

有机季磷盐插层改性黏土诱发聚丙烯 γ 晶^{*}

戈明亮^{1**} 贾德民²

(华南理工大学¹ 机械与汽车工程学院² 材料科学与工程学院 广州 510640)

摘 要 选用有机季磷盐作为插层剂对黏土进行有机化插层改性,制备出有机黏土,通过熔融插层法制备聚丙烯/有机黏土纳米复合材料. XRD 表明有机季磷盐改性的黏土与聚丙烯形成结构为剥离型与插层型并存的纳米复合材料. 利用 DSC 研究了纳米复合材料的熔融过程,结果显示有机黏土对聚丙烯的结晶度影响不明显. XRD 和 DSC 的研究均表明,有机黏土可以诱发聚丙烯产生不常见的 γ 晶型. 当黏土含量为 5 wt% 时, γ 晶型占整个结晶部分的 12% 左右.

关键词 聚丙烯, 季磷盐, 黏土, γ 晶

自 1987 年日本的丰田研究所首次报道利用插层法制备尼龙 6/黏土纳米复合材料以来,国内外研究者对聚合物/黏土纳米复合材料进行了广泛而深入的研究^[1~5]. 插层复合法是制备高性能聚合物基纳米复合材料的一种重要方法,为了使聚合物分子链能够插入到黏土的片层间,一般需要对黏土进行表面有机化处理,用插层剂去改变黏土片层的极性,降低黏土片层的表面能,以增加两相间的亲和性,同时增大黏土的层间距,以利于聚合物大分子链插入到黏土片层间. 常用的插层剂是选用带有长烷基链的阳离子表面活性剂,例如十六烷基三甲基溴化铵^[6].

在制备插层纳米复合材料过程中,插层剂的选择和使用是关键,所以应加强插层剂的合成、筛选及插层工艺的研究,以寻找到改性效果好、价格低廉、使用方便、应用广泛、环保无毒、功能多样的插层剂. 目前的插层剂主要是季铵盐类的阳离子表面活性剂,但季铵盐由于热分解温度较低,约在 180℃,而一般的工程塑料比如尼龙和聚酯等的加工温度在 200℃ 以上,因此在加工过程中,由于季铵盐自身的降解导致聚合物的外观泛黄,从而制约了季铵盐改性的黏土在工程塑料中的使用.

为了解决有机黏土耐高温的问题,本文选用季磷盐作为插层剂,与蒙脱土进行插层改性,制备有机黏土. 长链季磷型的插层剂与季铵盐相比,具有较好的热稳定性,因此可以在工程塑料中得到应用^[7~12]. 目前国内外广泛使用的季磷盐类主要

有两类,一类为分子中含有一个或一个以上长链烷基,主要用作阳离子表面活性剂、杀菌剂、萃取剂、催化剂及其它助剂等;另一类为短链烷基,主要用作离子对试剂、相转移催化剂等.

1 实验部分

1.1 主要原料

钠基黏土(Na-Clay),离子交换容量约为 110 mmol/100g,300 目,浙江丰虹黏土化工有限公司;季磷盐插层剂,一种含烷基长碳链的季磷盐,其结构为十六烷基三丁基氯化磷,实验室自备;聚丙烯,F401,兰州石油化工股份有限公司.

1.2 有机黏土的制备

按一定的比例分别称取钠基黏土、季磷盐插层剂,加入到 500 mL 的三口烧瓶中,常温下高速搅拌,反应一定的时间后,取出得有机黏土(Org-Clay).

1.3 聚丙烯/黏土复合材料的制备工艺

在两辊混炼机(XKR-160A)上将有机黏土(或钠基黏土)与聚丙烯按不同配比进行熔融共混,共混时间约 5 min. 混合均匀后拉片取下,再在平板硫化机(XLB-D)上进行模压. 模压温度 180℃,压力 15 MPa. 完全熔融后保持 5 min 后取下,在冷压机(QLB-D)上进行保压冷却,压力为 10 MPa,于 60℃ 时取出,在承德大华试验有限公司生产的 HY-W 型万能制样机上制样.

* 2009-11-10 收稿,2009-12-07 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: gml@scut.edu.cn

1.4 X-射线衍射(XRD)

用 D/max-rA 型 X-射线衍射仪连续扫描记录,管电压 40 kV,管电流 40 mA,CuK α 辐射,石墨单色器滤波,扫描速度 6($^{\circ}$)/min,扫描范围 1 $^{\circ}$ ~60 $^{\circ}$.狭缝尺寸为发射狭缝为 1 $^{\circ}$,接收狭缝为 0.15 mm,防反射狭缝为 0.3 $^{\circ}$.

1.5 材料的 DSC 测试

用美国公司 TA Instrument Inc 生产的 DSC 2910 型热分析仪研究聚丙烯及聚丙烯/有机黏土复合材料的结晶和熔融过程.样品重 5~15 mg,气氛为 N $_2$,气流量为 80 mL/min,快速升温至 200 $^{\circ}$ C,恒温 5 min,消除热历史,然后以 10 K/min 降温至 50 $^{\circ}$ C,以 5 K/min 的升温速率从 50 $^{\circ}$ C 升至 200 $^{\circ}$ C,记录整个过程的热焓变化.

1.6 透射电镜(TEM)

用荷兰 FEI 公司生产的 FEI-Tecna 12 分析型透射电子显微镜观测了黏土的变化,加速电压 100 kV,制样采用超薄切片.

2 结果与讨论

2.1 季磷盐改性黏土对聚丙烯插层结构的影响

图 1 为钠基黏土、季磷盐插层剂改性的黏土 Org-Clay 及 PP/Org-Clay 复合材料的 XRD 图.由此图可知,钠基黏土的(001)面衍射峰的位置是 5.94 $^{\circ}$,有机黏土 Org-Clay 的(001)面衍射峰的位置是 4.99 $^{\circ}$,由此可知,黏土的层间距由原来的 1.49 nm 扩大到 1.78 nm,表明插层剂已经进入到黏土的层间. PP/Org-Clay 复合材料(Org-Clay 的含量 3 wt%)中黏土的(001)面衍射峰位置在检测的范围内,未出现衍射峰,说明有机黏土的层间距已经超出测量范围,有机黏土的层间距大于 8.82 nm(即测试的最小衍射角 2 θ 为 1.0 $^{\circ}$ 时所对应的距离),表明有机黏土 Org-Clay 的层间距由 1.77 nm 进一步扩大为 8.82 nm 以上,因此可知 PP 与有机黏土已形成 PP/有机黏土 Org-Clay 纳米复合材料.

透射电镜的测试验证了 XRD 分析的结果.图 2 为 PP/Org-Clay 纳米复合材料的 TEM 图片,黑色部分为黏土的片层.由图可见,有机黏土在 PP 中存在两种结构,一个是有机黏土被完全剥离,以单个的片层分散在 PP 中,见图中所示的剥离区域,此结构为剥离型纳米结构;另一种结构是有机黏土的片层结构依然存在,但层间距已经被扩大,形成插层型纳米结构,见图中所示的插层区域.通

过估算,插层区域的黏土层间距在 10 nm(图中箭头所指的地方)以上,这与 XRD 测试的结果是基本吻合的,XRD 和 TEM 测试均表明 PP 与有机黏土已经形成了插层型与剥离型结构共存的纳米复合材料.

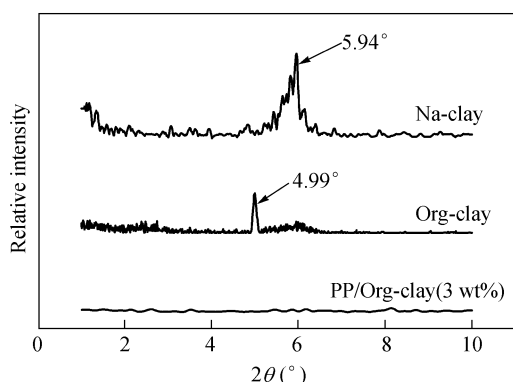


Fig. 1 XRD patterns for organoclay C and PP/Org-Clay nanocomposites

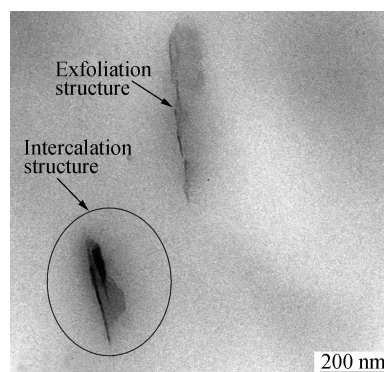


Fig. 2 TEM pictures of PP/Org-Clay nanocomposites (3 wt%)

2.2 季磷盐改性黏土对聚丙烯结晶晶型的影响

图 3 是 PP 与 PP/黏土复合材料在 10 $^{\circ}$ ~30 $^{\circ}$ 范围内的 XRD 图.由图可知,钠基黏土 Na-Clay 加入到 PP 中,PP 的衍射峰的位置没有发生移动,也没有新的衍射峰出现,可见钠基黏土没有改变 PP 的晶型,依然是 α 晶型.观察 PP/Org-Clay 纳米复合材料的 XRD 曲线,可以发现在 19.8 $^{\circ}$ 的位置上出现了一个新的衍射峰,此位置的衍射峰是 γ 晶型的(130)晶面的衍射峰^[13].

γ -PP 与 α -PP 的 WAXD 谱图最基本的不同在于 γ -PP 中,在 2 θ = 18.6 $^{\circ}$ 处不出现衍射峰,而在 2 θ = 20.5 $^{\circ}$ 处出现新的衍射峰,如果在 2 θ = 18.6 $^{\circ}$ 和 20.5 $^{\circ}$ 均出现衍射峰,表明为 α -PP 和 γ -PP 混合晶型.因而通过试样在 2 θ = 18.6 $^{\circ}$ 和 20.5 $^{\circ}$ 衍射峰出现的情况,我们能够从 WAXD 谱图上很方便地

判别试样的晶型. 比较 PP/Org-Clay 和 PP/Na-Clay 两曲线, PP 在有机黏土 Org-Clay 作用下确实得到了 γ -PP.

根据 Turner-Jones 公式可计算 γ 晶型的含量^[14]:

$$X_{\gamma} = \frac{I_{\gamma(130)}^{\gamma}}{I_{\gamma(130)}^{\gamma} + I_{\alpha(130)}^{\alpha}} \quad (1)$$

其中 X_{γ} 是 γ 晶型的所占比率, $I_{\gamma}(130)$ 和 $I_{\alpha}(130)$ 分别为 γ 晶型和 α 晶型衍射峰的高度.

经计算得出 PP/有机黏土纳米复合材料的 γ 晶型占整个结晶部分的 11.5%.

PP 的 γ 晶型只是在一些特定的情况下才能形成. 前人的工作已证明^[15~17], 聚丙烯的结晶形态有多种, 其中重要的有 α 、 β 、 γ 和拟六方晶型, 它们可以在不同的结晶条件下生成. 其中 α 晶型属单斜晶系, 最常出现、热稳定性最高; β 晶型属六方晶型, 一般条件下不易得到; γ 晶型属三斜晶系, 其形成机会比 β 晶还少, 只有在特定条件下才能得到. 如在高压下可以发生由 α 晶型向 γ 晶型的固相转变, 或因聚丙烯降解产生高等规度低相对分子质量的分子链起晶核作用, 生成 γ 晶. PP 在有机黏土中存在插层的结构, 黏土层间距在 15~30 nm, 由于层间距比较大, PP 分子链在其中可以结晶, 但在结晶过程中会受到黏土片层的影响, 导致其中的 PP 分子运动能力不强, 容易产生不稳定、有序度较低的 γ 晶型.

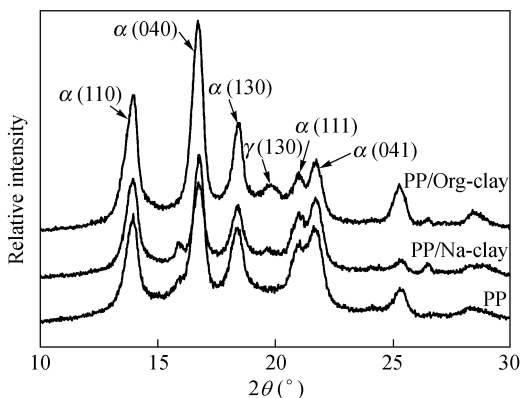


Fig. 3 XRD patterns for PP and PP/organoclay nanocomposites at range of 10°~30° (5 wt% Org-Clay)

2.3 季磷盐改性黏土对聚丙烯熔融行为的影响

为了了解 PP 及 PP/有机黏土纳米复合材料的熔融行为, 本实验采用较低的升温速度 5 K/min 对 PP 及其纳米复合材料进行 DSC 扫描, 扫描的曲线见图 4. 可以看到 PP 和 PP/Na-Clay 复合材

料曲线的形状相似, 熔融峰的位置和范围基本相同. PP 的熔点为 164.4℃, PP/Na-Clay 复合材料的熔点为 165.0℃, 二者基本相同, 可见钠基黏土对 PP 的熔融行为基本无影响.

PP/Org-Clay 纳米复合材料的熔融曲线却与其它二条曲线有很大的差别, 此曲线在 165℃ 出现一个熔融峰, 此为 PP 的 α 晶型熔融峰, 这与其他曲线一致; 在 149℃ 附近也出现了一个明显的熔融峰, 由前面的 XRD 测试已经知道, PP/Org-Clay 纳米复合材料中存在 γ 晶型, 可见在 149℃ 附近出现的熔融峰是 PP 的 γ 晶体的熔融峰. 傅强等^[18] 研究加热对 γ -PP 晶型的影响, 用高温 WAXD 测定了 γ -PP 在不同温度下的 WAXD 谱图, 结果表明在温度低于 140℃ 时, PP 仍为 γ 晶型, 当温度达到 140℃ 时, γ 晶型的特征峰高度 $I_{\gamma}(2\theta = 20.5^\circ)$ 开始减小, α 晶型的特征峰 $I_{\alpha}(2\theta = 18.6^\circ)$ 开始出现, 表明在 140℃ 时, 开始出现 γ - α 晶型转变. 随着温度的升高, I_{γ} 进一步降低, I_{α} 升高, 当温度升高至 155℃ 时, I_{γ} 消失, 此时 γ - α 晶型转变进行完全. Lotz 等^[19] 和 Brückner 等^[20] 也做了类似的研究.

利用 DSC 的升温曲线可以计算出聚丙烯的结晶度, 其计算公式为:

$$X_c = \frac{\Delta H}{(1 - \varphi)\Delta H_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中 X_c 是结晶度, ΔH 是结晶时放出的热焓, φ 是黏土的质量分数, ΔH_0 是聚丙烯完全结晶时的热焓, 其值为 187.7 J/g^[21].

对图 4 中的 DSC 曲线进行积分, 得出熔融焓, 结果见表 1. 结合公式 (2) 计算出 PP、PP/Na-Clay 复合材料的结晶度, 结果见表 1.

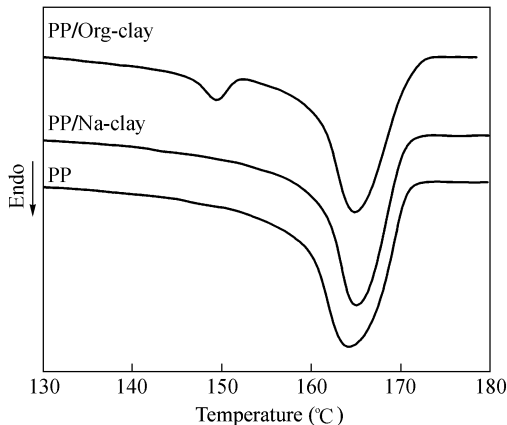


Fig. 4 DSC heating covers of PP and PP/organoclay nanocomposites at speed of 5 K/min

从表中的数据可知,钠基黏土的加入使 PP 结晶度略有下降.

对 PP/Org-Clay 纳米复合材料 DSC 的熔融曲线的两个熔融峰分别进行积分,再根据不同晶型熔融的吸热大小,求出 γ 晶型所占的比例,其计算公式为:

$$X_{\gamma} = \frac{\Delta H_{\gamma}}{\Delta H_{\alpha} + \Delta H_{\gamma}} \tag{3}$$

其中 X_{γ} 是 γ 晶型的所占比率, ΔH_{γ} 和 ΔH_{α} 分别

为 γ 晶和 α 晶的放热焓.

经计算得出 γ 晶型的所占比率为 12.4%,这个值与通过 XRD 测试得出的 11.5% 的数值较接近,表明采用 DSC 法计算 γ 晶型的所占总结晶的比率是可行的,也是对 XRD 测试的验证.

PP/Org-Clay 中 α 晶的结晶度为 42.7%, γ 晶的结晶度为 6.0%,总结晶度为 48.7%,比纯 PP 略有增加.

Table 1 Melting temperature, degree of crystallization and enthalpy of PP and PP/clay (5 wt%) composite

Samples	Melting temperature	Enthalpy ΔH (J/g)	Degree of crystallization
	T_m (°C)		X_c (%)
PP	164.4	89.33	47.6
PP/Na-Clay	165.0	81.53	45.77
PP/Org-Clay	α -Phase	76.26	42.7
	γ -Phase	10.74	6.0

3 结论

采用自制的热稳定性较好的有机季磷盐对黏土进行有机插层改性,XRD 测试结果显示,黏土的层间距由原来的 1.49 nm 扩大到 1.78 nm,可见插层剂已经进入到黏土的层间,这表明采用有机季磷盐插层改性黏土是可行的.将有机季磷盐改性过的黏土与聚丙烯进行熔融共混,并利用 XRD 和 TEM 分析手段对复合材料的结构进行了测试,二者测试的结果均表明聚丙烯大分子链可以插入到有机季磷盐改性的黏土层间,一部分的黏土层间距被撑大到 10 nm 以上,形成插层型的

纳米复合材料;还有一部分的黏土片层被完全剥离,形成剥离型纳米复合材料.对聚丙烯/有机黏土纳米复合材料进行 WAXD 测试时,发现在 19.8° 的位置上出现了衍射峰,此为 γ 晶型的 (130) 晶面的衍射峰.利用 DSC 研究聚丙烯/有机黏土纳米复合材料的熔融行为时发现,在 149℃ 附近也出现了一个明显的熔融峰,此为 γ 晶的熔融峰,由此可知有机黏土可以诱发聚丙烯产生不常见的 γ 晶型.黏土含量为 5 wt% 时, γ 晶型占整个结晶部分的 12% 左右.另外有机黏土对聚丙烯结晶度的影响不明显.

REFERENCES

1 Ginzburg V V, Singh C, Balazs A C. *Macromolecules*, 2000, 33: 1089 ~ 1099

2 Xu W B, Ge M L, He P S. *J Polym Sci; Part B*, 2002, 40(5): 408 ~ 414

3 Vaia R A, Giannelis E P. *Macromolecules*, 1997, 30: 7990 ~ 7999

4 Xu W B, Ge M L, He P S. *J Appl Polym Sci*, 2001, 28(9): 2281 ~ 2289

5 LeBaron P C, Wang Z, Pinnavaia T J. *Appl Clay Sci*, 1999, 15: 11 ~ 19

6 Ge Mingliang(戈明亮), Xu Weibing(徐卫兵). *Engineering Plastics Application(工程塑料应用)*, 2002, 30(5): 58 ~ 61

7 Patel H A, Somani R S, Bajaj H C, Jasra R V. *Appl Clay Sci*, 2007, 35(3-4): 194 ~ 200

8 Hedley C B, Yuan G, Theng B K G. *Appl Clay Sci*, 2007, 35(3-4): 180 ~ 188

9 Xie W, Xie R C, Pan W P, Hunter D, Koene B, Tan L S, Vaia R. *Chem Mater*, 2002, 14(11): 4837 ~ 4845

10 Arroyo M, Suarez RV, Lopez-Manchado M A, Fernandez J F. *J Nanosci Nanotechnol*, 2006, 6(7): 2151 ~ 2154

11 Panek G, Schleidt S, Mao Q, Wolkenhauer M, Spiess H W, Jeschke G. *Macromolecules*, 2006, 39(6): 2191 ~ 2200

12 Gelfer MY, Burger C, Nawani P, Hsiao B S, Chu B, Si M, Rafailovich M, Panek G, Jeschke G, Fadeev A Y, Gilman J W. *Clays and Clay Minerals*, 2007, 55(2): 140 ~ 150

13 Nam P H, Maiti P, Okamoto M, Kotaka T, Hasegawa N, Usuki A. *Polymer*, 2001, 42: 9633 ~ 9640

14 Ge Mingliang(戈明亮), Xu Weibing(徐卫兵). *Chemical Industry Novel Materials(化工新型材料)*, 2002, 30(2): 1 ~ 5

15 Yin Jinghua(殷敬华), Mo Zhishen(莫志深). Modern Physics of Polymer(现代高分子物理学). Beijing(北京):Science Press(科学出版社),2001.49 ~ 55; 475 ~ 476

16 Xu Jiannan(许建南). Plastics Materials(塑料材料). Beijing(北京):Light Industry Press of China(中国轻工业出版社),1999.73 ~ 75

17 Li Kanshe(李侃社), Wang Qi(王琪). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2006,(2):229 ~ 234

18 Fu Qiang(傅强), Huang Rui(黄锐). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程),1999,15(4):69 ~ 71

19 Lotz B, Graff S, Wittmann J C. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1986, 24(9):2017 ~ 2032

20 Brückner S, Phillips P J, Mezghani K, Meille S V. Macromol Rapid Commun, 1997, 18(1):1 ~ 7

21 Ge Mingliang(戈明亮), Jia Demin(贾德民). Plastics Technology(塑料科技), 2007, 35(1):42 ~ 45

γ -PHASE POLYPROPYLENE CRYSTALLITES INDUCED BY ORGANO-CLAY
MODIFIED BY ALKYL PHOSPHONIUM IONS

GE Mingliang¹, JIA Demin²

(¹ College of Machine and Automobile Engineering, ² College of Material Science and Engineering,
South China University of Technology, Guangzhou 510640)

Abstract The Organo-Clay was prepared by alkyl phosphonium ions treating of Na-montmorillonite. The X-ray diffraction (XRD) patterns of Na-Clay and Organo-Clay shows that the position of the (001) plane diffraction peak of the Na-Clay appears around 5.94°, corresponding to the interlayer distance (*d*) of 1.48 nm calculated from the Bragg law, and the position of the (001) plane diffraction peak of the Org-Clay appears around 4.99°, *d* = 1.78 nm. The result proves that the alkyl phosphonium are intercalated into the galleries of the clay layers. The polypropylene (PP)/Org-Clay nanocomposites were prepared by melt intercalation and XRD and transmission electron microscopy (TEM) both indicated that PP chains could be intercalated into the interlayer of the Org-Clay. The nanocomposites possess exfoliation structure and intercalation structure. The process of melting for PP/Org-Clay nanocomposites were studied with differential scanning calorimetry (DSC), and the result indicted that the addition of the Org-Clay had hardly effect on the degree of crystallization for PP. XRD results shows the position of the γ -PP (130) plane diffraction peak of the PP/Org-Clay nanocomposites appears around 19.8° and DSC heating covers of PP/Org-Clay nanocomposites at speed of 5 K/min revealed that the γ -PP melt peak of the PP/Org-Clay nanocomposites appearing around 149°C. It can inferred that the Org-Clay may promote the formation of γ -phase PP crystallites in the PP/Org-clay. When adding 5 wt% Org-Clay, the mass fraction of γ -phase PP is about 12%.

Keywords Polypropylene, Phosphonium, Clay, γ -Phase