

聚合物/勃姆石纳米复合材料研究进展

陈奎^{1,2,3} 李伯耿² 曾光明¹

(1. 广东华润涂料有限公司, 顺德 528306; 2. 浙江大学材料科学与化学工程学院, 杭州 310027;

3. 兰州城市学院培黎工程技术学院, 兰州 730070)

摘要 综述国内外聚合物/勃姆石纳米复合材料研究进展。在总结勃姆石溶胶的制备及表面改性方法的基础上, 分析了聚合物/勃姆石纳米复合材料的制备方法与性能, 并对其工业化应用研究进行了展望。

关键词 纳米复合材料 勃姆石 聚合物

自1987年日本丰田公司的Y. Fukushima等^[1]制备出聚合物/蒙脱土纳米复合材料以来, 有机/无机纳米复合材料一直是国内外新材料开发的热点之一^[2]。该类复合材料以分散相至少有一维尺寸在纳米范围内为特征, 因此, 就单位体积或单位质量的分散相而言, 它们展现了巨大的界面。基于这一点, 在聚合物中添加约质量分数5%纳米分散的无机粒子, 其改性效果与含有质量分数30%~50%增强填充物的传统聚合物基复合材料相似。且其在力学性能、热性能、阻隔性能、阻燃性能等方面均能获得提高^[3-4]。到目前为止, 该类复合材料中研究最多的无机物是层状硅酸盐, 采用勃姆石制备有机/无机纳米复合材料的报道相对较少^[3, 5]。

1 勃姆石

勃姆石($\gamma\text{-AlOOH}$)由J. Bugosh^[6]于1961年首先制备成功, 其结构由 $\text{Al}(\text{O}, \text{OH})_6$ 八面体层组成, 相邻层通过表面的氢氧根离子形成的氢键阻止聚集^[7]。与其它纳米粒子填充物相比, 勃姆石纳米粒子具有如下优点:

(1) 在一定条件下, 即使勃姆石质量分数达43%, 仍然以纳米粒子的形式均匀分散于聚合物基体中^[8]。

(2) 勃姆石表面存在的 $\text{Al}-\text{OH}$ 以化学键的形式与聚合物发生键合, 可以保持聚合物基体的透明度。因此聚合物/勃姆石纳米复合材料的研究受到了对材料综合性能和透明性要求较高的应用领域的重视^[9]。

2 勃姆石溶胶的制备及表面改性

2.1 勃姆石溶胶的制备

勃姆石溶胶具有触变性, 其胶体的稳定性依靠粒子之间作用力(主要是双电层排斥力和范德华引力)的精确平衡。如果系统中的双电层排斥力不够强, 引力占上风, 则粒子会发生团聚^[10]。目前主要是通过调节溶液pH值和离心分离来制备稳定的勃姆石溶胶^[11-12]。盐酸、硝酸和乙酸的加入也可以获得稳定的勃姆石溶胶^[13]。

2.2 勃姆石的表面改性

因为非常高的表面能, 勃姆石纳米粒子具有很强的团聚倾向。加上表面存在的氢氧基, 使其在大多数有机溶剂或者聚合物及其单体中的分散很困难^[14]。为了采用传统的复合材料制备技术(熔融混合/挤压、溶液混合或者原位聚合)制备聚合物/勃姆石纳米复合材料, 对勃姆石粒子表面进行改

性至关重要^[15-16]。目前, 勃姆石的改性主要有表面活性剂改性和偶联剂改性。

(1) 表面活性剂改性。通过离子吸附与自身表面相反的电荷, 表面活性剂分子可以吸附在勃姆石胶体粒子表面, 阻止胶体粒子的团聚, 使得胶体保持稳定。该方法的主要缺陷是表面活性剂分子和胶体粒子之间缺少共价键, 使得系统在改变化学环境、高剪切作用力或者超声波作用等情况下表现不稳定^[10]。

(2) 偶联剂改性。偶联剂可与勃姆石表面的 $\text{Al}-\text{OH}$ 反应形成共价键, 可作为勃姆石和有机物不同体系的连接物质。虽然在各类偶联剂中, 硅烷偶联剂的研究最多^[9-10, 14], 但该类偶联剂也存在不足, 例如, 长链硅烷偶联剂在水中的溶解性很差, 使得勃姆石的分散情况随着硅烷偶联剂在水溶液中的增加而恶化; 而短链硅烷偶联剂虽然可以与勃姆石溶胶任意混合, 但是它们的有机改性能力不足^[10, 16]。

3 聚合物/勃姆石纳米复合材料的制备及性能研究

总体而言, 聚合物/勃姆石纳米复合材料主要采用熔融混合、原位聚合和熔胶-凝胶等方法进行制备。

3.1 原位聚合

C. ? zdilek等^[10, 16]采用原位聚合法对 α -己内酰胺进行开环聚合, 分别制备出聚酰胺6(PA6)/勃姆石和PA6/钛酸酯偶联剂改性勃姆石纳米复合材料。透射电镜(TEM)测试表明, 勃姆石纳米粒子均匀地分散在聚合物基体中。钛酸酯偶联剂改性勃姆石避免了大量水的引入, 可以制备出更高勃姆石含量的纳米复合材料, 并且复合材料的力学性能随着有机改性勃姆石含量的增加而提高。当勃姆石质量分数为15%时, 复合材料的拉伸弹性模量是纯PA6的两倍。

Zheng Jin等^[15]直接在苯二甲酸和乙二醇的酯化过程中加入勃姆石水溶液, 制备出聚对苯二甲酸乙二酯(PET)/勃姆石纳米复合材料。张萍等^[17-18]在反应釜中加入对苯二甲酸、乙二醇和催化剂进行酯化反应, 继而在反应产物中加入勃姆石的乙二醇溶胶进行缩聚反应, 同样得到不同含量的PET/勃姆石纳米复合材料。TEM测试表明, 两种制备方法均可使勃姆石均匀地分散于PET基体中。所得纳米复合材

料的热分解活化能和结晶温度都比纯 PET 高。此外张萍等所制备复合材料的热释放速率和生烟速率均明显低于纯 PET, 纳米复合材料燃烧物表面形成的残留物结构致密, 可以提高材料的阻燃性, 并且有效地起到抑烟作用, 具有很好的热稳定性和阻燃性能。

T. S. Halbach 等^[19] 先将十一碳烯酸或硬脂酸改性的勃姆石放入甲苯中进行超声波处理, 然后以金属茂/甲基铝氧烷作为催化剂, 在 0.2 MPa 压力、40℃ 条件下使乙烯原位聚合, 反应时间为 15 min, 将产物在盐酸酸化的甲醇溶液中沉淀、干燥, 最终得到聚乙烯/勃姆石纳米复合材料。

3.2 熔融混合

C. ? zdilek 等^[3,20] 分别采用熔融聚合法对 ϵ -己内酰胺进行开环聚合制备出 PA6/勃姆石和 PA6/钛酸酯偶联剂改性勃姆石纳米复合材料。含质量分数 9% 勃姆石和含质量分数 15% 钛酸酯偶联剂改性勃姆石的 PA6 纳米复合材料的热变形温度分别达到 143、155℃。

S. Bocchini 等^[4] 采用熔融聚合法制备了聚丙烯 (PP)/勃姆石及 PP/有机改性勃姆石纳米复合材料, 将材料置于 60℃ 空气中进行人工紫外线老化。结果表明, 普通抗氧剂不能延迟所制备复合材料中 PP 的光致氧化行为。

3.3 溶胶-凝胶法

C. E. Corcione 等^[5] 将对甲基苯磺酸或烷基苯磺酸改性的勃姆石分散在丙酮中超声波分散 1 h, 加入环氧树脂 (EP), 在 80℃ 条件下搅拌 6 h, 然后加入阳离子型光引发剂, 经紫外线固化 2 h 制备出 EP/有机改性勃姆石纳米复合涂层, 勃姆石的最高质量分数为 10%。结果表明, 勃姆石的加入提高了 EP 基体的透明性和玻璃化转变温度。

S. Sepeur 等^[8] 将质量比 1:4.8 的勃姆石与 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷 (MPTS) 混合后, 搅拌加热至 100℃, 快速加入 2 倍 MPTS 物质的量的去离子水, 在 100℃ 条件下搅拌 2.5 h 后加入正丁醇稀释至固体质量分数为 45%, 再加入光引发剂, 经过 2 min 紫外线固化, 得到粘性极佳的复合涂层。1000 次磨耗后其透光度只下降 10%。

S. J. Jeon 等^[9] 将自制的有机勃姆石分散于异丙醇中, 适量加入水解的丙基三甲氧基硅烷 (PTMS) 和乙烯基三乙氧基硅烷 (VTES) 的混合物及硝酸, 经磁力搅拌 1 h 后, 加入引发剂制备出涂层溶胶, 将其涂敷于聚甲基丙烯酸甲酯片上, 进行紫外线/热固化后得到铅笔硬度达 8 H、透明性达 90% 的有机硅氧烷/改性勃姆石硬涂层。

W. P. Yang 等^[21] 将不同含量的聚乙烯醇加入到沸水中, 高速搅拌回流 4 h, 加入勃姆石水溶胶, 将所制得的聚乙烯醇/勃姆石涂于聚苯乙烯片上室温干燥 9~13 d, 得到聚乙烯醇/勃姆石复合涂膜。

K. G. Gatos 等^[22] 将质量分数 10% 的勃姆石水溶液搅拌 30 min 后, 采用氨水调整 pH 值至 9, 加入聚亚胺酯乳胶, 搅拌 15 min 使溶液均匀混合, 过滤, 加入玻璃模具内, 在空气中干燥 (1~2 d) 直至透明, 然后在 70℃ 条件下老化 2 d, 得到

固化的聚亚胺酯/勃姆石纳米复合材料。结果表明, 勃姆石的加入提高了基体的力学性能, 且勃姆石粒径越小, 性能提高越显著。

R. Kasemann 等^[23] 在勃姆石的盐酸溶液中加入 γ -缩水甘油醚基丙基三甲氧基硅氧烷 (GPTS) 与正硅酸乙酯 (TEOS) 的混合物, 室温下机械搅拌 1 d, 得到储存稳定的溶胶。将其镀于聚碳酸酯 (PC) 片上, 在 130~150℃ 条件下加热 4 h, 得到的涂层不但与 PC 有极佳的粘性, 且具有良好的透光性, 经过标准的磨耗机磨耗 1000 次后, 透光度只下降 6%。

H. Park 等^[24] 将乙酸和磷酸配制的 pH 值为 4 的勃姆石溶胶以一定的质量比加入甲基三甲氧基硅氧烷 (MTMS) 的乙醇溶液中, 在 25℃ 条件下搅拌 3 h, 再加入一定量的 MTMS 的异丙醇溶液, 在 25℃ 条件下搅拌 48 h, 得到 MTMS/勃姆石纳米复合涂料。采用浸涂机在室温下以 4 cm/min 的速度将上述涂料涂于玻璃底材上, 空气中干燥 30 min, 在 60℃ 条件下放置 1 h, 300℃ 时固化 3 h, 得到复合涂膜。结果表明, 复合涂膜在 400℃ 左右产生热降解; 勃姆石含量越高, 涂膜表面粗糙度越大、表面电阻系数越低。

陆静娟等^[25] 将 MTMS 和 TEOS 分别以乙酸与盐酸为催化剂在醇溶液中水解缩聚一段时间后, 以物质的量之比为 1:4 混合在一起, 按不同物质的量之比添加由异丙醇铝得到的透明勃姆石溶胶, 混合搅拌 1 h, 陈化一定时间后, 采用浸渍提拉方法在 PC 片上涂膜 (提拉速度 5 cm/min)。然后缓慢升温到 120℃, 保温 2 h, 得到铝溶胶改性甲基硅树脂薄膜。结果表明, 勃姆石溶胶的加入能够提高基体的耐热性能和硬度 (勃姆石溶胶含量越高, 硬度提高越大), 但勃姆石含量过高会导致薄膜表面不平整。

4 展望

聚合物/勃姆石纳米复合材料不仅具有一般无机纳米粒子所制备复合材料的共性, 还能在较高含量下保证聚合物基体的透明性, 应用前景广阔。目前, 聚合物/勃姆石纳米复合材料的研究集中在材料的制备与性能评估阶段。为了进一步优化该类纳米复合材料的性能, 实现其工业化应用, 还必须解决以下问题:

(1) 聚合物与勃姆石界面化学键的类型如何影响纳米复合材料的性能, 特别是需要更深入地研究聚合物/勃姆石纳米复合材料的热力学、动力学及复合机理。

(2) 进一步加强对非极性聚合物体系的研究。

(3) 在制备聚合物/勃姆石纳米复合材料过程中, 改性剂的选择和使用很关键, 应加强改性剂的合成、筛选及改性工艺的研究。

参考文献

- [1] Fukushima Y, et al. J Inclusion Phenom, 1987(5): 473-482.
- [2] Ray S S, et al. Progress in Materials Science, 2005, 50(8): 962-1079.
- [3] ? zdilek C, et al. Thermochimica Acta, 2008, 472(1-2): 31-37.

- [4] Bocchini S, et al. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92 (10): 1847 – 1856.
- [5] Corcione C E, et al. *European Polymer Journal*, 2008, 44: 2010 – 2020.
- [6] Bugosh J J *Phys Chem*, 1961, 65(10): 1789 – 1793.
- [7] Matheson T N, et al. 2007 International Conference on Solid Dielectrics, Winchester, 2007: 326 – 329.
- [8] Sepeur S, et al. *Thin Solid Films*, 1999, 351(1 – 2): 216 – 219.
- [9] Jeon S J, et al. *Thin Solid Films*, 2008, 516(12): 3904 – 3909.
- [10] ?zdilek C, et al. *Polymer*, 2005, 46: 6025 – 6034.
- [11] Weichold O, et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2007, 306(2): 300 – 306.
- [12] Kwon S, et al. *Nanosuctured Mmials*, 1997, 8(4): 399 – 418.
- [13] Yoldas B E. *Ultrastructure processing of advanced ceramics*[M]. New York: Wiely, 1988: 333.
- [14] Mousavand T, et al. *J of Supercritical Fluids*, 2007, 40(3): 397 – 401.
- [15] Zheng Jin, et al. *Journal of Donghua University (Eng Ed)*, 2006, 23: 5 – 9.
- [16] ?zdilek C, et al. *Polymer*, 2004, 45(15): 5207 – 5214.
- [17] 张萍, 等. *塑料*, 2008, 37(2): 53 – 57.
- [18] 张萍, 等. *科学技术与工程*, 2008, 8(6): 1483 – 1487.
- [19] Halbach T S, et al. *Polymer*, 2008, 49(4): 867 – 876.
- [20] ?zdilek C, et al. *Polymer*, 2006, 47(6): 2189 – 2197.
- [21] Yang W P, et al. *Materials Chemistry & Physics*, 1996, 45(2): 108 – 113.
- [22] Gatos K G, et al. *Composites Science and Technology*, 2007, 67(2): 157 – 167.
- [23] Kasemann R, et al. *Mat Res Soc Symp Proc*, 1994, 346: 915 – 921.
- [24] Park H, et al. *Proceedings of the 3rd IEEE Int Conf on Nano/Micro Engineered and Molecular Systems Sanya, Switzerland*, 2008: 1024 – 1027.
- [25] 陆静娟, 等. *陶瓷学报*, 2005, 27(1): 63 – 67.

DEVELOPMENT OF THE POLYMER/BOEHMITE NANO-COMPOSITES

Chen Kui^{1,2,3}, Li Bogeng², Zeng Guangming¹

(1. Guangdong Huarun Paints Holdings Co. Ltd., Shunde 528306, China;

2. Department of Materials Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China;

3. College of Peili Engineering Technology, Lanzhou City University, Lanzhou 730070, China)

ABSTRACT The polymer/boehmite nano-composite was summarized at home and abroad. Based on the preparation of boehmite sols and the improvement of surface, the preparation and properties of polymer/boehmite nano-composite were analyzed, and its industrialized application was prospected also.

KEYWORDS nano-composite, boehmite, polymer

氰酸酯化酚醛树脂浮出水面

为了克服酚醛树脂固有的缺陷, 进一步提高酚醛树脂的性能, 满足高新技术发展的需要, 人们对酚醛树脂进行了大量的研究, 改进酚醛树脂的韧性、提高力学性能和耐热性能、改善工艺性能成为研究的重点。近年来国内相继开发出一系列新型酚醛树脂, 主要包括以下几个方面: 一是聚乙烯醇缩醛改性酚醛树脂, 二是聚酰胺改性酚醛树脂, 三是环氧改性酚醛树脂, 四是有机硅改性酚醛树脂, 五是硼改性酚醛树脂, 六是烯炔基改性酚醛树脂, 七是橡胶改性酚醛树脂。另外, 氰酸酯化酚醛树脂也浮出水面。

氰酸酯化酚醛树脂一般是指以线型酚醛树脂为骨架, 酚羟基被氰酸酯官能团所替代, 而形成的酚醛树脂衍生物, 在热和催化剂作用下发生三环化反应, 生成含有三环的高交联密度网络结构大分子。这种树脂兼备环氧树脂的加工工艺性能, 双马来酰亚胺的高温性能和酚醛树脂的阻燃特性。同时该树脂还具有优良的介电性能, 是制备高速数字及高频用印刷电路板及大功率电机绝缘配件的极佳材料, 同时也是高性能透波结构材料和航空航天用高性能结构复合材料最理想的基体材料。

北京玻璃钢研究设计院联合西北工业大学等单位, 采用

改进的酚 – 溴化氰法, 合成了酚醛型氰酸酯单体树脂。与传统材料相比, 改进的酚 – 溴化氰法得到了性能稳定的合成产物, 该产物在 200℃时的凝胶时间为 6.5min, 在凝胶时无冒烟、发黑现象, 固化树脂在 800℃、氮气氛围下的残碳率为 63.6%。637 所、华东理工大学等单位也进行了该类型树脂的研究工作, 可以预见随着整个材料工业的科技进步, 和制造行业对材料需求的提升, 改性酚醛树脂将蓬勃发展, 氰酸酯化酚醛树脂也将得到越来越重要的利用。(中聚网)

去年德国塑料产量下降 2.5%

德国塑料工业协会日前表示, 受全球金融危机的影响, 2008 年德国塑料产量比上年下降 2.5%, 销售收入下降 2.0%。2008 年德国塑料产量为 2000 万 t, 销售收入为 228 亿欧元。该协会主席冈特·希尔肯 (Gunter Hilken) 表示, 去年是前所未有的, 塑料行业上演了“过山车”行情: 上半年市场需求强劲增长, 而下半年则出现急速下滑。他同时认为, 德国塑料工业在 2010 年前不太可能出现复苏。

然而, 希尔肯指出, 塑料工业也不用过于悲观, 因为生产商们已经采取各种措施来削减成本和提高生产效率, 以应对当前的低迷周期。同时希尔肯呼吁政府应该给塑料工业提供有利的发展环境, 包括出台税收刺激的政策。(中聚网)