

聚对苯二甲酸丁二醇酯 - 层状硅酸盐纳米 复合材料的制备与性能*

柯扬船

(石油大学(北京))

摘 要 制备了聚对苯二甲酸丁二醇酯 - 层状硅酸盐 (LS) 纳米复合材料 (NPBT), 并研究了它的结晶特性. LS 的剥离片层起结晶成核中心作用并阻碍 PBT 球晶生长. LS 的质量分数为 1.0%~10.0% 时, NPBT 的热变形温度比纯 PBT 提高 30~50 °C, 结晶速率 ($1/t_{1/2}$) 比 PBT 提高约 30%~100%, 加工注模温度显著下降, 热降解性能变好. TEM 观测表明: NPBT 中 LS 片层的尺寸为 30~100 nm, 3% 的粒子发生团聚并与基体相分离. 选择适当的处理剂、控制 LS 加入量和加入方式可减少发生团聚的粒子.

关键词 有机高分子材料, 聚对苯二甲酸丁二醇酯, 层状硅酸盐纳米复合材料, 结晶成核, 热性能

分类号 TB324

文章编号 1005-3093(2003)05-0554-07

Preparation, nucleation and properties of poly (butylene terephthalate)-layered silicate nanocomposites

KE Yangchuan**

(State Key Lab of Heavy Oil Processing, University of Petroleum, Beijing 102200)

* Supported by Institute of Chemistry Research, The China Academy of Sciences, Badische Anilin & Soda Fabrik AG (BASF), Sino-Petrochemicals (Sinopec), Innovation Foundation of China National Petroleum Co.(CNPC), and State Key Lab of Heavy Oil Processing. Manuscript received March 26, 2003; in revised form July 2, 2003;

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(010)89733270, E-mail:kyc01@sohu.com

ABSTRACT Poly(butylene terephthalate)-layered silicate (LS) nanocomposites (NPBT) were prepared, and their crystallization, nucleation and their structure-properties were investigated. LS exfoliated layers form many nucleation centers preventing spherulitic from growth. NPBT's HDT is enhanced from 30 to 50 °C, its modulus increases greatly, its crystallization rate ($1/t_{1/2}$) is further enhanced 30%~100%, and its injection mould processing temperature is dramatically lowered compared with pure PBT for LS load from 1.0% to 10.0%. In NPBT, the average particle size of LS is from 30 to 100 nm with 3% of micron-sized agglomerations, which are phase separated from PBT matrix by TEM. The agglomerated particles can be reduced by the selection of proper treating reagent, control of LS load and the way of loading LS.

KEY WORDS organic polymer materials, poly (butylene terephthalate), layered silicate nanocomposites, nucleation, thermal property

* 中国科学院化学研究所、Badische Anilin & Soda Fabrik AG, 巴斯夫集团、中国石化集团、中国石化集团创新基金与重质油加工国家重点实验室资助项目。2003 年 3 月 26 日收到初稿; 2003 年 7 月 2 日收到修改稿。
本文联系人: 柯扬船, 北京市 102200, 石油大学(北京)重质油国家重点实验室

聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 具有结晶速度快、介电与力学性能高的特点, 主要用于制造计算机零部件、汽车部件、齿轮、特种外壳和电器等。但是其热变形温度 (HDT) 低、热性能差、热变形系数大以及对加工条件敏感限制了它的应用。用微米级滑石粉和碳酸钙填充等常规改性方法可提高 PBT 性能, 但是填充量过大将使材料的电性能不稳定。用插层聚合复合制备 PBT-层状硅酸盐黏土 (LS) 纳米材料 (NPBT) 是有效的改性方法之一, 此方法借鉴了制备 PP^[1,2]、PA6^[3~5]、PI^[6]、PET^[7~12] 和 PS^[13] 等纳米复合材料的经验。本文以少量 LS 与 PBT 复合制备 NPBT, 并研究其性能。

1 实验方法

实验用原料: LS 蒙脱土 (MMTs), 粒度约为 100 μm , 阳离子交换容量 (CEC) 70~110 mmol/100 g, Fe_2O_3 的含量低于 0.5%, 研磨粒度为 2~30 μm , 其中粒度小于 17 μm 的占 58% (体积分数), 工业级单体 1, 4- 丁二醇 (BD), DMT (dimethyl terephthalate), AP 级催化剂 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$, CP 级其它溶剂与试剂。

将 LS (或 MMTs) 黏土用多种有机试剂处理以满足聚合反应要求^[9~11]。制备 PBT-层状硅酸盐黏土纳米复合材料时, 依次将 2426.25 g DMT (dimethyl terephthalate)、1573.15 g 1, 4- 丁二醇 (摩尔比 BG/DMT=1.4) 和 LS 悬浮体放入容量为 50 L 的反应釜内, 并升高温度。然后将部分钛酸丁酯 ($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$) 和助催化剂 $\text{SnO}(\text{OH})(n-\text{C}_4\text{H}_9\text{O})$ 加入。升温后, 脱水使水的含量下降到大约 1.0% 以下。酯交换反应持续 2~4 h, 反应温度为 140~220 $^\circ\text{C}$ 。此阶段结束后, 加入助剂 0.05 g 己二胺 ($\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$), 再补加其余催化剂, 使 Ti/DMT 的浓度为 $(4\sim 7)\times 10^{-5}$, 使聚合反应持续 1~3 h, 反应温度为 240~270 $^\circ\text{C}$, 真空度 80 Pa 以下, 产物冷水切粒。将 NPBT 切粒样品真空干燥 (100 $^\circ\text{C}$ ~120 $^\circ\text{C}$ 4 h) 后用于压膜。压膜样品经过熔体-淬火过程 (油压 5 MPa 5 min) 在冰-水混合体系中制成。用此方法制备厚度为 1 mm 的薄膜。

将 NPBT 样品溶于 50/50 (w/w) 1, 1, 2, 2-tetrachloro ethane ($n_D^{25} = 1.5250$) 和苯酚混合溶剂中, 然后用 Ulman 黏度仪器测定浓度为 0.1 g/100 mL 的样品黏度 (温度 25 ± 0.1 $^\circ\text{C}$)。参照文献^[9~12]中的方法测定弯曲强度与断裂伸长等性能。薄膜样品的 X-射线衍射实验在 Regaku/D-Max RA12kV 衍射仪上完成, 样品的尺寸为 10 mm \times 10 mm, 扫描速率为 2 $^\circ$ /min., 在 1.0 $^\circ$ ~40.0 $^\circ$ 范围测定, $\text{CuK}\alpha$ 射线; TEM (Hitachi S-800H) 实验用样品: 将 PBT 和 NPBT 在环氧树脂中包埋固化, 将用金刚石刀超薄切片切得的薄膜 (50~100 nm) 转移到铜网上, 用 OsO_4 蒸汽 (剧毒) 染色以观察其球晶。在 PE-series 7 上完成 DSC 热扫描实验, 温度范围为 30~270 $^\circ\text{C}$, 速率为 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。非等温结晶实验: 将切粒放入 Al 坩埚 (重 8~12 mg), 从 30~300 $^\circ\text{C}$ 升温, 再从 300~30 $^\circ\text{C}$ 降温 (N_2 气保护, 流速 40 mL/s), 扫描速率 5~40 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。每次测试用标准物锡校正。使用质量相同的样品在 PE-series TGA-7 上完成 TGA 实验, 温度范围为 50~1000 $^\circ\text{C}$, 升温速率为 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 。按照 GB-1634-79 标准制备用于测量热变形温度 (HDT) 样品, 尺寸为 120 mm \times 10 mm \times 12 mm., 将样品在挤出机上 270 $^\circ\text{C}$ 挤出。测试条件: 介质为聚二甲基硅烷 (polydialkylsiloxane), 压力为 1.84 MPa, 测试标准: ASTM D648。

2 结果与讨论

2.1 NPBT 的性能

表 1 表明, LS 为 2% 以下时, 片层间距从 1.12 nm 扩大到 3.5 nm 以上, 最终导致片层完全剥离, d_{001} 峰消失(∞). 增加 LS 的含量, NPBT 模量 (E_b) 和颗粒尺寸 (D) 增加, 而缺口冲击强度 IZOD 及弯曲强度 σ_b 稍有下降. LS 为 1.0% 时, IZOD 值为 45.1 MPa, 高于纯 PBT; LS 为 5% 时, IZOD 降到 37.4 MPa; NPBT 弯曲强度比 PBT 提高, 拉伸模量比 PBT 提高近 2 倍以上. 表 1 的 IZOD 结果不同于 PP-LS(其弯曲强度比纯 PP^[1,2] 高). 与 PBT 相比, NPBT 的 HDT 增加 30~50 °C, 而 LS 超过 5% 时, HDT 数值的再增加程度有限.

表 1 以月桂胺处理黏土得到的 NPBT 的结构性能参数

Table 1 Structure and properties of NPBT with its clay treated by laurilamine (mass fraction of LS 1.0%~10.0%)

LS loading /%	d_{001} /nm	η /dl·g ⁻¹	D /nm	Izod /J·m ⁻¹	σ_b /MPa	E_b /MPa	HDT / °C
0	-	0.90	-	44.3	105	1700	75
1.0	4.5~ ∞	0.92	10~100	45.1	110.9	2650	-
2.0	3.5	0.86	30~100	41.2	106.8	2900	111
5.0	2.5	0.87	30~100	37.4	104	3700	120
10.0	2.5	0.85	30~100	brittle fracture	95.2	-	121
100*	1.12	-	-	-	-	-	-

Notes: d_{001} , interlayer distance of LS; η , viscosity; D , particle diameter by TEM statistics^[11]; Izod, notched izod impact strength; σ_b and E_b , bending strength and modulus; HDT, heat of distortion; *, Stands for pure LS.

2.2 NPBT 的热性能与结晶

采用三种插层剂处理 LS. 随着插层剂的不同, 其 HDT 提高幅度为 30~50 °C (表 2). 其与聚合物链的匹配和 LS 的加入量都对 HDT 有显著影响. HDT 提高幅度比报道的 PET-LS 纳米复合材料^[8,11] 的大. 试剂分子链长度等于 PBT 单元链中的丁二醇链长的 3~4 倍, 既利于片层剥离, 又利于剥离后与基体的相容.

表 2 蒙脱土加量不同时 NPBT 的热变形温度

Table 2 HDT of NPBT with different LS loads treated by intercalation reagent

Interclation reagent	LS load(mass fraction, %)	Heat distortion temperature*/ °C
HOOC(CH ₂) ₅ NH ₂	3.0	112
HOOC(CH ₂) ₅ NH ₂	5.0	120
CH ₃ (CH ₂) ₁₁ NH ₂	3.0	116
CH ₃ (CH ₂) ₁₁ NH ₂	5.0	120
CH ₃ (CH ₂) ₁₅ NH ₂	3.0	118

* measuring under the load of 1.84 MPa

有机黏土经月桂胺 (12-C) 处理后, NPBT 的热分解温度从 391 °C 增到 401 °C (LS 质量分数为 1%~10%), 比纯 PBT 的 390 °C 高, NPBT 熔点下降 (PBT 为 225~235 °C)(表 3). 片层通过交联保护 PBT 分子链抑制其降解. 纳米颗粒成核的表面效应, 提高了热容量, 延缓了热降解. NPBT 的注塑温度 (InjecT) 比 PBT 显著降低, 这源于 PBT 球晶被细化, 片层表面能增加而熔点降低, 使 NPBT 的流变性好于 PBT.

表 3 有机黏土经月桂胺 (12-C) 处理后的 NPBT 热性能和加工性能

Table 3 Thermal properties and process properties of NPBT*

Sam.ID	LS Load /%	HDT ^a / °C	T _d / °C	T _m / °C	InjecT ^b / °C	Product Surface
1	0.0	75.0	390	231	110	Bright
2	5.0	116.0	391	230	55	Bright
3	7.0	118.0	401	221	-	Bright
4	10.0	121.0	395	223	58	Little Bright

*LS treated by laurilamine; a, Measuring under the load of 1.84 MPa; b, InjecT, injection mould temperature

LS 加入方式包括: 处理的 LS 以干粉态或者湿凝胶态与 PBT 单体聚合. 则干粉态加入方式聚合得到的 NPBT 有较低的结晶速率和较高的机械性能^[11]. NPBT 的结晶和成核行为用 Avrami 方程^[11] $\text{Ln}\{-\text{Ln}[1-X(t)]\} = \text{Ln}k + n\text{Ln}t$ 表征, 其中 $X(t)$ 为结晶度, k 和 n 为结晶动力学参数和 Avrami 数, n 反映结晶增长方式. 用结晶度 $X(t)=50\%$ 处对应时间 t 的倒数 ($1/t_{1/2}$) 表示结晶速率, 则 $1/t_{1/2} = 1/(\text{Ln}2/k)^{1/n}$. NPBT 的非等温结晶 Avrami 曲线如图 1 示.

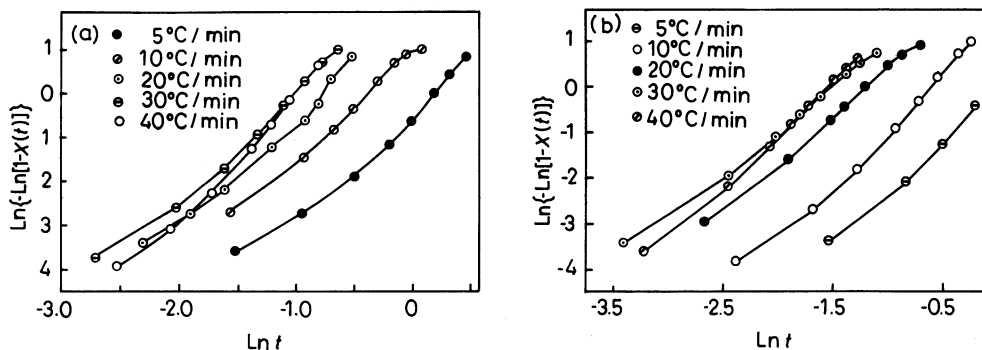


图 1 用 Avrami 方程表征的 DSC 非等温结晶行为

Fig.1 DSC nonisothermal crystallization behavior by Avrami equation, (a) PBT, (b) NPBT 5% clay load

NPBT 和 PBT 在 20~40 °C /min 非等温结晶热扫描速率下经过了不同的结晶过程. NPBT 的结晶曲线穿过 30~40 °C /min 高速扫描区并交叉, 而 PBT 则在 20~40 °C /min 热扫描区交叉. 这种结晶行为反映出 NPBT 的高温稳定性比 PBT 稍好, 与其 HDT 热性能对应. 由曲线的截距值和斜率, 可获得参数 k 和 n , 可以计算出结晶速率 (表 4). NPBT 的结晶速率 ($1/t_{1/2}$) 在

各个热扫描速度下都比 PBT 高约 30%~100%, PBT 自身的高结晶速率可通过引入纳米颗粒进一步提高. 由 PBT 和 NPBT 的 n 值, 推断其结晶增长方式类似.

表 4 PBT 和 NPBT 的结晶参数比较

Table 4 Comparison of crystallization parameters for PBT and NPBT

Sample ID	Parameter	Thermo-scanning rate/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$				
		5	10	20	30	40
PBT-0	$1/t_{1/2}$	0.94	1.69	2.46	3.15	2.99
	n	2.24	2.38	2.34	2.36	2.69
PBT-5	$1/t_{1/2}$	1.20	2.09	3.817	5.24	5.35
	n	2.39	2.31	2.05	1.86	2.20

2.3 NPBT 的形态

只加入很少量 LS(5% 以下) 就使 NPBT 的 HDT 大幅度提高, 是片层剥离和结晶成核行为所致. LS 表面的羟基^[11] 越多, 片层剥离越充分, 露出表面羟基越多, 与基体作用越强, 这就是要求处理剂具有适当链长的原因. 图 2a 是 PBT 球晶的 TEM 形态.

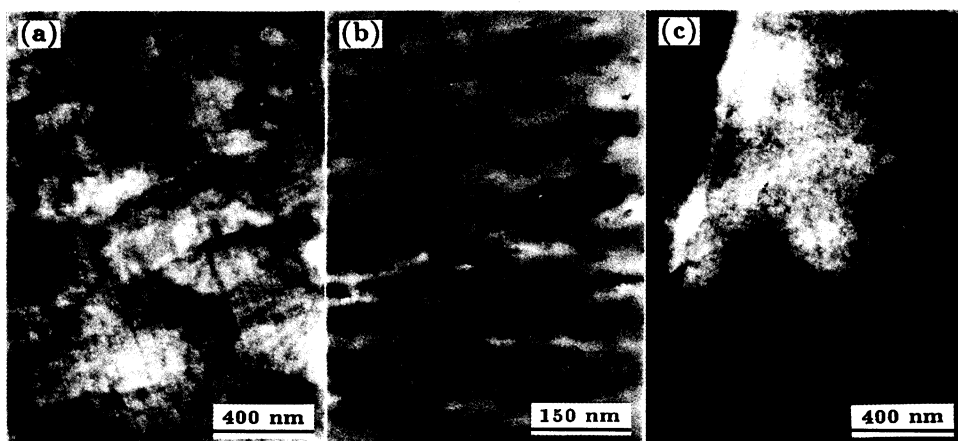


图 2 PBT 球晶的 TEM 形态

Fig.2 TEM morphologies for PBT spherulitic (a), NPBT with LS load of 2% by ethanolamine (b), and NPBT with 2.0% of LS by laurilamine (c)

加入 LS 形成剥离片层的成核中心, 阻碍球晶的生长并使其消失(图 2b, c). 乙醇胺链段很短, 即使与基体有键合作用, 但片层剥离差, 颗粒团聚严重. 只有长链月桂胺对 LS 剥离效果好得多, 再次说明只有处理剂链的长度适当, 才能形成片层剥离及尺寸类似的成核中心, 并增强与 PBT 分子链的相互作用, 提高 HDT.

在插层聚合 NPBT 中, LS 甚至可达 10%, 这一优点对 PBT 的重要实际意义是, NPBT 对 LS 的加入不太敏感, 即能容纳更多 LS(与 PET 和 PS 等比较). 但是, 如果 LS 超过 5.0%, 团聚

颗粒的尺寸增大到 200~1000 nm, 团聚粒子约为 3%, 并与基体 PBT 产生相分离 (图 2b). LS 片层团聚及其与基体相分离是 NPBT 力学性能下降的原因.

2.3 多晶型

NPBT 的纳米效应, 在 HDT、加工性能与热降解性能方面表现得比较明显. 这些效应与晶型的关系还可用 WAXD 研究. PBT 晶体是常规球晶和非常规球晶的混合.

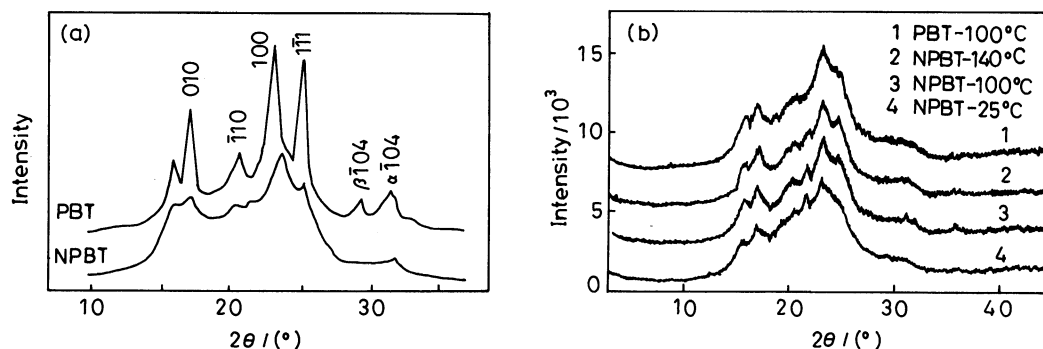


图 3 WAXD 图形 (a)NPBT 和 PBT, (b)NPBT 不同温度下退火 30 min

Fig.3 WAXD patterns (a) NPBT and PBT, (b) NPBT annealing at different temperatures for 30 min

拉伸时 PBT 薄膜出现 α 和 β 混合晶型, 在峰位 $2\theta=30^\circ$ 附近有两个峰, 其一为 α 三斜晶型, 另一为 β 三斜晶型^[14], 熔点分别为 $T_m(\alpha) = 224^\circ\text{C}$ 及 $T_m(\beta) = 212^\circ\text{C}$ (图 3a). 在图 3b 中, NPBT 与 PBT 的主要峰位类似, 在 $2\theta = 20\sim 25^\circ$ 峰位变化明显, 但 NPBT 中并未出现 β 晶型. NPBT 在不同温度等温结晶 30 min 后, WAXD 峰位转移, 峰强度也产生变化, α 和 β 几乎合并到一起, α 占主要地位. 在这些条件下, WAXD 图都未清楚表示出 β 多晶型的产生, 认为 NPBT 中尚未形成不稳定晶型, 即 LS 片层成核形成的大小类似晶粒未诱导多晶型产生. 这实际上明确了以上各种纳米效应并非多晶型转化产生, 而是由剥离片层的成核所产生的.

3 结 论

与其他聚合物比较, NPBT 中由纳米成核引起的热效应明显, 其 HDT 提高 30~50 °C, 热降解性能提高, 加工模温显著下降; 纳米颗粒引起的球晶细化及阻碍成长效应也明显. 纳米颗粒分散尺度为 30~100 nm, 约 3% 的团聚片层与 PBT 基体相分离, 导致 NPBT 某些性能下降. PBT 具有比其他聚合物容纳更多 LS 黏土的特点.

参 考 文 献

- 1 Q.Zhang, Q.Fu, L.X.Jiang, Y.Lei, Preparation and Properties of Polypropylene-clay Nanocomposites, *Polymer International*, **49**(12), 1561(2000)
- 2 M.Kawasumi, N.Hasegawa, M.Kato, A.Usuki, A.Okada, Preparation and Mechanical Properties of PP-Clay Hybrids, *Macromolecules*, **30**, 6333(1997)
- 3 R.Krishnamoorti, E.P.Giannelis, Rheology of end-Tethered Polymer Layered Silicate Nanocomposites, *Macromolecules*, **30**, 4097(1997)
- 4 D.M.Lincoln, R.A.Vaia, Z.-G.Wang, B.S.Hsiao, Secondary Structure and Elevated Temperature of Crystalline Morphology of Nylon-6/Layered Silicate Nanocomposites, *Polymer*, **42**, 1621(2001)
- 5 Z.Qi, Q.Li, Y.Zhou, A Kind of Nylon-6/clay Nanocomposites and Their Preparation, CN1396436, 03(1996)
- 6 Z.K.Zhu, Y.Yang, J.Ying, X.Y.Wang, Y.C.Ke, Z.N.Qi, Preparation and Properties of Organo-Soluble MMTs/PI Hybrid Materials, *J.Appl.Polym.Sci.*, **73**, 2063(1999)
- 7 Z.N.Qi, Y.C.Ke, Y.Z.Zhou, A Kind of PET-Layered Silicate Nanocomposite and Its Preparation, 971040559 (Chin. Pat Appl.)
- 8 Z.N.Qi, Y.C.Ke, Y.Z.Zhou, A Kind of PBT-Layered Silicate Nanocomposite and Its Preparation. 971041964 (Chin. Pat. Appl.)
- 9 Y.C.Ke, Z.N.Qi, C.F.Long, Crystallization, Properties, and Crystal and Nanoscale Morphology of PET-Clay Nanocomposites, *J.Appl.Polym.Sci.*, **71**, 1139(1999)
- 10 Y.C.Ke, C.F.Long, *Crystallization and Nanostructure of PET-Layered Silicate Nanocomposite*, *Internat.Symp.on Polym Physi.*(Guilin, China, 1997) p158, Nov.25-29
- 11 Y.C.Ke, *Polyester-Layered Silicate and their Industrial Development*, *Postdoctoral Research Report* (Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 1998)
- 12 Y.C.Ke, Z.B.Yang, C.F.Zhu, Investigation of Properties Nanostructure, and Distribution in Controlled Polyester Polymerization with Layered Silicate, *J.Appl.Polym.Sci.*, **85**(13), 2677(2002)
- 13 B.Hoffman, C.Dietich, R.Thomann, C.Fredrich, R.Mulhaupt, Preparation and Properties of PS-Clay Nanocomposites., *Macromol.Rapid Commun*, **21**, 57(2000)
- 14 M.G.Brereton, G.R.Dowies, R.Fakeways, Crystal Lattice Transition of Poly(butenediol Terephthalate), *Polymer*, **19**(1), 17(1978)