

丙烯酸酯类聚合物/蒙脱土纳米复合材料的研究^{*}

方少明^{1,2} 周立明^{2,3} 张留成¹ 赵清香³ 高丽君²

(1. 河北工业大学材料学院, 天津 300130; 2. 郑州轻工业学院材料与化工学院, 郑州 450002;

3. 郑州大学材料工程学院, 郑州 450006)

摘要 用烷基胺盐对钠基蒙脱土(MMT)进行有机处理,采用插层聚合法制备了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/MMT及聚(甲基丙烯酸甲酯/丙烯酸丁酯)[P(MMA/BA)]/MMT纳米复合材料,探讨了MMT含量、MMA/BA配比对复合材料性能的影响。结果表明,MMT可提高复合材料的冲击强度和耐热性,MMT含量为2%时复合材料的综合性能最佳,BA可明显提高复合材料的冲击强度,MMA/BA配比为10/1时复合材料的综合性能较好。

关键词 丙烯酸酯 蒙脱土 纳米复合材料 插层聚合

蒙脱土(MMT)是一类由纳米厚度(约1 nm)的表面带负电的硅酸盐片层依靠层间的静电作用堆积在一起构成的层状粘土。层间存在 Na^+ 、 K^+ 等可交换的无机阳离子,当用含有机阳离子的烷基胺盐(插层剂)对其进行处理时,无机阳离子可与有机阳离子发生交换,使层间的微环境由亲水性变为亲油性,并使MMT片层间距扩大或剥离,有利于单体或聚合物插入片层间,从而制备聚合物/MMT纳米复合材料^[1,2]。

丙烯酸酯类材料具有良好的光学性能,被广泛用作光学材料。但由于该类透明材料的耐热温度不高、使用温度低、表面硬度低、冲击性能不高等弱点,限制了其在某些光学领域的进一步应用。采用物理或化学方法对该类材料进行改性,在一定程度上可提高其某些性能,但不可避免地使透明性大幅下降。

在前期研究的基础上,笔者发现用MMT改性丙烯酸酯类聚合物时材料的透明性下降很小,而力学性能及耐热性提高。笔者以甲基丙烯酸甲酯(MMA)、丙烯酸丁酯(BA)为基体材料,采用插层聚合法制备了PMMA/MMT、P(MMA/BA)/MMT纳米复合材料,探讨MMT含量及MMA/BA配比对材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

钠基MMT:92%,河南信阳华兴膨润土有限公司;

十六烷基三甲基溴化铵:≥99.0%,天津市科密欧化学试剂开发公司;

MMA:化学纯(≥98.0%),上海化学试剂总厂;

BA:化学纯(≥98.0%),国药集团上海化学试剂有限公司;

偶氮二异丁腈(AIBN):市售。

1.2 仪器及设备

简支梁冲击试验机:XJJ-5型,承德市金建检测仪器有限公司;

电子万能试验机:CMT-6104型,深圳市新三思计量技术有限公司;

热变形、维卡软化点温度测试仪:XRW-300H3型,承德市金建检测仪器有限公司;

透光率/雾度测定仪:WGT-S型,上海精密科学仪器有限公司;

傅立叶红外光谱(FT-IR)仪:5DXB型,美国Nicolet公司;

X射线衍射(XRD)仪:D/Max-3A型,日本Riguka株式会社;

透射电子显微镜(TEM):JEM-100CX-II型,日本电子株式会社;

超薄切片机:LKB-V型,瑞典LKB公司。

1.3 试样制备

(1) MMT的有机改性

称取一定量的MMT和十六烷基三甲基溴化铵,加入到三口烧瓶中,再加入适量蒸馏水于80℃搅拌5 h,将所得固体产物抽滤洗涤数次,然后干燥、研磨、过筛,得有机改性MMT。

(2) 复合材料及试样的制备

在三口烧瓶中加入准确称取的MMA(或MMA、BA)和引发剂AIBN,然后加入有机改性MMT,搅拌升温至85℃左右,反应30 min后,当体系粘度变大时,冷却至40℃,停止反应,得预聚物。将该预聚物

^{*} 河南省自然科学基金资助项目(0311020600)

收稿日期:2005-01-21

浇入模具中,在 40 ~50℃下固化数小时,得透明纳米复合材料并制备试样。

1.4 性能测试与表征

拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试;

冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试;

透光率按 GB 2410 - 1980 测试;

FT-IR 分析在波长 4000 ~400 cm^{-1} 范围内摄谱;

XRD 分析采用 Cu 靶,电压 37.5 kV,电流 35 mA,波长 0.154 nm。

2 结果与讨论

2.1 MMT 的有机改性及谱图分析

图 1 为 MMT 有机改性前后的 FT-IR 谱图。由图 1 可看出,MMT 经有机改性处理后,在 2855.27、2918.57 cm^{-1} 处分别出现 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动吸收峰,在 720 cm^{-1} 处有稳定的 $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n > 4$) 的变形振动吸收峰,即长链烷基基团的吸收峰。由此可知,改性后的 MMT 片层间有大量有机阳离子存在,即 MMT 已被有机化。

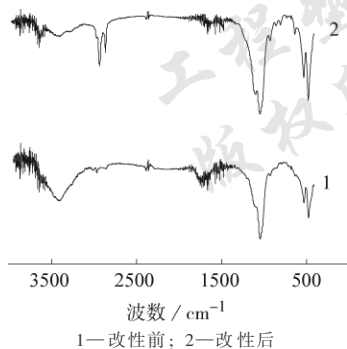


图 1 MMT 有机改性前后的 FT-IR 谱图

图 2 为 MMT 有机改性后的 XRD 谱图。由图 2 可看出,经改性的 MMT 的衍射峰出现在 $2\theta = 4.539^\circ$ 处,根据 Bragg 方程: $2d\sin\theta = \lambda$ 可计算出 MMT 改性后的片层间距为 1.944 nm,而改性前的片层间距为 1.259 nm。因此,MMT 经有机改性后其层间距明显增大,这有利于聚合物单体进入其层间。

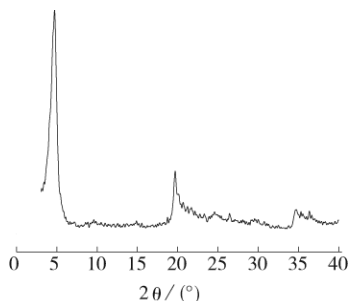
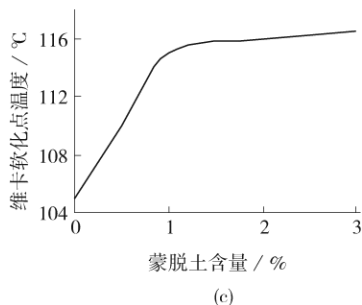
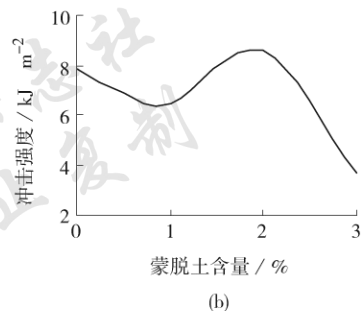
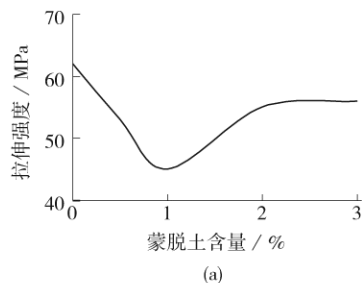


图 2 MMT 有机改性后的 XRD 谱图

2.2 MMT 含量对 PMMA/MMT 纳米复合材料性能的影响

将经有机改性的 MMT 按不同的质量分数加入到 MMA 单体中,进行聚合反应。所得复合材料的拉伸强度、冲击强度、维卡软化点温度等性能如图 3 所示。



a—拉伸强度; b—冲击强度; c—维卡软化点温度

图 3 MMT 含量对复合材料性能的影响

由图 3a 和图 3b 可知,当 MMT 含量较少(小于 2%)时,随着 MMT 的加入,复合材料的拉伸强度、冲击强度出现先下降后上升的趋势。这是因为 MMT 含量小于 1% 时,一方面 MMT 在整个体系中的分散不均匀,另一方面 MMT 中所含的长链烷基数量少,使得 MMT 同 PMMA 的相容性不好,导致复合材料的力学性能下降。但 MMT 含量超过 1% 后,随着 MMT 含量的增加,由于 MMT 片层间的长链烷基同有机高分子具有良好的相容性,可以增加体系中 PMMA 高分子链的交联点,同时可以阻止裂纹的扩展,从而使复合材料的力学性能提高。但过量 MMT 的加入,一方面会阻碍体系中单体的聚合反

应, 另一方面使交联点增加的趋势减小, 导致复合材料的力学性能下降。

图 3c 中, 随着 MMT 的加入, 复合材料的维卡软化点温度逐渐升高, 当 MMT 含量为 2% 时, 复合材料的维卡软化点温度比纯 PMMA 提高了 11℃。

2.3 PMMA/MMT 纳米复合材料的 TEM 分析

图 4 为 MMT 含量为 2% 时复合材料的 TEM 照片。图 4 中浅色区域为 PMMA 基体树脂, 较暗的带状区域为 MMT 片层。可以看出 MMT 的片层部分发生剥离呈几个片层为聚集体的无规分散。这表明, PMMA 同 MMT 达到了纳米尺度的复合。

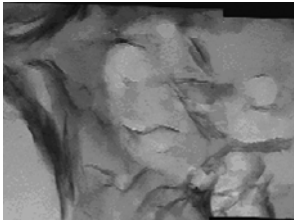


图 4 PMMA/MMT 纳米复合材料的 TEM 照片

2.4 BA 对 P(MMA/BA)/MMT 纳米复合材料性能的影响

常温下, PMMA 是一种脆性材料, 而 PBA 是一种良好的柔性材料, 为提高 PMMA/MMT 纳米复合材料的冲击强度, 笔者在固定 MMT 含量为 2% 的情况下, 将 MMA 与 BA 共聚, 探讨 BA 对复合材料性能的影响。不同材料体系的性能如表 1 所示。

由表 1 可知, 随着柔性链段 BA 的加入, 复合材料的冲击强度明显提高, 但拉伸强度和耐热性均有

表 1 不同材料体系的性能

材料	拉伸强度 /MPa	冲击强度 / kJ · m ⁻²	维卡软化 温度 /℃	透光率 / %
PMMA	62.3	7.9	104.8	92.4
PMMA/MMT	55.2	9.4	116	84.7
P(MMA/BA) ¹⁾ /MMT	42.5	12.7	88.6	84.2
P(MMA/BA) ²⁾ /MMT	31.5	14.1	67.2	83.8

注: 1) MMA/BA = 10/1;

2) MMA/BA = 2/1。

所下降。由于丙烯酸酯类材料均具有良好的透明性, BA 的加入对复合材料的透明性影响不大。MMA/BA 配比为 10/1 时复合材料的综合性能较好。

3 结论

(1) MMT 经十六烷基三甲基溴化铵改性后, 片层间距增大, 有利于插层反应。

(2) 在 PMMA/MMT 纳米复合材料中, 当 MMT 含量为 2% 时, 复合材料的综合性能最佳, 其中维卡软化点温度比纯 PMMA 提高 11℃, 透光率下降不明显。

(3) 在 P(MMA/BA)/MMT 纳米复合材料中, 柔性链段 BA 可明显提高复合材料的冲击强度。

参考文献

1 李钟, 李强. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料制备原理. 中国塑料, 2001, 15(6): 29
2 Shi Hengzhen, Lan Tie, Pinnavaia T J. Interfacial effects on the reinforcement properties of polymer-organoclay nanocomposites. Chemistry of Materials, 1996, 8(8): 1584

STUDY ON POLYACRYLATE/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITE

Fang Shaoming^{1,2}, Zhou Liming^{2,3}, Zhang Liucheng¹, Zhao Qingxiang³, Gao Lijun²

(1. Institute of Material, Hebei Industry University, Tianjin 300130, China;

2. Department of Material Science and Engineering, Zhengzhou Institute of Light Industry, Zhengzhou 450002, China;

3. Institute of Material Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450006, China)

ABSTRACT The Na type montmorillonite (MMT) was organically modified by alkylam monium, PMMA/MMT and P(MMA/BA)/MMT nanocomposite was prepared by intercalation polymerization. The influence of MMT content and the compounding ratio of MMA/BA on the properties of nanocomposite was studied. The results showed that the impact strength and thermal performance of the nanocomposite were improved by adding MMT. When the mass content of MMT was about 2%, the integrated property of the composite was the best. The impact strength of the composite was improved markedly by adding BA. The integrated property was good when the mass ratio of MMA/BA was 10/1.

KEYWORDS acrylate, montmorillonite, nanocomposite, intercalation polymerization

美国牛奶包装将以塑代纸

美国有关部门最近的一项调查称, 塑料瓶包装牛奶比纸盒更能吸引儿童, 将会增加牛奶的消费量。这一调查结果也许将会加快塑料包装取代纸盒的历程。也许在未来几年后,

儿童只能从历史中知道原来牛奶是包装在纸盒内的。就在前不久, 美国各地有 1 000 所学校将午餐牛奶换成塑料包装, 替代了以前的纸盒包装。据称塑料包装比纸盒包装成本更低, 这也是促进这种替换的重要因素。(齐齐)