

粘土释放金属元素对 PET/粘土纳米复合材料结晶行为的影响

管国虎¹ 周文² 李春成¹ 张栋¹

(1. 中国科学院化学研究所, 北京 100080; 2. 防化研究院, 北京 102205)

摘要 采用原位聚合法制备了聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)/粘土纳米复合材料,用差示扫描量热(DSC)仪和偏光显微镜(POM)等手段对其结晶行为和结晶形貌进行了研究。结果表明,在原位聚合过程中由粘土所释放的金属元素在PET的结晶过程中有显著的成核作用,是影响PET/粘土纳米复合材料结晶行为的重要因素;用等离子发射光谱(ICP)仪对这些金属元素进行分析,发现粘土的表面改性对金属元素的释放有明显影响。

关键词 聚对苯二甲酸乙二醇酯 粘土 纳米复合材料 结晶

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)以其优良的综合性能而被广泛地应用于合成纤维、薄膜、包装材料和工程塑料等领域。PET/粘土纳米复合材料的研究已经成为PET改性研究领域中的一个崭新方向。由于PET与粘土的纳米复合能显著改善其力学性能、耐热性能、气体阻隔性能等,因而有望在高性能包装材料(如高气体阻隔性薄膜和塑料啤酒瓶)和高性能合成纤维(如高模低收缩子午线、轮胎帘子线)等领域得到推广应用,这使得有关PET纳米复合材料的研究在世界范围内得到广泛重视^[1-3]。通常多采用熔融共混、原位聚合法制备PET/粘土纳米复合材料。采用原位聚合法可以使聚合反应和纳米复合一步完成,无需增添额外设备和工序,具有操作简便、成本低廉的优点,因而成为业界优选的制备方法。

聚合物/粘土纳米复合材料的结晶过程十分复杂。一般认为,粘土片层在体系中有异相成核作用,能使聚合物结晶速度加快,并使晶粒变小^[4-5]。PET是一种半结晶的聚合物,影响其结晶行为的因素包括热历史、压力、分子量及分子量分布、杂质、残留催化剂、端基以及溶剂型低分子等^[6]。而天然粘土在结构和组成等多方面比较复杂,因此,PET/粘土纳米复合材料是一个多组分混杂体系,从而使得影响其结晶行为的因素也就比纯PET更加纷繁复杂。近年来的研究发现,粘土在原位聚合过程中能释放出一些金属元素,这些金属元素对PET/粘土纳米复合材料的热稳定性会产生一定的负面影响^[7]。由于很多金属化合物都是PET优良的结晶成核剂^[8],因此有必要研究由粘土所释放的金属元素对PET/粘土纳米复合材料结晶过程产生的影响。

1 实验部分

1.1 主要原料

钠基蒙脱土(Na-MMT):杭州海亮干燥剂有限

公司;

对苯二甲酸二甲酯(DMT):工业品,日本三菱化学株式会社;

其它试剂:分析纯,北京化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

X射线衍射仪:Ragagu D/max-2B型,日本理学株式会社;

透射电子显微镜(TEM):JEOL-100CX型,日本电子公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Perkin-Elmer 7型,美国铂金埃尔默公司;

偏光显微镜(POM):Leica MPS 30型,德国莱卡公司;

等离子发射光谱(ICP)仪:ULTIMA型,法国Jobin Yvon公司。

1.3 试样制备

参考文献[9]分别用有机阳离子型改性剂十六烷基三苯基溴化磷(HTPP)、1,2-二甲基-3-十六烷基溴化咪唑(HDMI)修饰粘土表面,分别得到有机改性粘土HTPP-MMT和HDMI-MMT。用原位聚合法分别合成了含有Na-MMT和有机改性粘土的PET/粘土纳米复合材料,并用回流状态的乙二醇处理Na-MMT,提取其在乙二醇中释放的金属元素,添加到聚合体系中,合成含有此类金属元素的PET试样(PET-M)。另采用酯交换法(见文献[7])合成纯PET试样。

1.4 性能测试

广角X射线衍射(WAXD)分析:将纳米复合材料压制成约1 mm厚的薄片,粘土试样采用粉末衍射的方式测量;

TEM 分析: 采用冷冻超薄切片的方式制样, 然后用于形貌观察;

DSC 测试: 在氮气气氛中进行, 扫描范围为 50 ~300 ℃, 升降温速率为 20 ℃ /min, 等温结晶试样需在 300 ℃ 保持 5 min, 以消除热历史;

POM 观察: 采用熔压方式在载玻片上制成约 0.1 ~0.2 mm 厚的薄膜, 在 220 ℃ 恒温 0.5 h 后观察试样的结晶形态。

2 结果与讨论

2.1 粘土在 PET 基体中的分散形貌

图 1 为不同的粘土及其相应的 PET 纳米复合材料的 WAXD 谱图。由图 1 可知, 经原位聚合后, 粘土的 001 峰均向低角度方向迁移, 并且衍射峰明显变弱或宽化, 说明粘土片层的层间距扩大、有序度降低。图 2 示出 PET 纳米复合材料的 TEM 照片。TEM 观察证实了这种较为典型的插层结构。由于粘土的分散状态对 PET 的结晶行为有很大影响, 而笔者所研究的试样均呈现相似的分散状态, 有利于排除此类干扰, 便于进行对比研究。

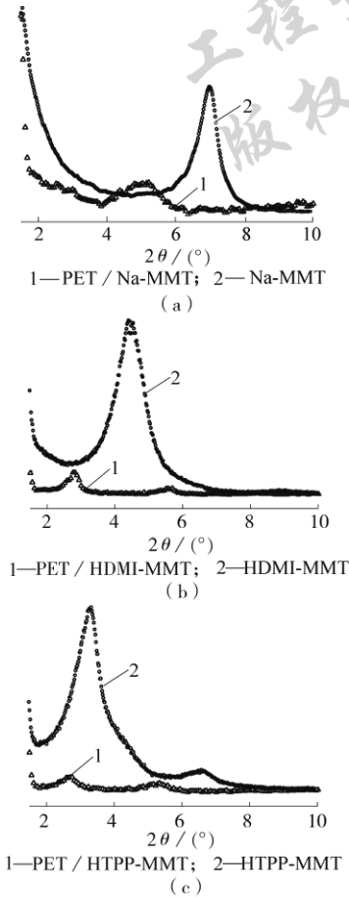
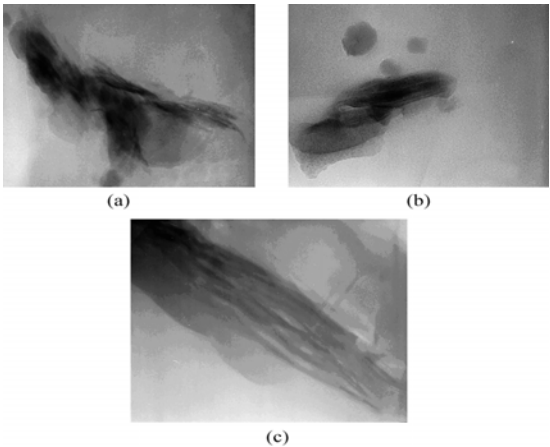


图 1 不同的粘土及其相应的 PET 纳米复合材料的 WAXD 谱图



a— PET/Na-MMT; b— PET/HDMI-MMT; c—PET/HTPP-MMT

图 2 PET 纳米复合材料的 TEM 照片

2.2 PET 纳米复合材料的结晶行为

(1) 金属元素对 DSC 分析结果的影响

表 1 列出了 5 种试样的一些主要参数。其中 PCN1、PCN2 和 PCN3 分别是含有 Na-MMT、有机改性粘土 HDMI-MMT 和 HTPP-MMT 的试样, PET-M 是含有 Na-MMT 所释放的金属元素的试样。图 3 示出 5 种试样的 DSC 曲线。由图 3 可知, 试样的熔点

表 1 试样参数

试样	粘土类型	粘土质量分数 /%	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_{cm} / ^\circ\text{C}$
PET	无	0	256	187
PCN1	Na-MMT	2	255	214
PCN2	HDMI-MMT	2 ¹⁾	255	198
PCN3	HTPP-MMT	2 ¹⁾	256	191
PET-M	无	0	256	210

注: 1) 有机改性 MMT 质量分数是指无机部分。

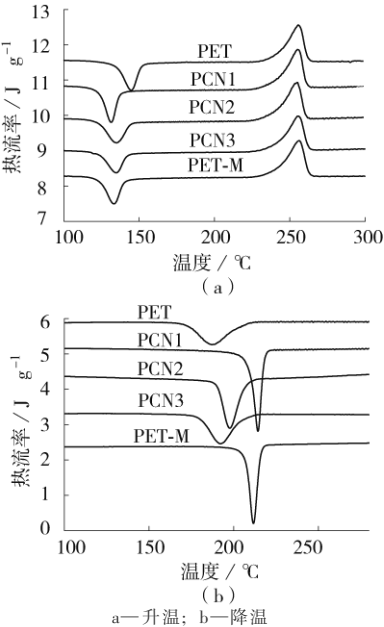


图 3 5 种试样的 DSC 曲线

(T_m) 差异很小, 熔融峰的峰形也都很相似, 但是试样的熔体结晶温度 (T_{cm}) 则明显不同。纯 PET 的 T_{cm} 仅为 187℃, 添加了 Na-MMT 的 PCN1 试样的 T_{cm} 达到 214℃, 但是, 添加了有机改性粘土的试样的 T_{cm} 与纯 PET 相比, 增幅要小得多, PCN2 的 T_{cm} 为 198℃, 而 PCN3 的 T_{cm} 则仅为 191℃, 接近于纯 PET。由于熔体中的原有晶核已被破坏, 因此 T_{cm} 主要受到成核速度的影响, 随着成核速度的加快, T_{cm} 有向高温方向移动的趋势。从图 3 可以判断, 体系中添加 Na-MMT 后, PET 的成核速度明显提高, 但是, 体系中添加有机改性粘土后, PET 的成核速度的加快趋势却不很明显。PET-M 的 T_{cm} 比 PCN1 略微低了 4℃, 达到了 210℃, 说明粘土中释放的金属元素有效提高了 PET 熔体的成核速度。

在 PET 缩聚过程中, 体系中主要是一些具有不同聚合度的二元醇, 将 Na-MMT 和有机改性粘土分别以乙二醇回流处理, 提取这些粘土所能释放的金属元素进行 ICP 分析, 结果列于表 2。由表 2 可知, 有机改性粘土所能释放的金属元素的量要少于 Na-MMT, 尤其是 HTPP-MMT 所能释放的金属元素的量更是明显地低于 HDMI-MMT, 这说明粘土所能释放的金属元素的量的变化很可能与有机改性剂的掩蔽效应有关。由于固定在粘土表面的有机改性剂分子覆盖了一部分粘土片层的表面, 加上它的自由端的热运动和位阻效应, 使得粘土表面与介质的有效作用面积大大缩小, 从而导致粘土在介质中释放的金属元素的量出现下降; 另一方面, 不同的有机改性剂分子大小尺寸不一样, 所能掩蔽的粘土表面大小就不一样, 从而导致不同有机改性粘土所能释放的金属元素的量有所不同。HTPP 阳离子在空间上的尺度要明显大于 HDMI 阳离子。

表 2 粘土所能释放的主要金属元素的量¹⁾

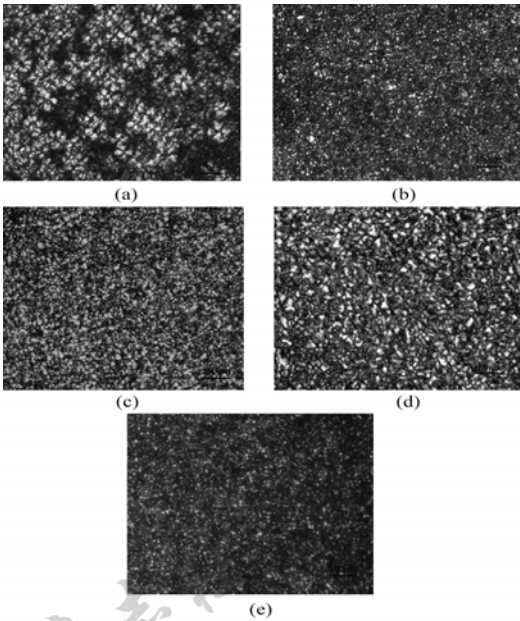
试样	金属元素的量 / $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$						
	Na	Al	Fe	Mg	Ca	Zn	Ti
Na-MMT	4 281	1 357	165.4	244.1	55.8	55.6	11.78
HDMI-MMT	780.3	573.5	138.6	7.55	13.19	6.37	15.91
HTPP-MMT	320.9	139.9	12.07	5.32	7.59	0.70	1.42

注: 1) 均相对于粘土的无机部分。

通过上述分析, 可以认为粘土所释放的金属元素可以加快 PET 的结晶, 而 Na-MMT 和有机改性粘土释放金属元素的能力不同是造成试样 PCN1 结晶速度明显快于 PCN2 和 PCN3 的一个重要原因。

(2) 结晶形貌

POM 可以直观地观察聚合物的结晶形貌, 图 4



a—PET; b—PCN1; c—PCN2; d—PCN3; e—PET-M

图 4 5 种试样的 POM 照片

示出纯 PET、PCN1、PCN2、PCN3 和 PET-M 的 POM 照片。由图 4 可知, 纯 PET 试样有许多完整的大球晶, 这些球晶均呈现出明显的 Maltese 十字图案, 其大小介于 50 ~100 μm (见图 4a)。而 PCN1 试样只有许多细碎的不规则亮点 (见图 4b), 可能是 PCN1 中的球晶过于细小, 偏光图案相互重叠引起的, 但已经可以充分说明 PET 中加入 Na-MMT 后, 在熔体结晶条件下的成核密度急剧变大, 使得球晶数量变多而尺寸变小。PCN2 试样的情况与 PCN3 试样有些类似, 也有许多不规则的亮斑 (见图 4c、图 4d), 这些不规则的亮斑尺寸明显比纯 PET 试样的球晶小, 而又明显大于 PCN1 试样中的亮点的尺寸。这说明 PET 中添加有机改性粘土后, 成核密度有所变大, 球晶变小, 但是其成核密度又明显小于添加 Na-MMT 的试样。PET-M 试样有很多细碎的不规则亮点 (见图 4e), 但观察不到明显的 Maltese 十字图案, 整体形貌与 PCN1 试样十分相似, 说明从粘土中释放出来的金属物质是 PET 的高效结晶成核剂, 能大大提高 PET 熔体结晶的成核密度。据此, 可以认为从粘土中释放出来的金属元素对 PET/粘土纳米复合材料的结晶行为有着不可忽视的影响。

(3) 结晶过程的计算和讨论

在 DSC 降温过程中, 由于温度扫描速度 (λ) 是恒定的, 因此 DSC 降温曲线上结晶峰的宽度 (ΔT_c) 大致决定了结晶时间 (t_c), 结晶焓 (ΔH_c) 由 DSC 降

温曲线上结晶峰的面积计算出, 据此可以计算出单位时间内释放出来的结晶热 (ΔE_i)。而 ΔE_i 在物理意义上与试样的平均结晶速度 (r_c) 成正比, 这样就可以依据 ΔE_i 的大小来大致比较不同试样的 r_c , 如式 1 ~ 式 3 所示。

$$t_c = \Delta T_c / \chi \tag{1}$$
$$\Delta E_i = \Delta H_c / t_c \tag{2}$$
$$\Delta E_i \propto r_c \tag{3}$$

表 3 汇总出不同试样的 DSC 降温曲线所提供的数据。由表 3 可知, 纯 PET 试样的 ΔE_i 值最低, 仅为 0.309 J/(g·s), 因此它的结晶速度最慢; PCN1 试样的 ΔE_i 值最大, 其结晶速度最快; PCN2 试样和 PCN3 试样的 ΔE_i 值高于纯 PET 而又明显低于 PCN1; PET-M 试样的 ΔE_i 值最接近 PCN1, 进一步说明粘土所释放的金属元素对 PET 结晶行为的显著影响。表 3 中 ΔE_i 的变化趋势与试样熔体结晶过程中的成核速度的变化是基本一致的, 即试样的成核速度较高, 则结晶速度也较快。

表 3 5 种试样在 DSC 降温过程中释放的 ΔH_c 和 ΔE_i

项 目	PET	PCN1	PCN2	PCN3	PET-M
$\Delta H_c / J \cdot g^{-1}$	38.9	47.2	44.4	41.4	45.1
$\Delta T_c / ^\circ C$	42	28	33	37	31
$\Delta E_i / J \cdot (g \cdot s)^{-1}$	0.309	0.562	0.448	0.373	0.485

图 5 为 5 种试样在 220℃ 结晶时的相对结晶度 (X_t) 随时间 (t) 的变化曲线。 X_t 的定义如式 4 所示。

$$X_t = \frac{A_t}{A_\infty} = \frac{\int_0^t \left(\frac{dH(t)}{dt} \right) dt}{\int_0^\infty \left(\frac{dH(t)}{dt} \right) dt} \tag{4}$$

式中: A_t ——介于 $t=0$ 到 $t=t$ 之间结晶峰的积分面积;
 A_∞ ——介于 $t=0$ 到 $t=\infty$ 之间结晶峰的积分面积;
 $H(t)$ ——一个无限小的时间间隔 (dt) 内的结晶放热量。

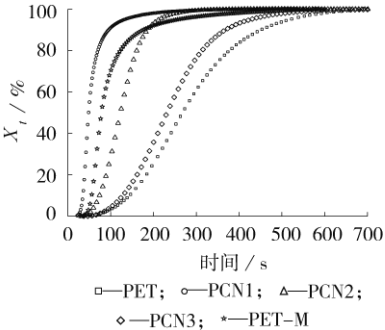


图 5 试样在 220℃ 等温结晶时 X_t 随 t 的变化曲线

根据 X_t-t 曲线可以得到试样在等温结晶过程中的半结晶时间 ($t_{1/2}$), 如表 4 所示。 $t_{1/2}$ 也是反映结晶速度的一个重要指标。其值越小, 则结晶越快。从表 4 可以看出, 纯 PET 试样的 $t_{1/2}$ 最大, 说明它的结晶速度最小; PCN1 试样的 $t_{1/2}$ 最小, PET-M 试样其次, 结晶速度也很快。PCN2 试样和 PCN3 试样的 $t_{1/2}$ 比 PET 的小, 而又比 PCN1 试样和 PET-M 试样的大。因此, PCN2 试样和 PCN3 试样的结晶速度明显比 PET 快, 但又慢于 PCN1 试样和 PET-M 试样。比较这些试样等温结晶和非等温结晶的数据可以看出, 两者表现出相同的趋势, 充分说明粘土在原位聚合过程中释放出来的金属元素对 PET/粘土纳米复合材料的结晶行为有着重要的影响。

表 4 试样在 220℃ 结晶时的 $t_{1/2}$

试样	PET	PCN1	PCN2	PCN3	PET-M
$t_{1/2} / s$	269	50	124	230	76

3 结语

粘土在原位聚合过程中能释放出一些金属元素, 这些金属元素是 PET 结晶的有效成核剂。这些金属元素的量取决于粘土的表面修饰状态, 由于有机改性剂的掩蔽作用, 有机改性粘土所释放的金属元素的量要低于原土, 从而使得采用有机改性粘土制备的 PET/粘土纳米复合材料的成核速度和结晶速度低于采用 Na-MMT 制备的 PET/粘土纳米复合材料。据此, 可以通过粘土表面的适当改性来调控 PET/粘土纳米复合材料的结晶行为, 以满足对结晶速度有不同要求的应用场合。

参考文献

[1] Imai Y, Nishimura S, Abe E, et al. High-modulus poly(ethylene terephthalate)/expandable fluorine mica nanocomposites with a novel reactive compatibilizer[J]. Chemistry of Materials, 2002, 14 (2): 477 - 479.

[2] 徐锦龙, 李伯耿, 李乃祥, 等. PET/有机蒙脱土纳米复合材料等温结晶动力学过程研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18 (6): 149 - 152.

[3] Ou C F, Ho M T, Lin J R. Synthesis and characterization of poly (ethylene terephthalate) nanocomposites with organoclay [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(1) : 140 - 145.

[4] Miltner H E, Assche G Van, Pozsgay A, et al. Restricted chain segment mobility in poly(amide) 6/clay nanocomposites evidenced by quasi-isothermal crystallization[J]. Polymer, 2006, 47 (3): 826 - 835.

[5] Maio E, Iannace S, Sorrentino L, et al. Isothermal crystallization in PCL/clay nanocomposites investigated with thermal and rheometric methods[J]. Polymer, 2004, 45(26): 8893 - 8900.

[6] Pilati F, Toselli M, Messori M, et al. On specific factors affecting the crystallization of PET: the role of carboxyl terminal groups and residual catalysts on the crystallization rate[J] . Polymer, 1997, 38 (17) : 4469 - 4 476.

[7] Guan Guohu, Li Chun Cheng, Zhang Dong, et al. The effects of metallic derivatives released from montmorillonite on the thermal stability of poly(ethylene terephthalate) / MMT nanocomposites[J] . Journal of Applied Polymer Science, 2006, 101 (3) : 1692 - 1699.

[8] Jog J P. Crystallization of polyethyleneterephthalate[J] . Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews, 1995, 35 (3) : 531 - 553 .

[9] Zhu J, Morgan A B, Lamelas F J, et al. Fire properties of polystyrene-clay nanocomposites[J] . Chemistry of Materials, 2001, 13 (10) : 3 774 - 3 780.

EFFECT OF METALLIC DERIVATIVES RELEASED FROM CLAY ON THE CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF PET/CLAY NANOCOMPOSITES

Guan Guohu¹, Zhou Wen², Li Chun Cheng¹, Zhang Dong¹

(1. Institute of Chemistry, The Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;

2. Institute of Chemical Defence, Beijing 102205, China)

ABSTRACT Poly(ethylene terephthalate) (PET) /clay nanocomposites were prepared by in-situ polycondensation. The crystallization behavior and morphology of the nanocomposites were studied in terms of DSC and POM. It was found that some metallic derivatives could be released from clay during in-situ synthesis of the nanocomposites, which could act as effective nucleating agents for PET. These metallic derivatives were important factors affecting the crystallization behavior of nanocomposites. The surface modification of clay had marked effects on metallic derivatives according to the ICP analysis.

KEYWORDS poly(ethylene terephthalate) , clay, nanocomposite, crystallization

《工程塑料应用》杂志社组团参观“第二十二届中国国际塑料橡胶工业展览会”邀请函

“第二十二届中国国际塑料橡胶工业展览会”将于2008年4月17日至20日,在上海新国际博览中心举行,为了给我刊协办单位领导、编委会专家、专委会会员、网站会员和广大读者、作者、广告主参观展会提供方便,《工程塑料应用》杂志社在展会组委会支持下,决定组团参观该展会。

本次组团参观该展会不收取任何费用。有关组团参观的各事项和参团代表免费优待项目如下:

1. 2008年4月17日9时开始至4月18日17时止,参观代表可凭本邀请函和3张个人名片到展馆“参观团接待室”《工程塑料应用》杂志社团队参观报到台报到。
2. 报到时领取VIP胸卡,豁免入场费20元,获赠展览会会刊一本(价值30元)及有关资料,凭VIP胸卡可在展馆内“海外买家接待室”免费享受茶点。
3. 组团参观代表可获赠:①精美礼品一份;②中国工程塑料工业协会加工应用专委会出版的《2007年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》光盘一套(内含论文100篇和近200名会议代表通讯录);③《工程塑料应用》期刊2008-4期1册。

参加组团参观展会的各位代表,请务必于2008年3月31日前填好以下参团登记表,传真或寄回至《工程塑料应用》杂志社,以确认为参团代表。

展览会详情请参阅《工程塑料应用》期刊2008-3期展会广告或登录工程塑料网(www.epa1973.com或www.中国工程塑料.com)查询。

《工程塑料应用》杂志社展台号:E6P09

请您及时与我们联系:

联系人:闫 烨 孙安垣

电 话:0531—85878057 85878278

(0) 13864199428 (0) 13506407890

传 真:0531—85947355 85878224

E-mail:5947355@sohu.com epa@epa1973.com

通讯地址:山东省济南市108信箱杂志社

邮 编:250031

网 址:www.epa1973.com

《工程塑料应用》杂志社
2008年3月10日

(本邀请函复印有效,阅后请转交有关人士)

附表 组团参观“第二十二届中国国际塑料橡胶工业展览会”回执

单位名称				联系人		
通讯地址				邮 编		
联系人电话			手 机			传 真
代表姓名						
职务/职称						
电话/手机						

注:请将回执发传真或寄回《工程塑料应用》杂志社,交责任人: