

几种高性能热塑性树脂与蒙脱土插层复合的研究*

吕建坤¹ 秦 明¹ 柯毓才² 漆宗能² 益小苏^{3**}

(¹ 浙江大学高分子复合材料研究所 杭州 310027)

(² 中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

(³ 北京航空材料研究院先进复合材料国防科技重点实验室 北京 100095)

摘 要 研究了 PEK-C、PES、PEI 和 PSU 4 种刚性分子链高性能热塑性树脂与蒙脱土插层复合的行为,结果表明通过溶液混合 PEK-C 和 PES 很容易插入到粘土层间并使粘土剥离,得到剥离型纳米复合材料,而 PEI 和 PSU 不能插入到粘土层间,分析认为插层能力的差异是由于它们与粘土间的作用力不同导致的. PEK-C 和 PES 与粘土形成纳米复合材料后,玻璃化温度大幅度下降,但热分解温度有很大提高,认为是由于体积很大而且刚硬的聚合物分子与粘土片层混合后形成了较大的自由体积,使玻璃化温度下降,但聚合物端基与粘土间很强的作用力使它的热解温度提高. PEI 和 PSU 与粘土复合后热性能没有明显变化,说明如果粘土与聚合物间不能形成纳米复合,不会对聚合物性能产生显著影响.

关键词 高性能热塑性树脂, 粘土, 纳米复合, 插层

聚醚酰亚胺 PEI、聚醚砜 PES、酚酞侧基聚苯醚 PEK-C 和聚砜 PSU 等是一类分子刚性大、耐热性好的无定形态高性能热塑性树脂,因为分子中含有大量的芳杂环结构,表现出与通用工程塑料很不同的物理性能,尤其是它们的强度和耐热性非常突出,韧性比热固性树脂好,因此这类材料在一些特殊领域发挥了重要的作用.

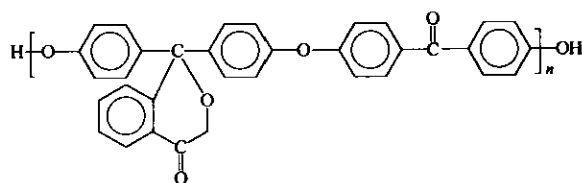
聚合物插层层状硅酸盐是制备聚合物基纳米复合材料的一种重要手段,已成功应用于一些工程塑料和热固性树脂的改性^[1-13],但对刚性分子链的高性能热塑性树脂与粘土进行复合的研究还比较少. 我们分别使用 PEK-C、PEI、PES 和 PSU 4 种刚性较大的热塑性高分子材料与有机蒙脱土进行复合,制备了这些聚合物与粘土的纳米复合材料,并考查了粘土在这类刚性链热塑性聚合物中

插层和剥离行为,发现了一些与其它类型聚合物/粘土插层复合所不同的现象.

1 实验部分

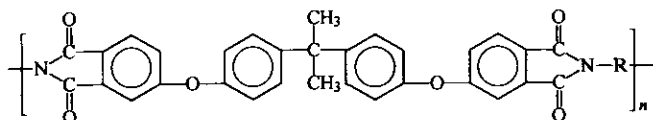
1.1 原材料

PEK-C 的分子结构式为:



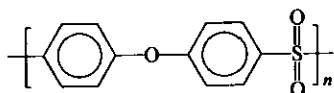
由徐州工程塑料厂生产,该聚合物为无定形态,可溶于四氢呋喃、氯甲烷、氯乙烷等多种溶剂.

PEI 的分子结构为:



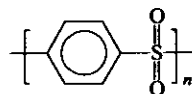
由上海合成树脂研究所生产提供,可溶于二氯甲烷等溶剂.

PES 的分子结构为:



由吉林大学生产提供,可溶于 THF、二氯甲烷等溶剂.

PSU 的分子结构为:



由上海曙光化工厂生产,可溶于二甲基甲酰胺.

有机土:十八烷基三甲基铵蒙脱土 $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{17}(\text{CH}_3)_3\text{N}_3^+-\text{Mont}$ 通过钠基蒙脱土与十八烷基三甲基氯铵在水介质中进行阳离子交换反应制得,所使用的蒙脱土的离子交换容量(CEC)为 90 mmol/100 g 土(即每 100 g 蒙脱土中含可交换阳离子 90 mmol),阳离子交换反应在 80~90℃ 进行 1 h,有机土的粒度小于 200 目,在本文中表示为 TJ1。

所使用的溶剂四氢呋喃、1,2-二氯乙烷、二甲基甲酰胺为通用的商业产品。

1.2 聚合物/粘土纳米复合材料的制备

将 5 g 有机土 TJ1 分散在 500 mL 所选定的溶剂中,充分混合使粘土分散,然后将 50 g 聚合物溶解在里面,在室温下高速搅拌 30 min 使聚合物与粘土充分混合.将此混合液在脱模纸上流涎成膜,挥发除去溶剂,得到聚合物/粘土复合材料膜.在真空烘箱中加热到 100℃ 进一步除去残留的溶剂,并将膜粉碎,得到聚合物/粘土复合材料粉料.制备 PEK-C/TJ1 所使用的溶剂是四氢呋喃 THF,制备 PES/TJ1 和 PEI/TJ1 所使用的溶剂为 1,2-二氯乙烷,制备 PSU/TJ1 所使用的溶剂为二甲基甲酰胺 DMF.

将上面得到的 PEK-C/TJ1 粉料装入模具中,在热压机上热压成型,得到 PEK-C/TJ1 复合材料板,热压条件:温度 350℃,压力 4.2 MPa,保温保压时间 30 min.

1.3 测试与表征

X-射线衍射在 Rigaku-D/max-2400 型 X-射线衍射仪上进行,连续记谱扫描, $\text{CuK}\alpha$ 辐射($\lambda = 0.154 \text{ nm}$),管电压 40 kV,管电流 100 mA,扫描范围 $2\theta = 1.5^\circ \sim 40^\circ$,扫描速度 $5^\circ/\text{min}$.

DSC 分析在 Perkin-Elmer DSC-7 型热分析仪上进行,升温速度为 20 K/min.

TGA 分析在 TG2000 System 上进行,升温速度为 10 K/min,氮气.

正电子寿命分析在正电子能谱仪上进行,试样尺寸为 10 mm × 10 mm × 5 mm.

2 结果与讨论

2.1 粘土在高性能热塑性树脂中的插层和剥离行为

图 1 为有机土 TJ1 及其与 4 种聚合物经过溶剂法混合后所得复合材料的 XRD 图,从图 1(a)看出,有机土 TJ1 的面间距为 $d_{001} = 2 \text{ nm}$,与聚合物

PEK-C 和 PES 复合后粘土的衍射峰完全消失(见图 1d 和 1e),说明在这两种复合材料中,粘土层间距已经增大到 XRD 方法所不能检测到的程度.对于我们所使用的 XRD 仪,其最小入射角为 $2\theta = 1.5^\circ$,根据 Bragg 方程 $2d\sin 2\theta = n\lambda$,计算出仪器所能检测到的最大面间距为 8 nm,复合材料中衍射峰消失说明粘土的面间距已超过这一值,即相邻的粘土片层间的距离已超过 7 nm(蒙脱土片自身后约 1 nm),比有机土原来的层间的距离 1 nm 增大了至少 6 倍.这种情况下习惯上认为粘土已完全剥离,以独立的纳米厚的片层形式分散在树脂中,所以 PEK-C 和 PES 与粘土混合后得到的是剥离型纳米复合材料.而在 PEI、PSU 与粘土的混合物中还保留着强烈的 XRD 衍射峰(见图 1b 和 1c),其中 PEI/TJ1 复合材料中粘土的层间距为 2.2 nm,仅比粘土原来的层间距 2 nm 增大 0.2 nm,说明 PEI 基本没有插入到粘土层间.PSU/TJ1 中粘土的层间距为 2.38 nm,情况与 PES 基本相同,说明这两种聚合物均不能插入到粘土层间.

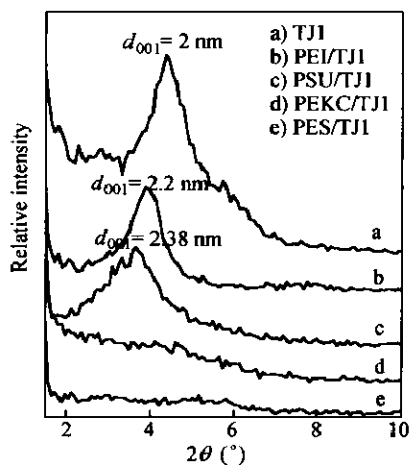


Fig. 1 The XRD patterns of organoclay TJ1 and polymer/TJ1 composites

对聚合物插层层状硅酸盐的研究表明,象 TJ1 这样的有机土与聚合物通过熔体或溶液混合时,很容易被各种极性较强的聚合物如尼龙、PET、PBT 等插层,但多数聚合物并不能驱使粘土剥离,所以利用直接混合法通常只能得到插层型纳米复合材料.但在室温溶液混合这样很温和的条件下,PEK-C、PES 却能使粘土完全剥离,这一现象是很不寻常的,应该有其特殊的原因.

因为溶液混合是在有溶剂的情况下进行的,溶剂的作用也必须考虑.我们选择 PEK-C 作为能

使粘土剥离的聚合物的代表,选择 PEI 作为不能插入到粘土层间的聚合物的代表,研究它们与粘土混合的特点及插层的过程.图 2 中(a)为有机土 TJ1 的 XRD 图,(b)为粘土与溶剂 THF 充分混合后所得混合物的 XRD,显然粘土与 THF 混合后层间距从 2 nm 增大到 3 nm,说明溶剂 THF 进入了粘土的层间,加入 PEK-C 共同混合后,未除去溶剂时混合物的 XRD 见图 2(c),可以看出,衍射峰消失,粘土层间距进一步增大到剥离的程度,说明高分子也插入到粘土层间.然后除去溶剂得到聚合物/粘土复合材料,其 XRD 见图 2(d),仍然没有出现 XRD 衍射峰,说明溶剂挥发时并未将大分子带出来,聚合物分子留在了粘土层间,这说明 PEK-C 与粘土间的相容性良好,它们间的作用力比较强.

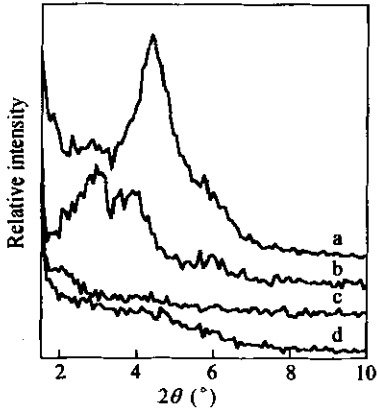


Fig. 2 The XRD patterns of TJ1 (a), TJ1/THF (b), TJ1/THF/PEK-C (c) and TJ1/PEK-C mixtures(d)

图 3 中(a)为有机土 TJ1 的 XRD,(b)为粘土与 1,2-二氯乙烷混合后的 XRD,同样是混合后粘土层间距增大,溶剂插入到粘土层间.图 3(c)是与 PEI 共同混合后混合物的 XRD,同样的,与聚合物混合后,衍射峰消失,层间距增大到剥离的程度,说明在层间首先插入溶剂后,PEI 可以进入粘土层间.但除去溶剂后所得复合材料的 XRD 图 3 (d)显示,溶剂挥发后,混合物的层间距减小,几乎恢复到有机土原来的层间距,说明在溶剂挥发的同时,聚合物分子也被排除出来,这一现象表明 PEI 与粘土相容性不好.

从上面的实验结果推断,对于 PEK-C 插入到粘土层间的过程,应该是溶剂首先将粘土层间距撑开,由于 PEK-C 与溶剂及粘土上的有机覆盖剂相容性好,PEK-C 也进入粘土层间.PEK-C 是刚性

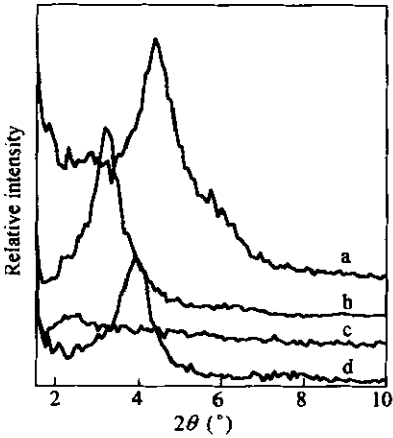


Fig. 3 The XRD patterns of TJ1 (a), TJ1/dichloridethene (b), TJ1/dichloridethene/PEI (c) and TJ1/PEI mixtures (d)

大分子,分子链中含有体积很大的苯环和酚酞侧基,因此该分子的体积很大,它进入粘土层间的结果是粘土的层间距进一步增大,达到剥离的程度.但 PEI 和 PSU 在与粘土混合时随着溶剂的挥发被排出了粘土层间,从结构上看这两种聚合物的分子链中也含有苯环,也是相当刚性的.可能是后两种聚合物与粘土间的相容性不好,不能存在于粘土层间.4 种聚合物与有机土间的作用方式还需要进一步的研究.

2.2 高性能热塑性塑料与有机蒙脱土形成的复合材料的热性能

表 1 列出了 4 种聚合物及其粘土复合材料的玻璃化温度,玻璃化温度是通过 DSC 分析得到的,复合材料中粘土的含量都为 10 phr,并在相应聚合物的玻璃化转变温度下,即 PEK-C/TJ1 在 227℃, PES/TJ1 在 237℃, PEI/TJ1 在 219℃, PSU/TJ1 在 192℃加热处理了 24 h,以除去可能的溶剂残留.

Table 1 The *T_g*s of the polymers and their nanocomposites with the clay

	PEK-C	PES	PSU	PEI
Pure resin	227.5℃	237℃	192℃	219℃
Resin/TJ1 composites	210℃	229℃	191℃	218℃

我们前面的分析表明,PEK-C 和 PES 能够很容易插入到粘土层间,得到剥离型纳米复合材料.一般来说,粘土与聚合物间的作用力以及粘土片层所形成的空间上的限制应该对聚合物分子链段的运动产生约束,从而使聚合物的玻璃化温度提高,实际上,多数聚合物在与粘土实现纳米复合

后,玻璃化温度会有所提高,某些聚合物甚至出现玻璃化转变消失的现象^[5,7].但从表 1 中看出,PEK-C 和 PES 与粘土混合并形成剥离型纳米复合材料后,它们的玻璃化温度出现了较大幅度的降低.分析原因,我们认为粘土片层是刚性平直的晶片,厚 0.96 nm,直径为 100~1000 nm,聚合物因分子链刚性大,体积也比较大,均方半径达 10 nm 量级,聚合物插入到粘土层间形成纳米复合材料后,可以想象,粘土和聚合物这两种形状差异很大又很刚硬而尺寸相当的分子堆积在一起,会形成较大的自由体积孔洞,导致材料玻璃化转变温度降低.

对于 PEI 和 PSU 的情况,因为聚合物不能插入到粘土层间,与粘土间没有达到分子水平的混合,不会导致自由体积增加,所以聚合物与粘土复合后玻璃化温度几乎没有下降.

正电子湮没技术是一种可用来研究材料结构的比较新的表征手段,其中正电子寿命可用于表征聚合物的自由体积^[14~16].为了证实我们的推断,我们对 PEK-C 及其与粘土的复合材料进行了正电子寿命谱分析.表 2 为纯 PEK-C 试样和含 3.5 phr、10 phr 粘土的 PEK-C/粘土试样的正电子寿命谱实验结果,其中第三寿命可用来表征材料中自由体积孔洞的大小,第三寿命的强度可表征自由体积孔洞密度.

Table 2 The positron annihilation life and intensity of PEK-C and PEK-C/TJ1 nanocomposites

Content of clay	τ_1 (ps)	τ_2 (ps)	τ_3 (ns)	I_1 (%)	I_2 (%)	I_3 (%)
0 phr	230.2	432.6	1.732	29.4	56.3	15.3
3.5 phr	253.1	486.3	1.856	22.3	62.5	17.2
10 phr	245.6	449.2	1.885	29.4	52.1	18.5

表 2 列出了 PEK-C 及其与有机蒙脱土 TJ1 的插层复合材料的正电子寿命分析结果,从中看出,在 PEK-C 中复合了少量粘土后,正电子谱的第三寿命 τ_3 增加,说明自由体积孔洞的体积增大了.第三寿命强度 I_3 有小幅度的提高,说明材料中自由体积孔洞的数目也有增加,这一结果支持了我们上面的推测.

表 3 为 4 种聚合物及其与粘土形成的复合材料的热失重分析结果,聚合物/粘土复合材料为经

过热处理的粉料,热处理条件是在聚合物的玻璃化转变温度下加热 24 h,粘土的含量为 10 phr.可见,PEK-C 和 PES 与粘土混合形成剥离型纳米复合材料后,热解温度大幅度提高,可能是由于聚合物的端羟基与粘土发生了作用,使容易引发热解的分子末端得到保护,分子稳定性提高. PEI 和 PSU 不能插入到粘土层间,结果热解温度几乎没有提高,这也证明它们的端基和粘土间的作用力小,不足以影响它们的热解温度.

Table 3 The decomposing temperatures of the polymers and their composites with TJ1*

Materials	Decomposing temperature (start, °C)	Decomposing temperature (peak, °C)
PEK-C	433.4	469.9
PEK-C/TJ1	468.8(34.4)	507.3(37.4)
PES	468.2	514.4
PES/TJ1	536.8(68.6)	579.1(64.7)
PEI	518.7	541.8
PEI/TJ1	520.1(1.4)	541.3(-0.5)
PSU	513.1	532.3
PSU/TJ1	516.7(3.6)	537.8(5.5)

* The data in the bracket are the increased value.

综合热性能实验结果可以认为,刚性链的聚合物,如果聚合物与粘土间的作用力强,在混合时能促使粘土剥离,得到剥离型纳米复合材料,复合的结果是使材料的玻璃化温度降低,热解温度提高,而与粘土间作用力不强的聚合物不能插入到粘土层间,复合后对聚合物的玻璃化温度和热解温度都不产生明显影响.

综上所述,刚性链高分子聚合物 PEK-C 和 PES 与有机粘土进行溶液混合后,很容易插入粘土层间,并使粘土剥离,得到剥离型纳米复合材料,但同样刚性的高分子聚合物 PEI 和 PSU 与有机粘土溶液混合后不能插入到粘土层间.

PEK-C 和 PES 与粘土复合得到剥离型纳米复合材料后,材料的玻璃化温度有较大幅度的下降,但热解温度和模量有很大的提高.而 PEI 和 PSU 与粘土复合后,由于没能形成纳米复合,聚合物的玻璃化温度和热解温度没有明显变化.

PEK-C 与有机蒙脱土的纳米复合材料的正电子寿命分析结果表明,PEK-C 与粘土复合后材料的自由体积增大,这可能是导致材料玻璃化温度下降的原因.

REFERENCES

- 1 Usuki A, Kawasumi M, Kojima Y. *J Mater Res*, 1993, 8(5): 1174 ~ 1178
- 2 Usuki A, Kawasumi M, Kojima Y. *J Mater Res*, 1993, 8(5): 1179 ~ 1184
- 3 Usuki A, Kawasumi M, Kojima Y. *J Mater Res*, 1993, 8(5): 1185 ~ 1189
- 4 Giannelis E P. *Adv Mater*, 1996, 1: 29 ~ 35
- 5 Lan T, Kaviratna P D, Pinnavaia T J. *Chem Mater*, 1995, 7: 2144 ~ 2150
- 6 Messersmith P B, Giannelis E P. *Chem Mater*, 1994, 6: 1719 ~ 1725
- 7 Qiao Fang(乔放), Li Qiang(李强), Qi Zongneng(漆宗能), Wang Fusong(王佛松). *Polymer Communication(高分子通报)*, 1997, (3): 135 ~ 143
- 8 Zhao Zhudi(赵竹第), Li Qiang(李强), Ou Yuchun(欧玉春), Qi Zongneng(漆宗能), Wang Fusong(王佛松). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1997, (5): 519 ~ 523
- 9 Liu Limin(刘立敏), Qiao Fang(乔放), Zhu Xiaoguang(朱晓光), Qi Zongneng(漆宗能). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 1998, (3): 304 ~ 310
- 10 Lü Jiankun(吕建坤), Ke Yucui(柯毓才), Qi Zongneng(漆宗能), Yi Xiaosu(益小苏). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2000, (1): 85 ~ 89
- 11 Lü Jiankun(吕建坤), Ke Yucui(柯毓才), Qi Zongneng(漆宗能), Yi Xiaosu(益小苏). *Polymer Communication(高分子通报)*, 2000, (2): 18 ~ 26
- 12 Lü J, Ke Y, Qi Z, Yi X S. *J Polym Sci, Part B*, 2001, 39: 115 ~ 120
- 13 Ke Y, Lü J, Yi X S, Zhao J, Qi Z. *J Appl Polym Sci*, 2000, 78: 808 ~ 815
- 14 Madani M M, MacQueen R C, Granata R D. *J Polym Sci, Part B*, 1998, 36(16): 2767 ~ 2770
- 15 Sodaye H S, Pujari P K, Goswami A. *J Polym Sci, Part B*, 1998, 36(6): 983 ~ 989
- 16 Peng Z L, Olson B G, Srithawatpong R. *J Polym Sci, Part B*, 1998, 36(5): 861 ~ 871

STUDY ON THE POLYMER LAYERED SILICA NANOCOMPOSITES OF A FEW TYPICAL HIGH PERFORMANCE PLASTIC RESINS

LÜ Jiankun¹, QIN Ming¹, KE Yucui², QI Zongneng², YI Xiaosu³

(¹ Institute of Polymer and Composite, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

(³ Key Laboratory of Advanced Composites, BIAM, Beijing 100095)

Abstract High performance plastic resins PEK-C, PES, PEI and PSU were mixed with organoclay $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}(\text{CH}_3)_3\text{N}_3^+$ -Montmorillonite in solution. The XRD results revealed that the PEK-C and PES were very easy to intercalate into the clay and drove the clay to exfoliate, as a result, exfoliated polymer/clay nanocomposites were obtained. On the contrary, PEI and PSU could not intercalate into the clay. The possible reasons caused these different results might be that the interaction between the former two polymers and clay were strong while the interaction between the latter two polymers and clay were weak. The T_g s of PEK-C/clay and PES/clay nanocomposites were 210°C and 229°C, much lower than that of pure PEK-C and PES, which were 227°C and 237°C, respectively. But the decomposing temperatures T_d of PEK-C and PES rose from 469°C to 507°C and from 514°C to 579°C after mixed with clay, increased 38°C and 65°C, respectively. For the polymer PEI and PSU, which could not intercalate into the clay, both their T_g and T_d changed little after mixed with the clay. The positron annihilation life time spectroscopy results indicated that larger free volumes formed as PEK-C combined with clay, which was supposed to be responsible for the decreases of its T_g .

Key words High performance plastic resin, Nanocomposites, Clay, PLS