

偏氯乙烯共聚物/层状双金属氢氧化物纳米 复合材料的制备与表征^{*}

姜飞燕 杨 杰 包永忠^{**}

(浙江大学化学工程联合国家重点实验室 化学工程与生物工程学系 杭州 310027)

摘 要 通过硝酸根插层层状双金属氢氧化物(LDH)与可逆加成-断裂链转移(RAFT)试剂 S,S' -对 $(\alpha,\alpha'$ -二甲基- α'' -乙酸)三硫代碳酸酯(CTA)阴离子的离子交换制备 CTA 阴离子插层 LDH,再通过原位 RAFT 活性自由基聚合制备偏氯乙烯-丙烯酸甲酯(VDC-MA)共聚物/LDH 纳米复合材料.采用傅里叶变换红外光谱、元素分析和 X-射线衍射、透射电子显微镜、凝胶渗透色谱仪和热失重仪表征了 CTA 阴离子插层 LDH 和纳米复合材料的结构和性能.结果表明,CTA 阴离子可以置换硝酸根阴离子插入到 LDH 层间,LDH 层间距由 0.89 nm 增大到 1.50 nm;在原位 RAFT 聚合过程中,LDH 逐渐剥离,LDH 以纳米层板形式分散在 VDC-MA 共聚物基体中;VDC-MA 共聚物数均分子量随加入的插层 CTA 阴离子含量增加而减小,聚合具有活性特征.此外,含量 LDH 的引入可明显提高 VDC-MA 共聚物的热稳定性.

关键词 偏氯乙烯,层状双金属氢氧化物,纳米复合材料,可逆加成-断裂链转移活性自由基聚合

以偏氯乙烯(VDC)为主单体合成的聚合物具有优异的阻隔性能,是理想的食物、药物、军品包装材料^[1].工业上采用自由基悬浮和乳液聚合制备 VDC 聚合物,由于存在向单体链转移等反应,导致聚合物链中不稳定结构的形成,VDC 聚合物的热稳定性较差^[1,2].采用活性自由基聚合方法,有望降低 VDC 聚合物链中不稳定结构的含量,提高其热稳定性.

层状双金属氢氧化物(layered double hydroxides, LDH)是结构式为 $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ (M^{2+} 、 M^{3+} 分别表示 2 价和 3 价金属离子, A^{n-} 为 n 价阴离子)、结构可调控的阴离子型层状无机纳米材料^[3].LDH 能吸收和反应消耗含氯聚合物分解产生的氯化氢,对含氯聚合物起到热稳定作用^[4,5],同时以层板形式分散的 LDH 也能提高 VDC 聚合物的阻隔性.由于 LDH 层板间的静电作用较强,层板剥离难度较大.除少量采用溶液插层和熔融插层方法制备聚合物/LDH 纳米复合材料的报道外^[6-8],多采用原位插层聚合方法制备聚合物/LDH 纳米复合材料^[9-14].

采用活性自由基插层聚合方法制备聚合物/蒙脱土纳米复合材料的研究报道很多^[15-17],而采用活性自由基插层聚合制备偏氯乙烯聚合物/LDH 纳米复合材料的研究鲜见报道.本课题组采用普通自由基聚合制备了偏氯乙烯聚合物/LDH 纳米复合材料,LDH 虽在聚合物基体中分散良好,但聚合物对 LDH 的插层作用不明显,LDH 层板并不剥离^[18].为此,本文采用 RAFT 试剂 S,S' -对 $(\alpha,\alpha'$ -二甲基- α'' -乙酸)三硫代碳酸酯阴离子插层 LDH,再在引发剂作用下,拟通过原位活性自由基插层聚合制备插层或剥离型 VDC 共聚物/LDH 纳米复合材料,并对改性 LDH 和纳米复合材料的结构和性能进行表征.

1 实验部分

1.1 实验原料

偏氯乙烯(VDC)、丙烯酸甲酯(MA),使用前常压蒸馏精制;NaOH、 $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、浓盐酸均为化学纯试剂.偶氮二异丁腈(AIBN)、二氧六环、石油醚均为分析纯试剂.RAFT 试剂 S,S' -对 $(\alpha,\alpha'$ -二甲基- α'' -乙酸)

^{*} 2012-11-27 收稿,2013-01-14 修稿;国家自然科学基金(基金号 21176209)资助项目.

^{**} 通讯联系人,E-mail:yongzhongbao@zju.edu.cn

三硫代碳酸酯(CTA)根据文献[19]制备.

1.2 硝酸根插层和 CTA 插层 LDH 的制备

采用双滴共沉淀法制备硝酸根型 LDH,在夹套釜中加入 100 mL 二次蒸馏水,用 NaOH 溶液调节 pH = 10,氮气氛围下逐滴滴加 100 mL 含 0.04 mol $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、0.02 mol $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的二次蒸馏水溶液及 100 mL 含 0.12 mol NaOH 的二次蒸馏水溶液,并强烈机械搅拌,调节滴速使 pH = 10,控制在 90 min 滴加完毕,滴加完毕后继续搅拌 30 min. 将滴加完毕得到的白色浑浊液在 75 ℃ 水浴晶化 20 h,然后过滤,并用热蒸馏水洗涤至 pH < 8,得到硝酸根型 LDH (记为 $\text{NO}_3\text{-LDH}$).

将 0.01 mol $\text{NO}_3\text{-LDH}$ 分散在 100 mL 二次蒸馏水中,将 0.01 mol CTA 溶于 NaOH 水溶液中,再将以上两种混合液置于夹套釜中,用 NaOH 水

溶液调节 pH 约为 8. 在常温、 N_2 氛围下剧烈搅拌 3 h,然后过滤,用去离子水洗涤至 pH < 8,得到 CTA 插层 LDH (记为 CTA-LDH).

1.3 VDC-MA 共聚物/LDH 纳米复合材料的制备

采用原位 RAFT 活性自由基聚合法制备 VDC-MA 共聚物/LDH 纳米复合材料. 将一定量的 CTA-LDH、AIBN 分散到二氧六环中,加入 VDC 和 MA 单体 ($m_{\text{VDC}}:m_{\text{MA}}=90:10$),加入到 200 mL 不锈钢封管中,密封、充氮排氧、低温下放置 24 h. 将封管放入预先加热到 70℃ 的水浴中进行聚合,反应 20 h 后,取出封管置于冰水中停止聚合. 将反应产物用石油醚沉淀,经过滤、洗涤、干燥得到 VDC-MA 共聚物/LDH 纳米复合材料. 表 1 列举了 VDC-MA 共聚物/LDH 纳米复合材料的合成条件.

Table 1 Synthesis conditions of VDC-MA copolymer/LDH nanocomposites

Entry	VDC mass (g)	MA mass (g)	CTA-LDH mass (g)	AIBN mass (mg)	1,4-Dioxane volume (mL)
1	10.8	1.2	0.12	4.8	70
2	10.8	1.2	0.60	24.0	70
3	10.8	1.2	1.20	48.1	70
4	10.8	1.2	1.80	72.1	70
5	10.8	1.2	2.40	96.2	70

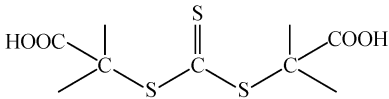
1.4 LDH 和 VDC-MA 共聚物/LDH 纳米复合材料的表征

采用 XRD-6000 型 X-射线粉末衍射仪 (Cu 靶, $\text{K}\alpha$ 射线) 测定 LDH 和纳米复合材料中 LDH 的层间距,扫描速度 4 (°)/min,管压 40 kV,管流 34 mA,角度范围 $2\theta=3^\circ\sim70^\circ$. 采用 EA111 型元素分析仪测定 LDH 的元素组成. 采用 IR750 型傅里叶变换红外光谱仪测定 LDH 和纳米复合材料的结构组成. 采用 Bruker Avance 500M 超导核磁共振仪测试 VDC-MA 共聚物的组成,以 $d_8\text{-THF}$ 为溶剂,测试温度为 25 ℃. 采用 Waters1524 型凝胶渗透色谱仪 (GPC) 测定 VDC-MA 共聚物的平均分子量及分子量分布. 采用 JSM-1200EX T20 型透射电子显微镜观察切片后 VDC-MA 共聚物/LDH 复合材料中 LDH 的分散剥离状况. 采用 Perkin-Elmer 公司的 Pyris 热失重仪测定 VDC-MA 共聚物/LDH 复合材料的热失重特性,氮气氛围,升温速率 10 K/min.

2 结果与讨论

2.1 阴离子插层 LDH 的结构分析

CTA 的分子结构如示意图 1 所示,CTA 阴离子部分在一定条件下可与 $\text{NO}_3\text{-LDH}$ 发生离子交换.



Scheme 1 Molecule formula of CTA

$\text{NO}_3\text{-LDH}$ 和 CTA-LDH 的 XRD 谱如图 1 所示. 由图可见,两者的 XRD 谱图的基线低且平稳,衍射峰尖锐,表明 $\text{NO}_3\text{-LDH}$ 和 CTA-LDH 晶体结构完整,晶面有序度较高. 两者均出现 3 个相对衍射强度较大的衍射峰,分别反映层状结构 003、006、009 晶面的特征衍射峰,003 晶面对应着最大层间距,由 Bragg 公式计算得到 CTA-LDH 的层间距为 1.50 nm,明显大于 $\text{NO}_3\text{-LDH}$ 的层间距 0.89 nm.

$\text{NO}_3\text{-LDH}$ 和 CTA-LDH 的元素分析如表 2 所示. $\text{NO}_3\text{-LDH}$ 含少量 C 元素, 由合成过程中 CO_2 的影响而形成少量 CO_3^{2-} 插层所致. CTA-LDH 不

含 N 元素, 有较大量的 S 元素存在, C 元素含量明显增加, 说明 CTA 阴离子较为完全地与硝酸根发生了离子交换而实现插层.

Table 2 Elemental composition of $\text{NO}_3\text{-LDH}$ and CTA-LDH

Samples	Percentage of nitrogen (%)	Percentage of carbon (%)	Percentage of hydrogen (%)	Percentage of sulphur (%)
$\text{NO}_3\text{-LDH}$	3.67	0.53	3.37	0
CTA-LDH	0	13.72	4.57	11.38

由图 2 中 $\text{NO}_3\text{-LDH}$ 和 CTA-LDH 的红外光谱可见, $\text{NO}_3\text{-LDH}$ 在指纹区 447 cm^{-1} 和 673 cm^{-1} 处出现 LDH 层板的 Mg-O 和 Al-O 的伸缩振动吸收峰, 在 3458 cm^{-1} 处出现 $\text{NO}_3\text{-LDH}$ 层板间吸附的结晶水和 LDH 层板上—OH 的振动吸收峰, 在 1628 cm^{-1} 处出现层板间结晶水的弱弯曲振动吸收峰; 而 CTA-LDH 在 1062 cm^{-1} 处出现三硫代酯的伸缩振动峰.

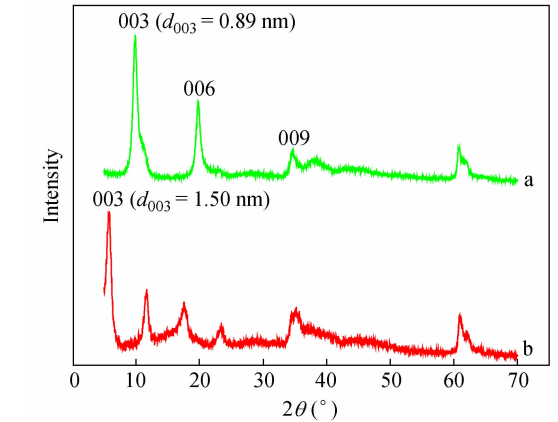


Fig. 1 XRD patterns of $\text{NO}_3\text{-LDH}$ (a) and CTA-LDH (b)

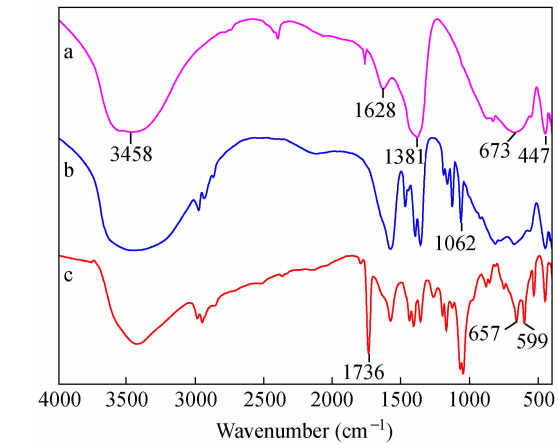


Fig. 2 IR spectra of $\text{NO}_3\text{-LDH}$ (a), CTA-LDH (b) and VDC-MA copolymer/LDH nanocomposite (c)

以上 XRD、元素分析和红外分析结构证实通

过离子交换可以实现 CTA 阴离子在 LDH 的插层, 且 CTA 的三硫代酯结构保持完整.

2.2 聚合反应条件对 LDH 剥离的影响

在实验 3 聚合配方条件下, 分别在反应 1 h、4 h、8 h 和 20 h 后取样得到 VDC-MA/LDH 复合材料并进行 XRD 分析, 结果如图 3 所示. 由图可见, 随着反应时间的增加, LDH 的 (003) 衍射峰向低角移动, 对应的 LDH 层间距增大, 当反应 8 h 之后 (003) 衍射峰基本消失, 说明此时 LDH 已经呈现良好的剥离状态.

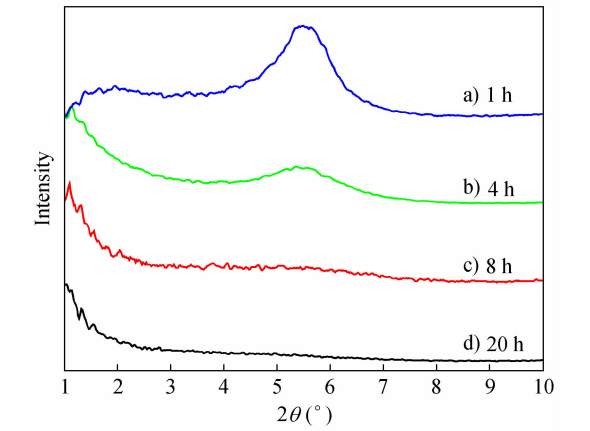


Fig. 3 XRD patterns of VDC-MA copolymer/LDH composites obtained with reaction time of 1 h (a), 4 h (b), 8 h (c) and 20 h (d)

不同单体/LDH 质量比时聚合得到的 VDC-MA 共聚物/LDH 复合材料的 XRD 谱线如图 4 所示. 与 CTA-LDH (a) 相比, 不同 LDH 含量的 VDC-MA/LDH 复合材料 XRD 谱线中, LDH 的衍射峰均无明显出现, 说明通过原位 RAFT 活性自由基聚合, 不同含量的 LDH 均能被形成的共聚物插层而剥离.

2.3 VDC-MA 共聚物/LDH 的结构

VDC-MA/LDH 纳米复合材料的红外光谱见图 2 (c). 由图可见, VDC-MA 共聚物/LDH 纳米复合材料不仅具有 CTA-LDH 的特征吸收峰, 而且还出现 VDC-MA 共聚物的 C-Cl 特征吸收峰 (599

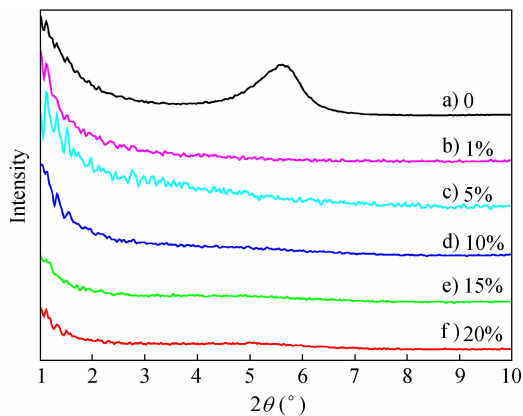


Fig. 4 XRD patterns of CTA-LDH (a) and VDC-MA copolymer/LDH composites with LDH mass fraction of 1% (b), 5% (c), 10% (d), 15% (e) and 20% (f)

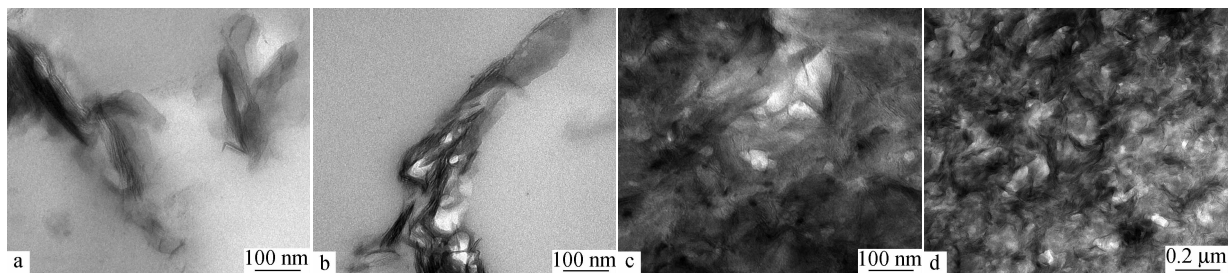


Fig. 5 TEM micrographs of PVDC-MA/LDH composites with CTA-LDH contents of 1 wt% (a), 5 wt% (b), 10 wt% (c) and 20 wt% (d)

¹H-NMR 谱线如图 6 所示. 在 $\delta = 3.93$ 处出现的单峰对应为 MA 单元—CH₃ 的氢原子的位移, 在 $\delta = 3.98$ 处出现的单峰对应 VDC 单元—CH₂—的氢原子的位移, 两者的峰面积比约为 1:4. 1. 根据单体组成和 VDC、MA 共聚竞聚率均为 1^[1], 计算共聚物组成得到的两者的理论峰面积之比为 1:4. 9, 两者差别不大, 故可认为插层聚合环境对共聚物组成变化影响较小.

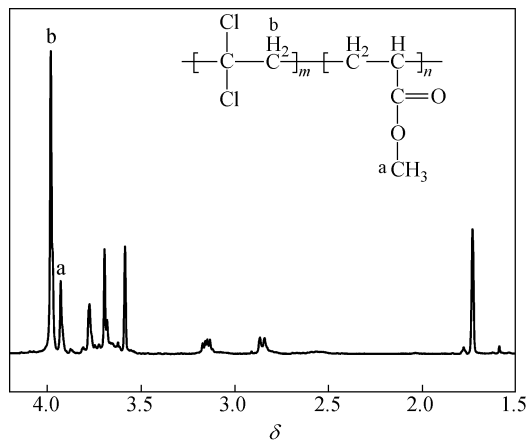


Fig. 6 ¹H-NMR spectrum VDC-MA copolymer obtained from Entry 1

cm^{-1} , 657 cm^{-1}) 及 C=O 特征吸收峰 1736 cm^{-1} , 可见 VDC-MA 共聚物与 LDH 发生插层共聚.

采用原位 RAFT 聚合法制备的不同 LDH 含量的 VDC-MA 共聚物/LDH 纳米复合材料的透射电镜照片如图 5 所示.

由图可见, LDH 均呈现纳米级丝状结构, 剥离较为完全. 单体与引发剂进入 LDH 层间, 在自由基引发下发生 RAFT 活性自由基聚合而插层. 随着插层共聚合物的增多, LDH 层板间的静电作用逐渐削弱, 直至完全剥离.

不同 CTA-LDH 含量的 VDC-MA 共聚物/LDH 复合材料用盐酸浸泡刻蚀去除 LDH, 干燥后得到纯 VDC-MA 共聚物. VDC-MA 共聚物的典型

以四氢呋喃为溶剂, 用 GPC 法测得的 VDC-MA 共聚物的数均分子量及其分布如表 3 所示. 可见, 随着 CTA-LDH 含量的增加, VDC-MA 共聚物的数均分子量逐渐减少, 分子量分布变化不大. 这是由于随着 CTA-LDH 含量增加, 其中所含有的 CTA 阴离子量成正比增加, 导致共聚物数均分子量降低. 由于 VDC 自由基聚合具有较大的向单体链转移常数, VDC-MA 共聚物的分子量分布指数大于通常的活性自由基聚合产物.

Table 3 Influence of CTA-LDH content on M_n , M_w and polydispersity

CTA-LDH weight ratio (%)	M_n	M_w	Polydispersity
1	10700	18500	1.73
5	9100	15800	1.74
10	8700	16400	1.89
15	7300	13300	1.82
20	6500	12100	1.86

2.4 VDC-MA 共聚物/LDH 纳米复合材料的热稳定性

图 7 为 VDC 共聚物 and 不同 LDH 的 VDC-MA 共聚物/LDH 纳米复合材料的热失重曲线, 表 4 列出了相应的热失重起始温度 (T_{on}) 和最大热失

重速率温度 ($T_{\max}$).

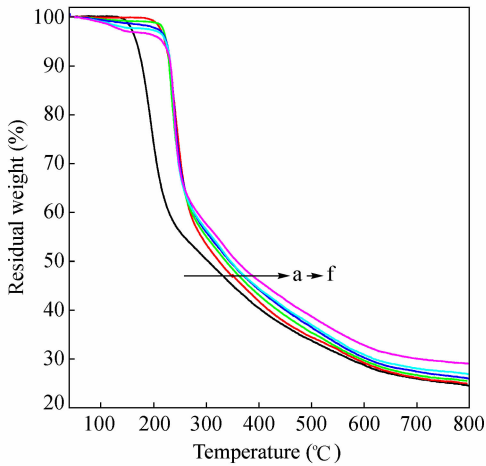


Fig. 7 Thermal weight loss curves of VDC-MA copolymer (a) and VDC-MA copolymer/LDH nanocomposites with CTA-LDH mass fraction of 1% (b), 5% (c), 10% (d), 15% (e) and 20% (f)

可见,不同 CTA-LDH 含量的 VDC-MA 共聚物/LDH 复合材料具有相似的热失重特性,最主要的失重区为 200 ~ 300 °C 区间,失重率达 50% 左右. 含有 LDH 的 VDC-MA/LDH 纳米复合材料的 T_{onset} 和 T_{max} 均高于 VDC-MA 共聚物,且随着 CTA-LDH 含量的增加 T_{onset} 和 T_{max} 均增高,说明 VDC-MA 共聚物/LDH 纳米复合材料的热稳定性

优于 VDC-MA 共聚物.

Table 4 T_{onset} and T_{max} of VDC-MA copolymer and VDC-MA copolymer/LDH nanocomposites with different CTA-LDH contents

CTA-LDH (wt%)	T_{onset} (°C)	T_{max} (°C)
0	148.3	196.4
1	198.9	241.0
5	208.1	233.4
10	210.0	237.5
15	211.4	238.0
20	215.9	238.4

3 结论

通过离子交换法实现了 RAFT 试剂 S,S' -对 (α,α' -二甲基- α'' -乙酸)三硫代碳酸酯阴离子在 LDH 的插层,进一步通过 LDH 层间 CTA 调节的原位 RAFT 活性自由基聚合制备了 VDC-MA 共聚物/LDH 纳米复合材料. 随着 LDH 含量的增加,共聚物的数均分子量逐渐减少,分子量分布变化不大. 在 VDC-MA 共聚物/LDH 纳米复合材料制备过程中,LDH 逐渐剥离,并以纳米层板的形式分散在 VDC-MA 共聚物基体中. LDH 纳米层板的引入使得 VDC-MA 共聚物/LDH 纳米复合材料的热分解温度显著提高.

REFERENCES

1 Wessling R A, Gobbs D S, DeLassus P T, Howell B A. Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, 4th Edition, Vol. 24. New York: John Wiley & Sons, 1997. 492 ~ 531

2 Collins S, Yoda K, Anazawa N, Birkinshaw C. Polym Degrad Stability, 1999, 66: 87 ~ 94

3 Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. Catalysts Today, 1991, 11 (2): 173 ~ 301

4 van der Ven L, van Gemert M K M, Batenburg L F, Keern J J, Gielgens L H, Koster T P M, Fischer H R. Appl Clay Sci, 2000, 17: 25 ~ 34

5 Lin Y J, Wang J R, Evans D G, Li D Q. J Phys Chem Solids, 2006, 67: 998 ~ 1001

6 Leroux F, Aranda P, Besse J, Ruiz-Hitzky E. Eur J Inorg Chem, 2003, 1242 ~ 1251

7 Costa F R, Abdel-Goad M, Wagenknecht U, Heinrich G. Polymer, 2005, 46 (12): 4447 ~ 4453

8 Zammarano M, Bellayer S, Gilman J W, Franceschi M, Beyer F L, Harris R H, Meriani S. Polymer, 2006, 47: 652 ~ 662

9 Tseng C H, Hsueh H B, Chen C Y. Composites Sci Tech, 2007, 67: 2350 ~ 2362

10 Wang G A, Wang C C, Chen C Y. Polym Degrad Stability, 2006, 91: 2443 ~ 2450

11 Wang A R, Bao Y Z, Huang Z M, Weng Z X. Chines J Polym Sci, 2007, 25 (6): 573 ~ 579

12 Xie Jianwu (谢建武), Bao Yongzhong (包永忠), Huang Zhiming (黄志明). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (2): 118 ~ 122

13 Ding P, Qu B J. J Appl Polym Sci, 2006, 101: 3758 ~ 3766

14 Qiu L Z, Chen W, Qu B J. Colloid Polym Sci, 2005, 283 (11): 1241 ~ 1245

15 Hossein R M, Vahid H A, Mohammad N, Mehdi S K. Polym Compos, 2010, 31 (11): 1829 ~ 1837

16 Haloi D J, Singha N K. J Polym Sci: Polym Chem, 2011, 49 (7): 1564 ~ 1571

17 Rzaev Z M O, Soylemez E A, Davarcioglu B. Polym Adv Technol, 2012, 23 (3): 278 ~ 289

18 Wu Qiqiang (吴启强), Bao Yongzhong (包永忠). CIESE Journal (化工学报), 2011, 62 (4): 1130 ~ 1135

19 Lai J T, Filla D, Shea R. Macromolecules, 2002, 35 (18): 6754 ~ 6756

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF VINYLIDENE CHLORIDE COPOLYMER/LAYERED DOUBLE HYDROXIDES NANOCOMPOSITES

Fei-yan Jiang, Jie Yang, Yong-zhong Bao

(State Key Laboratory of Chemical Engineering, Department of Chemical and Biological Engineering,
Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract In order to prepare vinylidene chloride-methyl acrylate (VDC-MA) copolymer/layered double hydroxide (LDH) nanocomposites with intercalated or exfoliated LDH structure, reversible addition-fragmentation chain transfer living radical polymerization of VDC-MA were carried out in the presence of LDH intercalated with *S, S'*-bis(α' - α -dimethyl- α'' -acetic acid)-trithiocarbonate anion groups (CTA-LDH). The structure and properties of CTA-LDH and VDC-MA copolymer/LDH nanocomposites were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy, elemental analysis, transmission electron microscopy, gel permeation chromatography and thermogravimetric analysis. It was found that the layer spacing of LDH changed from 0.89 nm to 1.50 nm as CTA anion groups intercalated into LDH through the ion-exchange reaction. The average molecular weight of VDC-MA copolymers was decreased as the amount of intercalated CTA increased, confirming the “living” nature of VDC-MA copolymerizations. LDH could be gradually exfoliated in the process of *in situ* RAFT polymerization, and dispersed in VDC-MA copolymer matrix in the form of nanolaminates. The TGA data evidenced that the thermal degradation temperatures of VDC-MA copolymer/LDH nanocomposites were increased as the weight fraction of incorporated LDH increased.

Keywords Vinylidene chloride, Layered double hydroxides, Nanocomposite, Reversible addition-fragmentation chain transfer living radical polymerization