

· 研究简报 ·

聚酯低聚物和聚乙二醇醚对蒙脱土的插层与剥离作用*

易国祯 张国耀**

(中国纺织科学研究院 北京 100025)

关键词 蒙脱土(MMT), 插层与剥离, 对苯二甲酸乙二醇酯 BHET, 聚乙二醇醚(PEG)

高分子基/层状硅酸盐纳米复合材料的制备得益于自然界存在的一类层状硅酸盐. 它具有阳离子可交换性和在一些介质中的可膨润性. 在层状硅酸盐中蒙脱土是使用较普遍的一种. 它的晶胞系由两层 Si-O 四面体中间夹一层 $\text{Al-O}(\text{OH})$ 八面体组成. 晶胞呈平行迭置. 层内有剩余电子而使其带负电荷, 它与层间的自由阳离子 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等达到电荷平衡, 保持其整体的电中性.

利用蒙脱土的阳离子可交换特性, 将有机镧离子插层剂或反应单体插入 MMT 层间, 使其层间距撑大, 并增加其在反应体系中的膨润性, 使 MMT 在反应体系中剥离, 以单层或数层(都是 nm 尺寸)分散于聚合物基体之中, 形成纳米复合材料. 这是利用插层聚合制备有机-无机纳米复合材料的形成机理^[1-3].

MMT 对一些聚合物和(或)齐聚物有强烈的吸附作用, 它同样可以增大 MMT 的层间距, 甚至使其发生层剥离. 因此, 提供了制备有机-无机纳米复合材料的又一途径.

由此可见, MMT 的插层和剥离是制备高分子基/蒙脱土复合材料的首要的技术关键. 它是实现蒙脱土在聚合物基体中达到纳米分散和与高分子基体有机结合的重要研究内容.

本文通过研究在机械和热的作用下 MMT 对 BHET 和 PEG 的吸附作用, 讨论了它们对 MMT 插层与剥离作用和机理.

1 材料和仪器

本实验所用的 Na-蒙脱土, 其阳离子交换容量为 90 mequiv/100g, 为 300~400 目粉状颗粒; 低分子量对苯二甲酸双乙二醇酯(BHET): 自制; PEG 化学纯 $M_n = 600$ 、1500、2000、6000; D/Max-

rA 型 X-射线衍射仪的功率为 40kV/140mA; Ds/Rs/Ss = 1/6°/0.15/1/6°.

2 MMT 与 BHET 机械共混

MMT 与 BHET 研磨和熔融态的机械共混, 是分别在常温和 BHET 熔点以上 30~40℃ 下进行的. 利用 WAXD 测定各种共混物中 MMT 层间距的变化.

3 MMT 与 PEG 的熔融共混

MMT 与 PEG 的熔融共混是在高于 PEG 熔融温度 30~40℃ 的情况下, 将二者在机械搅拌下进行共混. 所得产物利用 WAXD 测定共混物中 MMT 层间距的变化.

4 MMT 吸附 BHET 和 MMT 的层剥离

BHET 是对苯二甲酸与乙二醇的反应产物, 是 PET 的低分子量齐聚物. 将其与 MMT 常温研磨共混. 图 1 为不同重量比的 MMT 与 BHET 在常温下机械共混物的 WAXD 在 $2\theta = 2 \sim 10^\circ$ 的曲线. 在此扫描范围内, 只有 MMT 的 (001) 面特征衍射峰. 可通过 Bragg 公式 $2d\sin\theta = \lambda$ 计算 MMT 的层间距 d . 图中的曲线 1 为纯 MMT (市售商品, 测定前未进一步干燥), 曲线 2~6 分别表示 MMT/BHET 重量比为 30%、20%、10%、5% 和 2%. 它们显示共混物中 MMT (001) 面特征峰都出现在 $2\theta < 6^\circ$. 并比纯 MMT 的 (001) 峰的角度小. 意味着 BHET 与 MMT 即使在常温下固态研磨共混, 也容易被吸附于 MMT 层间, 使其层间距增大. 曲线 2~6 的变化显示, 随着 BHET 中 MMT 的含量从 2% 逐渐增加时, 2θ 也逐渐稍稍朝大角度方向移动, 半高宽逐渐变大. 也就是说, MMT 层间吸附 BHET 的量分布加宽. 这表明在常温下, BHET 不能完全克服 MMT 层间的胶合力而更多地进入 MMT 层间而被吸附. 表现为在

* 1999-11-16 收稿, 2000-04-22 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 59873021); ** 通讯联系人

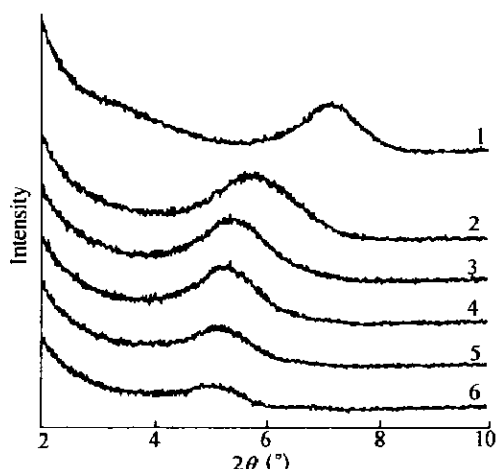


Fig. 1 WAXD curves of blends from MMT and BHET at 30°C
(1)~(6) MMT contents are respectively 0;30;20;10;5;2wt%

常温下 MMT 对 BHET 的吸附量是有限的。

如果把 BHET 加热到高于其熔融温度以上 30~40°C, 进行熔融机械共混, 得到产物的 WAXD 曲线如图 2。图中的 5 条曲线 1~5 分别表示 MMT/BHET 重量比为 30%、20%、10%、5% 和 2%。它们显示在 MMT 含量为 5% 以下时, 其 (001) 面的衍射峰基本消失, 表明有足够量的 BHET 插入 MMT 层间, 不但使其层间距增大, 而且使其发生了层剥离; 当 MMT 含量为 10~30% 时, 其 (001) 面的衍射峰也较相同含量的 MMT 常温共混时的衍射峰大大减弱, 说明在熔融机械共混的情况下, MMT 能吸附较大量的 BHET, 从而使 MMT 层间的胶合力大为减弱。这可能是被吸附的 BHET 酯基上带有自由电子的氧原子和 MMT 层间阳离子发生某种络合作用, 减弱了和主体层的静电结合而致。加之 BHET 的热运动使 MMT 发生层剥离^[4]。但 MMT 含量超过 10%, 其 (001) 面的衍射峰就有所显示, 表明此时 MMT 不能完全保持剥离成的单层状态。这是 MMT 剥离后所占的体积分数过大, 而有部分 MMT 合并成多层而致。至于 BHET 与 MMT 层间阳离子的络合机理还有待进一步研究。

5 MMT 对 PEG 的吸附作用

图 3 是 MMT/PEG 熔融共混物的 WAXD 曲线。曲线 1、2 和 3 分别表示 MMT 含量分别为 2%、5% 和 20% (相当于 PEG 的重量百分数)。所用 PEG 分子量为 2000。实验证实在 $2\theta = 1.5 \sim 10^\circ$ 之间, PEG 不出现衍射峰, 因此, 在此范围内的

衍射峰只能是 MMT 的 (001) 面衍射峰。从图中可以看出, MMT 含量在 2% 和 5% 时, 不象 BHET 和 MMT 熔融共混那样衍射峰消失, 完全剥离成单层。它出现了三个衍射峰, d 值分别为 4.4、3.4 和 1.8 nm。这三个峰都是 MMT (001) 面衍射。这种现象只能解释为 MMT 层间吸附的 PEG 量不同, 分别相应吸附三层、双层和单层 PEG 分子^[5]。虽然 PEG 也有带负电荷的氧原子, 但由于它的分子链柔顺, 形成团状, 很多氧原子包在其中难于和 MMT 层间的阳离子发生有效的络合。因此, 不会象 BHET 那样导致 MMT 完全剥离。增加 MMT 含量, 如 20%, 小角度峰已不明显。只出现单一强度更大的峰 $d = 1.8$ nm。这是由于 PEG 主要以单层形式存在于 MMT 层间的结果。

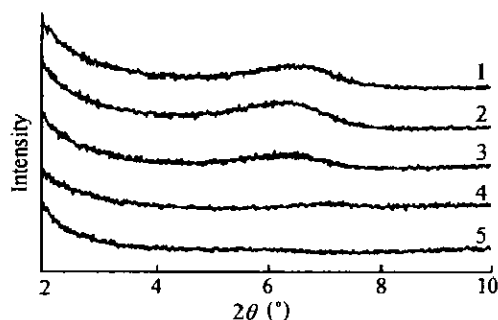


Fig. 2 WAXD curves of melted blends from MMT and BHET
(1)~(5) MMT contents are respectively 30;20;10;5;2wt%

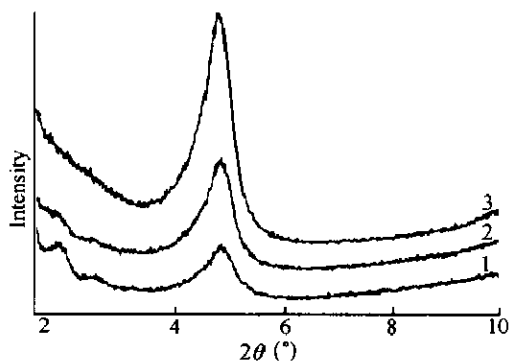


Fig. 3 WAXD curves of molten blends from PEG and different content of MMT
(1)~(3) 2%, 5% and 20wt% MMT; PEG $M_n = 2000$

实验结果还证明, 在 PEG 的分子量 600~6000 的范围内, 熔融共混时间延长至 6h, 所得结果没有明显的不同。

REFERENCES

- 1 Kojime Y, Usuki A, Kawasumi M, Okada A, Kurauchi T, Kamigato O. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry, 1993, 31: 1755~1758
- 2 Usuki A, Koiwai A, Kojime Y, Kawasumi M, Okada A, Kurauchi T, Kamigato O. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 55: 119~123
- 3 Zhang Guoyao(张国耀), Yi Guozhen(易国桢), Wu Liheng(吴立衡), XU Xiang(徐翔), Song Qing(宋青), Yang Yu(杨宇), Jin Jian(金剑), Zhong Shufang(钟淑芳), Qi Zongneng(漆宗能). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (5): 309~314
- 4 Beall, Gary W, Tsipursky, Semeon, Sorokin, Anatoliy (Wheeling, IL), Goldman Anatoliy (Palatine, IL). US patent, C08J, 5 760121. 1998-06-02
- 5 Beall, Gary W, Tsipursky, Semeon, Sorokin, Anatoliy (Wheeling, IL), Goldman, Anatoliy (Palatine, IL). US patent, C08J, 5 877248. 1999-03-02

INTERCALATE AND EXFOLIATE ACTION OF BHET AND PEG FOR
MONTMORILLONITE

YI Guozhen, ZHANG Guoyao

(China Textile Academy, Beijing 100025)

Abstract The intercalate and exfoliate actions of BHET or PEG for montmorillonite are discussed. BHET (ethylene glycol terephthalate) can be absorbed and intercalated between layers of montmorillonite, not only at high temperature, but also normal temperature. Especially at temperatures, 30~40°C over the melt temperature, more BHET are absorbed by montmorillonite. When the content of montmorillonite is less than 10% in its mixture with BHET the stack layers of montmorillonite can be exfoliated into single layers. But when the content of montmorillonite is more than 10% a few exfoliated layers combined into more layers. Montmorillonites can also absorb PEG, but in this case only the layer distances are increased, no layer exfoliation is observed. Between the layers one to three layers of PEG molecules can be absorbed. So that, there are respectively three peaks $d = 4.4, 3.4$ and 1.8nm in WAXD curves. When the content of montmorillonite is more than 10% there is only one layer distance $d = 1.8\text{nm}$.

Key words Montmorillonite, Intercalate and exfoliate, BHET, PEG