

聚对苯二甲酸乙二醇酯/蒙脱土纳米复合材料的 制备和性能*

张国耀 易国祯 吴立衡 徐翔 宋青 杨宇 金剑 钟淑芳

(中国纺织科学研究院 北京 100025)

漆宗能

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 讨论了聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/层状硅酸盐(蒙脱土)纳米复合材料的制备技术和新材料的结构与性能特征.天然蒙脱土矿物经有机镧离子修饰剂处理后,参与PET的缩聚反应. TEM测定证实蒙脱土在PET中的层厚分布为30~50nm.蒙脱土不影响PET的分子量及其分布.利用DSC、WAXD、SALS和偏光显微镜测定了PET/蒙脱土的结晶速率和结晶形态,说明PET/蒙脱土有着很快的结晶速率,不能生成球晶结构,一般只能生成结构不完整的微晶体. PET/蒙脱土在工程塑料和工业纤维领域有潜在的应用前景.

关键词 PET, 蒙脱土, 纳米复合材料

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是一种用途广泛、产量很大的高分子材料.不论用于纤维、薄膜,还是工程塑料,都有添加无机物改性的范例.这种改性的目的是为了改进纤维和薄膜的表面性能、提高PET的结晶速率、力学性能、耐热性和尺寸稳定性.

迄今,大都采用PET和无机物机械共混的方法来实现无机物在PET中的分散.但是,机械共混存在两大缺点.一是无机物的颗粒最多分散到 $1\mu\text{m}$ 左右的水平.如果原始颗粒 $<0.1\mu\text{m}$,反而由于表面积大,聚集能显著增加而导致二次凝聚现象严重.机械力是很难将二次粒子再分散的.二是无机物和PET基体间没有化学键结合,相互作用力是很弱的范德瓦耳力.二者界面成为力学性能薄弱的环节.

实现增强物质在高分子基体中的分子水平的分散和与基体间的化学结合是复合材料领域一直致力研究的课题.

自然界存在一类层状硅酸盐,如蒙脱土(clay)等粘土矿物,具有可膨润性和层间的阳离子可交换性.巧妙地利用它们的这两个特性,近年来发展了插层共聚制备聚合物基纳米复合材料的新技术,成为高分子基复合材料研究非常活跃的领域^[1-5].

本文就新型PET/clay纳米复合材料的制备和其基本性能进行讨论.

1 实验部份

1.1 PET/clay 纳米复合材料的制备

制备PET/clay纳米复合材料所用的层状硅酸盐矿物选自Na基蒙脱土,其粉状颗粒

* 1998-04-03 收稿, 1998-07-31 修稿; 本项目得到原纺织总会和工程塑料国家重点实验室和国家自然科学基金的资助(基金号 59873021)

为 300~400 目、阳离子交换容量为 90meq/100g.

Na-蒙脱土要经有机镧离子交换处理,以交换其层间的碱金属阳离子.这种交换处理是在水或其它极性溶剂中进行的.

PET/clay 的合成工艺基本上与 PET 的技术路线相同.可以采用对苯二甲酸(PTA)和乙二醇(EG)的直接酯化路线;也可以采用对苯二甲酸二甲酯(DMT)和乙二醇的酯交换路线.经有机镧离子交换处理的 Na-蒙脱土,选择恰当的时机加入聚合反应体系参与缩聚反应.原则上在缩聚完成前的任一阶段加入,都能制备出 PET/clay 纳米复合材料.

1.2 PET/clay 的结构和性能测定

本研究利用富利叶红外吸收光谱(FT-IR)、广角 X-射线衍射(WAXD)测定蒙脱土处理前后的结构和形态的变化.用凝胶渗透色谱(GPC)测定 PET/clay 的分子量和分子量分布,高分辨率透射电镜(TEM)、差示扫描量热仪(DSC)、小角激光光散射(SALS)、偏光显微镜测定处理后的 Na-蒙脱土和 PET/clay 的结构和形态.用 Instron 强力仪测定其力学性能.

2 结果与讨论

对于 PET/clay 这样的新材料,人们最关心的是 clay 是否以纳米尺寸分散于 PET 基体中;clay 与 PET 是否具有化学键结合;它具有哪些特性;它的应用前景如何;本文就上述问题研究的初步结果进行讨论.

蒙脱土在水中分散后,用有机镧离子修饰剂处理,经多次水洗、高速离心沉淀分离、干燥后,进行红外吸收光谱测定.图 1 示出处理和未经处理的蒙脱土的红外光谱图.从图中可以看出处理后的蒙脱土在波数 1450cm^{-1} 处出现了 RNH_3^+ 镧离子的特征吸收峰.说明层间的碱金属阳离子已被交换出,并经水洗而与蒙脱土分离.而 RNH_3^+ 与蒙脱土有更强的吸附力被留在层间,保持蒙脱土整体的电荷平衡.

对处理和未处理的蒙脱土,用对称透射法测定其 X-射线衍射图,其结果示于图 2.从图中可以清楚地看出,反映层间距的衍射峰(001),从未经处理的 $2\theta = 7^\circ$ 移到 $2\theta = 4.5 \sim 5^\circ$.也就是说,层间距从 1.2nm 增大到 1.7nm.这是有机镧离子交换了碱金属阳离子并插入层间的结果.另外,随着溶剂体系的极性增加,衍射峰逐渐消失.这意味着蒙脱土层发生剥离,均匀地分散在溶剂中.

将取向的 PET/clay 沿截面方向制成超薄切片捞在铜网栅上,在高倍透射电镜下观察,测量分散的蒙脱土层厚,并进行统计计算.证明蒙脱土在 PET 中的层厚最可几分布为 30~50nm.图 3 为放大 49 万倍时一个层厚近 50nm 的蒙脱土的形态.可清楚地看到它是由大约 30 个单层组成,层间距约为 1.7nm.这与 WAXD 的结果完全吻合.

依据上述结果分析,蒙脱土的分散机理可能是有机镧离子修饰剂插入蒙脱土层间,交换了其层间的碱金属阳离子,同时增大层间距离.此时,聚合用单体对苯二甲酸并不能直接插入进行原位反应,而只能在溶剂的作用下发生层剥离后,进行聚合反应,最终分散在 PET 基体中.因此称为插入剥离型.

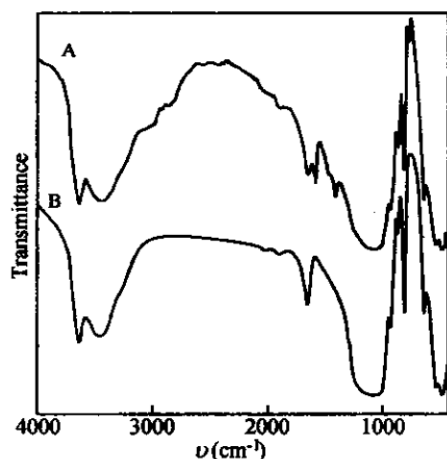


Fig. 1 IR spectra of untreated and treated montmorillonite

A: Treated; B: Untreated

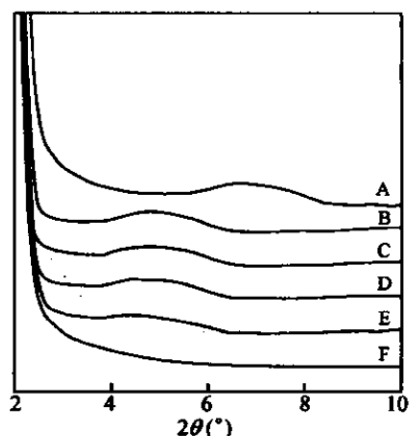


Fig. 2 Curves of WAXD

A: untreated montmorillonite; B→F: Treated montmorillonite; Polarity of solvents increases from B to F

将 PET/clay 溶解在 1:1 的苯酚-四氯乙烷溶剂中,溶液是透明的,长期存放,甚至高速离心也无沉淀产生.这一方面说明蒙脱土已分散成为纳米级的颗粒,另一方面说明 PET 和蒙脱土二者之间可能存在某种化学结合.另一个实验事实是含 2% clay 的杂化物在 800℃ 热分解残留物的重量远远超过了 clay 的含量,大约为 20%.这一结果也说明了 PET 和 clay 之间存在着某种化学作用.有关这二者间的作用和结合方式有待进一步的研究.

利用 Waters 的 GP-150C,以聚苯乙烯作固定相,三氯甲烷作流动相,测定 PET/clay 的 $\overline{M}_n$ 、 $\overline{M}_w$ 以及 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 随蒙脱土含量的变化绘于图 4.测定结果证明,当蒙脱土含量为 1~5(wt%)时,对 PET/clay 的分子增长并无明显影响.



Fig. 3 TEM photograph of molded PET/clay

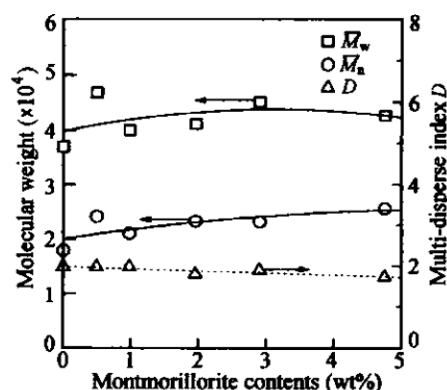


Fig. 4 Molecular weight and multi-disperse index versus montmorillonite contents of PET/clay

图 5 为 PET/clay 在 290℃ 熔融 5min, 然后以 160℃/min 快速降温至 30℃, 再以 10℃/min 升温的 DSC 曲线. PET 和 PET/clay 的最大区别是, 前者在 150℃ 有冷结晶峰, 其面积比熔融峰面积略小. 证明在这样的冷却速度下, PET 都冻结为非晶态. 而 PET/clay 在同样的冷却速度下的 DSC 曲线几乎看不出冷结晶峰, 它大部分都冻结为晶态和微晶态.

图 6 为 PET 和不同 clay 含量的 PET/clay 在 290℃ 熔融 5min 后, 然后以 10℃/min 降温结晶的 DSC 曲线. 反映结晶速率快慢的两个参数-过冷温度和半峰宽(结晶峰高度一半时的宽度), PET 分别是 195℃ 和 16°. 而 PET/clay 在蒙脱土含量为 1%、2.5% 和 4% 时其过冷温度分别为 208、212 和 210℃, 半峰宽分别为 8°、7° 和 9°. 显然 PET/clay 的结晶速率要比 PET 快很多. 而蒙脱土含量不同时, 结晶速率略有差别. 它的规律性还须积累更多的数据进行分析.

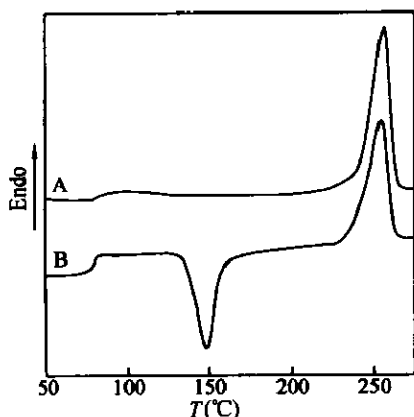


Fig. 5 Curves of DSC during heating for PET/clay
A: PET/clay; B: PET

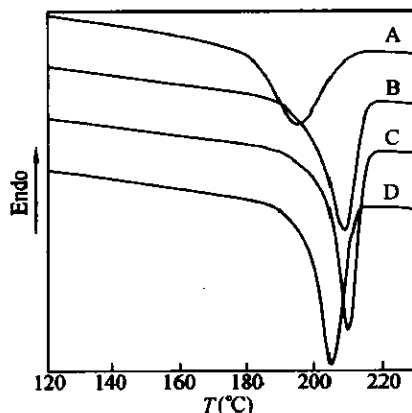


Fig. 6 Curves of DSC during cooling for PET/clay
A: PET; B、C、D: PET/clay of different contents of montmorillonite

利用 DSC 对 PET/clay 进行等温结晶动力学研究, 将在另文中详细叙述. 本文仅将半结晶时间 $t_{1/2}$ 、Avrami 指数和结晶速率常数 K 列于表 1.

Table 1 Data of isothermal crystallization for PET and PET/clay*

Crystallization temperature(°C)	$t_{1/2}$ (s)		N		$K \times 10^{-8}$	
	PET	PET/clay	PET	PET/clay	PET	PET/clay
224	750	162	1.92	2.93	200	34
226	900	212.5	1.98	2.99	120	6.8
228	1300	255.5	2.27	3.16	12	1.7
230	1670	388	2.33	3.2	23	0.56
232	2060	520	2.36	3.43	1.2	0.02

* Clay content 2%

表 1 显示出 PET/clay 的结晶速率是 PET 的 4~5 倍.

图 7a 和 b 分别是偏光显微镜照片和小角激光光散射的 H_v 图. PET/clay 在 180~200℃ 等温结晶的样品在正交偏光显微镜下观察, 几乎找不到完整的十字消光图象. 小角激光光散射的 H_v 图从球晶的四叶瓣形退化为一光点. 也就是它很难形成典型的球晶结构, 一般只能生成微晶体.

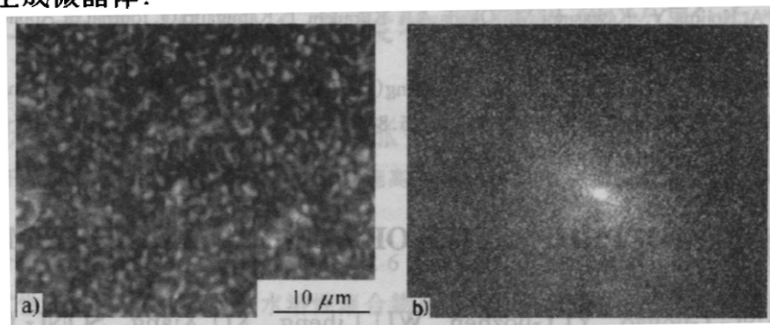


Fig. 7 Photograph of polarizing microscope and SALS for PET/clay
a) Photograph of polarizing microscope; b) H_v Photograph of SALS

PET/clay 在 290℃ 充分熔融后, 以 160℃/min 快速降温至 50℃, 然后进行 WAXD 测定. 结果表明 PET/clay 即便在快速降温的条件下, 也能生成有较高结晶度的产物, 经多重峰分离计算其结晶度为 53%; 而纯 PET, 则来不及结晶即已被冻结成非晶态和少量微晶态的固体.

由于 PET/clay 比纯 PET 的结晶速率快, 所以注射模塑加工时可大幅度降低模具温度. 蒙脱土含量为 1% 的复合材料模具温度可降至 ~80℃. 而纯 PET 须在 130℃. 不仅如此, PET/clay 在不加成核剂和增韧剂的情况下, 直接与玻纤复合就可以得到有优良的力学性能和耐热性的工程塑料.

Table 2^{a)} Mechanical properties and HDT of PET, PET/clay^{b)} and GRPET/clay^{c)}

Property	PET	PET/clay	GRPET/clay
Tensile strength (Mpa)	58	65	160~164
Tensile modulus (Gpa)	1.2	1.5	8.0~8.23
Flexural strength (Gpa)		104.5	210~216
Flexural modulus (Gpa)		2.3	9.7~10.4
Izod strength (J/m)		20.3	55~75
HDT(1.82Mpa) (°C)	70	88	210~220

a) Data were offered by State Key Laboratory of Engineering Plastic, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences;

b) Clay content 1%; c) Reinforced PET/clay with 25~30% glass fiber

PET/clay 有良好的可纺性. 蒙脱土含量为 2.5% 的复合材料经熔融纺丝, 在 2000m/min 卷绕速度下得到的 POY 丝, 经 3~4 倍牵伸和 180℃ 热定型后, 其强度、伸长、模量、干、湿热收缩分别为 3.5CN/dtex; 30%; 88CN/dtex; 8% 和 2%. 具有高模低收缩的特征.

REFERENCES

- 1 Lee D C, Jang L W. *Journal of Applied Polymer Science*, 1996, 61:1117~1122
- 2 Usuki A, Okada A. *Plastics*, 1995, 46, 25:31~36
- 3 Usuki A, Koiwai A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A., Kurauchi T, Kamigaito O. *Journal of Applied Polymer Science*, 1995, 55:119~123
- 4 Zhao Zhudi(赵竹第), Ou Yuchun(欧玉春), Qi Zongneng(漆宗能), Wang Fosong(王佛松). *Symposium on Polymers Preprints(全国高分子学术论文报告会论文集)*, 1995. 840
- 5 Unitika Ltd. *Jpn. Kokai Jp C08g*, 120, 071. 1996-05-14

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF PET-CLAY NANO-COMPOSITE

ZHANG Guoyao, YI Guozhen, WU Liheng, XU Xiang, SONG Qing

YANG Yu, JIN Jian, ZHONG Shufang

(*China Textile Academy, Beijing 100025*)

QI Zongneng

(*Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract PET-clay hybrid is a nano composite of PET and uniformly dispersed silicate layers of montmorillonite. Cation exchange capacity of the montmorillonite used in our laboratory is 90 meq./100g. The montmorillonite is a sheet-like particles which are composed of monolayer of 10nm long, 10nm wide and 1nm thick. Montmorillonite was dispersed in water or EG, then a kind of nitrogen-onium ion was added to exchange cations between layers of the montmorillonite. Because interlayers were intercalated by onium ion, the interlayer spaces were increased, subsequently the layers of the montmorillonite were delaminated and uniformly dispersed in the solvent. The above treated montmorillonite was mixed with PET oligomer. The mixtures were reacted for 3~4 h at 260 to 280°C, then the PET-clay hybrids were yielded. It is revealed by electron microscopy that the montmorillonite layers are uniformly dispersed at 30~50 nm layer thick in the PET matrix. Crystallization rate of PET-clay is about 4~5 times as quick as that of PET. X-ray patterns of PET-clay hybrids which was quenched at 160°C/min were obtained by WAXD. Crystallinities were calculated by peak resolution method. It is about 53% for quenched PET-clay and much higher than that of pure PET. Neither quenching nor isothermal samples show perfect spherulite structure. It is too small for the size of the spherulite to observe as typical pattern of PET spherulite using polar microscopy and SALS. The montmorillonite layers could act as nucleating agents during crystallization thus increasing crystallization rate, so that molding temperature could be decreased to 60~80°C during the injection molding. Mechanical and thermal properties of the hybrids were superior to those of PET. The PET-clay hybrids have excellent spinnability. The tensile modulus of the fibers spun by the hybrids is 160% as high as the one of PET fibers.

Key words PET, Montmorillonite, Nano-composite