

微波辅助原位聚合法制备聚乳酸/蛭石纳米复合材料

张 坤, 徐 静, 王 瑞, 陈 昊

(山东农业大学化学与材料科学学院, 山东 泰安 271018)

摘要:对蛭石(VMT)有机改性后,以丙交酯为单体,在催化剂存在的条件下采用微波辅助原位聚合法制备聚乳酸/蛭石(PLA/VMT)纳米复合材料。利用广角X射线粉末衍射法(WAXD)、傅立叶红外光谱法(FT-IR)以及差示扫描量热法(DSC)对材料进行了表征。对蛭石的添加量对材料的插层效果以及材料性能的影响进行了讨论。结果表明,在反应时间很短的情况下,蛭石即可以纳米尺寸分布在PLA中。随蛭石含量的不同,分别得到了剥离型和插层性PLA/VMT纳米复合材料。

关键词:蛭石;聚乳酸;微波;纳米复合材料

中图分类号: TB383 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-7555(2009)11-0162-03

聚乳酸是一种具有良好生物相容性的合成类生物降解高分子材料,其应用前景广阔。为了进一步提高其综合性能,国内外采用制备聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料的方法对其进行改性^[1,2]。通常采用的制备方法为聚乳酸熔融插层、溶液插层和单体聚合法^[3]。与蒙脱土相比,蛭石同样具有2:1型层状硅酸盐结构,且具有较强的阳离子交换能力,价廉易得,用于制备聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料前景看好^[4]。研究表明,在微波辐射下聚合反应可以得到不同程度的加快^[5,6]。目前,利用微波辅助原位聚合法制备聚乳酸/蛭石纳米复合材料的研究在国内外仍未见报道。因此,本文探索了聚乳酸/蛭石纳米复合材料的微波辅助制备方法,并对其性能进行了初步研究和分析。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

蛭石(VMT):取自普通包装材料的内填充物;丙交酯:济南岱罡生物科技有限公司,用前采用乙酸乙酯重结晶;辛酸亚锡:分析纯, Sigma;十六烷基三甲基溴化铵:分析纯,天津市巴斯夫化工有限公司;三氯甲烷及甲醇:分析纯,天津市凯通化学试剂有限公司。

1.2 蛭石的有机化改性

1.2.1 钠化处理:将蛭石用球磨机磨成粉末,过300 mesh筛子后在稀盐酸溶液中浸泡24 h,用蒸馏水清洗

至用AgNO₃溶液检测无Cl⁻存在,加入无水碳酸钠,20 mL 50%的乙醇溶液在80℃搅拌条件下反应4 h,反应结束后清洗至无CO₃²⁻,干燥,得钠化蛭石。

1.2.2 有机化处理:取钠化蛭石5.0 g加入三口烧瓶,加入含1.5 g十六烷基三甲基溴化铵的水溶液,在80℃搅拌3 h,用去离子水清洗至无Br⁻存在,干燥即得有机化蛭石粉末。

1.3 PLA/VMT纳米复合材料的制备

1.3.1 丙交酯预插层:称取丙交酯1.5 g及有机化蛭石研磨均匀后置于微波反应管中,于100℃硅油浴熔融混合30 min。

1.3.2 微波辅助原位聚合制备 PLA/VMT 纳米复合材料:在上述完成丙交酯预插层后的微波反应管中加入约0.014 g辛酸亚锡,将其置于微波反应器中。微波合成反应条件为:在一定加热功率下,目标保持温度为60℃,升温时间为5 min,保持时间为10 s;继续升温,目标保持温度为100℃,保持时间为10 min。

反应结束后将产品溶于氯仿配成1%溶液,玻璃板铺膜,干燥。

按照以上方法,依次制备蛭石含量为1%、2%、4%和6%的PLA/VMT复合材料。

1.4 测试分析

1.4.1 红外光谱(IR):Nicolet380型傅立叶变换红外

收稿日期:2008-10-15

通讯联系人:徐 静,主要从事功能高分子材料的研究, E-mail:jiayu@sdau.edu.cn

光谱仪。分辨率 4 cm^{-1} , 波数范围 $500\text{ cm}^{-1} \sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 采用薄膜法测定样品。

1.4.2 差示量热分析(DSC): 美国 TAQ10 分析仪, 氮气流速 20 mL/min , 升温速度 $10\text{ }^\circ\text{C/min}$ 。

1.4.3 广角 X 射线粉晶衍射(WAXD): 日本理学 D/MAX-1200 型铜转靶 X 射线粉末衍射仪测定产品的 WAXD 谱图与 $d(001)$ 值, 测量范围为 $2\theta = 1.5^\circ \sim 40^\circ$, 扫描速度和步长分别为 $5^\circ/\text{min}$ 和 0.05° 。

2 结果与讨论

2.1 蛭石的有机化处理

2.1.1 FT-IR 分析: 蛭石的有机化改性, 可以扩大片层间距, 便于单体或聚合物的插层, 增加与聚合物的亲和性。通过红外谱图对比可以看出, 经过改性的蛭石 (Fig. 1b) 在图中的 2918 cm^{-1} 和 2850 cm^{-1} 处分别出现明显的 C-H 伸缩振动吸收峰, 另外, 改性剂十六烷基三甲基溴化铵中存在的 N-H 键在 1473 cm^{-1} 和 719 cm^{-1} 处出现弱的吸收峰。红外谱图表明蛭石有机化改性成功。

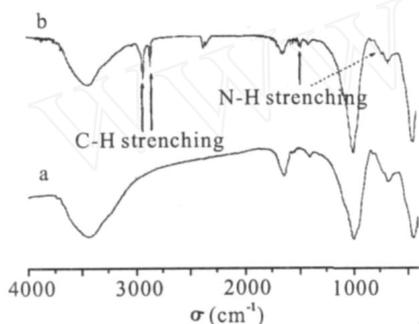


Fig. 1 FT-IR spectra of (a) VMT and (b) OVMT

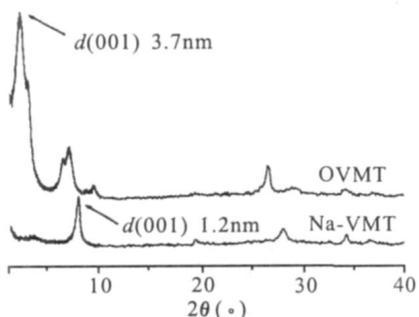


Fig. 2 WAXD patterns of Na-VMT and OVMT

2.1.2 WAXD 分析: 钠化处理的蛭石粉末是由晶单元组成, 由 X 射线衍射图谱 (Fig. 2) 可以看到在 7.3° 处具有非常明显的 (001) 面衍射峰, 层间距约为 1.2 nm 。经过有机化处理后的蛭石 (OVMT) 与蛭石原土对比, (001) 峰很强烈, 峰位置明显左移, 所对应的层间距扩大到 $d = 3.7\text{ nm}$, 增加了 2.5 nm 。根据 Vaia^[7] 等人对长链有机铵盐在粘土片层间的排布方式的研究,

基于蛭石层片间距增加的距离, CTA^+ 在蛭石层间应采取垂直于蛭石相邻片层的双层垂直方式排列。

2.2 PLA/VMT 纳米复合材料的制备

Fig. 3 为制备 VMT 含量 1% 的纳米复合材料的微波辅助记录图。从图中曲线可以看出, 在反应的第一阶段, 体系的温度在微波反应器的设置条件下匀速升高, 而在第一阶段加热结束后, 体系温度迅速上升, 在 2 min 之内迅速达到 130°C , 为了使反应完全, 将反应时间延长, 目标保持温度为 100°C , 在谱图中发现保持反应时间 10 min 后, 在此后的时间里并没有再次出现聚合放热的情况。因此复合材料的制备, 第二阶段的保持时间均为 10 min , 与传统的熔融加热制备法^[8] 相比有了明显的改进。

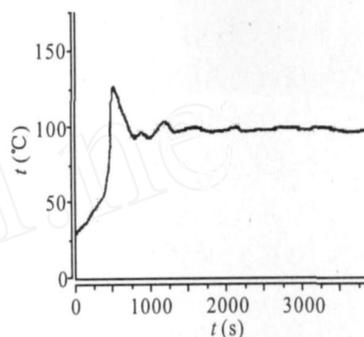


Fig. 3 The reaction time-temperature curve for microwave assisted synthesis of PLA/1%VMT nanocomposite

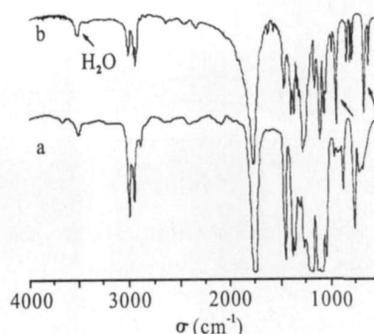


Fig. 4 FT-IR spectra of (a) PLA/VMT nanocomposite and (b) actide

2.3 PLA/VMT 纳米复合材料表征

2.3.1 FT-IR 分析: 通过对比丙交酯和聚乳酸/蛭石纳米复合材料的红外谱图 (Fig. 4) 可以看出, 复合材料的红外谱图 (Fig. 4a) 并不复杂, 在 3000 cm^{-1} 左右为 C-H 伸缩振动峰, 1750 cm^{-1} 左右为酯 C=O 伸缩振动峰, 1270 cm^{-1} 左右为 C-O-C 对称伸缩振动峰, 1350 cm^{-1} 左右为 CH_3 弯曲振动峰。而在 930 cm^{-1} 和 653 cm^{-1} 出现的丙交酯 (Fig. 4b) 所特有的环骨架振动峰在复合材料中消失, 充分说明丙交酯已经发生开环聚合反应。另外, 在复合材料图中 3424.96 cm^{-1} 与 1110

cm^{-1} 出现的明显吸收峰为蛭石的 SiO - H 和 Si - O 伸缩振动峰,这说明聚乳酸与蛭石复合成功。

2.3.2 WAXD 谱图分析: Fig. 5 为有机化蛭石、聚乳酸以及聚乳酸/蛭石纳米复合材料的 X 射线粉末衍射谱图。在图中可以看出,有机化蛭石的(001)晶面峰出现在 $2\theta = 2.5^\circ$ ($d_{001} = 3.5\text{nm}$) 处。纯聚乳酸的整体图形呈现明显的隆起宽峰 (Fig. 5a), 说明得到的聚乳酸为无定型态聚合物。而原位微波开环制备的聚乳酸/蛭石纳米复合材料,其衍射谱图随着蛭石含量的增加有了明显的变化。当蛭石的含量在 2% 的时候, (001) 特征峰消失 (Fig. 5b), 蛭石含量分别为 4% 和 6% 时 (Fig. 5c, Fig. 5d), (001) 晶面峰发生了左移, 分别在 $2\theta = 1.9^\circ$ ($d_{001} = 4.65\text{nm}$) 和 $2\theta = 2.18^\circ$ ($d_{001} = 4.05\text{nm}$) 处出现, 峰强度有明显的降低。说明蛭石在较低含量的情况下, 丙交酯可以充分进入蛭石片层空间, 当开环聚合时所释放的热能可以将蛭石片层完全撑开, 以无规片层分布在聚乳酸的基体当中, 得到完全剥离的 PLA/VMT 纳米复合材料。而随着蛭石含量的增加 (>4%), 蛭石并没有达到完全无规剥离程度, 但片层的间距进一步扩大, 得到插层型纳米复合材料。

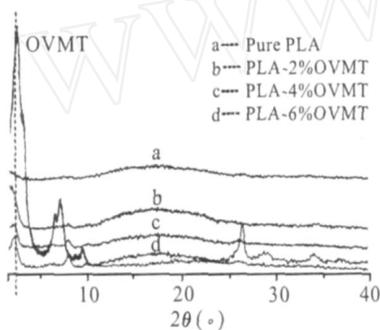


Fig. 5 WAXD patterns of OVMT, pure PLA and the samples with different PLA/OVMT ratios

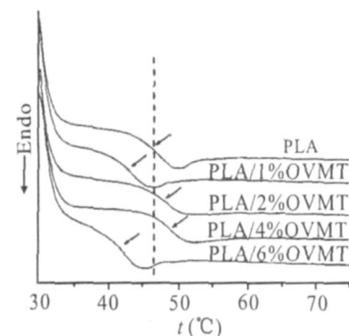


Fig. 6 T_g vs. OVMT content for PLA/VMT nanocomposites

2.3.3 玻璃化转变分析: Fig. 6 为聚乳酸与聚乳酸/蛭石纳米复合材料的差热扫描量热图谱。从图中可以看出,实验所得到的聚乳酸只在图中呈现出玻璃化转

变台阶,因此微波实验所得到的聚合物为无定型态,与 X 射线衍射分析所得到的结论一致。在所得复合材料体系中,随蛭石含量的增加,材料的玻璃化转变温度与纯聚乳酸相比,经历了降低、增加、降低的过程。这个现象与纳米级分散的蛭石与聚乳酸存在强大的界面结合力有关,蛭石的存在一方面可以作用在聚合物分子链之间,起到分隔分子链的作用;另一方面蛭石纳米片层又可以和聚合物分子链相互结合,起到阻碍分子链自由活动的作用。玻璃化转变温度的降低或者升高主要取决于这两种作用力哪一个占主要。当蛭石的含量在 2% 的时候,材料具有最高玻璃化转变温度, T_g 为 49.00°C 。

3 结论

本文采用微波原位开环聚合法制备了 PLA/VMT 纳米复合材料。反应温度低,时间短,蛭石片层剥离效果显著。FT-IR 与 WAXD 分析表明聚乳酸与蛭石复合成功。当蛭石含量低于 4% 时蛭石片层无规剥离,得到剥离型纳米复合材料。DSC 研究表明材料的热性能在蛭石含量为 2% 时得到明显改善。

参考文献:

- [1] XU W B, LIANG G D, ZHAI H B, *et al.* Preparation and crystallization behavior of PP/PP-g-MAH/org-MMT nanocomposite [J]. *Eur. Polym. J.*, 2003, 39: 1467-1474.
- [2] MIN K D, KIM M Y, CHOI K Y, *et al.* Effect of layered silicates on the crystallinity and mechanical properties of HDPE/ MMT nanocomposite blown films [J]. *Polym. Bull.*, 2006, 57: 101-108.
- [3] PINNAVAIA T J, BEALL G W. *Polymer-clay nanocomposites* [M]. John Wiley & Sons, 2001.
- [4] XU J, LI R K Y, MENG Y Z, *et al.* Preparation of poly (propylene carbonate) / organo vermiculite nanocomposites via direct melt intercalation [J]. *Eur. Polym. J.*, 2005, 41: 881-888.
- [5] ZHANG H Q, SCHUBERT U S. Microwave-assisted atom transfer radical polymerization [J]. *Macromolecular Rapid Communications.*, 2004, 25 (13): 1225-1230.
- [6] KENNETH R C. Nickel (0)-mediated coupling polymerizations via microwave-assisted chemistry [J]. *Macromol.*, 2002, 35: 6757-6759.
- [7] VAIA R A, TEU KOLSKY R K, GIANNELIS E P. Interlayer structure and molecular environment of alkylammonium layered silicates [J]. *Chem. Mater.*, 1994, (6): 1017-1022.
- [8] ZHANG J H, ZHUANG W, ZHANG Q, *et al.* Novel poly(lactide)/vermiculite nanocomposites by in situ intercalative polymerization: I. preparation, characterization and properties [J]. *Polym. Compos.*, 2007, 28: 545-550.

(下转第 169 页。to be continued on P. 169)

Preparation and Applications of Carbon Nanotube/ Polymer Composites

GU Ling-ling¹, CHEN Yu¹, LIN Ying¹, FENG Miao^{1,2}, HE Nan¹, ZHUANG Xiao-dong¹

(1. Laboratory for Advanced Materials, Institute of Applied Chemistry, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350002, China)

ABSTRACT: Carbon nanotubes (CNTs) can be incorporated into polymer matrices to form CNTs/polymer composites exhibiting outstanding mechanical, electrical and nonlinear optical properties. The crystallization and morphology of the polymers can be strongly affected by small additions of CNTs. A large number of research results have demonstrated that these composite materials have found many potential applications in the fields of e. g. photovoltaic cells, organic light-emitting device, optical limiting, all-optical switches, protective coatings, and artificial muscles as well. This review introduced the preparation of CNTs/polymer composites, and their potential applications in many high technology fields.

Key words: carbon nanotubes; polymer composite materials; preparation; applications

(上接第 164 页。continued from p. 164)

Microwave-Assisted Synthesis of Polylactide Acid/ Vermiculite Nanocomposites via In-Situ Polymerization

ZHANG Kun, XU Jing, WANG Rui, CHEN Hao

(College of Chemistry and Material Science, Shandong Agriculture University, Tai an 271018, China)

ABSTRACT: Polylactide acid (PLA)/ vermiculite (VMT) nanocomposites was first prepared by in-situ polymerization of lactide with organically modified VMT (OVMT) under microwave assistance. The dispersion of VMT layers in the nanocomposites was investigated by wide angle X-ray diffraction (WAXD) and fourier infrared absorb spectrum (FT-IR). The results show that exfoliated PLA/VMT nanocomposites are obtained with VMT content less than 4%. The effect of the VMT content on the thermal behavior of the PLA-VMT blends was also studied with differential scanning calorimetry (DSC). The thermal properties of PLA/VMT nanocomposite are found to greatly depend on the VMT content due to the strong interfacial bonding force involved.

Key words: vermiculite; polylactide acid; microwave; nanocomposite