMMA at 50% weight loss, and the exfoliated nanocomposite containing 1.6 wt% inorganics had the best thermal stability. All nanocomposites have excellent transparency on the visible range due to molecular level dispersion of inorganic nanolayer, the transparence of nanocomposite containing 8.0 wt% inorganics in the visible range was almost over 90%. This sufficient dispersion was very helpful and important to the improvement in properties. The DSC showed that the T_g of the nanocomposite containing 8.0 wt% inorganics was about 34.7 K higher than that of the pristine PMMA. The increment in T_g is probably a result of the polymer-filler interactions that restrict the polymer-chain mobility. These findings demonstrated that using effective molecules and rational synthesis of nanocomposites were suitable for subsequent novel nanocomposites synthesis.

Keywords Poly(methyl methacrylate), Thermal dogradation, Nanocomposite, Layer double hydroxide