

剥离型(苯乙烯/马来酸酐)共聚物/蒙脱土纳米复合材料的制备

陆 昶 邢艳艳 田炳坤 彭淑鸽 刘继纯 张玉清

(河南科技大学化工与制药学院,洛阳 471003)

摘要 研究了制备剥离型(苯乙烯/马来酸酐)共聚物(SMAH)/蒙脱土(MMT)纳米复合材料的方法。研究表明,通过原位插层及熔融插层只能制备出插层型的 SMAH/MMT 纳米复合材料。为了制备剥离型的 SMAH/MMT 纳米复合材料,先将尼龙 6(PA6)与 MMT 熔融插层制备出 PA6/MMT 纳米复合材料,再用抽提的方法将 PA6/MMT 复合材料中的部分 PA6 除去,得到含有少量 PA6 的剥离型 MMT,然后将剥离型 MMT 与 SMAH 共混,从而制备出剥离型的 SMAH/MMT 纳米复合材料。该复合材料的粘度低于 SMAH,且具有较好的加工性能。

关键词 SMAH 蒙脱土 纳米复合材料 PA6

聚合物/蒙脱土(MMT)纳米复合材料具有常规聚合物/无机填料复合材料无法比拟的优点,如优异的力学性能、热性能和气体阻隔性能等。聚合物/MMT 纳米复合材料的制备方法有多种,按制备纳米材料的复合形式可分为插层型纳米复合材料和剥离型纳米复合材料两种,两者在性能上有较大的差别。插层型纳米复合材料可作为各向异性的功能材料,而剥离型纳米复合材料具有很强的增强效应,是理想的强韧性材料^[1]。研究人员制备聚合物/MMT 纳米复合材料的主要目的在于提高聚合物的强度,但在制备聚合物/MMT 纳米复合材料过程中,有的聚合物如尼龙 6(PA6)、(乙烯/乙酸乙烯醇)共聚物等通过简单的与 MMT 的熔融插层就可制备出剥离型纳米复合材料^[2-5],而绝大部分聚合物与 MMT 较难得到剥离型纳米复合材料。探索制备剥离型聚合物/MMT 纳米复合材料的方法无疑对推进 MMT 在聚合物材料中的应用具有重要意义。

(苯乙烯/马来酸酐)共聚物(SMAH)是 20 世纪 80 年代后期发展起来的一类新型材料,具有良好的耐热性、较低的熔体粘度、优异的加工性能,主要用于汽车、家用电器、建筑材料和办公用品等方面^[6-9]。目前有关 SMAH/MMT 纳米复合材料制备的报道较少。笔者拟选用容易剥离 MMT 的 PA6 与 MMT 熔融插层制备出剥离型 PA6/MMT 纳米复合材料,将 PA6 除去后再与 SMAH 共混,从而制备出剥离型 SMAH/MMT 纳米复合材料。该纳米复合材料具有较好的应用前景,可将其作为母料加入到含苯乙烯基团的聚合物中,如聚苯乙烯(PS)、(丙烯腈/丁二烯/苯乙烯)共聚物(ABS)、(苯乙烯/丁二烯/苯乙烯)共聚物(SBS)等,从而制备出相应的剥离型聚合物/MMT 纳米复合材料;同时该纳米复合

材料还可作为制备含苯乙烯基团的聚合物与 PA、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)等极性聚合物共混物的增容剂,利用该增容剂中含有的剥离型 MMT 来改善其增容效果及其它性能。

1 实验部分

1.1 原材料

MMT:DK5,有机化处理产品,浙江丰虹粘土化工有限公司;

SMAH:MPC1510,上海日之升新技术发展有限公司;

马来酸酐(MAH):分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心;

甲基甲酰胺(DMF):分析纯,西安化学试剂厂;
过氧化苯甲酰(BPO):分析纯,天津市福晨化学试剂厂;

苯乙烯:分析纯,天津市福晨化学试剂厂;

甲醇:分析纯,天津市巴斯化工有限公司;

乙醇:分析纯,山东莱阳市双双化工有限公司;

丙酮:分析纯,天津市博迪化工有限公司;

甲酸:分析纯,天津市化学试剂三厂。

1.2 主要设备、仪器

转矩流变仪:RC-600P 型,美国热电公司;

索式抽提器:SXT-06 型,上海洪纪仪器设备有限公司;

X 射线衍射(XRD)仪:X'Perl MPD Pro 型,荷兰帕纳科公司。

1.3 聚合物/MMT 纳米复合材料的制备

(1) 原位插层制备 SMAH/MMT 纳米复合材料
分别称取 50 g MAH 和 5 g MMT 分散于 62.5 g

DMF 中,常温下搅拌 1.5 h,再加入 0.6 g BPO 搅拌 10 min,然后在 55℃下缓慢滴加 50 g 苯乙烯,之后升温至 90℃,保温 2 h。将反应产物用甲醇沉淀后得到的白色粉末用乙醇洗涤数遍,在 60℃真空烘箱中干燥,得到 SMAH/MMT 纳米复合材料。

(2) 熔融插层制备 SMAH/MMT 纳米复合材料

将 45 g SMAH、2.25 g MMT 置于 80℃的烘箱中干燥 24 h 后,加入转矩流变仪中进行熔融插层制得 SMAH/MMT 纳米复合材料。实验条件为:加工温度 250℃,转速 100 r/min,时间 15 min。

(3) 熔融插层制备 PA6/MMT 纳米复合材料

将 PA6、MMT 置于 80℃的烘箱中干燥 24 h 后,分别称取 45 g PA6、5 g 及 7.94 g MMT,加入转矩流变仪中进行熔融插层制得 MMT 质量分数分别为 10% 及 15% 的 PA6/MMT 纳米复合材料。实验条件为:加工温度 250℃,转速 100 r/min,时间 15 min。

(4) 剥离型 SMAH/MMT 纳米复合材料的制备

将 MMT 质量分数为 15% 的 PA6/MMT 纳米复合材料放入索式抽提器中用甲酸抽提 48 h,抽提结束后将残留物干燥、研磨成粉末。称取一定量的 SMAH 及残留物加入转矩流变仪中进行熔融共混,制得剥离型 SMAH/MMT 纳米复合材料。实验条件为:加工温度 240℃,转速 100 r/min,时间 15 min。

1.4 性能测试及表征

(1) XRD 分析

采用 XRD 仪,辐射源为 CuK α 靶, Ni 滤波,管压 40 kV,管流 100 mA,扫描范围(2θ) 10~20°。

(2) Molau 实验

分别取少量聚合物/MMT 纳米复合材料样品置于试管中,加入相同量的溶剂,浸泡 24 h 后观察其在溶剂中的分散情况。其中,SMAH/MMT 纳米复合材料采用的溶剂为丙酮;PA6/MMT 纳米复合材料采用的溶剂为甲酸。

(3) 流变性能

分别称取一定量的 SMAH、剥离型 SMAH/MMT 纳米复合材料于转矩流变仪中测试其流变性能,其中加工温度为 240℃,转速 100 r/min。

(4) 抽提实验

称取一定量的 MMT 质量分数为 15% 的 PA6/MMT 纳米复合材料置于索式抽提器中,加入一定量的甲酸,抽提 48 h 后将样品取出,于真空烘箱中除去甲酸,称量残留物质量,计算复合材料中剩余的 PA6 含量。

2 结果与讨论

2.1 插层型 SMAH/MMT 纳米复合材料

图 1 为 MMT 及采用熔融插层、原位插层制备的 SMAH/MMT 纳米复合材料的 XRD 谱图。

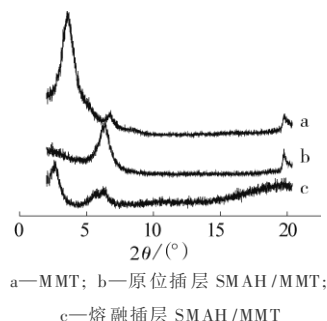


图 1 MMT 及不同 SMAH/MMT 纳米复合材料的 XRD 谱图

由图 1 可知,MMT 在 2θ 为 3.54° 及 6.80° 处有衍射峰,熔融插层 SMAH/MMT 纳米复合材料在 2θ 为 2.66° 及 6.24° 处出现衍射峰,两个衍射峰在插层后比插层前都向左平移了一定的角度,表明熔融插层 SMAH/MMT 纳米复合材料中 MMT 的层间距增大,说明 SMAH 和 MMT 经过熔融插层后,SMAH 分子链进入 MMT 的片层间,从而制备出插层型纳米复合材料。

而原位插层 SMAH/MMT 纳米复合材料只在 2θ 为 6.41° 处有 1 个衍射峰。出现该现象可能有以下两种原因:①MMT 在 2θ 为 3.54° 处的衍射峰在插层的过程中被剥离,从而衍射峰消失;而 2θ 为 6.80° 处的衍射峰则是由于 SMAH 分子链进入 MMT 的片层间,导致 MMT 片层间距增大,从而衍射峰向左平移至 2θ 为 6.41° 处。在这种情况下得到的是一种部分剥离型的 SMAH/MMT 纳米复合材料。②MMT 在 2θ 为 3.54° 处的衍射峰在插层的过程中并没有被剥离掉,只是 MMT 片层间的插层剂在反应的过程中从层间移出,从而使得 MMT 的片层间距减小,导致衍射峰向右平移至 2θ 为 6.41° 处,而 2θ 为 6.80° 处的衍射峰则是由于 SMAH 分子链进入 MMT 的片层间,导致 MMT 片层间距增大,从而衍射峰向左平移至 2θ 为 6.41° 处,从而使得最终的插层复合材料只在 2θ 为 6.41° 处有 1 个衍射峰,得到的是插层型纳米复合材料。

为了证明原位插层制备的 SMAH/MMT 纳米复合材料为插层型还是部分剥离型,笔者用原位插层制备的 SMAH/MMT 纳米复合材料进行了 Molau 实验,如图 2 所示。由图 2 可看出,体系出现了明显的分层,上层为清澈的液体,下层为沉淀物。假如制备

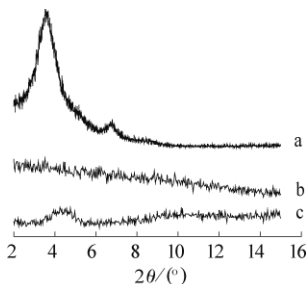
出的纳米复合材料为部分剥离型,那么剥离的 MMT 应该可在丙酮中形成稳定的悬浮液。该实验表明,采用原位插层只能制备出插层型的 SMAH/MMT 纳米复合材料。



图2 原位插层 SMAH/MMT 纳米复合材料的 Molau 实验图

2.2 PA6/MMT 纳米复合材料

图3为 MMT 及采用熔融插层制备的 MMT 质量分数分别为 10% 及 15% 的 PA6/MMT 纳米复合材料的 XRD 谱图。由图3可知,当 MMT 的质量分数为 10% 时,在 2θ 为 $2 \sim 10^\circ$ 范围内没有衍射峰出现,说明 MMT 在 PA6 中已经实现了剥离,制备出剥离型的 PA6/MMT 纳米复合材料。当 MMT 的质量分数为 15% 时,在 2θ 为 4.40° 处只有一个微弱的衍射峰出现,说明该复合材料中部分 MMT 规整的层状结构被破坏,从而形成部分剥离型的纳米复合材料。笔者的目的是将制备的 PA6/MMT 纳米复合材料作为母料,母料中 MMT 的含量越多,则在制备聚合物/MMT 纳米复合材料时,母料的用量就越小。当 MMT 质量分数为 15% 时,PA6/MMT 纳米复合材料中 MMT 已实现部分剥离,故选用 MMT 质量分数为 15% 的 PA6/MMT 纳米复合材料作为研究对象。



a—MMT; b—MMT 质量分数为 10%; c—MMT 质量分数为 15%

图3 MMT 及熔融插层制备的不同 MMT 含量的 PA6/MMT 纳米复合材料的 XRD 谱图

图4为将 MMT 质量分数为 15% 的 PA6/MMT 纳米复合材料用甲酸抽提 48 h 前后的 XRD 谱图。由图4可知,该纳米复合材料抽提前在 2θ 为 4.40° 处有 1 个微弱的衍射峰,而抽提后该衍射峰消失。表明在 PA6/MMT 纳米复合材料抽提的过程中,已

经进入 MMT 片层结构间的 PA6 在甲酸中发生溶胀,从而撑开了 MMT 的片层结构,导致 MMT 剥离。这种 MMT 质量分数为 15% 的 PA6/MMT 纳米复合材料经抽提、真空干燥除去溶剂后,经称量仍有 18.1% 的 PA6 残留。这可能是由于部分 PA6 分子链与 MMT 表面的插层剂形成链缠结,导致无法被抽提。

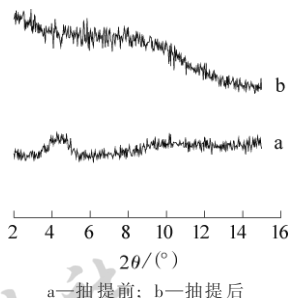


图4 PA6/MMT 纳米复合材料用甲酸抽提前后的 XRD 谱图

图5为 MMT 质量分数为 15% 的 PA6/MMT 纳米复合材料抽提前后在甲酸中的分散情况。由图5可知,该纳米复合材料抽提前在甲酸中可形成稳定的悬浮液,说明 PA6 分子链能很好地进入 MMT 片层间;而经抽提后,虽然 XRD 谱图显示 MMT 实现了剥离,但在甲酸中却出现分相。原因在于复合体系中大量的 PA6 被抽提出来,PA6 含量的降低导致其不能在甲酸和 MMT 之间形成良好的界面相,从而使 MMT 出现沉降。

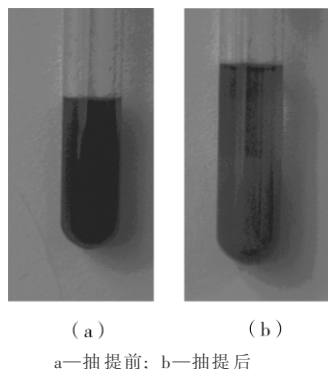
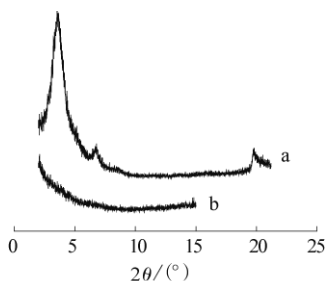


图5 PA6/MMT 纳米复合材料抽提前后的 Molau 实验图

2.3 剥离型 SMAH/MMT 纳米复合材料

以上研究表明,将质量分数为 15% 的 MMT 与 PA6 熔融插层后,再用甲酸进行抽提,可得到含有少量 PA6 的剥离型 MMT。将这种含有少量 PA6 的剥离型 MMT 与一定量的 SMAH 进行熔融共混,可制备出剥离型 SMAH/MMT 纳米复合材料。图6示出 MMT 及剥离型 SMAH/MMT 纳米复合材料的 XRD 谱图。由图6可知,SMAH/MMT 纳米复合材料在

XRD 谱图中没有出现衍射峰,说明该纳米复合材料为剥离型的纳米复合材料。



a—MMT; b—剥离型 SMAH/MMT 纳米复合材料

图6 MMT及剥离型 SMAH/MMT 纳米复合材料的 XRD 谱图

图7示出 SMAH 及剥离型 SMAH/MMT 纳米复合材料的加工曲线。由图7可知,剥离型 SMAH/MMT 纳米复合材料的加工曲线与 SMAH 相似,曲线十分平滑,说明该纳米复合材料的粘度在加工过程中没有明显波动,具有良好的加工性能。由图7还可看出,剥离型 SMAH/MMT 纳米复合材料的粘度小于 SMAH。原因在于该纳米复合材料中含有少量 PA6,而 PA6 的粘度小于 SMAH,故 PA6 相在 SMAH/MMT 纳米复合材料中起到降低粘度的作用。同时,由于 PA6 分子链中的胺基可与 SMAH 分子链中的羧基反应,使得整个复合体系各组分的相容性很好,故体系的粘度在加工过程中没有明显的波动。

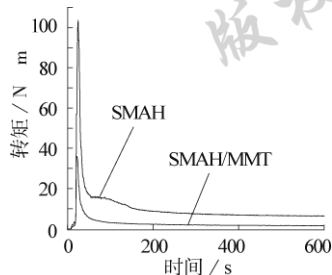


图7 SMAH 和剥离型 SMAH/MMT 纳米复合材料的加工曲线

3 结论

(1) 采用原位插层及熔融插层只能制备出插层

型的 SMAH/MMT 纳米复合材料。

(2) 当 MMT 的质量分数为 10% 时,采用熔融插层可制备出剥离型的 PA6/MMT 纳米复合材料;当 MMT 质量分数为 15% 时,采用熔融插层可制备出部分剥离型的 PA6/MMT 纳米复合材料。

(3) 将 MMT 质量分数为 15% 的 PA6/MMT 纳米复合材料用溶剂抽提,可制备出含有少量 PA6 的剥离型 MMT。

(4) 将含有少量 PA6 的剥离型 MMT 与 SMAH 共混,可制备剥离型的 SMAH/MMT 纳米复合材料。

(5) 剥离型的 SMAH/MMT 纳米复合材料具有较 SMAH 低的粘度及良好的加工性能。

参考文献

- [1] 漆宗能,尚文宇.聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践[M].北京:化学工业出版社,2001.
- [2] 赵竹第,李强,欧玉春.尼龙6/蒙脱土纳米复合材料的制备、结构与力学性能的研究[J].高分子学报,1997(5):519-523.
- [3] Xu Jian, Ren Jianhui, Yu Zhongzhen, et al. A new approach to polymer/montmorillonite nanocomposites [J]. Polymer, 2003, 44 (16): 4619-4624.
- [4] Liu Zengjun, Zhou Peilin, Yan Deyue. Preparation and properties of nylon 1010/montmorillonite nanocomposites by melt intercalation [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91 (3): 1834-1841.
- [5] 戴亚杰,金镇镐,张文龙,等. EVOH/有机 MMT 插层复合材料的制备与表征[J]. 中国塑料,2004,18(3):31-35.
- [6] 林涛,李宝芳,曹堃,等.高马来酸酐含量苯乙烯-马来酸酐共聚物的研究[J].浙江大学学报:工学版,2004,38(3):337-341.
- [7] 曹堃,于在璋,李伯耿.苯乙烯-马来酸酐无规共聚进展[J].高分子通报,1994(2):97-102.
- [8] 沈一丁,李小瑞.苯乙烯马来酸酐无规共聚物的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,1997,13(3):32-35.
- [9] 陆昶,刘翠云,刘继维,等.原位插层法制备 SMAH/MMT 纳米复合材料[J].塑料工业,2007,35(6):16-19.

PREPARATION OF EXFOLIATED POLY(STYRENE/MALEIC ANHYDRIDE) / MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

Lu Chang, Xing Yanyan, Tian Bingkun, Peng Shuge, Liu Jichun, Zhang Yuqing

(Chemical Engineering & Pharmaceutics School, Henan University of Science and Technology, Luoyang 471003, China)

ABSTRACT The way to prepare exfoliated SMAH/MMT nanocomposites was studied. The results showed that intercalated SMAH/MMT nanocomposites could be prepared by in-situ intercalation and melt intercalation. In order to prepare exfoliated SMAH/MMT nanocomposites, the exfoliated MMT was obtained by extracting part PA6 from PA6/MMT nanocomposites prepared by melt intercalation. Then blending the exfoliated MMT and SMAH could obtain the exfoliated SMAH/MMT nanocomposites. The nanocomposites had good processability and lower viscosity than that of SMAH.

KEYWORDS SMAH, montmorillonite, nanocomposite, PA6