

甲苯-2,4-二异氰酸酯修饰蒙脱土及聚苯乙烯/ 蒙脱土纳米复合材料的制备与表征*

陈光明 马永梅 漆宗能**

(中国科学院化学研究所分子科学中心工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 用 FTIR 和 WAXD 法研究了甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)的邻位和对位异氰酸酯基团与蒙脱土表面羟基的修饰反应,在此基础上提出了结构模型;用 TDI 修饰后的蒙脱土成功制备了插层型聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料,并用 WAXD 和 TEM 进行了表征.实验结果表明,修饰后 TDI 与蒙脱土表面形成化学键,使蒙脱土的片层间距显著增大,十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)在蒙脱土层间由双层平行排列转变为双层脂肪链倾斜方式排列.在苯乙烯插层聚合过程中,蒙脱土层间距进一步扩大,其初级粒子在聚苯乙烯基体中的厚度约 20~50nm.

关键词 蒙脱土, 甲苯-2,4-二异氰酸酯, 聚苯乙烯, 复合材料

近年来,聚合物/粘土纳米复合材料由于具有常规有机-无机复合材料所没有的结构、形态以及较常规聚合物基复合材料更优异的性能而成为材料科学领域研究热点之一^[1].插层复合(Intercalation compounding)是制备聚合物/粘土纳米复合材料的主要方法,一般有两种方式,单体预先插层于粘土片层间然后原位聚合(*in-situ* polymerization)成高分子即单体插层原位聚合方法,如尼龙-6/蒙脱土纳米复合材料^[2];或高分子在溶液中或聚合物熔体直接插层而形成纳米复合材料即高分子直接插层方法,如尼龙-6/蒙脱土纳米复合材料^[3]和硅橡胶/蒙脱土纳米复合材料^[4].

迄今为止,在聚合物/粘土纳米复合材料中研究最多的粘土矿物是蒙脱土,其基本结构单元是由一片铝氧八面体夹在两片硅氧四面体之间靠共用氧原子而形成的厚 1nm 的层状结构,硅酸盐片层中间有可交换性阳离子,如 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等,可与无机金属离子^[5]、有机阳离子型表面活性剂^[6,7]和阳离子染料^[8]等进行离子交换,硅酸盐片层表面具有一定量的羟基.由于天然蒙脱土矿物表面表现亲水性质而难以直接将单体或高分子插层进入硅酸盐片层中间.因此在制备聚合物/粘土纳米复合材料时,必须进行粘土的有机化处理.以往文献中大多采用阳离子表面活性剂与蒙

脱土片层间的阳离子进行离子交换反应使层间距增大,并改善层间微环境,使粘土内外表面由亲水转变为疏水,降低硅酸盐表面能,有利于单体或聚合物插层而形成聚合物/粘土纳米复合材料.在此类有机处理粘土中,表面活性剂与粘土以离子键形式结合.另一种可行的处理方式则是采用有机物与蒙脱土的表面羟基发生化学反应形成共价键,进一步制备聚合物/粘土纳米复合材料.由于甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI)分子结构存在邻、对位两个与-OH 具有不同反应活性的异氰酸酯基团(-NCO),并且 TDI 作为一种化工原料,价廉易得.因此如果将 TDI 选择性地与蒙脱土的表面羟基反应,必将丰富蒙脱土的表面修饰化学内容并促进新型有机-无机纳米复合材料的研制与开发.

本文报道 TDI 邻、对位-NCO 基团选择性地接枝于经十六烷基三甲基溴化铵(CTAB)交换蒙脱土的表面,并用此接枝蒙脱土制备了聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料.

1 实验部分

1.1 原料与主要试剂

钠-蒙脱土,美国密苏里大学地质系提供,SWy-2 型,其阳离子交换容量(CEC)为 92mmol/100g,粒径约 40 μm .

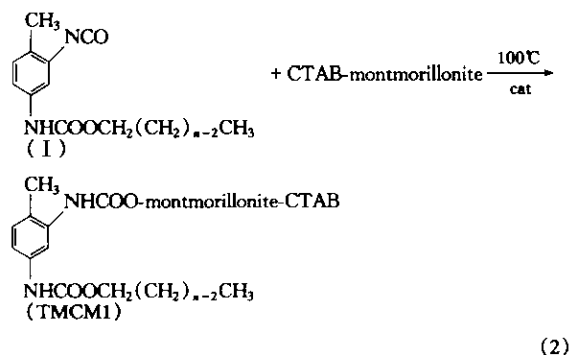
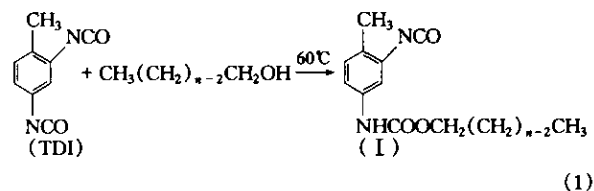
* 1999-07-12 收稿,1999-09-30 修稿;国家自然科学基金重点基金资助项目(基金号 59833310);** 通讯联系人

甲苯-2,4-二异氰酸酯(TDI 含量高于 99%), 北京西中化工厂产品. 其他试剂均为分析纯. 苯乙烯单体使用前经减压蒸馏. 正丁醇等正构醇和甲苯使用前经无水 MgSO_4 干燥蒸馏精制.

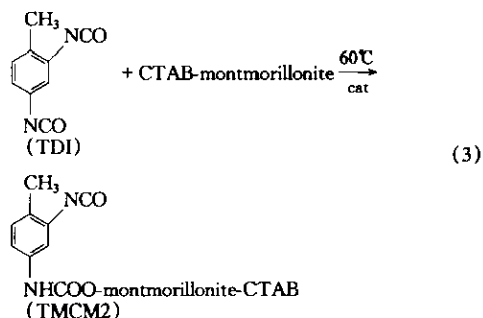
1.2 样品制备

1.2.1 CTAB 交换蒙脱土的制备 向 5wt% 钠-蒙脱土悬浮体中于 80°C 下搅拌滴加相当于 1.2CEC 的 CTAB 水溶液, 1.5h 后抽滤. 用蒸馏水反复洗涤至无 Br^- (0.1mol/L AgNO_3 溶液检验无白色沉淀) 后, 真空干燥至恒重, 研磨即得 CTAB 交换蒙脱土(CTAB-蒙脱土).

1.2.2 TDI 邻位-NCO 基接枝 CTAB-蒙脱土等摩尔的正构醇 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n-2\text{CH}_2\text{OH}$ (n 为碳原子数) 和 TDI 于 60°C 在甲苯中反应 4h 生成产物 I. 然后, 将干燥后的 CTAB-蒙脱土充分分散在甲苯后, 将 I 加入到 CTAB-蒙脱土/甲苯体系中, 于 100°C 下反应 6h 得产物 TMCM1. 合成路线 1 示意如下:



1.2.3 TDI 对位-NCO 基接枝 CTAB-蒙脱土 将干燥后的 CTAB-蒙脱土与 TDI 直接于 60°C 下在甲苯中搅拌反应 4h 即得产物 TMCM2. 合成路线 2 示意如下:



1.2.4 聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料 将

5wt% TDI 修饰后蒙脱土充分分散于苯乙烯单体中, 加入过硫酸铵和十二烷基磺酸钠的混合溶液, 搅拌形成稳定乳液. 然后, 于 N_2 气氛中在 $70 \sim 80^\circ\text{C}$ 下乳液聚合 4h. 最后, 将所得沉淀洗涤干燥并研磨即得聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料.

1.3 测试

1.3.1 傅里叶红外(FTIR)吸收光谱 用 PE 公司生产的 Perkin-Elmer System 2000 型傅里叶红外(FTIR)光谱仪, 固体粉末样品和液体样品分别用 KBr 压片和 NaCl 单晶涂敷.

1.3.2 广角 X-射线衍射法(WAXD) 用日本理学 Rigaku D/max 2400 型 X-射线衍射仪进行连续记谱扫描, 测试条件: $\text{CuK}\alpha$ 辐射, 后单色器, 管电压 40kV, 管电流 100mA, 扫描速率 $2^\circ/\text{min}$.

1.3.3 透射电镜法(TEM) 用日立 H-800 型透射电镜观察蒙脱土初级粒子及其内部片层的形态结构, 加速电压 100kV, 低电子束流小于 10mA, PS/蒙脱土纳米复合材料粉末的环氧包埋及所有样品的超薄切片($<80\text{nm}$)均由 Leica 公司制样.

2 结果与讨论

2.1 TDI 选择性修饰蒙脱土

2.1.1 红外光谱研究 由于 TDI 的对位-NCO 基与 $-\text{OH}$ 基的反应活性远大于邻位, 因此合成路线 1 中反应(1)在本文中不加论述, 而以正丁醇为例着重对反应(2)(3)进行研究.

图 1 是 TDI 选择性修饰蒙脱土表面 $-\text{OH}$ 的 FTIR 吸收光谱图. 其中 a 和 b 分别是反应前的 CTAB-蒙脱土和纯 TDI 的红外光谱, c 是 TDI 对位-NCO 基接枝正丁醇邻位接枝 CTAB-蒙脱土表面 $-\text{OH}$ 产物 TMCM1 的 FTIR 图, d 是 TDI 对位-NCO 基直接接枝 CTAB-蒙脱土表面产物(TMCM2)的红外光谱研究结果. 图 1 中 3627 和 2270cm^{-1} 的红外吸收谱带分别是 CTAB-蒙脱土表面羟基和 TDI 的 $-\text{NCO}$ 的特征吸收谱带. 图 1c 的结果表明, 在 TDI 邻位-NCO 接枝 CTAB-蒙脱土反应完成后, 蒙脱土表面羟基的吸收 3627cm^{-1} 基本消失, TDI 的 $-\text{NCO}$ 基团(2270cm^{-1})也变得很弱. 另外, 图 1c 中的 3299 和 1534cm^{-1} 归属为生成的 $-\text{NH}-$ 键的伸缩和变形振动, 1705cm^{-1} 是生成的 $-\text{C}=\text{O}$ 基的红外吸收. 因此, TDI 的邻位-NCO 基团选择性接枝 CTAB-蒙脱土是可行的.

图 1d 是 TDI 对位-NCO 基接枝 CTAB-蒙

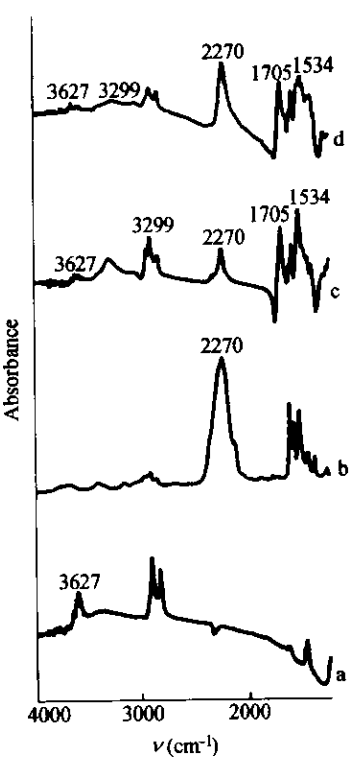


Fig. 1 FTIR spectra of selective modification via route 1 and 2
a) CTAB-montmorillonite; b) TDI;
c) TMCM1; d) TMCM2

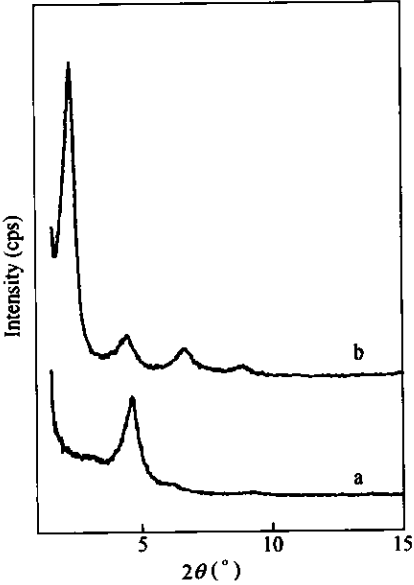


Fig. 2 WAXD patterns of selective modification via route 1
a) CTAB-montmorillonite and b) TMCM1

2.1.3 结构模型 图 3 是按合成路线 1 TDI 对位接枝正丁醇邻位连枝 CTAB-蒙脱土生成的 TMCM1 的结构模型示意图. 在烷基铵表面活性剂/蒙脱土插层体系中, 蒙脱土片层间距与烷基铵表面活性剂在蒙脱土层间域中的排列方式有关. 根据 Jaynes 和 Boyd^[9] 的研究结果, 本工作中 CTAB 在蒙脱土片层间应采取双层平行硅酸盐片层方式排列. 当 TDI 接枝蒙脱土表面后, 由于 TDI 与季铵盐的相互作用必将对表面活性剂在层间域中的排列方式产生影响. Jaynes 和 Boyd^[9] 指出, 当 d_{001} 值大于 2.2nm 时, 表面活性剂将采取脂肪链 (Paraffin) 方式排列. 根据 Walker^[10] 的烷基铵在粘土中排列的计算公式可得到十六烷基铵在蒙脱土片层间以单层和双层脂肪链形式排列相应的片层间距分别是 2.27nm 和 4.61nm. 考虑到 TDI 与 CTAB 的相互作用、键合在蒙脱土产物中蒙脱土片表面的 TDI 部分的体积效应和测量过程中的实验误差, CTAB 在 TMCM1 中可能采取双层脂肪链形式排列, 如图 3 所示.

2.1.4 正构醇烷基链长的影响 表 1 列出正构醇烷基链长对 TDI 对位接枝正构醇邻位接枝 CTAB-蒙脱土产物中蒙脱土片层间距的影响. 可以看出, 随着正构醇烷基链长的增加, 片层间距逐渐增大. 这可能是由于正构醇体积效应影响的结果.

脱土表面 (TMCM2) 的红外光谱研究结果. 与图 1c 相似, 位于 3627cm^{-1} 的蒙脱土表面羟基的红外吸收基本消失, 同时出现了 —NH— 和 —C=O 基的 3299 、 1534 和 1705cm^{-1} 的红外吸收谱带. 与图 1c 的结果不同的是, —NCO 基的红外吸收谱带吸收强度虽明显减弱, 但仍有一定强度, 这是由于未参加反应的邻位 —NCO 基引起的. 总之, 图 1 的结果表明 TDI 的对位 —NCO 基也可与 CTAB-蒙脱土的表面羟基发生接枝反应.

2.1.2 WAXD 研究 图 2 是 WAXD 粉末样品的研究结果, a 和 b 分别是 CTAB-蒙脱土和按路线 1 合成的 TDI 邻位接枝 CTAB-蒙脱土产物 TMCM1 的 WAXD 结果. CTAB-蒙脱土的 d_{001} 片层间距是 1.92nm, 经 TDI 对位接枝正丁醇邻位 —NCO 基团接枝 CTAB-蒙脱土后, TMCM1 的 d_{001} 片层间距显著增大至 4.01nm. 如果我们减去蒙脱土硅酸盐晶片的厚度 (0.96nm), 接枝前后的蒙脱土片层间距由 0.96nm 增大到 3.05nm, 净增至 3.2 倍, 表明 CTAB-蒙脱土的内表面羟基发生接枝反应, TDI 被引入蒙脱土片层间, 从而扩大了层间距离.

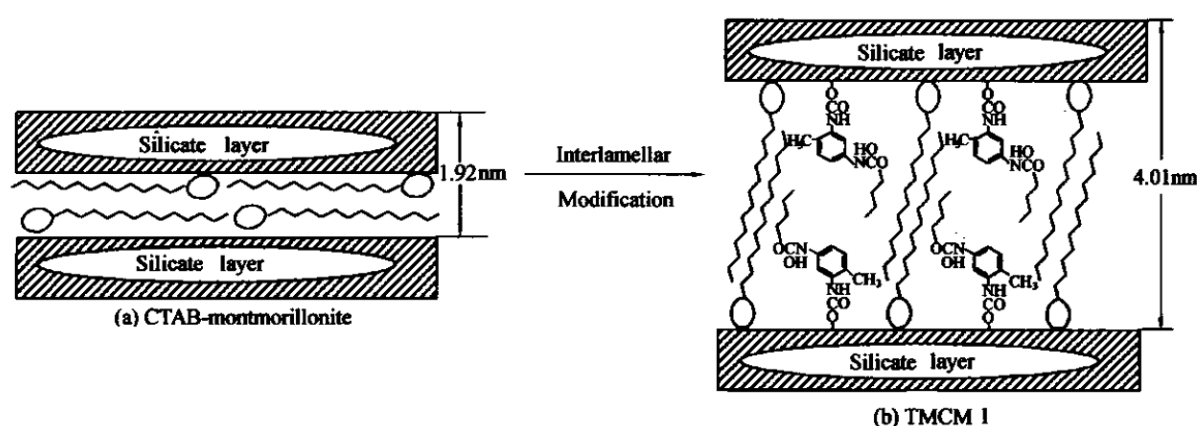


Fig. 3 Schematic presentation of interlamellar selective modification via route 1

Table 1 Dependence of alkyl chain length of 1-alkanol on interlayer distance of selective modification product via route 1

n	4	6	8	12	18
d_{001} (nm)	4.01	4.09	4.16	4.65	4.80

n : Carbon number of 1-alkanol

2.2 聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料

图 4 是用 TMCM1 合成的聚苯乙烯/蒙脱土

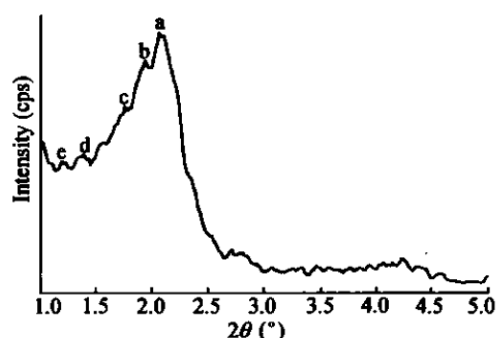


Fig. 4 WAXD pattern of Polystyrene/montmorillonite nanocomposite

纳米复合材料的 WAXD 结果. 可以看出, 在 $2\theta < 2.5^\circ$ 的低角度出现 a, b, c, d, e 五个衍射峰. 其 2θ 值分别为 2.08° , 1.92° , 1.74° , 1.34° , 1.18° . 由布

拉格方程 $\lambda = 2d \sin \theta$ 计算出相应的蒙脱土片层间距 d_{001} 值分别为 4.24, 4.60, 5.07, 6.59, 7.48 nm, 均大于 TMCM1 的 d_{001} 值 (4.01 nm). 表明聚苯乙烯分子插层进入蒙脱土片层间, 进一步增大了片层间距, 形成了插层型聚合物/粘土纳米复合材料.

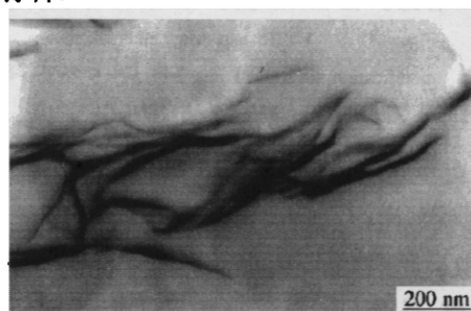


Fig. 5 TEM photograph of Polystyrene/montmorillonite nanocomposite
Magnification: 50,000

用 TEM 法可进一步观察蒙脱土片层在聚苯乙烯基体中的分散形态, 结果见图 5. 图 5 中的白色亮区是聚合物基体, 黑色暗区是蒙脱土初级粒子 (Primary particles). 可以看出, 蒙脱土由处理前的 $40 \sim 70 \mu\text{m}$ 分散成 $20 \sim 50 \text{ nm}$ 的初级粒子, 并均匀分散于聚苯乙烯基体中.

REFERENCES

- Chen Guangming (陈光明), Li Qiang (李强), Qi Zongneng (漆宗能), Wang Fosong (王佛松). Polymer Bulletin (高分子通报), 1999, (4): 1 ~ 10
- Zhao Zhudi (赵竹第), Li Qiang (李强), Ou Yuchun (欧玉春), Qi Zongneng (漆宗能), Wang Fosong (王佛松). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 1997, (5): 519 ~ 523
- Liu Limin (刘立敏), Qi Zongneng (漆宗能), Zhu Xiaoguang (朱晓光). J Appl Polym Sci, 1999, 71: 1133 ~ 1138
- Wang Shengjie (王胜杰), Long Chengfen (龙程奋), Wang Xinyu (王新宇), Li Qiang (李强), Qi Zongneng (漆宗能). J Appl Polym Sci,

1998, 69: 1557~1561

- 5 Chen Guangming(陈光明), Han Buxing(韩布兴), Yan Haikē(阎海科). *Adsorption Sci Techn*, 1998, 16(3): 235~242
- 6 Chen Guangming(陈光明), Song Xiang(宋湘), Zhao Yang(赵扬), Han Buxing(韩布兴), Yan Haikē(阎海科). *J Colloid Interf Sci*, 1997, 186: 206~208
- 7 Chen Guangmin(陈光明), Han Buxing(韩布兴), Yan Haikē(阎海科). *J Colloid Interf Sci*, 1998, 201: 158~163
- 8 Chen Guangming(陈光明), Han Buxing(韩布兴), Yan Haikē(阎海科). *J Dispersion Sci Techn*, 1999, 20(4): 1179~1187
- 9 Jaynes W F, Boyd S A. *Solid Sci Soc Am J*, 1991, 55: 43~48
- 10 Walker G F. *Clay Miner*, 1967, 7: 129~143

MODIFICATION OF MONTMORILLONITE WITH TOLUENE-2,4-DI-ISOCYANATE AND PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF POLYSTYRENE/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITE

CHEN Guangming, MA Yongmei, QI Zongneng

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

Abstract Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy and Wide Angle X-ray Diffraction (WAXD) techniques were used to study a selective modification of montmorillonite with hydroxyl group ($-\text{OH}$) of toluene-2,4-di-isocyanate (TDI). Based on the investigation results, a schematic model was presented. The selective modification product was applied to prepare an intercalated polystyrene/montmorillonite nanocomposite, and the nanocomposite was characterized by WAXD and Transmission Electron Microscopic (TEM) techniques. The FTIR results showed that after modification of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) exchanged montmorillonite, TDI was successfully selectively grafted to the surface $-\text{OH}$ group of the montmorillonite via two different synthetic routes. And the WAXD results revealed that the interlayer distance of the montmorillonite was increased dramatically. Combining with the previous investigations, it may be deduced that the orientation of the CTAB might be changed from a bilayer structure parallel to adjacent silicate layers in CTAB-exchanged montmorillonite to a double layer inclined structure in the interlayer space of the TDI grafted montmorillonite product. The TDI modified montmorillonite product could be successfully applied to obtain an intercalated polystyrene/montmorillonite nanocomposite. During the intercalative polymerization process, the interlayer distance of the TDI modified montmorillonite was increased further. Five sharp diffraction peaks, $d_{001} = 4.24, 4.60, 5.07, 6.59, 7.48\text{nm}$, appeared for the polystyrene/TDI modified montmorillonite nanocomposite. The TEM investigation indicated that the thickness of the montmorillonite primary particles was reduced to 20~50nm in the polystyrene matrix. The WAXD and TEM results suggested that an intercalated polystyrene/TDI modified montmorillonite nanocomposite was successfully achieved.

Key words Montmorillonite, Toluene-2,4-di-isocyanate, Polystyrene, Composite