

## 聚苯乙烯/蒙脱土熔融插层复合的研究\*

王胜杰 李 强 王新宇 漆宗能\*\*

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

**摘 要** 用熔融法制备了聚苯乙烯/蒙脱土插层复合材料,用 X-射线衍射、DSC 等手段研究了复合材料的结构与性能.聚苯乙烯熔体不能插层于钠基蒙脱土中,但能插层于经有机化合物处理过的蒙脱土中.

**关键词** 蒙脱土,聚苯乙烯,复合材料,结构与性能

纳米复合材料表现出与一般复合材料不同的物理特性和化学特性,引起人们的广泛关注.插层复合(intercalation compounding)是制备纳米材料的重要的方法之一,是将聚合物插层于层状结构的填料中从而获得纳米量级的复合材料.它主要包括两种方式:单体预先插层于层状结构的填料中,然后聚合成高分子;或者在溶液中高分子直接插层于层状结构的填料中<sup>[1]</sup>.根据热力学原理,纳米复合材料的形成过程的自由能变化必须小于零,此过程才会发生:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

式中焓变  $\Delta H$  和熵变  $\Delta S$ ,甚至温度  $T$  都能影响  $\Delta G$  是否小于零. $\Delta H < 0$  对  $\Delta G < 0$  是有利的, $\Delta H$  绝对值越大,复合过程放出的热量越多,对  $\Delta G$  越有利; $\Delta S > 0$  对  $\Delta G < 0$  是有利的, $\Delta S$  值越大,分子排列越混乱,对  $\Delta G$  越有利.插层复合的前一种方式主要是利用  $\Delta H < 0$  来促使纳米复合材料的形成,插层于填料中的单体聚合时放出大量的热量并超过  $\Delta S$  的影响使填料层间距离迅速扩大;后一种方式主要是利用  $\Delta S > 0$  来影响  $\Delta G$  的大小,层间阳离子的溶剂化以及层间溶剂被置换使体系熵增加,从而使  $\Delta G < 0$ .

对大多数很重要的高分子来说,上述两种方式都有其局限性,因为可能找不到合适的单体来插层或者找不到合适的溶剂来同时溶解高分子和分散填料.为此,我们试探将高聚物在熔融状态下直接插层于具有层状结构的填料中,而不需借助于任何溶剂.

在溶液插层复合方式中,高分子是借助于溶剂的作用才插层于层状结构的填料中,这是由于溶剂分子从填料层间退出所产生的熵增加超过了高分子进入填料层间所损失的构象熵<sup>[2]</sup>.但我们研究的高聚物在熔融状态下直接插层于层状结构的填料中而损失的构象熵并没有溶剂的熵增加来弥补,因此上述看法容易使人误以为在熔融状态下直接将高分子插层于填料中是不可能的<sup>[2]</sup>.然而情况并非如此,高分子链的柔性对  $\Delta S$  有影响,不同的高分子所产生的熵变也会不同,比较僵硬的高分子链在插层进入填料层间前后的熵变化就比较小,即  $\Delta S$  的绝对值较小;比较柔软的高分子链在插层前后的构象熵的减少比较多,对  $\Delta G$  不利.本文中高聚物采用聚苯乙烯,以尽量减小  $\Delta S$  的不利影响.同时高分子构

\* 1996-10-28 收稿,1997-03-05 修稿;国家自然科学基金资助项目; \*\* 通讯联系人

象熵的减少还可以通过焓变来补偿,高分子链与填料层间有机基团的相互作用会使  $\Delta H < 0$ , 放出一些热量,从而能够使体系自由能减小,正是高分子与填料中某些有机基团的相互作用使熔融插层成为可能。

为了对比,我们选用两种填料,一种是钠基蒙脱土,称为原土;另一种是经有机化合物处理过的钠基蒙脱土,也称有机土。高聚物选用聚苯乙烯。我们采用几种方式研究了复合材料的结构、组成与性能。

## 1 实验部分

### 1.1 原料

钠基蒙脱土(原土):工业级,中国科学院化学冶金研究所提供,阳离子交换能力 100mmol/100g 土,粒径 40 $\mu\text{m}$ 。

有机蒙脱土(有机土):浓度为 5wt% 的钠基蒙脱土的水溶液于 80 $^{\circ}\text{C}$  搅拌滴加过量的十六烷基三甲基溴化铵的水溶液,1h 后抽滤,并用水洗至无  $\text{Br}^-$  (0.1mol/L 的  $\text{AgNO}_3$  溶液检测无白色沉淀),真空干燥至恒重,并磨碎成 500 目的粉末。

聚苯乙烯:燕山石油化工总厂化工一厂生产,型号 PS666D,平均分子量  $\bar{M} = 12$  万,熔融指数为 7,玻璃化转变温度为 99 $^{\circ}\text{C}$ 。

### 1.2 样品制备

70% 的聚苯乙烯和 30% 的蒙脱土(wt%) 在 CSI 型混炼注塑机上于 165 $^{\circ}\text{C}$  混合约 5min,然后于 125 $^{\circ}\text{C}$  真空热处理 35h。

### 1.3 X-射线衍射

为了测量插层前后蒙脱土的层间距变化,用日本理学 D/max-RB 型 12kW X-射线衍射仪连续记谱扫描,测试条件:  $\text{CuK}\alpha$  辐射,后单色器,管电压 40kV,管电流 100mA,扫描速度 2 $^{\circ}/\text{min}$ ,样品为 1cm $\times$ 1cm $\times$ 0.1cm 的光滑平面的小片。

### 1.4 示差扫描量热法(DSC)

用 Perkin-Elmer 7 型热分析仪测量聚苯乙烯在插层反应过程中玻璃化转变温度  $T_g$  和热焓  $\Delta H$  的变化,扫描温度范围 50~200 $^{\circ}\text{C}$ ,扫描速度 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

## 2 结果与讨论

蒙脱土是由 1nm 厚的硅酸盐片层中间吸附有可交换的钾、钙、镁、钠等离子组成<sup>[3]</sup>,片层之间的距离一般在 0.96~2.1nm 之间变化。

图 1 为原土和有机土的 X-射线衍射图。前者在衍射角  $2\theta = 7.01^{\circ}$  的位置上出现很强的衍射峰,后者在  $2\theta = 4.08^{\circ}$  的位置上出现强衍射峰。根据 Bragg 方程可以算出蒙脱土的硅酸盐片层之间的距离:

$$2d\sin\theta = \lambda \quad (2)$$

式中  $d$  为硅酸盐片层之间的平均距离,  $\theta$  为半衍射角,  $\lambda$  为入射 X-射线波长( $\lambda = 0.154\text{nm}$ )。因此,计算得原土的硅酸盐片层之间距离为 1.26nm,有机土为 2.16nm。有机土因为有部分体积大的有机基团取代了原土层间的钠离子,而使片层间距离增大。

图 2 为聚苯乙烯分别与原土和有机土熔融共混并于 125 $^{\circ}\text{C}$  热处理 35h 后所得试样的

X-射线衍射图. 原土和有机土的 TGA 分析表明其分解温度都高于  $250^{\circ}\text{C}$ , 因此长时间的热处理对其结构没有影响, 文献[4]也证实, 本文中所采用的共混温度及压力对蒙脱土的粒径与结构没有影响. 与图 1 相比, 聚苯乙烯/有机土的衍射峰向小角方向移动, 由有机土的  $4.08^{\circ}$  减少到  $2.72^{\circ}$ . 由此可以计算出硅酸盐片层之间的距离由原来的  $2.16\text{nm}$  增加到  $3.25\text{nm}$ , 可以认为部分聚苯乙烯分子链已进入到了有机土的硅酸盐片层之间, 使体系发生了膨胀. 但另一方面, 聚苯乙烯/原土的衍射峰与原土相比则没有明显移动, 因此原土的硅酸盐片层间距离在填充前后并无明显变化, 聚苯乙烯分子链没有进入到原土的硅酸盐片层之间.

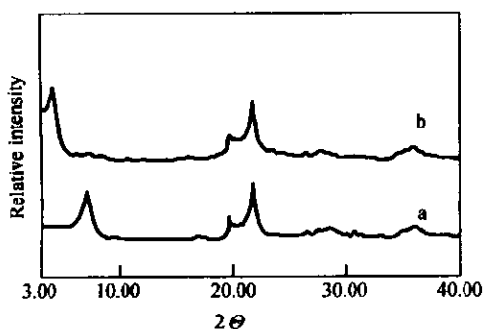


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of original and organically modified montmorillonite

a. Original montmorillonite; b. Organically modified montmorillonite

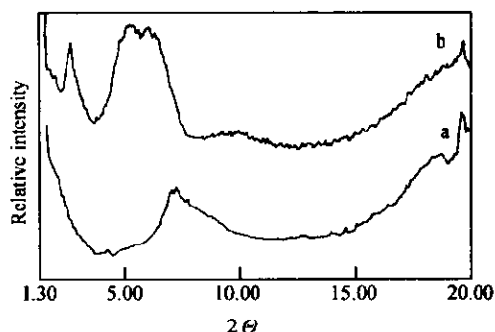


Fig. 2 X-ray diffraction patterns of original and organically modified montmorillonite hybrids intercalated with polystyrene

a. Polystyrene/original montmorillonite; b. Polystyrene/organically modified montmorillonite

从以上现象我们可以推断聚苯乙烯之所以能插层进入有机土的硅酸盐片层之间, 主要原因就在于有机土片层之间的有机基团与聚苯乙烯分子链发生了某种相互作用, 以至于释放出能量以补偿聚苯乙烯分子链进入硅酸盐片层前后的构象熵的减少. 如图 3 所示. 也正因为如此, 原土片层间没有有机基团与聚苯乙烯分子链相互作用, 聚苯乙烯分子链构象熵的损失不能得到弥补, 所以, 聚苯乙烯分子链没有能够插层进入原土的硅酸盐片层之间.

以上 X-射线衍射实验所用试样是经过  $35\text{h}125^{\circ}\text{C}$  热处理过的样品. 经过长时间热处理

是为了保证聚苯乙烯分子链能充分进入到蒙脱土的硅酸盐片层之间. 图 4 是聚苯乙烯/原土和聚苯乙烯/有机土的玻璃化转变温度 ( $T_g$ ) 随试样热处理时间的变化曲线, 聚苯乙烯的玻璃化转变温度为  $99^{\circ}\text{C}$ . 从图 4 可以看出, 聚苯乙烯/原土的玻璃化转变温度与纯聚苯乙烯的相当, 因为其中的蒙脱土没有明显的片层分离, 其颗粒粒径也比较大, 它对聚苯乙

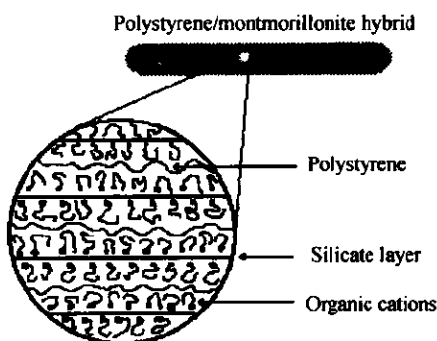


Fig. 3 Schematic illustration of polystyrene chains intercalated in organosilicate

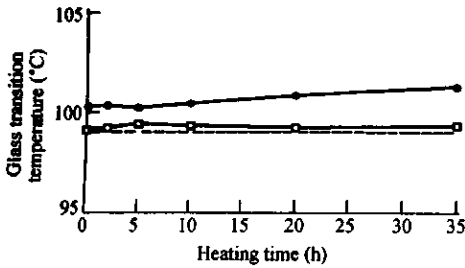


Fig. 4 Curves of  $T_g$  of polystyrene/montmorillonite

composites vs. their heating time

(□) Polystyrene/original montmorillonite;

(●) Polystyrene/organically modified montmorillonite;

(---) Polystyrene

态与橡胶态两直线的高度差来说明, 因为 DSC 曲线上的高度也代表着它的能量状态. 聚苯乙烯分子链受到蒙脱土中有机基团的吸引作用, 使链段运动变得困难, 因此它的能量状态也会相应升高, 而聚苯乙烯分子链在玻璃态和橡胶态下的活动性是不一样的, 它在这两种状态下受到的吸引作用也会不一样, 在橡胶态时链段运动较大, 这种束缚作用也会增大, 其能量状态升高较多, 与玻璃态时的能量状态的差距增大. 在 DSC 曲线上, 这种高度差与玻璃化转变时的焓变有关:

$$\Delta H = \Delta C_p \times (T_2 - T_1) \quad (3)$$

式中  $T_1$  和  $T_2$  分别为玻璃化转变时的起始温度和终止温度. 聚苯乙烯/有机土、聚苯乙烯/原土经过不同热处理时间后的  $\Delta H$  值示于图 5 中. 从图 5 可见, 聚苯乙烯/原土的  $\Delta H$  值与纯聚苯乙烯的非常接近, 而聚苯乙烯/有机土的  $\Delta H$  值则明显高于纯聚苯乙烯. 这在另一个方面证实了蒙脱土中的有机基团牵制着聚苯乙烯分子链的运动, 说明确实有部分聚苯乙烯分子链进入到蒙脱土的硅酸盐片层间, 与其中的有机基团产生了相互作用. 虽然只

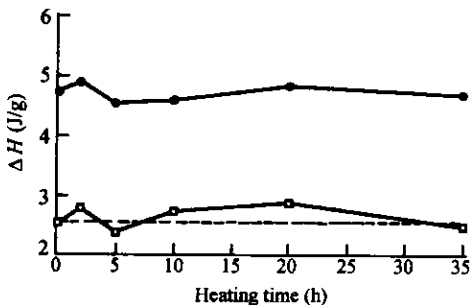


Fig. 5 Curves of  $\Delta H$  of polystyrene/montmorillonite vs.

their heating time

(□) Polystyrene/original montmorillonite;

(●) Polystyrene/organically modified montmorillonite;

(---) Polystyrene

烯分子链间的相互作用没有显著影响. 而聚苯乙烯/有机土试样在不同热处理时间下所表现出的玻璃化转变温度都稍高于纯聚苯乙烯的玻璃化转变温度, 由此可见, 聚苯乙烯/有机土中的聚苯乙烯分子链的活动性低于纯聚苯乙烯. 聚苯乙烯分子链的活动变得困难的原因是因为它受到了有机土中所含的有机基团的作用, 这种基团之间的相互吸引对聚苯乙烯分子链的活动有束缚作用, 使其链段运动的阻力增大, 因此需要在一个稍高的温度下才会发生玻璃化转变.

这种基团间的相互作用对聚苯乙烯分子链的活动性的影响可以用 DSC 曲线上玻璃

化转变时两直线的高度差来说明, 因为 DSC 曲线上的高度也代表着它的能量状态. 聚苯乙烯分子链受到蒙脱土中有机基团的吸引作用, 使链段运动变得困难, 因此它的能量状态也会相应升高, 而聚苯乙烯分子链在玻璃态和橡胶态下的活动性是不一样的, 它在这两种状态下受到的吸引作用也会不一样, 在橡胶态时链段运动较大, 这种束缚作用也会增大, 其能量状态升高较多, 与玻璃态时的能量状态的差距增大. 在 DSC 曲线上, 这种高度差与玻璃化转变时的焓变有关:

有部分聚苯乙烯分子链插层进入硅酸盐片层间, 但这种基团间的相互作用对其它聚苯乙烯分子链及整个体系都产生了很大的影响, 因为共混所形成的复合材料是一个统一的整体, 而不是一个分相体系<sup>[5,6]</sup>, 这与文献报道的复合材料中只含少量高聚物而含大量蒙脱土的情况是完全不同的<sup>[1,2]</sup>. 因为复合材料中如果含有大量的蒙脱土等无机物, 复合材料主要表现出无机物的特性; 如果复合材料中含有大量的高聚物, 它常表现出高聚物的特性<sup>[7,8]</sup>.

从图 5 还可以看出, 聚苯乙烯/有机土的  $\Delta H$  值不依赖于热处理时间的变化. 聚苯乙烯分子链插层进入蒙脱土的硅酸盐片层间可以

分成两个步骤. 首先, 聚苯乙烯分子链扩散进入蒙脱土的颗粒中, 然后再插层进入硅酸盐片层间. 因为后一步骤较快, 复合材料的形成时间主要是由聚苯乙烯分子链扩散进入蒙脱土颗粒中的时间来决定, 而不是由聚苯乙烯分子链在蒙脱土颗粒中插层进入片层间的时间来决定. 文献[9, 10]也证实, 复合材料中聚苯乙烯分子链的扩散及插层与纯聚苯乙烯熔体的情况没有时间上的差异, 已扩散进入蒙脱土颗粒的聚苯乙烯分子链插层进入蒙脱土的硅酸盐片层间所需要的时间较短, 不会影响复合材料的形成, 而且热处理时间的长短对聚苯乙烯/有机土试样的结构、性能没有太大影响.

## REFERENCES

- 1 Burnside S D, Giannelis E P. *Chem Mater*, 1995, 7(9): 1597~1600
- 2 Vaia R A, Vasudevan S, Krawiec W, et al. *Adv Mater*, 1995, 7(2): 154~156
- 3 Sun W L (孙维林), Wang T J (王铁军), Liu Q W (刘庆旺). *Physical and Chemical Properties of Clays (粘土理化性能)*. Beijing: Geological Press of China, 1992, 58~70
- 4 Vaia R A, Jandt K D, Kramer E J, et al. *Macromol*, 1995, 28: 8080~8085
- 5 Lan T, Kaviratna P D, Pinnavaia T J. *Chem Mater*, 1995, 7(11): 2144~2150
- 6 Messersmith P B, Giannelis E P. *Chem Mater*, 1994, 6(10): 1719~1724
- 7 Wu J, Lerner M M. *Chem Mater*, 1993, 5(6): 835~838
- 8 Oziou G A. *Adv Mater*, 1992, 4(10): 612~649
- 9 Giannelis E P. *Adv Mater*, 1996, 8(1): 29~35
- 10 Vaia R A. Ph D Thesis, Cornell Univ, 1995

## POLYSTYRENE/MONTMORILLONITE INTERCALATION NANOCOMPOSITES

WANG Shengjie, LI Qiang, WANG Xinyu, QI Zongneng

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

**Abstract** Polystyrene/montmorillonite nanocomposites were prepared by melt intercalation. Their structure and properties were studied with X-ray diffraction and differential scanning calorimetry. X-ray diffraction results proved that polystyrene melt could not be intercalated in original  $\text{Na}^+$ -montmorillonite, but could be intercalated in organically modified montmorillonite. The gallery distance of organo-montmorillonite increased from 2.16nm to 3.25nm after intercalation of polystyrene chains. The presence of the alkylammonium cations in the galleries of organo-montmorillonite rendered the hydrophilic montmorillonite organophilic. The role of alkylammonium cations was to lower the surface energy of the inorganic montmorillonite and improve the wetting characteristics with polystyrene. The glass transition temperatures of polystyrene/organo-montmorillonite composites for various heating time were all 1~2° higher than that of bulk polystyrene. Also the enthalph changes at glass transition of polystyrene/organo-montmorillonite were larger than that of bulk polystyrene. The results indicated that polystyrene/organo-montmorillonite hybrid formation required no additional processing time than currently required by conventional polymer processing techniques.

**Key words** Montmorillonite, Polystyrene, Composite, Structure and properties