

季铵盐单体在蒙脱土中的插层 原位聚合反应

冯莉¹, 杨穆², 王戈²

(1. 北京化工大学理学院, 北京 100029; 2. 北京科技大学材料科学与工程学院, 北京 100083)

摘要 通过四种结构相似的可聚合季铵盐(二甲基二烯丙基氯化铵、三甲基烯丙基氯化铵、丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵、甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵), 通过蒙脱土层间构型排布的模拟及分析比较, 从分子水平上探讨了原位插层聚合反应中, 单体分子排列角度及构型对聚合反应的影响.

关键词 蒙脱土; 原位插层聚合; 季铵盐单体

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2006)11-2213-04

聚合物/蒙脱土纳米复合材料(Polymer montmorillonite nanocomposites, PMN)是以聚合物为基体, 将蒙脱土纳米粒子(≤ 100 nm)分散于聚合物中的新型高分子复合材料. 与传统材料相比, PMN 具有优异的物理化学性能: 高强度、高模量、高耐热、结晶和阻燃等性能, 因而受到广泛关注^[1]. 插层法是制备 PMN 的主要方法^[2], 包括单体插层原合法和聚合物溶液插层法. 随着研究的深入, 人们开始从微观的角度研究其聚合和反应机理. Vasudevan 等^[3]模拟了 PMN 合成过程中, 高分子链从熔体进入受限区的扩散过程, 建立了动力学模型; Vaia 等^[4]用 TEM 和 XRD 对 PS 插层蒙脱土过程进行了动力学研究, 然而从微观构型上以及分子水平上探讨原位插层聚合的理论尚很少见报道.

本文选择了四种结构相似的可聚合季铵盐单体: 二甲基二烯丙基氯化铵(DMDAAC), 三甲基烯丙基氯化铵(TMAAC), 丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DAC)和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC), 通过比较它们在蒙脱土层间的构型排布, 从理论上分析了其原位聚合反应.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

钠基蒙脱土(Na-MMT, 浙江丰虹公司); DMDAAC(山东鲁岳化工有限公司); TMAAC(江苏省金华市西南化学研究所); DAC 和 DMC(烟台星火化工有限公司); 过硫酸铵(A. R. 级, 北京益利化学品公司).

日本岛津 XRL-6000A 型 X 射线衍射仪(Cu $K\alpha$ 射线, $\lambda = 0.154$ nm, 误差 0.04° , 管电压 40 kV, 管电流 30 mA, 扫描速度 $5^\circ/\text{min}$, 扫描范围 $3 \sim 70^\circ$, 每点记数 4 s), 德国 Bruker VECTOR 22 型红外光谱仪(KBr 压片, 分辨率 2 cm^{-1} , 扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$). 采用 Chemdraw 分析软件计算分子尺寸和构型分布.

1.2 实验过程

1.2.1 单体插层蒙脱土的制备 将 4 份等量的钠基蒙脱土均匀地分散在水中, 分别缓慢滴入 3 倍于蒙脱土阳离子交换量(3CEC)的单体 DMDAAC, TMAAC, DAC 和 DMC, 室温下搅拌 24 h, 再用去离子水洗涤数次, 直到滤液中滴加硝酸银溶液不产生白色沉淀为止. 离心, 于 60°C 真空干燥 24 h, 得到阳离子单体插层蒙脱土, 分别记作 DMDAAC-MMT, TMAAC-MMT, DAC-MMT 和 DMC-MMT.

收稿日期: 2006-02-24.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20406003)和北京科技大学校基金重点项目资助.

联系人简介: 王戈(1970 年出生), 女, 博士, 副教授, 主要从事有序高分子材料的制备等研究.

E-mail: gewang@mater.ustb.edu.cn

1.2.2 单体在蒙脱土层板中的聚合 将上述单体插层蒙脱土再分别分散到过硫酸铵的水溶液中, 于 60 °C 搅拌 24 h. 离心, 用去离子水洗涤, 于 60 °C 真空干燥 24 h. 得到的蒙脱土复合物分别记作 PMDAAC-MMT, PTMAAC-MMT, PDAC-MMT 和 PDMC-MMT.

2 结果与讨论

蒙脱土是由硅氧四面体和铝氧八面体构成的层状硅酸盐. 由于铝氧八面体上部分三价铝被二价镁同晶置换, 所以层板内表面具有负电荷, 过剩的负电荷可由层间吸附的阳离子(如 Na^+ , K^+ , Ca^{2+})平衡, 而这些阳离子很容易与无机或有机阳离子进行离子交换. 我们选用的钠基蒙脱土的层间距是 1.26 nm, 吸附时加入单体的量是蒙脱土阳离子交换能力的 3 倍, 保证了蒙脱土夹层中充分地进行离子交换. 阳离子单体通过静电吸引作用置换出钠离子进入蒙脱土层板, 通过 X 射线衍射可检测出层间距的变化.

由表 1 可以看出, DMDAAC 插层蒙脱土时层间距由原来的 1.26 nm 扩大至 1.425 nm, 而 TMAAC, DAC 和 DMC 均扩大至 1.38 nm. 加入引发剂进行聚合后, DMDAAC 插层的蒙脱土层间距发生变化, 由插层后的 1.425 nm 缩小至 1.36 nm, DAC 插层的蒙脱土层间距则由插层后的 1.38 nm 扩大至 1.48 nm, 而 TMAAC 和 DMC 插层的蒙脱土加入引发剂前后层间距并未发生变化. 根据报道, 4-乙烯基苯磺酸钠在水滑石层间原位聚合层间距由聚合前的 1.82 nm 增大到 1.92 nm^[5]; a,b-天冬氨酸在水滑石层间发生原位聚合后, 层间距由 1.1 nm 减小到 0.9 nm^[6]; 苯胺在磷酸铝层间发生原位聚合也导致层间距由 1.89 nm 变为 1.32 nm^[7]. 从而猜测四种单体均插入了蒙脱土层板, DAC 和 DMDAAC 两种单体在层间发生了聚合反应, 而 TMAAC 和 DAC 单体并未在层间发生聚合.

Table 1 Calculated XRD data for the polymerization products of the intercalated monomers in MMT templates (nm)

Material	DMDAAC	TMAAC	DAC	DMC
Na-MMT	1.26	1.26	1.26	1.26
Monomer intercalated product	1.425	1.38	1.38	1.38
Polymerization product	1.36	1.38	1.48	1.38

用红外光谱分别对四种单体插层聚合前后的复合体系进行了分析表征. 由图 1 可以看出, 蒙脱土的红外谱图特征峰主要集中在 $1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 以下, $1\ 033\ \text{cm}^{-1}$ 归属为 Si—O—Si 的不对称伸缩振动; 低频

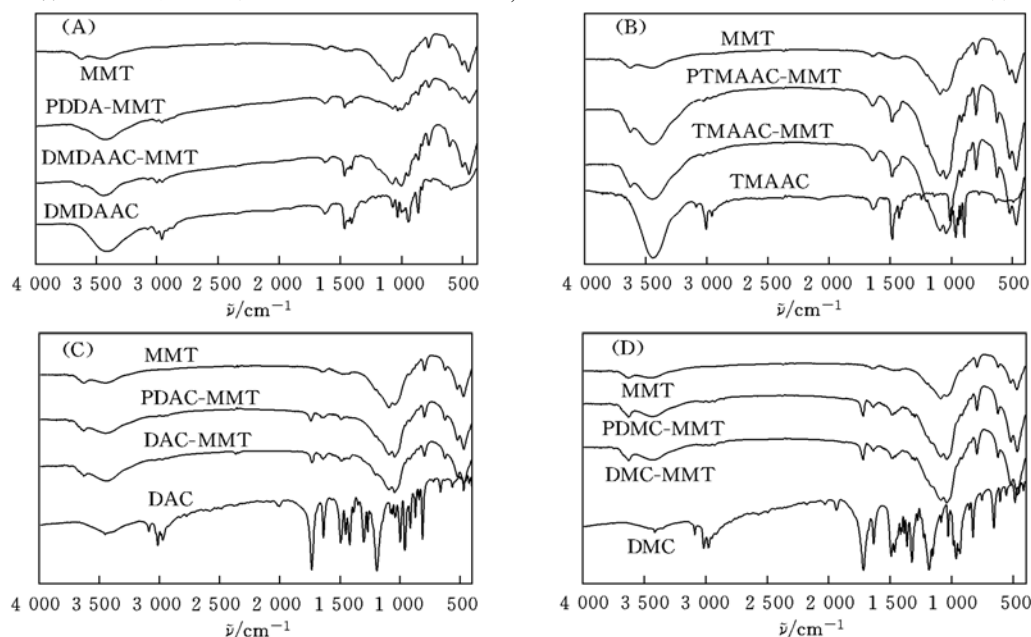


Fig. 1 FTIR spectra of Na-MMT, monomers, monomer-MMT before and after polymerization

(A) DMDAAC; (B) TMAAC; (C) DAC; (D) DMC.

区晶格弯曲振动带中, 913 cm^{-1} 属于粘土八面体 Al—O(OH)—Al 的平移振动^[8], 519 cm^{-1} 处是 Si—O—Mg 引起的振动峰. 而单体 DAC, DMC, DMDAAC 和 TMAAC 的 C—H 振动峰出现在 $3\ 020\sim 2\ 800\text{ cm}^{-1}$ 范围内, 即 $2\ 930\text{ cm}^{-1}$ [$\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$] 和 $2\ 856\text{ cm}^{-1}$ [$\nu_{\text{s}}(\text{CH}_2)$]^[9]; $1\ 487\text{ cm}^{-1}$ 处是 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 的 $\delta_{\text{as}}(\text{C—H})$ 弯曲振动峰. 单体插层后, 用大量去离子水洗涤, 去除吸附在蒙脱土表面的单体, 确保单体均匀地分布在蒙脱土层内. 得到的 DAC-MMT, DMC-MMT, TMAAC-MMT 和 DMDAAC-MMT 复合体的甲基和亚甲基峰被蒙脱土掩盖, 较难分辨, 但 $(\text{CH}_3)_4\text{N}^+$ 在 $1\ 487\text{ cm}^{-1}$ 处的峰仍很明显. 四种单体均具有吸水性, 水的吸收峰在 $3\ 415$ 和 $1\ 640\text{ cm}^{-1}$ 附近. 而 $\text{C}=\text{C}$ 的吸收峰也在 $1\ 640\text{ cm}^{-1}$ 处, 引发聚合后, $\text{C}=\text{C}$ 双键被 C—C 单键取代, 由于单体的双键和水的吸收峰在 $1\ 640\text{ cm}^{-1}$ 处重合, 观察不到双键吸收峰在此处的变化. 从放大的 DMDAAC-MMT 和 PMDAAC-MMT 在 $3\ 020\sim 3\ 120\text{ cm}^{-1}$ 区间的红外谱图可以观察到 $3\ 087\text{ cm}^{-1}$ 处 $=\text{CH}_2$ 中 C—H 的伸缩振动峰聚合后消失, 从而证明了 DMDAAC 在蒙脱土层板中进行了聚合. 同样 DAC-MMT 和 PDAC-MMT 在 877 cm^{-1} 处与双键有关的 C—H 变形振动峰在聚合后也消失了, 表明 DAC 在蒙脱土层板间发生了聚合^[10]. 而 DMC-MMT 和 TMAAC-MMT 聚合前后的红外光谱无变化. 结合 X 射线衍射的结果, 表明 DMDAAC 和 DAC 在蒙脱土层间发生了聚合, 而 DMC 和 TMAAC 并未发生聚合.

Jaynes 等^[11] 和 Lagaly 等^[12] 曾报道, 烷基氯化铵插层蒙脱土在层间并不是杂乱无序的, 而是作单层、双层、平行、垂直或者倾斜的有序排布. 由 X 射线衍射数据可知, 除 DMDAAC 以外, DAC, DMC 和 TMAAC 层间距均由原来的 1.26 nm 扩大到 1.38 nm , 可见增加的距离是由它们共有的 $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 基团决定的[图 2(A) 和 (B)]. 由 Chem3D MM2 计算得到 $\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 的分子高度是 0.42 nm , 加上蒙脱土层板厚度 0.96 nm ^[13], 恰与 XRD 检测到的层间距 1.38 nm ($0.428\text{ nm} + 0.96\text{ nm}$) 一致, 所以 DAC, DMC 和 TMAAC 在层间排布的平行层板作单层排列[图 2(D) ~ (F)]. 具有两个烯丙基的 DMDAAC 层间距扩大至 1.42 nm [图 2(C)], 根据 Chem3D MM2 计算结果 DMDAAC 也在层间做平行单层排布, 其演示图如图 2(G) 所示. Toshio 等^[14] 曾研究了 14,16-二十二碳双炔酸, 14,16-二十一碳双炔酸在水滑石模板中的聚合情况. 由于两单体的双炔键在水滑石中排布的倾角和间距不同, 导致了 14,16-二十二碳双炔酸发生聚合, 而 14,16-二十一碳双炔酸未发生聚合. 由图 2 可以看出, DAC, DMC 和 DMDAAC 双键均平行于蒙脱土层板, 而 TMAAC 双键与层板呈 32° 角, 显然在这种情况下 2 个 $\text{C}=\text{C}$ 双键之间很难发生 π 键断裂形成单键, 所以虽然 TMAAC 分子间的距离只有 0.32 nm , 也不易在蒙脱土层间发生聚合反应. DMC 与 DAC 在层间的分子距离相等, 都是 0.39 nm , 但 DMC 双键的一个碳原子多了一个甲基, 在模板中有序排列的情况下, 甲基存在于 2 个双键中间, 阻碍了双键中的 π 键断裂而连成单键[图 2(F)], 因此也不易进行聚合反应. 在 DAC 中[图 2(E)], 没有甲基的存在, 双键平行于蒙脱土层

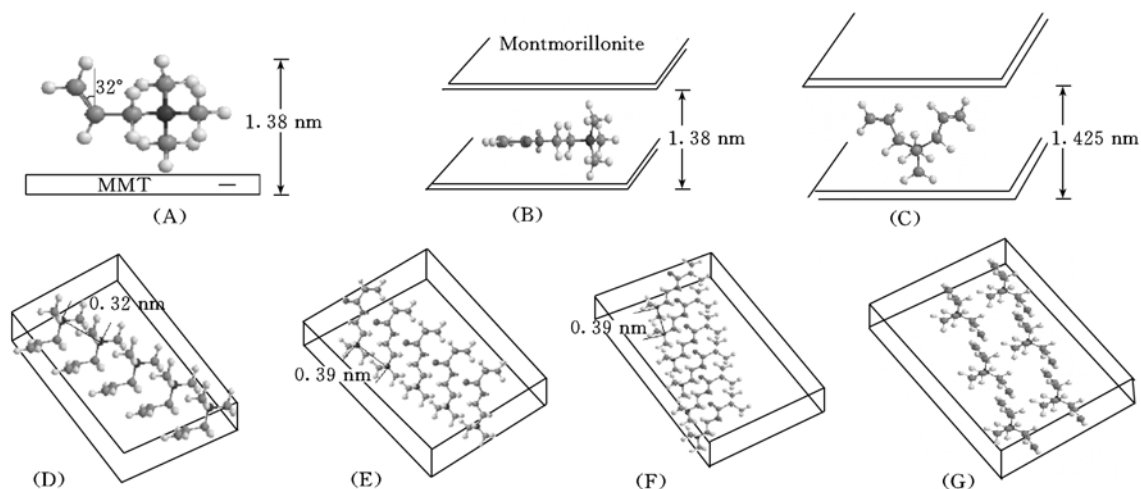


Fig. 2 Spatial arrangement of monomer molecular between the layers Na-MMT template

(A) Side view of TMAAC; (B) side view of DAC and DMC; (C) side view of DMDAAC;

(D) top view of TMAAC; (E) top view of DAC; (F) top view of DMC; (G) top view of DMDAAC.

板可以进行聚合反应. 在 DMDAAC 分子中, 两个双键都平行于蒙脱土层板, 易在引发剂作用下, 发生分子内的 π 键断裂形成新的 π 键和分子间的 π 键断裂形成单键.

综上所述, DMDAAC, TMAAC, DAC 和 DMC 在蒙脱土层板中间作单层卧式平行排布, 其中 TMAAC, DAC 和 DMC 的氮甲基头垂直于层板, DMDAAC, DAC 和 DMC 双键平行于层板. 由于 TMAAC 双键与层板的角度和 DMC 的甲基阻碍因素, 不利于 π 键断裂形成新键, 因此二者不能在蒙脱土层间原位插层聚合.

参 考 文 献

- [1] Wu T. M., Cheng J. C., Yan M. C. *et al.*. Polym. [J], 2003, **44**(8): 2553—2562
- [2] MA Ji-Sheng(马继盛), ZHANG Shi-Min(张世民), QI Zong-Neng(漆宗能). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报) [J], 2002, **23**(4): 734—738
- [3] Vaia R. A., Vasudevan S., Krawiec W. *et al.*. Adv. Mater. [J], 1995, **7**(2): 154—156
- [4] Vaia R. A., Giannelis E. P.. Macromolecules[J], 1997, **30**(25): 8000—8009
- [5] Si L., Wang G., Cai F. L. *et al.*. Chin. Sci. Bull. [J], 2004, **49**(23): 2459—2463
- [6] Nicola T. W., Paula J. V., Stephen M.. J. Mater. Chem. [J], 1997, **7**(8): 1623—1629
- [7] Liu Y. J., Mercouri G. K.. Chem. Mater. [J], 1995, **7**: 1525—1533
- [8] Qin H. L., Zhao C. G., Zhang S. M. *et al.*. Polymer Degradation and Stability[J], 2003, **81**: 497—500
- [9] Madejova J.. Vibrational Spectroscopy[J], 2003, **31**: 1—10
- [10] YU Hui(于 慧), GAO Bao-Yu(高宝玉), SHAO Xiu-Mei(邵秀梅) *et al.*. Journal of Shandong University(山东大学学报) [J], 2001, **36**(3): 330—335
- [11] Jaynes W. F., Boyd S. A.. Soil Sci. Soc. Am. J. [J], 1991, **55**(11): 43—48
- [12] Lagaly G.. Solid State Ionics[J], 1986, **22**: 43—51
- [13] Kolla'r T., P link I., Kónya Z. *et al.*. Journal of Molecular Structure[J], 2003, **651—653**: 335—340
- [14] Toshio I., Tetsuya S., Tatsuto Y. *et al.*. Langmuir[J], 2005, **21**: 3217—3220

In situ Polymerization of Ammonium Ion Monomers Intercalated in the Montmorillonite Template

FENG Li¹, YANG Mu², WANG Ge^{2*}

(1. School of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. School of Material Science and Engineering, Beijing University of Science and Technology, Beijing 100083, China)

Abstract The protonated forms of four ammonium salts(dimethyl diallyl ammonium chloride, DMDAAC; trimethylallyl ammonium chloride, TMAAC; acryloxyethyl trimethylammonium chloride, DAC; 2-methyl acryloxyethyltrimethylammonium chloride, DMC) were introduced into the interlayer region of montmorillonite template through ion-exchange reaction. X-ray diffractometry and FTIR spectra displayed that all the four monomers were intercalated into the layer region successfully, but only two monomers undertook *in situ* polymerization. The different reaction activities of the four monomers were attributed to the different space arrangement and steric hindrance of the monomers in the interlayer of montmorillonite template.

Keywords Montmorillonite; *In situ* intercalation polymerization; Ammonium ion monomer

(Ed.: Y, D, Z)