

聚苯乙烯-丙烯腈/海泡石纳米复合材料的制备和结构

张国运, 彭莉, 杨秀芳, 赵德博

(陕西科技大学教育部轻化工助剂化学与技术重点实验室, 陕西 西安 710021)

摘要: 采用十六烷基三甲基溴化铵作为有机插层剂对海泡石进行了有机化处理, 该有机化海泡石粒子在苯乙烯和丙烯腈单体中很容易地均匀分散并形成稳定的胶体溶液。通过对分散有海泡石的苯乙烯和丙烯腈进行自由基聚合制备了聚苯乙烯-丙烯腈/海泡石纳米复合材料, 并对聚苯乙烯-丙烯腈/海泡石复合材料的结构进行了表征。结果表明聚苯乙烯-丙烯腈的大分子链插入到海泡石片层间, 形成了部分插层部分剥离型纳米复合材料。

关键词: 海泡石; 聚苯乙烯-丙烯腈; 纳米复合材料; 制备

中图分类号: TB33; TQ325.2

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)08-0046-03

Preparation of poly(styrene-acrylonitrile)/sepiolite nanocomposites and their structure

ZHANG Guo-yun, PENG Li, YANG Xiu-fang, ZHAO De-bo

(Key Laboratory of Auxiliary Chemistry and Technology for Chemical Industry of the Ministry of Education, Shaanxi University of Science and Technology, Xi'an 710021, China)

Abstract: The organophilic sepiolite is obtained by sepiolite modified by cetyltrimethylammonium bromide. The organophilic sepiolite particles are easily dispersed and swollen in styrene and acrylonitrile monomer. Poly(styrene-acrylonitrile)/sepiolite nanocomposites are prepared by free radical polymerization of styrene and acrylonitrile containing dispersed sepiolite. The composites are characterized. The results show that the macromolecular chain of polystyrene-acrylonitrile is inserted into the laminated layers of sepiolite to form interposive partially and exfoliative partially nanocomposite material.

Key words: sepiolite; poly(styrene-acrylonitrile); nanocomposite; preparation

迄今能在插层纳米复合材料中得以应用的只有蒙脱土、高岭土、海泡石等少数几种层状硅酸盐的物质^[1], 可用离子交换将其层间距扩大而允许聚合物分子链插入, 制备出性能优异的插层纳米复合材料^[2]。关于蒙脱土、高岭土制备纳米复合材料的研究较多^[3-4], 而采用海泡石制备纳米复合材料的研究较少^[5-7]。有机化合物(包括低分子化合物和高分子聚合物)对海泡石的插层研究也甚少^[1]。海泡石属斜方晶系, 为链层状水镁硅酸盐或镁铝硅酸盐矿物, 某些有机物在其孔道中可聚合生成有机-无机复合材料^[8-10]。笔者以苯乙烯和丙烯腈为单体, 以海泡石为填充剂, 先将苯乙烯和丙烯腈单体插入海泡石层间, 再用引发剂引发聚合, 使海泡石片层间距增大, 合成复合材料, 研究合成聚合物/海泡石复合材料的有效途径, 并对复合材料进行表征。

1 实验部分

1.1 主要试剂

苯乙烯、丙烯腈、十六烷基三甲基溴化铵、95%

乙醇、十二烷基硫酸钠、硫酸铝, 均为分析纯; 过硫酸铵, 化学纯; 海泡石, 阳离子交换量为 20~45 mmol/(100 g), 河北易县海泡石开发有限公司。

1.2 海泡石的有机化改性

在固含量为 5% (m/V) 的海泡石悬浮液中加入一定量的十六烷基三甲基溴化铵, 搅拌溶解后, 在强力搅拌下于 75℃ 反应 3 h, 冷却静置过夜, 除去上层清液, 抽滤, 用蒸馏水洗涤至滤液用 0.1 mol/L 的 AgNO₃ 不生成淡黄色沉淀为止, 然后放入 60℃ 烘箱内烘干, 碾碎, 得到有机海泡石 (CTAB-Sepiolite)。

1.3 聚苯乙烯-丙烯腈/海泡石复合材料的制备

将有机海泡石和去离子水加入三口烧瓶中搅拌 0.5 h 使其分散均匀, 加入十二烷基硫酸钠, 搅拌溶解后加入苯乙烯、丙烯腈, 加热至 60℃ 搅拌 20 min, 得到稳定的胶体溶液, 然后加入过硫酸铵, 升温至 80~85℃ 反应 3 h, 搅拌冷却至室温, 用 10% 的硫酸铝溶液破乳, 分别用蒸馏水和 95% 的乙醇洗涤, 抽滤, 烘干, 粉碎过 200 目筛, 得到聚苯乙烯-丙烯腈/海泡石复合材料。

收稿日期: 2010-03-23

基金项目: 陕西省教育厅专项基金项目 (07JK200)

作者简介: 张国运 (1970-), 男, 硕士, 副教授, 主要从事聚合物/黏土复合材料的研究, 029-86168315, zhangguoyun@sust.edu.cn。

1.4 复合材料的表征

采用日本理学公司 D/max 2200PC 型 X 射线衍射仪(XRD)对无机海泡石、有机海泡石和聚苯乙烯-丙烯腈/海泡石复合材料的层间距进行检测;采用德国 Bruker 公司 Vector-22 型傅里叶红外光谱仪(IR)对复合材料进行测试;采用日本电子株式会社 JSM-6390A 型电子扫描电镜对复合材料进行测试(SEM);采用日本电子 JEM-1200EX 电子显微镜观察材料的微观结构(TEM)。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

海泡石和有机海泡石的 XRD 如图 1(a)所示。可知海泡石具有明显晶体结构,最强衍射峰出现在 $2\theta = 9.50^\circ$,对应海泡石的片层间距为 0.93 nm。有机海泡石衍射峰发生了移动,到达了 4.72° 的位置,其层间距扩大到 1.87 nm,说明改性剂十六烷基三甲基溴化铵已经成功插入海泡石层间。

有机海泡石和不同含量有机海泡石复合材料的 XRD 如图 1(b)所示。有机海泡石层间距为 1.87 nm,谱线 2 层间距扩大到 3.47 nm,谱线 3 层间距扩大到 3.87 nm,谱线 4 为 4.28 nm,谱线 5 上已经没有衍射峰出现,说明复合材料已经达到纳米级分散。

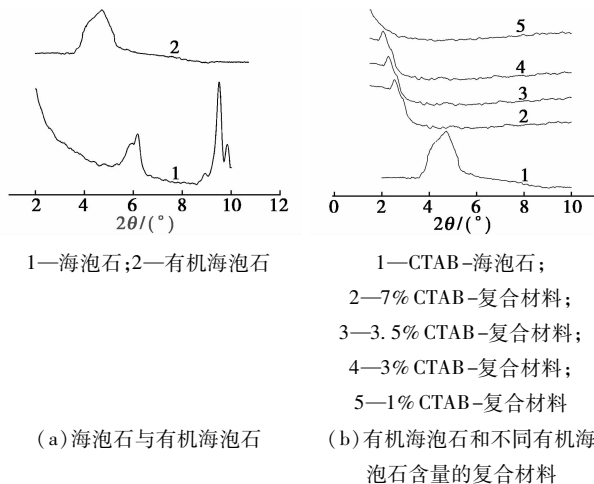


图1 各样品的 XRD 谱

2.2 复合材料的 FT-IR 分析

图 2 为 3% 海泡石/聚苯乙烯-丙烯腈复合材料的红外谱图。 3061.0 cm^{-1} 为苯环上不饱和 C—H 伸缩振动峰, 2922.1 cm^{-1} 为饱和 C—H 伸缩振动, 2241.2 cm^{-1} 为—CN 伸缩振动, 1730.1 cm^{-1} 为芳环上 C—H 面外弯曲振动, 1602.8 、 1494.8 cm^{-1} 为芳环的骨架振动峰, 761.8 、 702.1 cm^{-1} 为芳环单取代的面外弯曲振动,为 PSAN 具有的特征吸收峰。 3442 cm^{-1} 为 O—H 伸缩振动, 1029.9 cm^{-1} 为 Si—O 伸缩振动, 522.7 cm^{-1} 为 Si—O 弯曲振动, 466.8 cm^{-1} 为 Al—O 弯曲振动,为海泡石的特征吸收峰。由此证实了复合材料中含有海泡石和聚苯乙烯-丙烯腈聚合物。

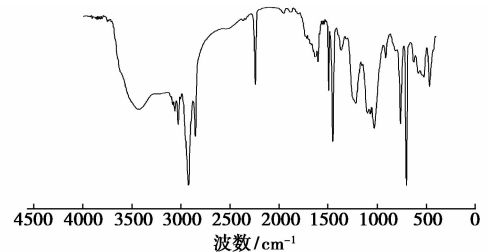


图2 聚苯乙烯-丙烯腈/海泡石复合材料红外图

2.3 复合材料的 SEM 分析

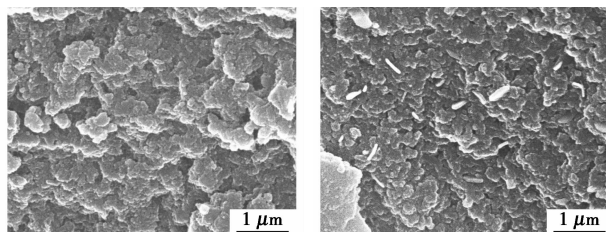
聚苯乙烯-丙烯腈和聚苯乙烯-丙烯腈/海泡石复合材料的 SEM 如图 3 所示。海泡石经有机化改性后,不仅提高了片层表面对有机物的亲和性,而且增大了海泡石的层间孔隙,因而有利于后续的苯乙烯和丙烯腈单体插入。苯乙烯和丙烯腈在海泡石的片层之间发生了聚合反应生成了聚苯乙烯-丙烯腈/海泡石复合材料,破坏了海泡石的片层结构,使其以厚度为 100 nm 左右的片层分散在聚苯乙烯-丙烯腈基体中,形成聚苯乙烯-丙烯腈/海泡石纳米复合材料。从图 3(b)中可观察到聚苯乙烯-丙烯腈/有机海泡石复合物中,海泡石片层的有序结构被完全破坏,部分海泡石片层以小于 100 nm 的状态分布于复合材料中,说明部分海泡石纤维在复合材料中以纳米纤维的形式存在于复合材料当中。

(上接第 45 页)

参考文献

[1] 谭丹君,马鸿文,李歌,等.假白榴正长岩烧结反应过程的热力学分析与评价[J].地学前缘,2009,16(4):269-276.
[2] 马鸿文,苏双青,王芳,等.钾长石分解反应热力学与过程评价

[J].现代地质,2007,21(2):426-434.
[3] 蒋伟峰.水淬高炉炉渣合成硅灰石的方法[J].化工矿物与加工,2003(3):17-22.
[4] 余秀丽,孙亚光,张然.硅灰石合成及应用[J].化工新型材料,2005,33(1):58-60.
[5] 马鸿文.结晶岩热力学软件[M].北京:地质出版社,1999. ■

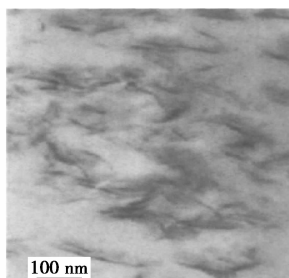


(a) 聚苯乙烯-丙烯腈聚合物

(b) 3% 有机海泡石/
聚苯乙烯-丙烯腈复合材料图 3 聚苯乙烯-丙烯腈和聚苯乙烯-丙烯腈/
海泡石复合材料的 SEM(放大 2 万倍)

2.4 复合材料的 TEM 分析

图 4 为 3% 有机海泡石/聚苯乙烯-丙烯腈复合材料的 TEM 照片。浅色的聚合物已经插入了黑色细线状的海泡石片层间,形成了明暗条纹相间的结构。海泡石片层不再具有均匀的层间距,且部分已从海泡石团聚体上剥离,以无序的方式分散于聚合物基体中,有插层型和剥离型的结构存在,这也直观地证明了海泡石在复合物体系中已达到了纳米级分散。

图 4 聚苯乙烯-丙烯腈/海泡石复合材料的
TEM(放大 2 万倍)

3 结语

在强力搅拌作用下,采用十六烷基三甲基溴化

铵为插层剂对海泡石进行有机化改性,不仅能够较好地提高海泡石对有机物的亲和力,而且能够增大海泡石的层间距,有利于苯乙烯和丙烯腈单体进入。苯乙烯和丙烯腈单体在引发剂的作用下生成为聚苯乙烯-丙烯腈,并利用聚合时放出的热量使有机海泡石片层间距增大、甚至剥离。

参考文献

- [1] 徐国材,张立德. 纳米复合材料[M]. 北京:化学工业出版社. 2002.
- [2] Salahuddin N, Moel A, Hiltner A, *et al.* Nanoscale highly filled epoxy nanocomposite [J]. *European Polymer Journal*, 2002, 38: 1477 - 1482.
- [3] Kim G M, Lee D H, Hoffmann B, *et al.* Influence of nanofillers on the deformation process in layered silicate/polyamide-12 nanocomposites [M]. *Polymer*, 2001, 42: 1095 - 1100.
- [4] Tanaka G, Goettler L A. Predicting the binding energy for nylon 6, 6/clay nanocomposites by molecular modeling [J]. *Polymer*. 2002, 43: 541 - 553.
- [5] 坂野幸次, 白杵有光, 上垣外修己. ナイロン復合材料およびその製造方法: JP, 昭 63-251461 [P]. 1988 - 10 - 18.
- [6] 高山卓朗. 自動車シーートの取付構造: JP, 平 2-86828 [P]. 1990 - 07 - 10.
- [7] 出口隆一, 西尾武純, 岡田茜. 自動車内装部品用材料: JP, 平 2-208357 [P]. 1990 - 08 - 17.
- [8] Gonzakz L, Rodriguez A, *et al.* Reinforcing effect and electrical properties of ethylene-propylene rubber filled with calcined sepiolite [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 79 (14): 714 - 718.
- [9] 王吉中, 陈安国. 用红外吸收光谱法研究海泡石的热相变 [J]. *华东地质学院学报*, 1999, 20(3): 252 - 256.
- [10] Kitayama Y, Katoh H, Kodama T, *et al.* Polymerization of pyrrole in intracrystalline tunnels of sepiolite [J]. *Applied Surface Science*, 1997, 121/122: 331 - 334. ■

《现代化工》增刊征稿启事

《现代化工》是中国化工信息中心主办的综合性化工科技期刊,为全国中文核心期刊、中国科学引文数据库核心期刊、RCCSE 中国权威学术期刊,被 SCOPUS 和 CA 等国际刊物所收录,为科技论文统计源期刊,是中国学术期刊(光盘版)的入编刊物。自 1980 年创刊以来,经过 30 年的发展,《现代化工》在化工领域已享有很高的声誉,已先后获得国家科技部和新闻出版总署举办的首届和第 2 届全国优秀科技期刊评比一等奖;2000 年首届国家期刊奖和 2005 年第 3 届全国期刊奖,2003 年第 2 届全国期刊奖提名奖;2001 年在中国期刊方阵评比中被评为双奖期刊;2002 年第 5 届全国石油和化工行业优秀期刊评比一等奖和广告单项奖,2006 年第 6 届全国石油和化工行业优秀期刊(专业技术类)一等奖。

随着《现代化工》影响的不断扩大,《现代化工》近年来投稿量很大,众多作者热切希望自己的研究成果能够早日公布,但受版面限制,许多优秀文章无法刊出。为满足广大作者的要求,经上级批准,编辑部决定 2010 年 11 月再次出版 1 期增刊,所设主要栏目有“专论与评述”、“技术进展”、“科研与开发”、“工艺与设备”、“管理科学”、“分析测试”、“海外纵横”等。增刊所刊用的稿件一部分从现有投稿中择优采用,另一部分将在全国范围内征集。

增刊征文范围和稿件要求与正刊相同。论文投稿截止日前为 2010 年 9 月 30 日,投稿邮箱:zhaoxy@cheminfo.gov.cn,请注明:增刊投稿。联系人:赵秀云,咨询电话:(010)64444105 - 841。

《现代化工》编辑部