

对苯乙烯磺酸在水滑石层间的柱撑及聚合

胡玉军 包永忠* 黄志明 翁志学

(浙江大学聚合反应工程国家重点实验室 杭州 310027)

摘 要 在共沉淀法合成层间为硝酸根的水滑石 (HT) 基础上, 通过常温离子交换得到了对苯乙烯磺酸根柱撑的 HT, 通过 X 射线衍射、红外光谱、元素分析表征了柱撑 HT 的结构, 发现采用离子交换方法能较好实现对苯乙烯磺酸根在 HT 的柱撑, 并使水滑石的层间距由 0.9 nm 增大到 1.83 nm。通过热引发或引发剂引发, 对苯乙烯磺酸根在层间实现聚合, HT 层间距进一步增大到 1.94 nm。

关键词 水滑石, 对苯乙烯磺酸, 柱撑, 聚合

中图分类号: O614.2

文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2006)06-0672-04

水滑石 (Hydrotalcite, 简称 HT) 是具有结构式 $[M_{g(1-x)}Al_x^{3+}(OH)_2]^{x+} [A_{x/y}^{y-}(nH_2O)]^{x-}$ (其中 A^{y-} 代表阴离子) 的阴离子型层状无机物, 层板内原子间以强共价键结合, 层间阴离子以弱化学键与层板相连, 且具有平衡骨架电荷的作用^[1]。由于 HT 结构和性能独特, 在催化、离子交换、吸附、聚合物改性等方面具有良好应用前景。天然水滑石矿分布稀少, 且易与叶绿泥和白云母矿共生, 纯度低, 分离难, 使其应用受到限制。目前, 常用人工合成的水滑石。通过水滑石层间阴离子的交换, 可将功能性的有机阴离子, 插入到层间, 组装得到具有超分子结构的功能复合材料^[2~4]。利用水滑石纳米层板的可剥离和组装性, 可以采用模板法 (即在水溶性聚合物存在时生成 HT)^[5]、原位聚合法^[6~7] 和聚合物溶液插层法^[8] 制备性能优良的聚合物/HT 纳米复合材料。但由于 HT 层板间电荷作用力较大, 层板剥离难度大, 因此有必要研究开发新的聚合物/HT 纳米复合材料制备方法。以含乙烯基的阴离子插层 HT, 可以利用双键的可 (共) 聚合性, 实现 HT 被聚合物插层或剥离。本文将在不破坏对苯乙烯磺酸根双键活性的基础上, 通过离子交换反应将其引入到 HT 层间, 组装具有超分子结构的对苯乙烯磺酸根柱撑的 HT, 并对其结构和聚合特性进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氢氧化钠、硝酸镁、硝酸铝、对苯乙烯磺酸钠 (VBS) 和硝酸均为化学纯试剂; 过硫酸钾为分析纯试剂。

日本 SHIMADZU 公司 XRD-6000 型 X 射线粉末衍射仪 (Cu 靶, $K\alpha$ 射线, 扫描速度 $4^\circ/\text{min}$, 管压 40 kV, 管流 34 mA, 角度范围 2θ 为 $3^\circ \sim 70^\circ$); 美国 Perkin Elmer 公司 PE DSC-7 型差示扫描量热仪, N_2 气氛, 200°C ; 美国 Perkin Elmer 公司 Pyris 1 TGA 型热失重仪, 空气气氛, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$; 美国 Nexus670 型红外光谱仪, 样品与 KBr 的质量比为 1:100; 意大利 ThermoFinnigan 公司 Flash EA-1112 型元素分析仪。

1.2 硝酸根插层和对苯乙烯磺酸根柱撑水滑石的制备

采用双滴共沉淀法制备硝酸根插层水滑石。在三颈烧瓶中加入 100 mL 除去 CO_3^{2-} 的蒸馏水, 加入少量硝酸, 然后用 NaOH 溶液调节 $pH=10$ 在通 N_2 气条件下, 缓慢滴加含 $0.04 \text{ mol/L } Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 和 $0.02 \text{ mol/L } Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 的 100 mL 混合溶液及 100 mL 含 0.12 mol/L NaOH 的水溶液, 并强烈搅拌。过程中调节滴速使 pH 值保持在 10 左右, 滴加完毕再将胶状液分散在 75°C 晶化 20 h, 过滤, 并用热水洗涤至 $pH < 8$ 部分滤饼保存备用, 部分真空干燥得到硝酸根插层水滑石, 记为 $NO_3\text{-HT}$ 。

采用离子交换法制备对苯乙烯磺酸根柱撑水滑石。将已制备的硝酸根插层水滑石滤饼分散在 100 mL 蒸馏水中, 与含 0.04 mol VBS 的 100 mL 水溶液混合, 调节体系 pH=8 常温、通 N₂ 气条件下剧烈搅拌 6 h 过滤、用蒸馏水洗涤 2~3 次得到滤饼, 在 25 ℃ 下真空干燥 1~2 d 得到对苯乙烯磺酸根柱撑水滑石 (记为 VBSHT)。

1.3 对苯乙烯磺酸根在水滑石层间的聚合

采用 2 种方法进行柱撑对苯乙烯磺酸根的聚合: 一是将少量对苯乙烯磺酸根柱撑水滑石置于差示扫描量热仪 (DSC) 的样品池中, 200 ℃、N₂ 气气氛下热聚合; 另一种是将对苯乙烯磺酸根柱撑水滑石分散在质量分数为 0.25% 的过硫酸钾水溶液中, 在 90 ℃ 下反应 4 h。将聚合后对苯乙烯磺酸根柱撑水滑石记为 PVBS-HT。

2 结果与讨论

2.1 对苯乙烯磺酸根柱撑水滑石的制备和组成

共沉淀法是制备有机阴离子插层水滑石的常用方法, 但是采用该方法需要长时间的高温晶化, 用于制备对苯乙烯磺酸根插层水滑石 (VBSHT) 时, 可能造成 VBS 的聚合。离子交换法是制备有机阴离子柱撑 HT 的另一途径, 由于层间阴离子为 NO₃⁻ 的 HT 中 NO₃⁻ 与层板间的相互作用力较弱, 在常温下就可使 NO₃⁻ 离子被有机阴离子交换出来, 因此本文采用先合成层间为 NO₃⁻ 的 HT (NO₃-HT), 再进行离子交换的方法, 制备 VBSHT。但是, CO₃²⁻ 在 HT 层间的稳定性远大于 NO₃⁻, 为避免形成 CO₃²⁻ 插层 HT, 整个实验过程必须用 N₂ 气保护以隔绝 CO₂, 同时实验使用严格除去 CO₃²⁻ 的蒸馏水。

对合成的 VBS-HT 进行元素分析, 其 C、N、H 元素含量分别为 20.17%、0.16%、4.50%, 少量 N 元素含量表明 NO₃⁻ 未被对苯乙烯磺酸根完全取代。同时由 X 射线衍射谱图 (图 1) 可看出, 没有出现层间距离为 0.78 nm 左右的碳酸根插层水滑石的特征衍射峰, 但仍有硝酸根插层水滑石的弱衍射峰, 因此可以认为 VBS-HT 层间不存在 CO₃²⁻, 只有对苯乙烯磺酸根和 NO₃⁻ (图 1 曲线 b)。由于实验中 n(Mg) : n(Al) = 2 : 1, 根据元素分析结果, 推断 VBSHT 的分子式为:

$$\text{Mg}_3\text{Al}(\text{CH}_2=\text{CHC}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_{1.45}(\text{NO}_3)_{0.08}(\text{OH})_{12.42} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$$

2.2 不同柱撑结构水滑石的 X 射线衍射谱图

图 1 是 NO₃-HT、VBS-HT 和 PVBS-HT 的 XRD 谱图。由图可见, 采用共沉淀法制备的 NO₃-HT 和离子交换法制备的 VBS-HT 的衍射谱图基线低且平稳, 衍射峰尖锐, 表明晶体单一、结构完整、晶面有序度较高。对苯乙烯磺酸根柱撑水滑石的层间距为 1.83 nm, 比硝酸根柱撑水滑石的层间距 0.9 nm 有明显的扩大, 表明对苯乙烯磺酸根已成功地将硝酸根从层间交换出来。

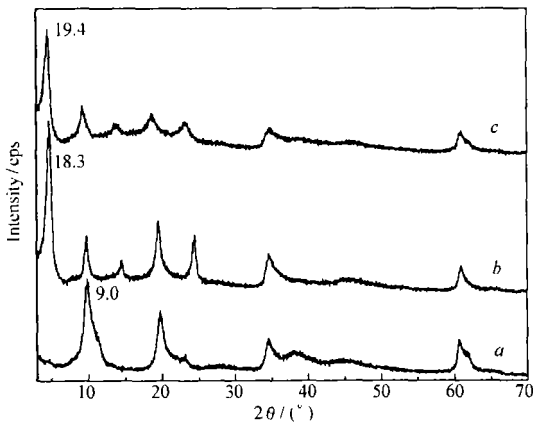
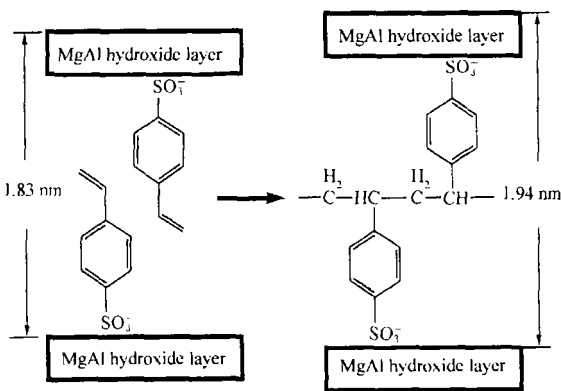


图 1 不同结构水滑石的 X 射线衍射曲线
Fig 1 XRD patterns of (a) NO₃-HT, (b) VBS-HT and (c) PVBSHT



Scheme 1 Illustration of VBS-HT and PVBS-LDH structures

PVBS HT的 XRD 谱图如图 1 曲线 *c* 所示, 计算得到其层间距为 1.94 nm, 这与 Moujahid 等^[9] 报道的数据一致。这是由于层间的对苯乙烯磺酸根之间发生了聚合反应, 分子的重整排列使水滑石层间距再次扩大, 其机理如 Scheme 1 所示。

2 3 不同柱撑结构水滑石的红外谱图

图 2 是 NO₃-HT(曲线 *a*)、VBS HT(曲线 *b*)和 PVBS-HT(曲线 *c*)的 FTIR 谱图。

图 2 曲线 *a* 中指纹区 447 和 670 cm⁻¹ 处是水滑石层板上的 Mg—O 和 Al—O 的振动吸收峰; 在 1 384 cm⁻¹ 处是 NO₃⁻ 上 N=O 伸缩振动吸收峰。曲线 *b* 在 1 630 cm⁻¹ 附近是水的弱弯曲振动谱带和 C=C 伸缩振动吸收峰; 在 992 和 930 cm⁻¹ 处是末端烯基=CH₂ 面外弯曲振动的特征吸收峰; 1 180 和 1 037 cm⁻¹ 处是磺酸基上 S=O 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动谱带。在 PVBS HT 对应的曲线 *c* 中, 末端烯基的特征吸收谱带消失, 磺酸基上 S=O 的不对称伸缩振动和对称伸缩振动谱带出现在 1 178 和 1 037 cm⁻¹ 附近, 与 Moujahid 等^[9] 报道的数据相近。

2 4 对苯乙烯磺酸根柱撑水滑石的热性能

图 3 是 NO₃-HT 和 VBS-HT 的热失重曲线。图中低于 250 °C 是失去表面和层间结晶水的阶段, 这时 HT 的层状结构并没有被破坏。这个阶段 VBS HT 脱水较快, 这很可能是由于层间距扩大, 使结晶水容易逃逸。而大于 250 °C 时为层间羟基缩水、HT 结构被破坏的阶段, 这个阶段 VBS-HT 失重速度明显比 NO₃-HT 缓慢。这说明对苯乙烯磺酸根的存在能提高 HT 的热稳定性。

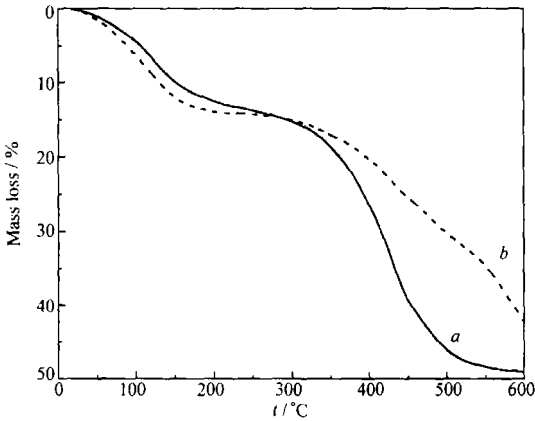


图 3 NO₃-HT(*a*)和 VBS HT(*b*)的热失重曲线

Fig 3 TGA curves of (*a*) NO₃-HT and (*b*) VBS HT

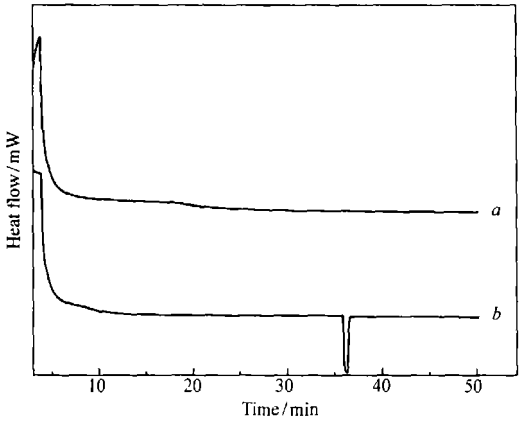


图 4 NO₃-HT(*a*)和 VBS HT(*b*)的等温 DSC 曲线

Fig 4 Isothermal DSC curves of (*a*) NO₃-HT and (*b*) VBS HT

图 4 是 NO₃-HT 和 VBS HT 在 200 °C 下、N₂ 气氛中的等温 DSC 曲线。比较曲线 *a* 和 *b* 可见, 曲线 *b* 上有 1 个明显的放热峰。推测这是因为 HT 层间的对苯乙烯磺酸根之间发生聚合, 反应放热所致。从图中可以看出, 聚合反应出现得较晚, 这是因为 HT 的静电吸附作用限制了对苯乙烯磺酸根的活性以及 HT 层间可能存在的杂质使聚合反应存在一个诱导期。

由此可见, 采用离子交换方法成功制备了对苯乙烯磺酸柱撑的水滑石, 它可直接聚合得到聚对苯乙烯磺酸 水滑石复合材料, 也可进行其它乙烯单体与对苯乙烯磺酸柱撑水滑石的原位聚合, 制备插层或剥离型水滑石 聚合物纳米复合材料。

参 考 文 献

1 Cavani F Trifiro F Vaccari A. *Catal Today*[J], 1991 **11**: 173
2 JIAO Qing Ze(矫庆泽), ZHAO Yun(赵芸), XIE Hui(谢晖), *et al Chinese J Appl Chem* (应用化学)[J], 2002 **19**(10): 1 011
3 SUN You Song(孙幼松), JIAO Qing Ze(矫庆泽), ZHAO Yun(赵芸), *et al Chinese J Appl Chem*(应用化学)[J], 2001 **18**(10): 781
4 A isawa S Ohnuma Y Hirose K. *et al Appl Clay Sci*[J], 2005 **28** 137
5 W ilson J C R O lonunoyemi T Jaworski A. *et al Appl Clay Sci*[J], 1999 **15** 265
6 Hsueh Hubai Bin Chen Chuh Yung. *Polymer*[J], 2003 **44** 5 275
7 Isupov V P Chupakhina L E Ozerova M A. *et al Solid State Ionics*[J], 2001, **141**~**142** 231
8 Chen W, Qu B J. *Chem Mater*[J], 2003 **15** 3 208
9 Moujahid EIM, Inacio J Besse J. *et al Microporous Mesoporous Mater*[J], 2003 **57**: 37

P illaring and Polymerization of V inybenzene
Sulfonate in the Interlayer of Hydrotalcite

HU Yu-Jun BAO Yong Zhong^{*}, HUANG Zhi Ming WENG Zhi Xue
(State Key Laboratory of Polymer Reaction Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Vinybenzene sulfonate(VBS) pillared hydrotalcite(VBSHT) was obtained by the ion-exchange reaction of VBS with nitrate anion pillared HT(NO₃-HT), which was previously prepared by a α -precipitation method. The polymerization of pillaring VBS was conducted. The structure of VBS pillared HT and its polymerization product were characterized by means of X-ray diffraction, infrared spectrum and elemental analysis. It was found that well pillaring of VBS in HT could be achieved via ion-exchange reaction, and the interlayer spacing increased from 0.90 nm for NO₃-HT to 1.83 nm for VBS pillared HT. The interlayer spacing was further increased to 1.94 nm after VBS was polymerized in the interspace of HT.

Keywords hydrotalcite vinybenzene sulfonate pillar polymerization