

熔融法制备聚氧化乙烯 蒙脱土杂化材料及其结晶行为

呼 微¹ 李作思² 姬相玲^{1*} 蒋世春¹ 董德文¹ 姜炳政¹

(¹中国科学院长春应用化学研究所高分子物理开放实验室 长春 130022)

(²吉林化学工业公司电石厂 吉林)

关键词 聚氧化乙烯,蒙脱土,熔融插入,纳米杂化

中图分类号: O633.11

有机/无机纳米杂化材料于 80 年代末兴起,综合了有机高分子易加工的特性和无机物的高刚性、高强度等特点,成为材料科学中很有发展前途的一种新型材料^[1]。其中聚合物/蒙脱土纳米杂化材料尤其成为研究的热点之一。蒙脱土是一种片层状硅酸盐,层厚约 1 nm,层表面具有过剩的负电荷易与有机或无机阳离子交换得到离子型粘土,导致层间距增大,聚合物在适当条件下插入到层间,使粘土层崩塌,解离为单层,粘土以纳米数量级的片层分散于聚合物基体中,形成具有优良性能的纳米级复合材料^[2,3]。制备纳米杂化材料主要有原位聚合法及聚合物直接插入法^[4~6]。对多数聚合物来说,找到适当的单体或与聚合物基体相容的溶剂是采用上述方法的关键。本文介绍一种更好的由熔融聚合物直接插入到蒙脱土层间的方法,由 PEO 与蒙脱土制备成纳米复合材料,研究了其结晶行为,并探讨了它们的复合机理。

试剂:蒙脱土(AR,瑞士 Serva 公司);X 己内酰胺(AR,北京西中化工厂),聚氧化乙烯(PEO)(重均分子量:20000,上海试剂一厂);聚 X 己内酰胺(PCL)、聚乙烯(PE)(AR)。

样品制备和表征:将蒙脱土用 X 己内酰胺进行表面处理,取 5 g 蒙脱土放入 150 mL 水中,搅拌,将 40.7 g X 己内酰胺放入分散好的蒙脱土的分散液中,滴加 1.2 mL 的盐酸(36%),将上述混合物搅拌 40 min,过滤,真空干燥 1 d 得表面处理好的蒙脱土样品。

取 2.8 g PEO、PCL、PE 及 7.2 g 蒙脱土样品在玛瑙研钵中充分混合研磨,用压片机于 20 MPa 下压成薄片,80℃下分别处理 0.2 及 6 h。

D/max II B 型 X 射线衍射仪(日本理学),Cu 靶,波长 0.154 nm, $2\theta = 2^\circ \sim 30^\circ$;PERKIN-ELMER-7 型热分析仪,升温速率 10℃/min。

结果与讨论

图 1 为蒙脱土和 PEO/蒙脱土杂化样品的 XRD 谱图。图中可见经表面处理过的蒙脱土(图 1b)的 001 峰(2.70°)比未经处理的蒙脱土(图 1a)的 001 峰(3.50°)要低,根据布拉格公式计算两者夹层间距分别为 2.52 和 3.22 nm,说明经表面处理过的蒙脱土夹层中由于插入有机物分子,使层间距扩展。

从 PEO/蒙脱土杂化样品分别经不同时间热处理后的 XRD 谱图(图 1c~1e)可见,未经热处理的样品具有蒙脱土(3.45 nm)及结晶 PEO 的特征峰(0.46, 0.38 及 0.34 nm),蒙脱土层间距略有扩大,可能因为在压力作用下一些 PEO 分子吸附在蒙脱土表面,并有少量插入到蒙脱土夹层中;样品经 80℃热处理后,对应于未插入蒙脱土的 PEO 及结晶 PEO 的特征峰都明

显减弱,并出现了与 PEO 蒙脱土杂化材料相对应的一系列新峰. 经 6 h 热处理后,结晶 PEO 的特征峰变得很小;而蒙脱土对应的特征峰明显左移,层间距扩大到 3.94 nm(经 2 h 热处理的蒙脱土层间距为 3.77 nm),说明 PEO 已插入到了蒙脱土片层间.

从 PEO 蒙脱土经不同时间热处理的样品的 DSC 分析结果(图略)可知,未经热处理的 PEO 的熔融峰要比经 2 h 6 h 热处理的大很多. 随加热时间的增长,越来越多的 PEO 分子链插入到蒙脱土片层中,相对于结晶 PEO 分子的数目明显减少. 经 6 h 热处理后的吸热峰变得很小,表明大部分 PEO 已经插入到蒙脱土中. 与 PEO 蒙脱土杂化材料的 XRD 测试得到的特征峰和结晶 PEO 对应的特征峰减弱相一致. 仅存的小面积吸热峰是由未插入到蒙脱土中并吸附在蒙脱土颗粒表面的小部分可结晶的 PEO 引起.

表 1 是 PEO PCL 和 PE 与蒙脱土复合成的杂化材料经不同时间的热处理后的实验结果. 结果可见,随着吸热峰的降低,熔融温度(t_m)及由 DSC 测得的结晶度(f_c)随之降低,这是由于插入到蒙脱土层间的 PEO 分子的折叠、堆砌受到限制,阻止了聚合物晶体的生长,使晶片变薄所致. PEO 与蒙脱土的复合材料未经热处理样品的 ΔH 降低也较大. 主要是因为蒙脱土是一种尺寸在 1~100 nm 之间的层状硅酸盐,经 X 己内酰胺表面处理后,表面极性增加,使很多 PEO 分子易于吸附在其表面和内部,大大降低了 PEO 的结晶度. PEO 及 PCL 与蒙脱土经热处理后,熔点、焓变随加热时间的增加而降低(原因如前面所述),而且降低的幅度随热处理时间的延长而减小. 说明加热到一定时间后,大部分 PEO 或 PCL 分子进入蒙脱土片层间,其片晶厚度由于受到限制而不能继续增大,熔点降低的幅度也随之减小;PE 处理前后变化很小,说明 PE 的片晶厚度没有明显变化,即只有 PE 分子未插入到蒙脱土片层中.

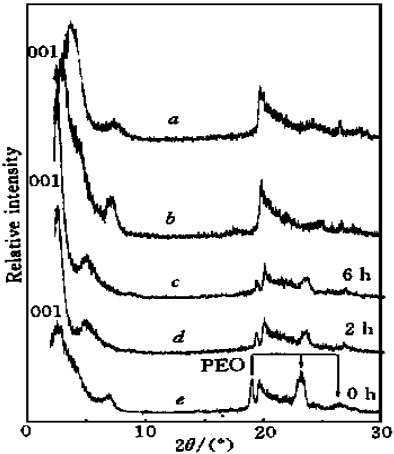


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of montmorillonite and PEO /montmorillonite
a. Montmorillonite;
b. Montmorillonite after surface treatment;
c~ e. PEO /montmorillonite hybrids after heat treatment at 80 °C for different time

Tab. 1 DSC results for PEO(PCL, PE) /montmorillonite hybrids after heat treatment

	Time of heat treatment/h									
	Pure PEO	PEO			PCL			PE		
		0	2	6	0	2	6	0	2	6
$\Delta H /(\text{J}^\circ \text{ mol}^{-1})$	183.9	44.1	34.3	33.1	37.9	14.7	11.6	144.5	146.7	132.7
$t_m / ^\circ\text{C}$	70.4	66.7	44.8	44.5	65.7	57.6	56.5	128.6	127.6	128.9
$f_c / \%$	83	71	55	53						

两种结果的差异可能是 PEO 和 PCL 都是极性较大的高分子,易发生较强的相互作用而被吸附并插入到蒙脱土层间,形成插入型杂化材料;相反,PE 的极性较小,大部分都游离于蒙脱土片层之外,难以形成以上所述的杂化复合材料. 关于 PEO PCL 分别与蒙脱土复合得到的杂化材料的复合效果的差别还在进一步研究中.

我们用熔融插入法可以得到聚合物与蒙脱土的杂化材料,驱动力也许是聚合物与蒙脱土

片层极性间较强的相互作用. 熔融法对目前无法得到的某些新型有机/无机杂化材料具有重要意义, 不再使用溶剂, 也使得到的材料更加纯净, 并有一定的经济效益.

参 考 文 献

- 1 Akelah A, Moet A. *J Appl Polym Sci: Appl Polym Sym*, 1994, **55** 153
- 2 Ginnelis E P. *Adv Mater*, 1996, **8** 1
- 3 Solin S A. In Dresselhaus M S ed. *Intercalation in Layered Solid*. New York Plenum Press, 1986 145
- 4 Usuki A, Koiwai A, Kojima Y, et al. *J Appl Polym Sci*, 1995, **55** 119
- 5 Aranda P, Ruiz-Hitzky E. *Chem Mater*, 1992, **4** 1395
- 6 Messersmith P B, Stupp S I. *J Mater Res*, 1992, **7** 2599

Preparation of Poly(ethylene oxide)/Montmorillonite Nanocomposite Hybrids by Melt Intercalation and Crystallization Behavior

HU Wei¹, LI Zuo-Si², JI Xiang-Ling^{*}, JIAN G Shi-Chun¹,

DONG De-Wen¹, JIAN G Bing-Zheng¹

(¹*Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022;*

²*Calcium Carbide Factory, Jilin Chemical Industry Company, Jilin)*

Abstract Poly(ethylene oxide)/montmorillonite nanocomposite hybrids were prepared by melt intercalation. The X-ray diffraction patterns showed that the layered spacing enlarged from 2.52 nm (for pure montmorillonite) to 3.94 nm for hybrid and the diffraction intensity of crystalline PEO was decreased. The DSC results exhibited a great decrease of the PEO/montmorillonite, implying that PEO molecules are easily intercalated into the layered montmorillonite. Thus, the low crystallinity in composite products is caused by the confinement of PEO molecule motion between the montmorillonite layers. The intercalating mechanism between PEO and montmorillonite has been discussed briefly.

Keywords poly(ethylene oxide), montmorillonite, melt intercalation, nanocomposite hybrid