

聚苯乙烯/层状双金属氢氧化物纳米复合材料的制备与表征^{*}

谢建武^{1,2} 包永忠^{1**} 黄志明¹

(¹ 浙江大学化学工程国家重点实验室 杭州 310027) (² 杭州职业技术学院化工系 杭州 310018)

摘 要 由离子交换法制备 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)根(ACP)单独插层和 ACP/对苯乙烯磺酸根(VBS)复合插层的层状双金属氢氧化物(LDH),再通过原位悬浮聚合制得聚苯乙烯(PS)/LDH 纳米复合材料,对插层改性 LDH 和复合材料进行了结构和性能表征。X-射线衍射和元素分析表明 ACP 可以单独或与 VBS 一起插入到 LDH 层间。透射电镜和 X-射线衍射分析表明采用 ACP/VBS 复合插层 LDH 与苯乙烯原位聚合得到的复合材料中 LDH 剥离程度高,熔融加工后 LDH 基本以纳米层板形式分散在 PS 基体中。LDH 的引入可明显提高 PS 的热稳定性,而熔体流动性下降。

关键词 聚苯乙烯,层状双金属氢氧化物,4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸),纳米复合材料

采用层状无机纳米材料制备聚合物纳米复合材料是近年研究的热点,以蒙脱土为代表的层状硅酸盐是研究最多的层状无机纳米材料,在提高聚合物的耐热、刚性等方面显示了良好的效果^[1~4]。层状双金属氢氧化物(layered double hydroxides, LDH)是另一种形态可控的层状无机纳米材料,它具有类似蒙脱土的结构,所不同的是蒙脱土层板带负电,层间是正离子;而 LDH 层板带正电,层间为可交换的负离子^[5]。利用 LDH 负离子的可交换性和层板可剥离性,可以采用直接离子交换^[6]、熔融插层^[7,8]和原位聚合^[9~11]制备聚合物/LDH 纳米复合材料。在原位聚合制备聚合物/LDH 时,多采用单体型负离子插层 LDH^[9~11]。

本文采用 4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)(ACP)引发剂单独或 ACP/对苯乙烯磺酸复合插层改性 LDH,并通过插层引发剂的引发作用,原位聚合制备聚苯乙烯(PS)/LDH 纳米复合材料,对复合材料的结构和性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 原料

氢氧化钠,化学纯,上海五联化工厂;硝酸镁,化学纯,杭州双林化工试剂厂;硝酸铝,化学纯,如皋市金陵试剂厂;4,4'-偶氮二(4-氰基戊酸)(ACP),美国 Acros Organic 公司;对苯乙烯磺酸钠(VBS),化学纯,山东淄博星之联化工有限公司;苯乙烯(St),工业级,减压蒸馏;过氧化二苯甲酰

(BPO),上海凌峰化学试剂有限公司;聚乙烯醇(PVA),牌号 KH20,平均聚合度 2000,醇解度 78.5~81.5,日本合成化学;四氢呋喃,分析纯,杭州双林化学试剂厂。

1.2 层状双金属氢氧化物的制备

1.2.1 硝酸根型 LDH 在三颈烧瓶加入 100 mL 二次蒸馏水,通 N₂ 排除空气,同时缓慢滴加 100 mL 含 0.04 mol Mg(NO₃)₂·6H₂O、0.02 mol Al(NO₃)₃·9H₂O 的水溶液及 100 mL 含 0.12 mol NaOH 的水溶液,并强烈搅拌,调节滴速使 pH 保持在 10 左右,滴加完后将得到的白色浑浊液在 75℃ 下晶化 20 h,然后过滤,并用热去离子水洗涤数次至 pH < 8,滤饼保存备用。

1.2.2 ACP 插层改性 LDH 将硝酸根插层 LDH 滤饼 0.01 mol 分散在蒸馏水中,将 0.02 mol 的 ACP 溶于 NaOH 水溶液中,再将以上两种混合液置于三颈烧瓶中,用 NaOH 溶液调节 pH = 8,常温、N₂ 氛围下剧烈搅拌 3 h,然后将浆液过滤,并用常温蒸馏水洗涤至 pH < 8,滤饼在 25℃ 下真空干燥至恒重,得到 ACP 插层 LDH(ACP-LDH)。

1.2.3 VBS/ACP 复合插层改性 LDH 将硝酸根插层 LDH 滤饼 0.01 mol 分散在蒸馏水中,将 0.01 mol 的 ACP 溶于 NaOH 水溶液中,将以上两液混合置于三颈烧瓶中,再加入 0.01 mol 的 VBS,用 NaOH 溶液调节 pH = 8,常温、N₂ 氛围下剧烈搅拌 3 h,然后将浆液过滤,并用常温蒸馏水洗涤至

^{*} 2008-04-14 收稿,2008-07-20 修稿;教育部新世纪优秀人才支持计划(项目号 NCET-07-0738)资助项目;** 通讯联系人, E-mail: yongzhongbao@zju.edu.cn

pH < 8, 滤饼在 25℃ 下真空干燥至恒重, 得到 VBS/ACP 复合插层 LDH (VBS·ACP-LDH)。

1.3 PS/LDH 纳米复合材料的制备

将一定量 ACP-LDH 或 VBS·ACP-LDH、100 g St 单体和 1 g BPO 混合, 在低温下超声分散 10 min, 再在低温下密封放置 1 天, 将含 0.5 g PVA 分散剂的 200 mL 去离子水与上述单体/LDH 分散液混合, 搅拌 20 min 后升温至 80℃ 下聚合 1 h、90℃ 聚合 3 h、97℃ 聚合 1 h; 分离、干燥得到粉状 PS/LDH 纳米复合物, 进一步在 200℃ 熔融加工得到 PS/LDH 复合材料。

1.4 LDH 和 PS/LDH 纳米复合材料的表征

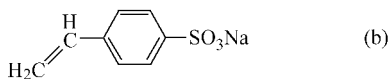
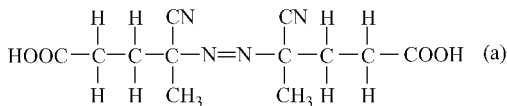
采用 SHLMADZU 公司 XRD-6000 型 X-射线衍射仪 (Cu 靶, $K\alpha$ 射线, 扫描速度 4 (°)/min, 管压 40 kV, 管流 34 mA, 角度范围 $2\theta = 3^\circ \sim 70^\circ$) 测定 LDH 和 PS/LDH 纳米复合材料的结构。采用 Thermo Fingnigan 公司 Flash EA 1112 型元素分析仪, 测定插层 LDH 的 C、H、N 元素含量。

采用 Nicolet Magna-IR 750 型红外光谱仪测定聚合物的结构。采用 JEOL 公司 JSM-1200EX T20 透射电镜观察 LDH 在 PS 基体中的分散状况。采用毛细管流变仪 Thermo Haake Rheoflizer 测定复合材料的流变特性。采用美国 Perkin-Elmer 公司 Pyris 1 TGA 热失重仪, 在氮气氛围和 10 K/min 的升温速率下, 分析复合材料的热失重特性。

2 结果与讨论

2.1 插层 LDH 结构

ACP 和 VBS 的分子结构分别如示意图 1 所示, 酸根离子在一定条件下可与硝酸根型 LDH 发生离子交换。



Scheme 1 Molecule formula of ACP (a) and VBS (b)

图 1 是含不同负离子的 LDH 的 XRD 谱线。

由图可见, 3 种 LDH 的 XRD 谱图的基线低且平稳, 衍射峰尖耸, 表明 LDH 结构完整, 晶面有序度较高。由 Bragg 公式计算得到 ACP-LDH 的层间距 1.61 nm, 比 NO_3 -LDH 的层间距 (0.9 nm) 有明显增大, 表明硝酸根从层间被交换出来。VBS·ACP-

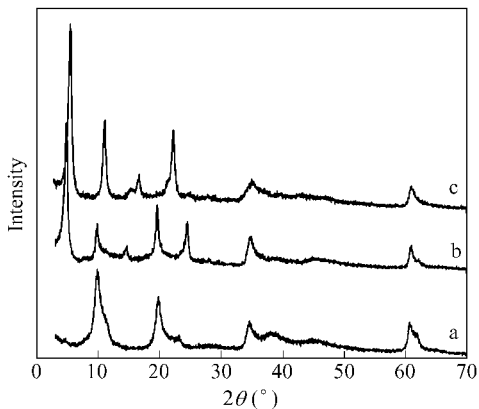


Fig. 1 XRD patterns of NO_3 -LDH (a), VBS·ACP-LDH (b) and ACP-LDH (c)

LDH 的层间距为 1.83 nm, 与 VBS 插层 LDH 的层间距一致^[12], 因此可以确定 VBS 根插层进入 LDH 层间。VBS·ACP-LDH 的 C、H、N 元素含量分别为 22.10%、4.45% 和 1.51%, 表明含 N 元素的 ACP 根也插层进入 LDH 层间。

2.2 PS/LDH 复合材料的形态

分别以 ACP-LDH 和 VBS·ACP-LDH 为前体, 通过 St 原位聚合制得复合树脂。以 VBS·ACP-LDH 为前体制得的复合树脂经四氢呋喃抽提去除不溶物、干燥得到纯聚合物, 其红外光谱如图 2 所示。可见, 红外光谱图与 PS 完全吻合, 由原位聚合得到 PS/LDH 复合树脂。

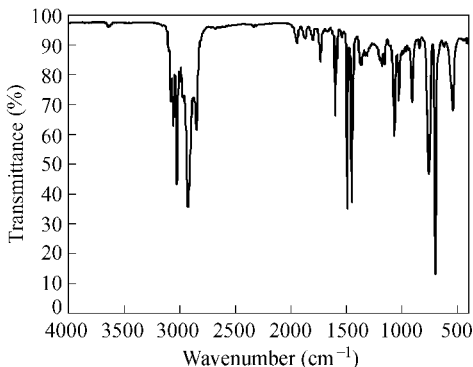


Fig. 2 IR spectrum of *in situ* polymerization product after separation of LDH

以 ACP-LDH 和 VBS·ACP-LDH 为前体, 熔融加工前后复合材料的形态分别如图 3、4 所示。由图 3 可见, 采用 ACP-LDH 制备的 PS/LDH 纳米复合材料中的 LDH 在熔融加工前后虽可达到纳米尺度, 但尺度变化小, LDH 片层厚度大, 说明 LDH 仅被 PS 部分插层和部分剥离。由图 4 可见, 采用

VBS·ACP-LDH 制备的 PS/LDH 复合材料中的 LDH 粒子在熔融加工前也基本呈现部分剥离形态,经熔融加工后,出现大量丝状 LDH 结构,厚度仅为几纳米,为完全剥离 LDH 片层和部分剥离后形成的层数很少的 LDH. 以上结果说明,单纯以 ACP-LDH 为前体,虽也可实现部分单体在 LDH 层间的聚合,但进入的单体量少,插层聚合程度和插层聚合物量有限,LDH 部分剥离. 采用 VBS·ACP-LDH

制备的复合树脂经四氢呋喃抽提,发现不溶物含量均大于对应的 VBS·ACP-LDH 含量,说明除了层间 VBS 可在自由基引发下发生聚合外^[12],还有部分 St 通过与层间 VBS 共聚而参与插层,并与 LDH 层板有强的结合力. 随着插层聚合物含量增加,LDH 层板间的静电作用逐渐削弱,在进一步熔融加工条件下,LDH 达到良好剥离.

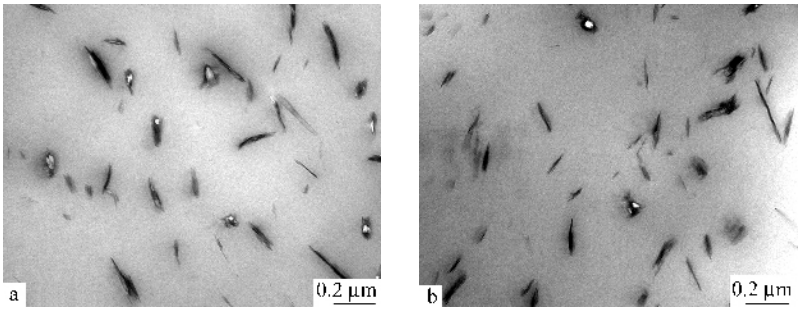


Fig. 3 TEM micrographs of PS/LDH composite prepared by using ACP-LDH
a) Before melt-processing ; b) After melt-processing

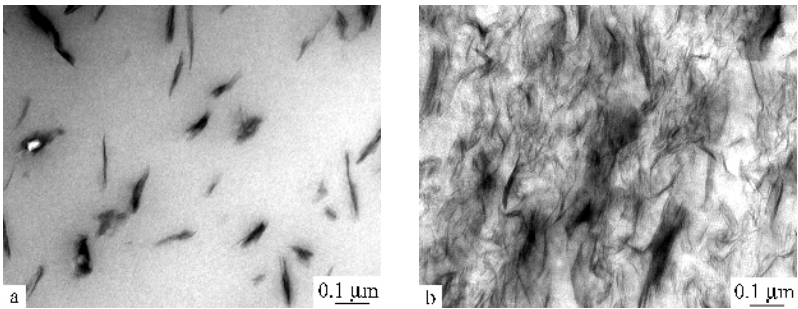


Fig. 4 TEM micrographs of PS/LDH composite prepared by using VBS·ACP-LDH
a) Before melt-processing ; b) After melt-processing

图 5 为 VBS·ACP-LDH、分别以 ACP-LDH 和 VBS·ACP-LDH 为前体制备的 PS/LDH 复合材料(熔融后压片)的 XRD 曲线.

由图可见,对于 PS/LDH 复合材料,在 $2\theta > 7^\circ$ 出现了对应 PS 的宽衍射峰. 在 $3 < 2\theta < 7^\circ$ 范围内,以 ACP-LDH 为前体制备的 PS/LDH 复合材料在 $2\theta = 3.86^\circ$ 处出现层间距大于 ACP-LDH 前体的衍射峰,而以 VBS·ACP-LDH 为前体制备的 PS/LDH 复合材料的衍射峰不明显,说明 LDH 层间距更大,处于完全和部分剥离状态.

2.3 PS/LDH 纳米复合材料的热性能

图 6 是纯 PS 和不同 VBS·ACP-LDH 含量的 PS/LDH 纳米复合材料的 TGA 曲线,图 7 显示了 LDH 含量对 PS/LDH 纳米复合材料热失重 5% 和 10% 时热分解温度的影响.

由图可见,在相同失重率下,PS/LDH 纳米复合材料的热分解温度明显高于纯 PS,并且随着

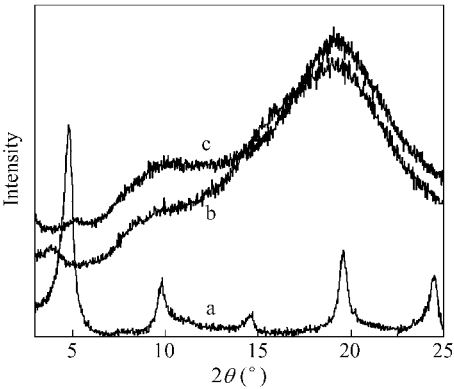


Fig. 5 XRD patterns of VBS·ACP-LDH (a), PS/ACP-LDH (b) and PS/VBS·ACP-LDH (c) nanocomposites

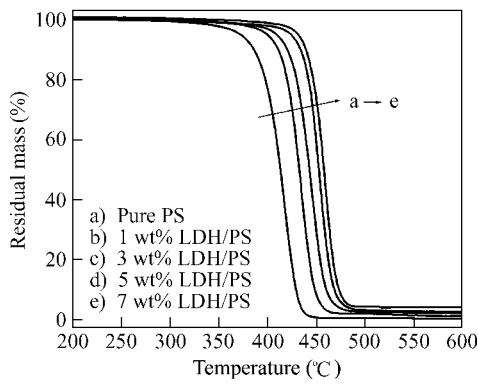


Fig. 6 TGA curves for PS/LDH nanocomposites with different VBS·ACP-LDH contents

LDH 含量的增加而提高. 与纯 PS 相比, LDH 质量分数为 1%、3%、5% 和 7% 的 PS/LDH 纳米复合材料热失重 5% 的热分解温度分别提高 27.1℃、37.1℃、51.6℃ 和 59.6℃ 失重 10% 的热分解温度分别提高 25.4℃、34.4℃、47.4℃ 和 52.9℃.

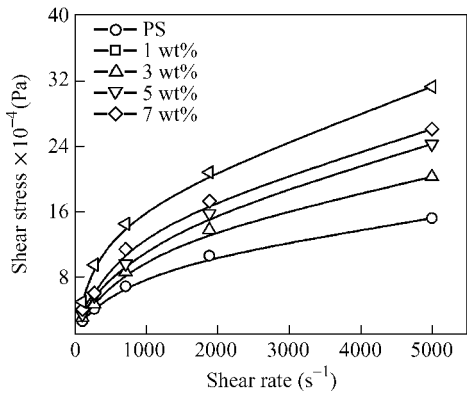


Fig. 8 Shear stress-shear rate relationships of PS/LDH nanocomposites with different VBS·ACP-LDH contents

由图可见, PS 和 PS/LDH 纳米复合材料的剪切应力随着剪切速率的增大而增大, 表观黏度随着剪切速率的增大而降低. 在相同剪切速率下, 随着 VBS·ACP-LDH 含量的增加, 纳米复合材料的剪切应力和表观黏度增大. 这是由于 LDH 片层含有 VBS 或 ACP, 部分 PS 链通过 VBS 的磺酸基或 ACP 的羧酸基吸附于 LDH 层板而运动困难, 即 LDH 层板的存在限制了 PS 链的运动, 从而导致复合材料表观黏度增大, 流动性下降.

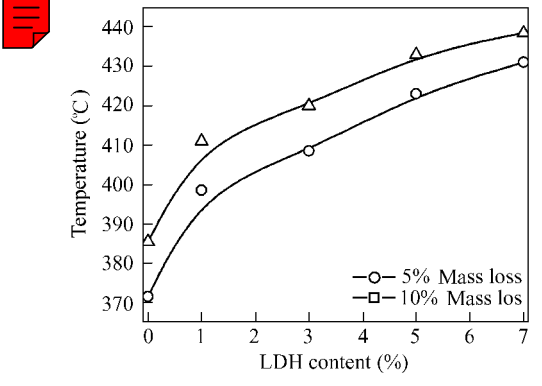


Fig. 7 Effect of VBS·ACP-LDH content on thermal degradation temperatures corresponding to 5% and 10% mass loss

2.4 PS/LDH 纳米复合材料的流变性能

图 8、9 分别是不同 VBS·ACP-LDH 含量的 PS/LDH 复合材料的剪切应力-剪切速率和剪切速率-表观黏度曲线.

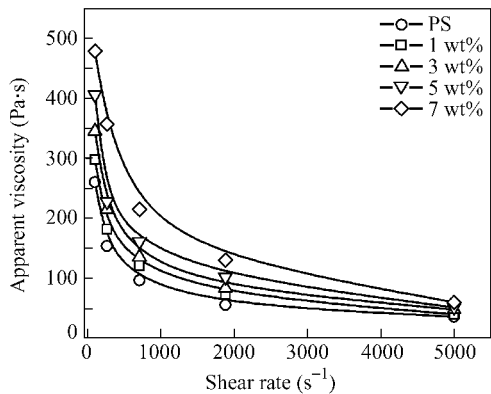


Fig. 9 Shear stress-apparent viscosity relationships of PS/LDH nanocomposites with different VBS·ACP-LDH contents

3 结论

通过离子交换法可实现 ACP 根单独或与 VBS 根复合插层 LDH. 以 ACP-LDH 和 VBS·ACP-LDH 为前体, 经原位悬浮聚合和熔融加工均可得到 LDH 呈纳米分散的 PS 复合材料, 尤其是以 VBS·ACP-LDH 为前体的复合材料中 LDH 完全剥离或部分剥离形成层数很少的片层. 纳米 LDH 片层的引入使 PS 复合材料的热分解温度显著提高, 不同剪切速率时的材料熔体表观黏度也增加.

REFERENCES

- 1 LeBaron P, Wang Z, Pinnavaia T. Appl Clay Sci, 1999, 15 : 11 ~ 29
- 2 Tjong S C. Materials Sci Eng, 2006, 53 : 73 ~ 197
- 3 Jing Chaojun(景朝俊), Chen Liusheng(陈柳生), Shi Yi(史屹), Jin Xigao(金熹高). Acta Polymeric Sinica(高分子学报), 2007, (4) : 374 ~ 382
- 4 Yang Jintao(杨晋涛), Fan Hong(范宏), Bu Zhiyang(卜志扬), Li Bogeng(李伯耿). Acta Polymeric Sinica(高分子学报), 2007, (1) : 70 ~ 74
- 5 Leroux F, Besse J. Chem Mater, 2001, 13 : 3507 ~ 3515
- 6 Moujahid E M, Besse J P, Leroux F. J Mater Chem, 2002, 12 : 3324 ~ 3330
- 7 Costa F R, Goad M A, Wagenknecht U, Heinrich G. Polymer, 2005, 46 : 4447 ~ 4453
- 8 Lee W D, Kim S S, Lim H M, Kim K J. Polymer, 2006, 47 : 1364 ~ 1371
- 9 Leroux F, Meddar L, Mailhot B. Polymer, 2005, 46 : 3571 ~ 3578
- 10 Wang G A, Wang C C, Chen C Y. Polymer, 2005, 46 : 5065 ~ 5074
- 11 Wang A R, Bao Y Z, Weng Z X, Huang Z M. Chinese J Polym Sci, 2007, 25 (6) : 573 ~ 579
- 12 Hu Yujun(胡玉军), Bao Yongzhong(包永忠), Huang Zhiming(黄志明), Weng Zhixue(翁志学). Applied Chemistry(应用化学), 2006, 23 (6) : 672 ~ 675

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYSTYRENE/LAYERED DOUBLE METAL HYDROXIDE NANOCOMPOSITES

XIE Jianwu^{1,2}, BAO Yongzhong¹, HUANG Zhiming¹

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

(² Department of Chemical Engineering, Hangzhou Institute of Professional Technology, Hangzhou 310018)

Abstract Polystyrene/layered double hydroxide (PS/LDH) nanocomposites were prepared by *in situ* suspension polymerization of styrene in the presence of LDH intercalated with 4,4'-azobis(4-cyanovaleric acid) (ACP) groups and ACP/4-vinylbenzene sulfonate (VBS) composite groups, respectively. The morphological structure, thermal degradation behavior and rheological properties of PS/LDH nanocomposites were characterized by transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA) and capillary rheometry. It was found that ACP groups could successfully intercalate into the gallery of LDH individually or combined with VBS groups through the ion-exchange reaction. It was evidenced by the XRD and TEM results that PS/LDH nanocomposites with higher exfoliation degree of LDH could be prepared by using of LDH intercalated with ACP/VBS composite groups. LDH nano-layers were dispersed in PS matrix after the melt-processing. This was caused by the improved intercalation polymerization due to the initiation of intercalated ACP initiator. The TGA data evidenced that the thermal degradation temperatures of PS/LDH nanocomposites increased as the weight fraction of LDH increased, *i. e.*, the thermal degradation temperatures corresponding to 10% weight loss were improved 25.4°C, 34.4°C, 47.4°C and 52.9°C when 1%, 3%, 5% and 7% LDH was incorporated into PS, respectively. It was also found that the melt flow rate of PS/LDH nanocomposites decreased as the weight fraction of LDH increased.

Keywords Polystyrene, Layered double hydroxides, 4,4'-Azobis(4-cyanovaleric acid), Nanocomposite