

聚合物/粘土纳米复合材料制备研究现状*

杨振, 雷新荣, 胡明安

(中国地质大学材料科学与化学工程学院, 武汉, 430074)

摘要:对聚合物/粘土纳米复合材料的研究进展进行了概述。根据插层机理和方法的差别, 将插层法分为三类: (1) 单体插层原位聚合; (2) 溶液插层复合; (3) 熔融插层复合。简要分析了插层的热力学与动力学原理, 介绍了聚合物/粘土纳米复合材料的优异性能及其在实践中的应用, 展望了聚合物/粘土纳米复合材料的开发及应用前景。

关键词:聚合物/粘土纳米复合材料; 单体插层; 溶液插层; 熔融插层; 有机改性; 应用

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-0076(2005)02-0026-05

Present Status of Preparation and Research on Polymer/Clay Nanocomposites

YANG Zhen, LEI Xin-rong, HU Ming-an

(Faculty of Materials Science & Chemistry Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China)

Abstract: The recent developments in research of intercalation compound of polymer/clay nanocomposites were outlined in this paper. According to the differences of intercalation principles and intercalation ways, the preparing methods of intercalation were classified into three categories, (1) monomer intercalation; (2) polymer intercalation in solution; (3) polymer melt-intercalation. Kinetics and thermodynamics principle of intercalation were analyzed briefly. The excellent properties of nanocomposites and its applications were also introduced. The developments and applications of polymer/clay nanocomposites are prospected in different fields.

Key words: polymer/clay nanocomposites; monomer intercalation; polymer intercalation in solution; polymer melt-intercalation; organic modification; application

纳米复合材料是指分散相至少有一相的一维尺度在 100 nm 以内的材料。聚合物纳米复合材料是以聚合物材料为基体, 填充颗粒以纳米尺度分散在基体中的高分子复合材料。由于纳米颗粒的量子效应、大的比表面积以及纳米颗粒与聚合物基体之间强的界面相互作用, 聚合物纳米复合材料具有优于相同组分常规材料的力学、热学性能以及原组分不具备的电、磁、光学等特殊性能。聚合物纳米复合材

料研究已经成为当前材料科学研究的热点和前沿课题, 具有广阔的应用前景。目前, 应用最广泛、最具工业化希望的是聚合物/粘土纳米复合材料。

聚合物/粘土纳米复合材料中所用粘土可用经有机物改性的膨润土、高岭土、滑石、云母等层状矿物, 但实际应用较多的是层状硅酸盐粘土矿物, 即含蒙脱石矿物的膨润土。改性后的粘土矿物由于其层间距增大, 在与聚合物单体、聚合物溶液或聚合物熔

* 收稿日期: 2004-02-18; 修回日期: 2004-08-22

基金项目: 中国地质调查局项目——大型矿业基地资源开发的环境影响评价指标及生态重建示范工程调研(编号: 2002123000015)

作者简介: 杨振(1979-), 男, 湖北当阳人, 在读博士, 现从事无机/有机纳米复合材料的研究。

体混合时,很容易剥离成纳米尺度的基本单元,并均匀分散于聚合物基体中。按其剥离、复合的形式,又可分为插层型纳米复合材料和剥离型纳米复合材料两类,其中插层型纳米复合材料可作为各向异性的功能材料,而剥离型纳米复合材料具有较强的增强效应,是理想的强韧性材料。

近年来,对聚合物/粘土纳米复合材料的研究日益广泛和深入,并且已经有了很多成功的实例,如:聚酰胺(PA)/粘土纳米复合材料、聚丙烯(PP)/粘土纳米复合材料、聚苯乙烯(PS)/粘土纳米复合材料、聚乙烯(PE)、环氧树脂、硅橡胶^[1-5]等。

1 粘土的有机改性

1.1 层状硅酸盐的结构特点

目前研究较多并具有实际应用前景的层状硅酸盐是2:1型粘土矿物,如钠蒙脱土、锂蒙脱土和海泡石等。用于制备聚合物/粘土纳米复合材料的层状硅酸盐粘土,其基本结构单元是由一片硅氧四面体夹在两片铝氧八面体之间靠共用氧原子而形成的层状结构,每个结构单元的尺度厚为1 nm、长×宽为100×100 nm的片层(如图1),构成片层的四面体和八面体有广泛的类质同象替代,如四面体中的 Si^{4+} 被 Al^{3+} 等替代,八面体中 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 替代,导致层间表面负电荷过剩,过剩的负电荷通过层间吸附 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等阳离子达到晶胞电荷平衡,这些层间阳离子也容易被其它质量浓度大的有机阳离子置换,变成疏水的有机粘土。

1.2 插层剂的选择

粘土层间的可交换阳离子,如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等,能与有机阳离子(插层剂)进行离子交换而使层间距增大,并改善层间微环境,使粘土内外表面由亲水转变为疏水,降低硅酸盐表面能,有利于单体或聚合物插入粘土层间形成PCN纳米复合材料。因此,插层剂的选择是制备PCN纳米复合材料的关键步骤之一,它应该符合以下几个条件:

(1)容易进入层状硅酸盐片层间(001)面间的纳米空间,并能显著增大粘土晶片间层间距。

(2)插层剂分子应与聚合物单体或高分子链具有较强的物理或化学作用,以利于单体或聚合物插层反应的进行,并且可以增强粘土片层与聚合物两相间的界面粘结,有助于提高复合材料的性能。从

分子设计的观点来看,插层剂有机阳离子的分子结构应与单体及其聚合物相容,具有参与聚合的基团,这样聚合物基体能够通过离子键同硅酸盐片层相连接,大大提高聚合物与层状硅酸盐间的界面相互作用。

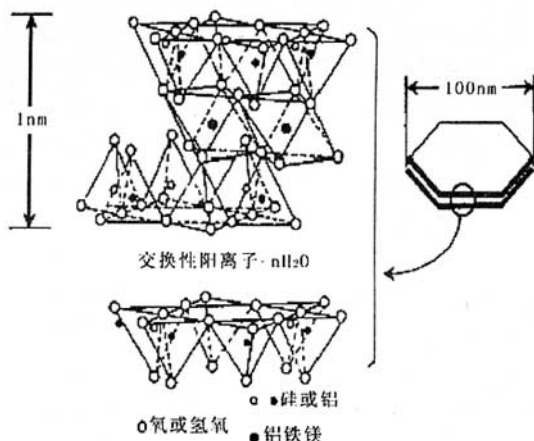


图1 膨润土结构示意图

(3)价格便宜,资源丰富,最好是现有的工业品。

根据以上条件,目前比较常用的插层剂有烷基铵盐、季铵盐、吡啶类衍生物和其他阳离子型表面活性剂。

1.3 有机粘土的制备

制备有机粘土的基本方法是有机阳离子与粘土层间的可交换阳离子发生离子交换反应,使有机基团覆盖于粘土表面,改变其表面性能,由原来的亲水性变为亲油性。目前应用较多的有机粘土主要是季铵盐改性的蒙脱土。

2 聚合物/粘土纳米复合材料的制备方法

插层法制备聚合物/粘土纳米复合材料分为插层聚合法和聚合物插层法。插层聚合法是利用有机物单体通过扩散和吸引等作用力进入粘土片层,然后在粘土层间引发聚合,利用聚合热把粘土片层打开,形成纳米复合材料;聚合物插层法是指聚合物分子利用溶剂的作用或通过机械剪切等物理作用插入粘土的片层,形成纳米复合材料,这种方法又分为溶

液插层法和熔融插层法。

2.1 单体插层原位聚合

聚合物单体通过吸附等作用扩散到粘土片层,再引发聚合反应,聚合时放出的巨大热量克服粘土片层间的库仑力,使其剥离,从而使粘土片层以纳米尺度分散于聚合物基体。该方法是用单体和引发剂浸泡粘土(如蒙脱石等),使之吸附、渗透并插入片层间,然后由引发剂引发聚合,生成纳米复合材料。该方法主要用于乙烯基类单体的插层,如4-乙烯基吡啶、甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、苯乙烯等。Okamoto^[6]等采用单体插层聚合,制备了聚甲基丙烯酸甲酯/蒙脱土、聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料,并用X射线衍射(XRD)和透射电镜(TEM)研究了复合材料的结构,证实得到了剥离型的聚合物/粘土纳米复合材料;复合材料表现出较高的储能模量和玻璃化转变温度,具有优良的机械性能和耐热性。漆宗能^[7]等通过缩聚反应单体原位聚合,将己内酰胺插入蒙脱土片层,制备了聚酰胺/蒙脱土纳米复合材料。

单体插层聚合的局限性在于很多纳米复合材料都不能由这种方法制得,除了一些乙烯基单体,如:甲基丙烯酸甲酯、丙烯腈、苯乙烯,其他的聚合物一般不能由此种方法进入粘土片层间并聚合。插层聚合受单体浓度、反应条件、引发剂(自由基聚合时)品种和数量等因素的影响。

2.2 溶液插层

溶液插层法是一种应用很广泛的制备聚合物/粘土纳米复合材料的方法。其过程为:先将聚合物配制成一定浓度的溶液,在一定的温度下,将其与经过有机化处理的有机粘土溶液混合。在溶剂的作用下,聚合物插于粘土片层间,经过干燥处理后,得到聚合物/粘土纳米复合材料。能较好地应用于溶液插层的聚合物大多为极性聚合物,这是因为能容易得到聚合物的溶液,并能与层间插层剂较好作用。目前报道的聚合物有尼龙、聚酰亚胺、环氧树脂、聚氨酯等。Tyan^[8]等人对聚酰亚胺/粘土纳米复合材料的溶液插层做了研究,选择适当的溶剂将对苯二胺改性的粘土和聚酰亚胺溶解,对苯二胺插入粘土片层造成粘土的不可逆膨胀,有利于聚酰亚胺与对苯二胺的另一个氨基反应,得到性能很好的纳米复合材料,与纯的聚酰亚胺相比,模量提高2.5倍,热

膨胀系数减小一半。吕建坤、柯毓才等^[9]用溶液插层法成功制备了环氧树脂/粘土纳米复合材料。

溶液插层的制备条件比较温和,但它的缺点在于对于如聚丙烯和聚乙烯等不易制备溶液的聚合物有一定的局限性。另外,即使可以容易地得到聚合物的溶液,但是由于在制备过程中需要使用大量的溶剂,插层结束后,又要除去这些溶剂,这就给环境带来较大的污染。而且,在除去溶剂的过程中,还有可能伴有聚合物的脱插。

2.3 熔融插层

熔融插层法是由美国 Cornell 大学 Giannelis 等人首先采用的一种方法。该法是在聚合物的熔点 T_m (对结晶聚合物)或玻璃化转变温度 T_g (对非结晶聚合物)以上,静态退火状态下或者熔融温度以上,在剪切力作用下聚合物直接插入层状粘土片层之间,从而得到聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料。在插层之前,一般要对粘土进行有机化处理,如果粘土和聚合物之间有强的作用力,也可以不进行处理,让聚合物直接进入粘土层间。Hoffmann^[10]等人用这一方法成功地制备了 PS/Clay 纳米复合材料,XRD 和 TEM 测试表明:粘土片层均匀分散在聚苯乙烯基体中,形成了剥离型纳米复合材料。漆宗能等^[11]用烷基铵盐有机化蒙脱土后,利用此方法制备 PS/MMT 纳米复合材料,研究发现所得纳米复合材料的耐热性、阻燃性、抗溶性均有所提高。同时复合材料中存在剪切诱导有序结构,并发现蒙脱土的初级粒子取向及其内部片层的有序化是此剪切诱导有序结构的主要来源。

与单体原位插层聚合及溶液插层法相比较,此方法不需要使用大量溶剂,因而对环境的污染很小。同时,由于其使用的设备均为普通的塑料加工设备,如挤出机和混炼机等,与其他方法相比,更加有效、可行,具有更大的工业化前景。

3 插层法制备纳米复合材料的热力学与动力学分析

3.1 热力学分析

根据热力学原理,对于插层复合过程,其形成过程的自由能变化须小于零,即:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \cdots \cdots \cdots \textcircled{1}$$

在聚合插层过程中,聚合物与插层剂之间的作用需在外力作用下进行,故 $\Delta H < 0$ 。聚合插层过程中由于聚合物分子插层进入硅酸盐片层,无规度减小,是一个熵减过程,即 $\Delta S < 0$ 对 $\Delta G < 0$ 不利。但若为溶液插层,由于插层过程中大量的溶剂退出,导致熵增,并足以弥补插层导致熵减带来的不利,即过程总熵变 $\Delta S > 0$ 有利于溶液插层的进行。然而,熔融插层过程的熵变没有溶剂的补偿,导致过程熵变为负值,式①中, $T\Delta S > 0$ 。故要使熔融插层过程的自由能变化 $\Delta G < 0$,则必须过程的 $\Delta H < 0$,且 $|\Delta H| > |T\Delta S|$ 。因此,当聚合物与插层剂之间的相互作用足够大时,熔融插层是热力学可行的^[12,13]。

3.2 动力学分析

Vaia 等^[14]对聚合物熔体插层制备粘土/PS 纳米复合材料的插层动力学进行了系统研究,认为高分子插层分两步,首先高分子链传质进入粘土初级粒子,再扩散进入晶块层间。研究发现,插层程度受初级粒子大小的影响。高分子熔体从初级粒子表面渗透时,首先插层进入边缘晶块的层间,逐步向粒子内部渗透;而不是先完全渗透粒子,包裹晶块,再进入层间。由于插层进入层间的速率较快,材料的形成在动力学上受第一步控制。所以物料预混合程度是形成纳米材料的关键,一般来说,利用挤出机会缩短插层时间。

4 聚合物/粘土纳米复合材料的性能及应用

聚合物/粘土纳米复合材料的优点在于当粘土含量很低的时候,聚合物材料的机械性能和其他一些物理性能就有了显著的提高。

4.1 机械性能

聚合物/粘土纳米复合材料的张力、弯曲、压缩以及断裂性能与常规复合材料相比,均有了大幅度改善。

(1) 聚合物/粘土纳米复合材料的抗张强度和抗张模量相比纯聚合物材料有大幅度的提高。Kojima 等^[15]报道,剥离粘土含量仅为 4wt% 的尼龙 6 纳米复合材料的抗张强度增加了 55%,抗张模量增加了 90%。

(2) 粘土的加入增强了材料的弯曲模量。刘立敏等^[16]对尼龙 6 粘土纳米复合材料的研究发现,当

粘土含量仅 4.2% 时,材料的弯曲模量提高了 70%,弯曲强度提高了 60%。

(3) Massam 等^[17]研究玻璃态环氧树脂/粘土纳米复合材料的压缩行为时发现,当完全剥离粘土的填充量为 10wt% 时,材料的压缩屈服强度和弹性模量分别提高 17% 和 27%。

(4) 剥离型纳米复合材料的断裂韧度大大降低。尼龙 6/粘土纳米复合材料中,当粘土含量为 4% 时,断裂能 G_c 降低到 1/10 以下^[16]。

4.2 渗透性和耐溶剂性

渗透性(阻透性)的降低即是聚合物/粘土纳米复合材料的一个重要特点。丰田研究所报道^[18]尼龙 6/粘土复合材料与未处理聚合物相比,吸水性下降了 40%。在橡胶/粘土纳米复合材料中,当粘土含量为 4wt% 时,气体渗透率也降低了 30%。

另外,聚合物/粘土纳米复合材料的耐溶剂性能也很好。对环氧树脂/粘土纳米复合材料的研究表明,当溶剂分子足够小,小到可以渗入聚合物网状结构中;或者当溶剂分子足够大,大到可以引起环氧基体中分子破坏时,纳米复合材料的耐有机溶剂性能最好。

4.3 热性能

聚合物/粘土纳米复合材料的热稳定性与原聚合物材料相比有显著的提高。刘立敏^[16]等人对 PA6/Clay 纳米复合材料的研究表明:当蒙脱土的含量仅为 4.2% 时,复合材料的热变形温度由纯尼龙 6 的 62℃ 升高到 112℃。热稳定性的提高随硅酸盐片层长度和含量的增加而增加,原因应归结于受限制区域的出现。另外,聚合物/粘土纳米复合材料的可燃性很低,有些复合材料有很高的自熄性、较高的抑烟性以及很低的热释放速率,是理想的阻燃材料。1997 年, Gilman 等^[19]对聚合物/粘土纳米复合材料的阻燃性进行了研究,发现粘土含量分别为 2% 和 5% 时,材料的热释放速率峰值分别下降 32% 和 63%。

4.4 光学性能

传统的复合材料趋向于不透明,因为光线被嵌入连续相中的粒子和纤维所散射。而聚合物/粘土纳米复合材料的尺寸降低到“分子复合物”的水平,因此这些复合物常是高度透明的。

4.5 应用

聚合物/粘土纳米复合材料结构特殊,性能优异,可广泛应用于各个领域。其力学强度高、韧性好、耐热性好,可以用作构件材料;其无机物含量少、重量轻、加工方便,可用于汽车、飞机部件等^[20-22]各种场合。同时,因其电学性能、光学性能等得到了改善,可以用作功能材料;利用其电学性能开发电气、电子、光电器件;利用其透气性降低可用作包装材料;其阻隔性好,可用于制作各种容器、密封器件等;纳米复合材料常常是高度透明的,所以是理想的高强度、高性能光学材料。纳米复合材料有较高的热稳定性和低的可燃性,是很好的防火材料。

5 应用展望

聚合物/粘土纳米复合材料的制备技术直接影响着其性能的开发和利用、理论研究和进展。因此,对现在制备方法的改进和创新,寻找经济可行的方法以制得分散更均匀的体系仍然是研究的重点。另外,能否开发出性能优异的纳米复合材料,使之在医用材料、仿生材料、机敏材料、智能材料领域中得到应用?粘土片层的特殊结构能否带来其他特殊功能,如光、电、磁效应等。探索复合材料的实际应用技术和生产工艺,实现工业化生产,性能的开发和应用也是重要的研究方向。这都有待于广大科研工作者的进一步努力。

参考文献:

- [1] Liu L M, Qi Z N, Zhu X G. J Appl Polym Sci[J], 1999, 71 (7): 1133.
- [2] Kawasumi M, Hasegawa N, Kato M et al. Macromolecules [J], 1997, 30 (20): 6333.
- [3] Vaia R A, Ishii H, Giannelis E P. Chem Mater[J], 1993, 5.
- [4] Che W, Xu Q, Yuan R Z. Materials Science and Engineering[J], 2000, B77, 15.
- [5] Wang S J, Long C F, J Appl Polym Sci[J], 1998, 69(8): 1557.
- [6] Okamoto M, Morita S, et al. . Polymer[J], 2000, 41: 3887.
- [7] 漆宗能, 等. 中国专利[P]: CN 1138593A, 1996.
- [8] Tyan H L, Liu Y C. Chem. Mater. [J], 1999, 11: 1942.
- [9] 吕建坤, 柯毓才, 漆宗能, 等. 高分子通报[J], 2000, (6): 18.
- [10] Hoffman B, et al. Macromol. Rapid Commun. [J], 2000, 21: 57.
- [11] 陈光明, 漆宗能. 高等学校化学学报[J], 1999, 20 (12): 1987.
- [12] 漆宗能. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002. 9.
- [13] 高小铃, 杜荣妮. 熔体插层聚合物纳米复合材料的计算机模拟[J]. 高分子材料科学与工程, 2001, (11).
- [14] Vaia R A, Giannelis E P. Macromolecules[J], 1997, 30 (25): 7990.
- [15] A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki et al. Mater Res Soc Proc. [J], 1990, 171: 45 - 50.
- [16] Liu L M, Qiao F, et al. J. of Applied Science[J], 1999, 71: 1133.
- [17] J. Massam, T. J. Pinnavaia. Mat Res Soc Symp Proc[J], 1998, 520: 223 - 232.
- [18] A. Okada, M. Kawasumi, A. Usuki et al. Mater Res Soc Proc[J], 1990, 171: 45 - 50.
- [19] J. W. Gilman, T. Kshiwagi, J. D. Lichtenhan. SAMPE J [J], 1997, 33: 40 - 46.
- [20] Aun R J, Dlane SM. A unu. Tech. Conf Soc. Plast. Eng. [J], 1999, 57(2), 1628.
- [21] Chen W, Xu Q, et al. J. Wahan Univ. Technol. Mater Sci Ed[J], 1999, 14(3): 16.
- [22] Hseih D T, Thomas B, et al. Int. SAMPE Symp. Exhib. [J], 1998, 43: 1170.