

碱式氯化镁晶须表面接枝甲基丙烯酸甲酯聚合反应的研究

张路, 陈雪刚, 姚志通, 叶瑛, 夏枚生

(浙江大学理学院地球科学系, 杭州 310000)

摘要: 采用卤水法自制纳米级碱式氯化镁晶须(nano-BMC)为原料, 晶须表面经硅烷偶联剂 γ -MPS处理后, 以水溶性引发剂 $K_2S_2O_8$ (KPS)在乙醇/水混合溶剂中引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)进行表面接枝聚合反应, 制备了 nano-BMC/ γ -MPS/PMMA 纳米复合材料, 通过 FT-IR、SEM、XRD 表征了 nano-BMC/ γ -MPS/PMMA 纳米复合材料的结构及形态, 讨论了反应条件对晶须形貌保存、接枝聚合反应效果的影响. 结果表明: 反应条件对 nano-BMC 晶须形貌有明显的影响; 乙醇/水介质配比为 8:2、反应温度 82℃、反应时间 6h 时, nano-BMC 晶须形貌能够被较好地保存, 且接枝效率达到最高(56.1%).

关键词: 纳米碱式氯化镁晶须; 硅烷偶联剂; 甲基丙烯酸甲酯; 分散介质; 接枝聚合

中图分类号: TQ316; O614

文献标识码: A

Study on the Radical Grafting Polymerization of MMA onto Basic Magnesium Chloride Whisker Surface

ZHANG Lu, CHEN Xue-Gang, YAO Zhi-Tong, YE Ying, XIA Mei-Sheng

(Department of Earth Sciences, College of Science, Zhejiang University, Hangzhou 310000, China)

Abstract: The composite material nano-BMC/ γ -MPS/PMMA was prepared using nano-BMC as raw material, which was obtained by brine method. The nano-BMC whisker was pretreated by silane coupling agent 3-(trimethoxysilyl) propyl methacrylate (γ -MPS) and then conducted to surface radical grafting polymerization which is initiated by water-soluble initiator $K_2S_2O_8$ in ethanol/water mixture. The structure and morphology of nano-BMC/ γ -MPS/PMMA was characterized by Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FT-IR), Scanning Electron Microscope (SEM) and X-ray Diffraction (XRD) analysis. The influences of reaction conditions on the conservation of whisker morphology and grafting polymerization were investigated. The result shows that the reaction conditions have a significant effect on the morphology of nano-BMC whisker. The grafting efficiency reaches 56.1% and the morphology of nano-BMC whisker is well conserved when the reaction is kept at 82℃ for 6h in the ethanol-water solution with the 8:2 ratio of ethanol to water.

Key words: nano-basic magnesium chloride whisker; silane coupling agent; methyl methacrylate; disperse medium; graft polymerization

晶须材料以单晶形式生长, 缺陷少于多晶^[1], 近乎完整晶体, 使材料强度接近材料原子价键的理论强度, 远远超过目前大量使用的增韧剂, 是一种力学性能十分优异的新型复合材料补强增韧剂^[2-3]. 纳米碱式氯化镁晶须(nano-BMC)是一种新型的聚合物增韧剂, 也是一种性能优良的阻燃剂^[4-5]. 我国镁盐资源丰富, 开发应用 nano-BMC 势在必行. 然而, 对 BMC 应用的主要问题在于如何避免晶须材料在聚合

物基体中的相分离. 目前, 粒子表面接枝聚合法是一种改善材料相容性的有效方法^[6-8]. 由于 nano-BMC 晶须在水溶液中长时间放置会转化成为氢氧化镁^[9], 这就使得是否能较好地保持材料晶须微观形貌成为衡量接枝效果的重要前提. 本工作以自制纳米级碱式氯化镁晶须(nano-BMC)为原料, 制备、表征了 nano-BMC/ γ -MPS/PMMA 纳米复合材料, 并讨论了接枝聚合反应条件对纳米复合材料形态的影响.

1 实验

1.1 主要原料

纳米碱式氯化镁晶须 nano-BMC:“卤片-氨水法”自制(卤片:QB/T2605-2003 普通级卤片,山东海化股份有限公司;氨水:化学纯,杭州长征试剂厂); γ -MPS硅烷偶联剂(KH-570):上海耀华化工厂;甲基丙烯酸甲酯(MMA):化学纯,国药集团化学试剂有限公司; $K_2S_2O_8$:分析纯,宜兴市第二化学试剂厂;无水乙醇:国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备及仪器

Nexus 670 型傅立叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet; D/max-II B 型 X 射线衍射仪(管电压 40kV,管电流 34mA,铜靶),日本理学; S-4800 型 5.0kV 加速电压扫描电镜,日本 Hitachi。

1.3 样品制备

1.3.1 卤片-氨水法制备碱式氯化镁

将普通级卤片溶于去离子水中,配置 3mol/L 的氯化镁溶液(卤水)。将卤水移入三口烧瓶中,30℃ 水浴,用恒压滴液漏斗滴加 28% 氨水适量,机械搅拌反应 2h。饱和母液 65℃ 陈化结晶 48h。反应产物用布式漏斗抽滤,滤饼经去离子水、无水乙醇洗涤,滤饼放入 60℃ 烘箱干燥,收集产物。

1.3.2 碱式氯化镁表面接枝聚合聚甲基丙烯酸甲酯

碱式氯化镁表面硅烷化 γ -MPS:固体含量 10% 的碱式氯化镁放入三口烧瓶中。以无水乙醇为分散介质,80℃ 下机械搅拌分散、回流 2h。恒压滴液漏斗滴加 5% 的硅烷偶联剂,80℃ 下机械搅拌,回流 3h。抽滤,滤饼在烘箱 60℃ 干燥 48h。

碱式氯化镁表面接枝聚合聚甲基丙烯酸甲酯:MMA 在使用前用 5% 的 NaOH 水溶液反复洗涤至无色,之后用去离子水洗至中性,最后用无水硫酸钠干燥后,进行减压蒸馏,收集 46℃/13.3kPa 的馏分。将固体含量 5% 硅烷化碱式氯化镁分散在一定乙醇/水体积比的混合溶剂中。氮气保护,在一定温度下,以 $K_2S_2O_8$ 为引发剂引发 MMA 接枝聚合反应。抽滤,滤饼用无水乙醇洗涤,放入烘箱 60℃ 干燥。以丙酮为溶剂,索氏提取器提取 60h,除去 PMMA 均聚物和游离单体,得到 nano-BMC/ γ -MPS/PMMA 纳米复合材料。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 分析

图1中三条红外光谱曲线是:(a) nano-BMC;

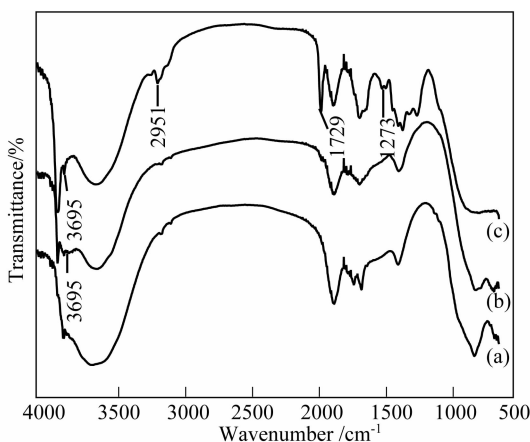


图1 纳米 BMC 晶须(a)、 γ -MPS 表面处理后纳米 BMC 晶须(b)、纳米 BMC/ γ -MPS/PMMA 复合粒子(c)的红外光谱

Fig. 1 FT-IR spectra for nano-BMC (a), nano-BMC/ γ -MPS (b) and nano-BMC/ γ -MPS/PMMA nano-composite particles (c)

(b) nano-BMC/ γ -MPS; (c) nano-BMC/ γ -MPS/PMMA. 通过比较曲线(a)、(b),在 3695cm^{-1} 处的新吸收峰由硅烷偶联剂的硅醇基团(Si-OH)上-OH 的伸缩振动引起^[10],硅烷偶联剂作为“架桥剂”,一端的 Si-OH 基团与 BMC 表面羟基反应而固定在 BMC 表面,另一端烯丙基具有与 MMA 相似结构,使 MMA 在 BMC 表面聚合成 PMMA。通过比较(b)和(c)曲线,发现碱式氯化镁接枝产物在 2951cm^{-1} 处出现 1 个 C=C-H 基的 C-H 拉伸振动峰,在 $1729/1273\text{cm}^{-1}$ 处新出现 2 个分别与接枝侧链 PMMA 上 C=O、C-O-C 伸缩振动峰相对应吸收谱带,在 1500cm^{-1} 以下的指纹区产生新的吸收谱带的精细结构与 PMMA 立构规整性密切相关^[11]。

2.2 接枝聚合反应条件对复合材料的影响

国内研究较多的接枝聚合改性纳米材料以 TiO_2 和 CaCO_3 等球状粒子为主^[12-13],这种微粒在反应介质中的稳定性大大优于晶须材料。然而,BMC 在室温下放置 48h 后即转变为片状氢氧化镁,失去原有针状晶须形貌^[14]。因此对纳米碱式氯化镁晶须(nano-BMC)表面改性的重要前提是保留材料针状或纤维状晶须形貌,故对 BMC 表面接枝聚合反应体系的控制就显得尤为重要。表 1 列出了不同接枝聚合反应条件对纳米晶须材料影响的实验方案和实验结果。

2.2.1 溶剂对比对复合材料的影响

甲基丙烯酸甲酯在热的乙醇溶液中有好的溶解性能,接枝聚合反应体系宏观上只存在两相,即 BMC 悬浮相、单体/乙醇/水混合溶液相。然而,由于 MMA 单体和 BMC 表面对乙醇、水亲和性不同,造成乙醇/水在悬浮粒子表面较主介质体系有浓度梯度变

表 1 反应条件对纳米晶须材料的影响试验
Table 1 Influence of reaction condition on the composite material

Sample	The ratio of ethanol-water	Temperature /℃	Reaction time /h	Topography of samples
1	9:1	75	3	Whiskers
2	9:1	80	6	Whiskers
3	9:1	81 (come to the boil)	8	Whiskers & Flake
4	8:2	75	6	Whiskers
5	8:2	80	8	Whiskers & Flake
6	8:2	85	3	Whiskers
7	7:3	75	8	Flake
8	7:3	80	3	Destroyed whiskers
9	7:3	85	6	Flake

化^[7,15]. BMC 粒子吸附了较多的水分子,逐渐被润湿,形成富水吸附层. 在机械搅拌的作用下,主介质与富水吸附层之间有微管连通,使得主介质体系中的 MMA 单体随着化学势变化方向而向 BMC 粒子表面扩散. BMC 经 γ -MPS 硅烷偶联处理,形成“杂化分

子单体”,富水吸附层中的 $K_2S_2O_8$ 引发“杂化分子单体”形成活性中心^[16],进而引发 MMA 在 BMC/ γ -MPS粒子表面接枝聚合. 富水吸附层是 MMA 接枝聚合反应的主要场所,乙醇/水相中含有大量 MMA 游离单体,这可以看作“单体的储备库”. 随着接枝反应的进行,富水吸附层中 MMA 单体逐渐被消耗. 然而由于“单体储备库”的存在,使得主介质中的单体不断向富水吸附层扩散,从而弥补了接枝聚合反应场所中单体浓度的下降,并使浓度保持在较高范围,这也成为此体系中接枝率较高的原因. nano-BMC 晶须在水溶液中长时间放置会转化成为氢氧化镁^[17],这是 MMA 接枝聚合反应实验条件方案选取过程中必须考虑的因素,是否能较好地保持材料晶须微观形貌也是衡量接枝效果的重要前提.

图 2 是一定聚合反应条件下制备 nano-BMC/ γ -MPS/PMMA 纳米复合粒子的 SEM 照片. 其中,图 (e) 所示为未经处理的自制 nano-BMC 电镜照片. 乙醇/水配比为 9:1 和 8:2 时,原有晶须形貌能够被较好地保持. 但随着温度升高、反应时间增加,乙醇/水

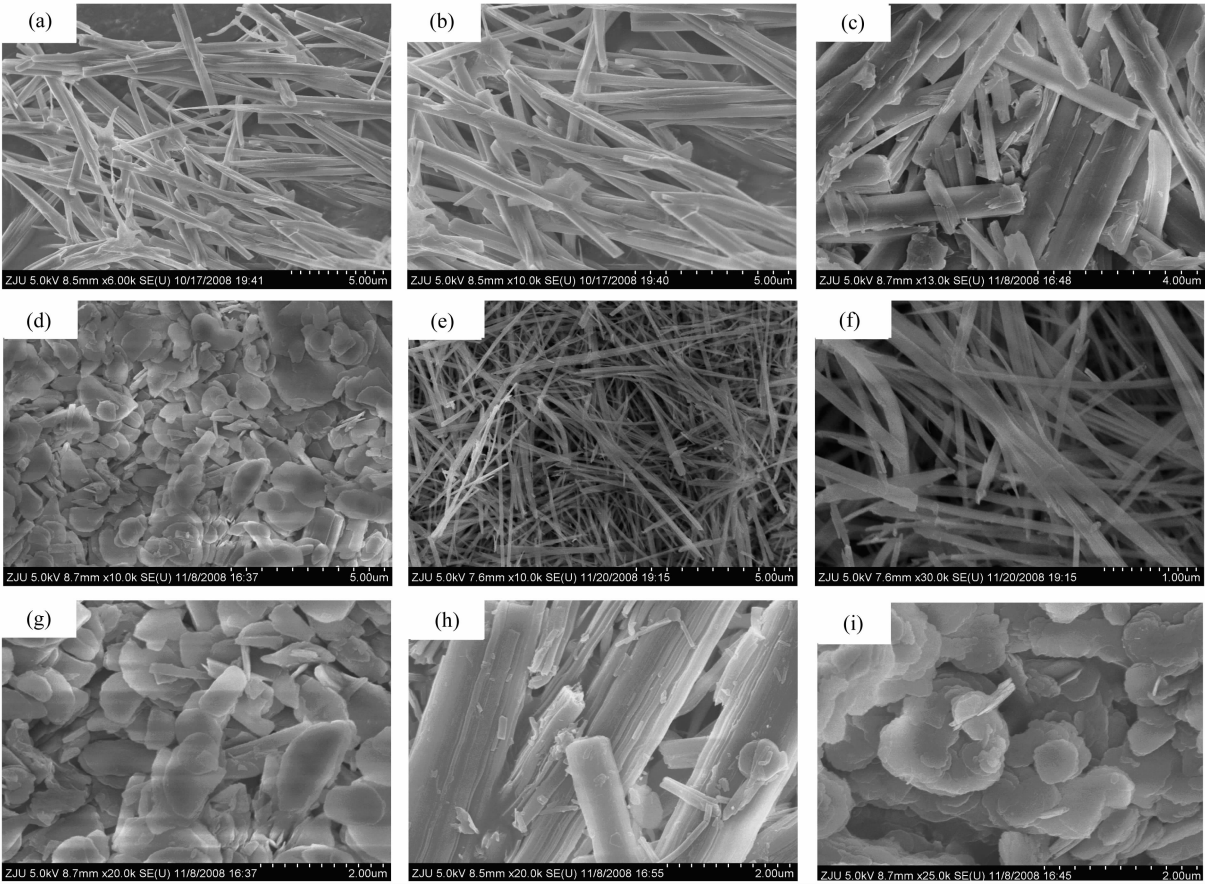


图 2 不同聚合反应条件下 PMMA/纳米复合粒子的 SEM 照片

Fig. 2 SEM micrographs of PMMA/nano composite particles prepared in different reaction conditions

(a) The ratio of ethanol to water is 9:1; (b) The ratio of ethanol to water is 8:2; (c,d,g,h,i) The ratio of ethanol to water is 7:3; (d) Keeping at 85℃ for 6h; (e) Self-made BMC; (f) BMC after processed by γ -MPS; (g) Keeping at 85℃ for 6h; (h) Keeping at 80℃ for 3h; (i) Keeping at 85℃ for 6h, images (c,d,g,h,i) show the morphology change with the reaction temperature and time

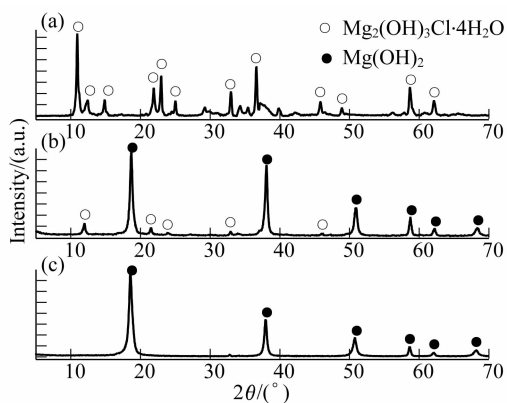


图3 接枝聚合反应条件对纳米复合材料物相组成的影响

Fig.3 Influence of grafting polymerization reaction condition on the phase component of nano-composite

(a) $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (sample 2); (b) The conversion from $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ to $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (sample 8); (c) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (sample 9)

配比对晶须形貌的影响逐渐增大(图2(a)、(b)). 乙醇/水配比为7:3时,在一定接枝聚合反应温度和时间条件下,BMC晶须逐渐出现表面裂纹、长径比缩短等形貌被破坏的现象(图2(c));继续升高反应温度或延长反应时间,则形态完全被破坏,取而代之的是片状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (图(d)).随后进行的XRD测试(图3)也证实了在一定接枝聚合反应条件下,nano-MBC晶须逐渐被破坏,向 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 转化的趋势.图3(a)、(b)、(c)分别为2号、8号、9号试验条件下引发接枝聚合反应所得样品的XRD图谱.图3(a)显示,此条件下的固体产物主要为 $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 型碱式氯化镁;随着接枝聚合反应条件的改变,XRD图谱中出现 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的特征衍射峰,这说明晶须结构的破坏同时伴随着相当数量的 $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 型碱式氯化镁向 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的转化(图3(b));当乙醇/水配比为7:3时,碱式氯化镁最终完全转变为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (图3(c)).

2.2.2 反应温度对复合材料的影响

温度对化学反应的影响遵循阿雷尼乌斯方程,对接枝聚合反应产物结构及性能的影响更大^[18].温度因素对本实验的主要影响在于以下两方面:对MMA单体在BMC/ γ -MPS粒子上接枝聚合反应的影响和对nano-BMC晶须粒子形貌的影响.碱式氯化镁晶须是在饱和氯化镁溶液中,经历晶体成核、位错成核和增殖、位错延伸(晶须生长)等阶段后形成的,是晶体内部物理缺陷螺型位错延伸的结果^[19].在较高温度的水溶液中,针状碱式氯化镁晶须有改变晶型、最终逐步向片状氢氧化镁转化的趋势.以0.1mol/L KOH为溶剂,水溶性引发剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 在温度分别为50、60、70℃时半衰期分别为212、61、8.3h^[15].70℃以下, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 活性差,半衰期长,不利于晶须形貌的

保存.图4显示,82℃时接枝率最高,达到56.1%.这是因为当反应时间一定时,升高温度可以提高引发剂活性,增加单体与粒子表面活性中心之间的碰撞几率,从而有利于形成纳米无机微粒与单体的复合物.然而,当温度升高到一定程度时,引发剂在主介质体系中分解速度过快,在较短时间内产生大量的自由基,使得引发MMA单体聚合成为均聚物含量上升,造成接枝率的下降.因此,太高或太低的温度对MMA接枝聚合反应不利.

2.2.3 反应时间对复合材料的影响

图5显示,接枝率随接枝聚合反应时间的增加而增加.结合图2表明:7h以上的反应时间对nano-BMC晶须的形貌影响较大,针状晶须不同程度地转变为片状氢氧化镁.控制适当反应条件,乙醇/水介质体系能较好地保存材料晶须形貌.然而,当反应时间达到一定程度(7h)后,晶须表面吸附的水分子在化学势驱动下,逐步通过晶须内部的孔道进入

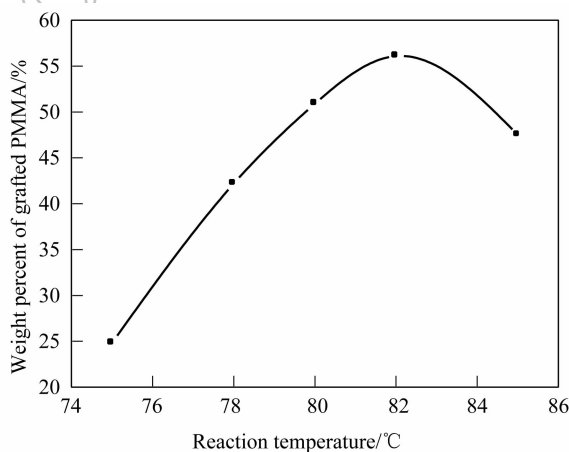


图4 PMMA接枝率与接枝反应温度的关系

Fig.4 Relationship between PMMA grafting ratio and reaction temperature

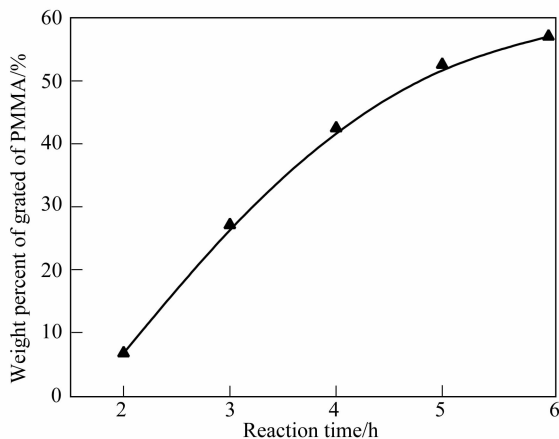


图5 PMMA接枝率与接枝反应时间的关系

Fig.5 Relationship between PMMA grafting ratio and reaction time

晶须内部,使晶须完全水化;晶须体积逐渐膨胀,由于形变而产生的内应力逐步积累,最终使晶须在这些应力集中位置上发生剪切断裂成为许多小颗粒^[20];比表面积的增加使材料表面形成大量新的薄弱位置(晶体缺陷、位错),加之原有晶体缺陷、剪切断裂位置的存在,使位于这些位置的晶格首先遭到破坏,释放出 Cl^- 离子;晶体颗粒体积的膨胀使得晶格调整的化学能垒下降,调整过程中 OH^- 离子逐步取代了 Cl^- 离子位置,从而物相由 $\text{Mg}_2(\text{OH})_3\text{Cl} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 向 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 转变.在电镜观察中偶尔会发现形貌较好的片状 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 晶体存在(图2(g)),这可能是由于在晶须断裂的同时释放了少量 Mg^{2+} 离子进入到体系中,而体系中的 Mg^{2+} 、 Cl^- 离子浓度却始终达不到形成碱式氯化镁晶格所需要的过饱和度,因而只会形成氢氧化镁晶核,晶核长大生成圆片状形貌(图2(i));在其周围的水分子活化颗粒表面自由桥接羟基作用下,造成颗粒间形成氢键,颗粒相互靠近进一步形成致密片状结构^[15-17].综上所述,对 nano-BMC 表面接枝 MMA 聚合反应时间应控制在 7h 以内为佳.

3 结论

通过 γ -MPS 对卤水-氨水法自制 nano-BMC 晶须表面硅烷化作用,以乙醇/水为反应介质,水溶性引发剂 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 引发甲基丙烯酸甲酯(MMA)在晶须粒子表面聚合包覆成 nano-BMC/ γ -MPS/PMMA 复合粒子.乙醇/水为反应介质使得接枝聚合的同时保持了材料晶须形态; γ -MPS 对粒子表面硅烷化改性后,使得原来亲水的 MBC 表面的疏水性相对提高,单体易于接近,促进接枝反应进行,提高了单体在 BMC 表面的包覆效率.当乙醇/水介质配比为 8:2,反应温度 82℃,反应时间 6h 时,接枝效率达到最大(56.1%).

参考文献:

- [1] 贾巧英,马晓燕,梁国正,等. 高分子通报, 2002(06): 71-78.
- [2] 卡茨 H S. 塑料用填料及增强剂手册. 北京: 化学工业出版社, 1994: 20-22.
- [3] Evans C C. Whiskers. London: Mills Boon Limited, 1972: 1-68.
- [4] Xu Jiasheng, Xue Dongfeng. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2006, **67**(7): 1427-1431.
- [5] Hideki Sugimoto, Kazuki Daimatsu, Eiji Nakanishi, et al. *Polymer*, 2006, **47**(11): 3754-3759.
- [6] 李广宇,李子东,叶进. 热固性树脂, 2000, **15**(2): 48-51.
- [7] 徐守芳,李春忠,陈雪花. 华东理工大学学报(自然科学版), 2005, **31**(5): 602-605.
- [8] 钱翼清,范牛奔,孟海兵. 功能材料, 2001, **32**(6): 652-655.
- [9] 史建明,黄志明,包永忠,等. 高校化学工程学报, 2006, **20**(1): 104-108.
- [10] 徐惠,史建新,翟钧,等. 高分子材料科学与工程, 2008, **24**(2): 27-31.
- [11] Craig Aileen A, Winchester Ian, Madden Patricia C, et al. *Polymer*, 1998, **39**(5): 1197-1205.
- [12] 陈雪花,李春忠,邵玮,等. 华东理工大学学报(自然科学版), 2006, **32**(2): 212-217.
- [13] 吴石山,吴静,韦亚兵,等. 功能材料, 2004, **35**(1): 127-129.
- [14] Altmaier M, Metz V, Neck V, et al. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2003, **67**(19): 3595-3601.
- [15] Maurizio Avella, Ezio Martuscelli, Giuseppe Orsello, et al. *Polymer*, 1997, **38**(25): 6135-6143.
- [16] 保积庆,夏树屏. 应用化学, 1995, **12**(3): 43-47.
- [17] 张开闭,陈一民. 化工新型材料, 2007, **35**(12): 42-44.
- [18] 姚连增. 晶体生长基础. 北京: 中国科学技术出版社, 1994: 19-21.
- [19] Ma Renzhi, Bando Yoshio. *Chemical Physics Letters*, 2003, **370**(5/6): 770-773.
- [20] Wei Huiying, Wu Youshi, Nlun Ning, et al. *Materials Science and Engineering*, 2005, **393**(1): 80-82.