

## 插层法悬浮聚合制 PMMA/蒙脱土纳米复合材料\*

张 径 杨玉昆\*\*

(中国科学院化学研究所 北京 100080)

**摘 要** 文献中蒙脱土的有机化处理一般采用一次插层法处理,本文采用了一种新的二次插层法,通过对一次插层法和二次插层法插层效果的比较,确定了二次插层法为一种理想的蒙脱土有机化方法.经过 MMA 对蒙脱土插层的悬浮聚合,FT-IR,XRD 和 SEM 等试验结果证明蒙脱土已经被有效地撑开,但发现蒙脱土的加入会降低聚合反应的转化率和聚合物的收率,悬浮聚合物颗粒的形态变得不规则,粒径也变大.差热分析、溶解实验和应力-应变测试均表明蒙脱土的加入能提高 PMMA 的性能,蒙脱土的最佳用量在 3% 左右.

**关键词** 插层法, 悬浮聚合, PMMA/蒙脱土, 纳米复合材料

在聚合物中充填一些无机纳米粒子,形成的复合材料可以提高材料的耐热性、机械强度和抗冲击性以及其它性能如导电性、耐氧化性等<sup>[1,2]</sup>.插层法是一种由一层或多层聚合物或有机物插入无机物的层间间隙而形成二维有序纳米复合材料的方法<sup>[3]</sup>.许多无机化合物,如硅酸盐类粘土、磷酸盐类、石墨、金属氧化物、二硫化物等,都具有典型的层状结构,可以嵌入有机物.蒙脱土是一种含有层状硅酸盐结构的粘土,每层厚度约为 1nm<sup>[4]</sup>,蒙脱土片层间通常吸附一些阳离子,随着阳离子体积大小不同,层间距一般在 0.96 至 2.1nm 之间变化<sup>[5]</sup>.层间存在 Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup> 等可交换无机阳离子,不利于有机分子的插层.用有机阳离子将无机阳离子交换出来以后,就成为疏水性的有机化蒙脱土,使层间有利于单体分子的进入,单体在层间聚合后即可将蒙脱土层撑开或剥离,达到纳米级分散,形成纳米复合材料<sup>[6-8]</sup>.

利用蒙脱土插层聚合制备复合材料的文献很多.漆宗能等用插层法制出了多种聚合物/蒙脱土纳米复合材料<sup>[9,10]</sup>,但很多都是用本体聚合,溶液聚合或熔融聚合的方法<sup>[9,11-14]</sup>,本文则先用二次插层法改进了蒙脱土的有机化处理方法,然后通过悬浮聚合来制备了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/蒙脱土纳米复合材料,分析了蒙脱土对转化率和聚合物颗粒形态的影响,并测定了复合材料的各种性能.

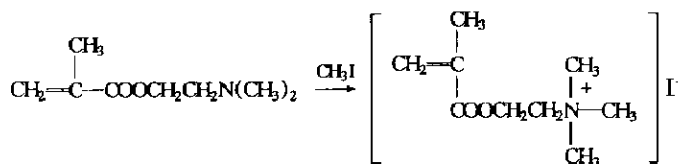
## 1 实验部分

### 1.1 原料和试剂

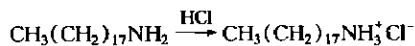
钠基蒙脱土由中科院化学所工程塑料国家重点实验室提供,甲基丙烯酸甲酯(MMA)经重蒸纯化,过氧化苯甲酰(BPO)经重结晶纯化,其余原料均为市售品.

### 1.2 插层剂的制备

插层剂 I 的制备(在乙腈溶液中):



插层剂 II 的制备(在乙醇溶液中):



### 1.3 有机化蒙脱土的制备<sup>[4]</sup>

20g 钠基蒙脱土在高速搅拌下分散在 350mL 水中,升温至 70℃,加入 10g 插层剂后激烈搅拌 10min,继续低速搅拌 1h,有白色沉淀物析出.将沉淀物水洗,真空干燥磨细后经 250 目过筛,制成有机化蒙脱土.

### 1.4 MMA 的悬浮聚合

先将适量有机化蒙脱土在 20g MMA 单体中浸泡后超声处理 3min,然后在 500mL 三口瓶中加入 160mL 水、0.8g 聚乙烯醇、0.4g 聚甲基丙烯酸钠,搅拌下加入含有 BPO 0.1g 和适量蒙脱土的 MMA,通氮气,升温到 80℃ 聚合反应 8h.冷却后过滤,产物经洗涤后干燥.

\* 1999-12-15 收稿,2000-01-17 修稿; \*\* 通讯联系人

1.5 性能测定

转化率测定:聚合反应过程中,每隔 1 h 取样,用重量法测定转化率.计算时蒙脱土及聚乙烯醇和聚甲基丙烯酸钠的重量均扣除.红外光谱测量:用 Perkin-Elmer 2000F 型 FT-IR 光谱仪测定.扫描电镜:用 HITACHI S-530 扫描电镜(SEM)观察颗粒形状.X-射线衍射扫描:日本理学 D/max-RB 型 12KW X 射线连续记谱扫描,CuK $\alpha$  辐射,后单色器,管电压 40kV,管电流 100mA,扫描范围 1.5 ~ 20 $^{\circ}$ ,扫描速度 2 $^{\circ}$ /min.差热分析:用 Perkin-Elmer DSC-7 型差热扫描量热仪,升温速度 20 $^{\circ}$ C/min,扫描范围 60 ~ 150 $^{\circ}$ C.溶解性能测定:将 0.1g PMMA 置于 10g CH<sub>3</sub>Cl 中,10 天以后观察.应力-应变测试:用 INSTRON 1122 型万能试验仪测定,拉伸速度 5mm/min,样条为非国标试样.

2 结果和讨论

2.1 插层剂的比较

用插层剂 I 进行一次插层交换(方法一)、用插层剂 II 进行一次插层交换(方法二)以及先用插层剂 I 插层,然后再用插层剂 II 进行二次插层交换(方法三)制备了有机化蒙脱土.这些有机化蒙脱土的碳含量分析、离子交换量以及 X 射线衍射(XRD)测定层间距的结果(详见表 1)表明,由于两种插层剂对蒙脱土的相互作用不同,用插层剂 I (方法一)的碳含量低,层间距小,而且用插层剂 I 不如用插层剂 II (方法二)的离子交换量高.而方法三与方法二相比,采用二次插层法(方法三)的碳含量虽比插层剂 II 的稍低,但由于插层剂 I

比插层剂 II 的分子量小,故用二次插层法交换量与用方法二可能差不多,而层间距则比用插层剂 I 和插层剂 II 的一次插层法明显高出很多,所以选用二次插层处理(方法三)效果最好.方法三比方法二碳含量低而层间距反而高,是因为插层剂 I 比插层剂 II 的分子量小很多(在蒙脱土交换掉 I $^{-}$ 和 Cl $^{-}$ 以后,插层剂 I 的分子量为 172,而插层剂 II 的分子量为 271),这样当更多摩尔量的插层剂 I 取代插层剂 II 时(这造成层间距增大)而碳含量反而稍有降低.另外插层剂 I 中的双键可以直接参与聚合反应,有利于蒙脱土的剥离和聚合物与蒙脱土的交联.

Table 1 Comparison of three kinds of modification method

|                        | Content of carbon(%) | Ion exchange quantity (meqv/100g) | Interlayer distance(nm) |
|------------------------|----------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| Na-Mont.               | 0.29                 | —                                 | 1.26                    |
| Modified by method I   | 4.90                 | 46.0                              | 1.45                    |
| Modified by method II  | 27.94                | 196.7                             | 1.76                    |
| Modified by method III | 23.36                | —                                 | 3.09                    |

\* Ion exchange quantity was calculated from content of carbon, that of method III could not be calculated because the molecular weight of intercalated composite I and II are different.

2.2 聚合过程的分析

用 XRD 分析蒙脱土层间距,由表 2 看出,不管是用一次插层法还是二次插层法制得的有机化蒙脱土经 MMA 聚合后层间距均进一步增大,但用一次插层法聚合后的层间距不是很理想,而用二次插层法聚合后的层间距能得到很好的结果,蒙脱土的片层被完全撑开,达到纳米级分散.在本实验中,悬浮聚合均采用二次插层法处理的有机化蒙脱土.

Table 2 Interlayer distance of Na-Mont., organo-Mont. and nanocomposites

|                         | Na-Mont. | Organo-Mont by one-step method | Nanocomposite by one-step method | Organo-Mont by two-step method | Nanocomposite by two-step method |
|-------------------------|----------|--------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|----------------------------------|
| Interlayer distance(nm) | 1.26     | 1.76                           | 3.56                             | 3.09                           | >5.9 or exfoliated*              |

\* The smallest angle of XRD is 1.5 $^{\circ}$ , whose corresponding distance is 5.9nm.

图 1 为聚合前后的 FT-IR 谱图.图 1 中(a)为钠基蒙脱土的谱图,1095cm $^{-1}$ 和 1037cm $^{-1}$ 的强峰为蒙脱土的特征谱带.图 1 中(b)是二次插层法(方法三)处理的有机化蒙脱土的谱图,1721cm $^{-1}$ 为酯羰基的特征峰,1639cm $^{-1}$ 是双键的吸收造成了钠基蒙脱土 1633cm $^{-1}$ 的偏移,可以认为插层剂已经进入蒙脱土片层.图 1 中(c)是蒙脱土含量为 5%的 PMMA/蒙脱土复合材料的谱图,1731cm $^{-1}$

处的羰基吸收峰非常明显,而未发现 1635cm $^{-1}$ 附近的双键吸收,说明插层剂的双键已经被打开参与了聚合反应.

蒙脱土的加入对单体的聚合过程会产生一些影响.反应温度 70 $^{\circ}$ C 时的转化率-时间曲线(图 2)表明,在相同的反应条件下,蒙脱土含量越高,转化率越低(本文中的蒙脱土含量均指蒙脱土与单体的重量百分比).这可能是由于蒙脱土表面的过

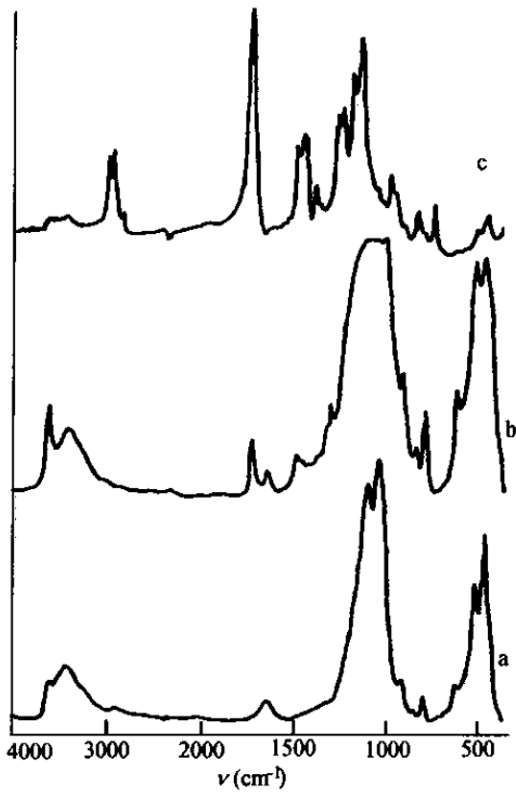


Fig. 1 FT-IR spectra of PMMA/Mont. nanocomposite  
a) Na-Mont. ; b) Organo-Mont. ; c) PMMA/Mont.  
nanocomposite containing 5% Mont.

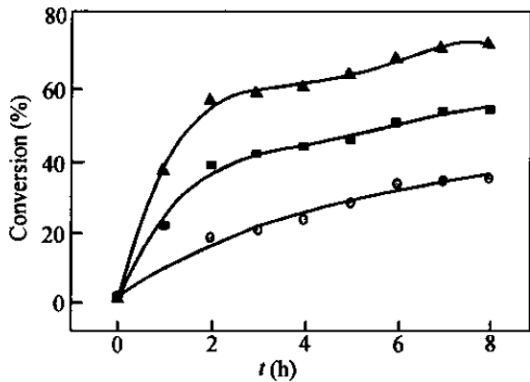


Fig. 2 Conversion of monomer with time  
Reaction temperature: 70℃  
▲ 0% Mont. ; ■ 3% Mont. ; ○ 5% Mont.

剩电荷能与引发剂所产生的自由基反应,消耗部分自由基,从而降低了引发效率;蒙脱土表面吸附一些单体,这些单体有些只形成分子量低的聚合物,有些最终不能参加反应<sup>[15]</sup>.图3为80℃反应8h后的产品收率,蒙脱土含量曲线同样也表明,聚合物收率随蒙脱土含量的增加而降低,与蒙脱土含量对转化率的影响相一致,这同样也可能是因为蒙脱土表面的影响,转化率降低导致产品收率降低.

蒙脱土的加入对聚合物颗粒的形状也会产生很大影响.图4为不含蒙脱土和含有5%蒙脱土的悬浮聚合物颗粒的扫描电镜照片对比,从照片可以看出,在相同的条件下,加入蒙脱土后不仅聚合物颗粒的粒径变大,而且粒子的形状变得不规则.这可能是因为1)蒙脱土在颗粒中的骨架作用使单体液滴不易被打散而使聚合颗粒变大;2)蒙脱土表面的阻聚作用使其周围存在着较多的单体和低聚物,在聚合过程中容易发生相互粘连,从而使颗粒变大,形状变得不规则.

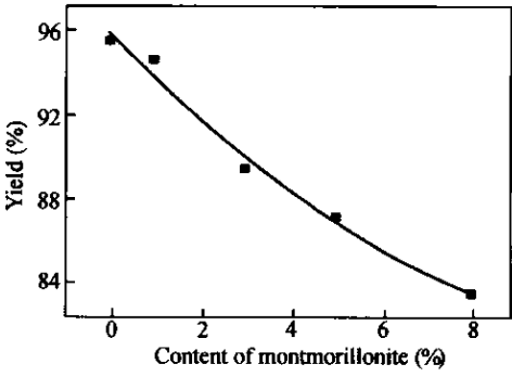


Fig. 3 Yield of Polymer  
React at 80℃ for 8h

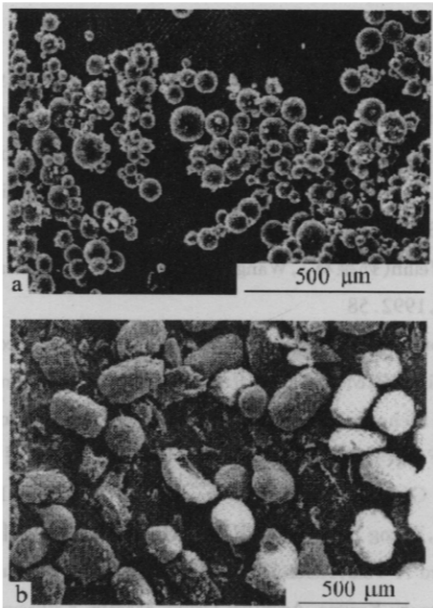


Fig. 4 SEM photographs of the shape of PMMA and PMMA/Mont. granules  
a) Pure PMMA; b) PMMA/Mont. nanocomposite containing 5% Mont.

2.3 聚合物的性能测定

表3为溶解试验结果,表明蒙脱土的加入使聚合物的溶解性能下降,含量高时在良溶剂CH<sub>3</sub>Cl中只能溶胀.这表明蒙脱土在聚合物中起

到交联点的作用,高分子链既与蒙脱土缠绕形成物理交联,又因为插层剂 I 参与聚合反应而形成化学交联,所以随着蒙脱土含量的增加,聚合物从可溶的线型结构向不溶不熔的网状结构过渡<sup>[16]</sup>.

Table 3 Solubility of PMMA/Mont. nanocomposites in CH<sub>3</sub>Cl

| Content of Mont. (%) | 0       | 1       | 3              | 5       | 8       |
|----------------------|---------|---------|----------------|---------|---------|
| Solubility           | Soluble | Soluble | Partly soluble | Swollen | Swollen |

用 DSC 测定蒙脱土含量不同的聚合物的玻璃化温度  $T_g$  列于表 4,结果表明:蒙脱土的加入使复合材料的  $T_g$  降低,之后随着蒙脱土含量升高玻璃化温度又逐渐升高.造成聚合物  $T_g$  下降的主要原因是:1)聚合过程中在蒙脱土周围形成分子量低的聚合物层,导致  $T_g$  值降低;2)蒙脱土的加入使得其周围聚合物的自由体积增加而导致

Table 4 Glass transition temperature of PMMA/Mont. nanocomposites

| Content of Mont. (%) | 0      | 3      | 5      | 8      |
|----------------------|--------|--------|--------|--------|
| $T_g$ (℃)            | 117.16 | 108.95 | 113.35 | 115.45 |

$T_g$  下降.但另一方面,由于蒙脱土的交联作用,交联度随蒙脱土的增加而增大,  $T_g$  又有上升的趋势.综合这两种结果,聚合物的  $T_g$  值就出现先降后升的现象<sup>[16]</sup>.

聚合物的力学性能测试结果列于表 5,由此表可以看出,在聚合物中加入少量蒙脱土能使复合材料的力学性能变好,在 3% 含量时达到最好,

Table 5 Mechanical properties of PMMA/Mont. nanocomposites

| Content of Mont. (%)      | 0   | 1   | 3   | 5   | 8   |
|---------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| Tensile strength(MPa)     | 38  | 42  | 47  | 33  | 27  |
| Elongation at break(%)    | 7.7 | 7.5 | 8.4 | 5.4 | 4.8 |
| Tensile modules(20℃)(Gpa) | 1.3 | 1.4 | 1.7 | 1.6 | 1.2 |

含量再增加时力学性能反而下降.适量的蒙脱土可以增加高分子链的交联点,蒙脱土片层可以阻止裂纹的扩展,从而增加其力学性能.而含量再增加以后,交联点增加的趋势减小,故蒙脱土的增加对交联点增加的效果不象含量小时那么明显,蒙脱土的增加会增加其周围低聚物的含量,同时也增加了蒙脱土周围的自由体积,导致力学性能下降.

REFERENCES

1 Fischere H R, Gielgens L H, Koster T P M. Acta Polym, 1999, 50: 122~126

2 Shi Hengzhen, Tie Lan, Thomas J Pinnavaia, Chem Mater, 1996(8): 1584~1587

3 Wang Liping(王丽萍), Hong Guangyan(洪广言). Journal of Functional Materials(功能材料), 1998, 29(4): 343~346

4 Kazuhisa Yano, Arimitsu Usuki, Akane Okane, Toshio Kurauchi, Osami Kamigaito. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1993, 31: 2493~2498

5 Sun Weilin(孙维林), Wang Tiejun(王铁军). Physical and Chemical Properties of Clay(粘土理化性能), Beijing: Geology Press(地质出版社), 1992. 58

6 Mehrotra V, Giannelis E P. Polymer based molecular composites. Mater Res Soc Proc. Pittsburg, PA 1990. 171

7 Giannelis E P, Mehrotra V, Russell M W. Better ceramic through chemistry. Mater Res Soc Proc. Pittsburg, PA 1990. 180

8 Vivek Mehrotra, Emmanuel P Giannelis. Solid State Communications, 1991, 77(2): 155~158

9 Qiao Fang(乔放), Li Qiang(李强), Qi Zongneng(漆宗能), Wang Fusong(王佛松). Polymer Bulletin(高分子通报), 1997, (3): 135~143

10 Zhang Guoyao(张国耀), Yi Guozhen(易国祯), Wu Liheng(吴立衡), Xu Xiang(徐翔), Song Qing(宋青), Yang Yu(杨宇), Jin Jian(金剑), Zhong Shufang(钟淑芳), Qi Zongneng(漆宗能), Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (3): 309~314

11 Richard A Vaia, Kiaus D Jandt, Edward J Kramer, Emmanuel P Giannelis. Macromolecules, 1995, 28: 8080~8086

12 Yoshitsugu Kojima, Arimitsu Usuki, Masaya Kawasumi, Akane Okada, Toshio Kurauchi, Osami Kamigaito. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1993, 31: 983~986

13 Gu Qun(顾群), Wu Dacheng(吴大诚), Yi Guozhen(易国祯), Zhang Guoyao(张国耀), Yang Yu(杨宇), Wu Liheng(吴立衡). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报), 1999, (2): 324~326

14 Kojima Y Usuki. Mater Res, 1993, 31: 1185~1189

15 Lu Deping(鲁德平), Xiong Chuanxi(熊传溪), Wen Dijiang(闻荻江), Wang Hao(王浩). Polymer Materials Sciences And Engineering(高分子材料科学与工程), 1995, (11): 49~52

16 OU Yuchun(欧玉春), Yang Feng(杨锋), Zhuang Yan(庄严), Qi Zongneng(漆宗能). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, (4): 199~204

## PREPARATION OF PMMA/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITE BY USING INTERCALATION METHOD AND SUSPENSION POLYMERIZATION

ZHANG Jing, YANG Yukun

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

**Abstract** In literatures montmorillonite's organic modification usually use one-step intercalation method, we developed a two-step intercalation method by using two different organic salts continuously. After comparing the effects of one-step method and two-step method, we found that the effect of two-step intercalation method was much better than that of one-step method. The nanocomposites were prepared by suspension polymerization of methyl methacrylate(MMA) containing intercalated montmorillonite, and the results of their FT-IR, XRD and SEM studies proved that the montmorillonite was effectively swollen or exfoliated. Adding montmorillonite could affect the process of suspension polymerization. We found that the conversion of monomer was lowered, the shape of polymer granules was changed to be irregular, and granules' diameter was enlarged. DSC, solvency experiment and strain experiment showed that adding montmorillonite may improve the properties of PMMA because of polymer's cross-linking by montmorillonite. The best weight content of montmorillonite was about 3%.

**Key words** Intercalation, Suspension polymerization, PMMA/montmorillonite, Nanocomposite