

累托石在聚合物纳米复合材料中的应用

汪昌秀 赵连强 陈济美 毛 艳

(湖北北流累托石科技股份有限公司,武汉 430071)

摘要 介绍了一种用于聚合物纳米复合材料的新型层状硅酸盐材料——累托石粘土,从矿物的结构特点分析了它用于聚合物纳米复合材料的改性、插层、剥离的可行性及性能特点,还介绍了用累托石改性的尼龙 6、聚丙烯、聚氨酯弹性体等纳米复合材料,其综合性能优于同类聚合物/蒙脱石纳米复合材料。

关键词 累托石 聚合物 纳米复合材料 尼龙

聚合物/粘土纳米复合材料是一种以聚合物为基体,混入分散相为纳米尺寸(至少一维方向的尺寸小于 100 nm)的粘土所组成的填充型复合材料。应用的聚合物十分广泛,可以是热塑性的,如尼龙(PA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)、聚乙烯等;也可以是热固性的,如环氧树脂。而通常采用的粘土是层状硅酸盐矿物。当采用有机插层时,可以将其以纳米尺寸的一维结构片状分散相均匀分散于聚合物基体内组成聚合物/粘土纳米复合材料。由于粘土相具有的巨大表面积所引起的表面效应和量子效应导致复合材料的力学性能(强度、刚度、抗疲劳性能)、阻燃性能、阻隔性能和热性能等均有大幅度的提高。因层状硅酸盐粘土纳米复合材料添加的粘土仅为 3%~5%,这比微米级颗粒(如滑石粉、云母和碳酸钙等)增强聚合物复合材料所需的添加量(20%~30%)少,不会大幅度牺牲冲击强度或韧性和加工性为代价。聚合物/粘土纳米复合材料已成为当今材料科学一个重要的领域,是 21 世纪最有前途的材料之一。

自 1987 年日本丰田公司利用原位聚合法研制出尼龙 6(PA6)/蒙脱石纳米复合材料后,近十几年来,各种聚合物/粘土纳米复合材料的研究取得了重大的进展,还开发了 PS、PP、聚酯、聚酰亚胺、环氧树脂等蒙脱石纳米复合材料。最早,最常用的层状硅酸盐粘土材料是蒙脱石。但是,近两年来,一种新的粘土材料越来越引起人们的关注,它就是累托石。国内许多单位围绕累托石的聚合物纳米复合材料进行了开发,并取得了可喜的进展^[1~6]。

累托石为“Rectorite”的中文音译,1891 年由 E. W. Rector 首次发现并命名。1981 年国际矿物学会新矿物和矿物命名委员会最终将其定义为“累托石是二八面体云母和二八面体蒙脱石组成的 1:1 规则间层矿物”。到目前为止,世界上已知的较为确实的累托石产地约 40 余处,主要分布在亚洲、欧洲和北美洲。大部分产地的累托石与其它粘土矿物伴生,品位较低;只有少数产地,累托石在粘土中含量较为集中,形成矿化或矿点。

国内,已知累托石产地共有 10 处,其中,湖北钟祥杨榨累托石矿,经地质详查证实为一大型工业矿床,探明储量达 670 万 t,此矿床储量、品位均为国内外罕见,堪称全球最具工业价值的一处累托石矿床,被国内外专家誉为“世界稀有,

湖北独有”。

1 累托石的性能

湖北钟祥累托石粘土呈银灰色,有丝绸油质光泽,遇水膨胀,解离成泥糊状,莫氏硬度小于 1;在偏光显微镜下观察,呈无色或淡黄色纤维状、针状;在电子显微镜下观察,呈不规则鳞片状、板条状和折叠条带状。累托石是一种晶体结构特殊的规则间层矿物,钠云母单元层和钙基蒙脱石单元层有规则地交替堆积,规则度为 72%~98%。根据提纯后试样硅酸盐全分析结果,以脱水结构单元层中 44 个氧、88 个负电荷为基础,计算化学结构式如下:

类云母层 ($\text{Na}_{0.79}\text{K}_{0.39}\text{Ca}_{0.26}$)_{1.44} $[\text{Si}_6\text{Al}_2]$ $_{8\text{O}_{22}}$

类蒙脱石层 ($\text{Ca}_{0.55}\text{Na}_{0.02}\text{K}_{0.01}\text{Mg}_{0.03}$)_{0.61} ($\text{Al}_{4.1}\text{Fe}_{0.09}\text{Mg}_{0.07}$)_{4.26} ($\text{Si}_{6.46}\text{Al}_{1.54}$)_{8\text{O}_{22}}

其主要化学成分(按质量分数,%) : SiO_2 40~46, TiO_2 1~3, Al_2O_3 30~36, Fe_2O_3 0.5~1.5, CaO 2.5~4.5, MgO 0.1~0.5, Na_2O 1~1.5, K_2O 0.5~1.5, S 0.5~0.7, 余量为烧失量和微量元素。由于它的矿物晶体结构中含有蒙脱石层,因而使累托石矿物具有与蒙脱石相似的性质,如亲水性、分散性、胶体性、膨胀性、触变性、悬浮性、粘结性、可塑性、吸附性和阳离子交换性等,蒙脱石层间带负电荷,吸附 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 等阳离子,其中以 Ca^{2+} 离子为主,占阳离子交换总量的 50% 以上。又由于它含有云母层,而使累托石矿物具有与云母相似的性质,如较好的润滑性、热稳定性和耐高温性能。但它是一种规则的间层矿物,不是云母与蒙脱石的简单组合,因而具有既不同于蒙脱石也不同于云母的自身特点。

2 累托石的提纯及改性

2.1 提纯

用于纳米复合材料的层状硅酸盐粘土,重要的前提是粘土的纯度要高,所以需要提纯到 90% 以上。天然累托石矿伴有黄铁矿、叶蜡石、水云母、绿泥石等矿物,利用累托石粘土具有良好的水化性能,遇水膨胀、松散的特点,制成矿浆,借助机械搅拌分散,累托石粘土能与其它矿物解离,加入适量的分散剂,可降低矿浆的粘度,有助于累托石在离心力场

的作用下提纯,再用高速离心机分选,就能获得用于纳米复合材料的高纯累托石精矿。

2.2 改性

累托石属于层状硅酸盐矿物,具有亲水性,不能分散在有机溶剂或聚合物基体中。因此,在制备聚合物/累托石纳米复合材料时,必须利用累托石具有阳离子交换性的特点,用有机阳离子或极性分子与累托石矿物进行阳离子交换反应,使有机物进入累托石矿物的蒙脱石层间,生成累托石有机复合物。由于有机物进入矿物层间并覆盖其表面,因而,使累托石由原来的亲水性变成亲油性,可以分散在有机溶剂或聚合物基体中。

在累托石的蒙脱石层单元中的 2:1 层间含有 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 K^{+} 、 Na^{+} 等水化阳离子,且这些金属阳离子是被很弱的电场作用力吸附在片层表面,因此很容易被有机阳离子表面活性剂交换出来,且阳离子交换能力达 0.40 ~0.65 mmol/g。这些有机阳离子表面活性剂就是利用离子交换的原理进入累托石片层之间,扩张其片层间距,改善层间微环境,使累托石的内外表面由亲水性转化为疏水性,增强累托石片层与有机聚合物分子链之间的亲和性,并且还能降低累托石的表面能,使有机聚合物高分子链更容易插入累托石的片层间。因此,这是制作聚合物/累托石纳米复合材料关键的一步。有关累托石有机插层处理,可以用一个简单的原理图来表示,见图 1。

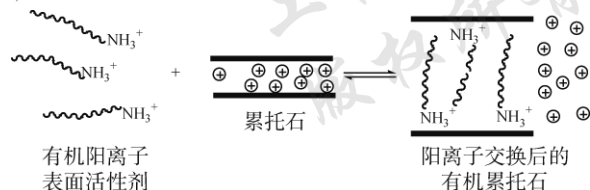


图 1 累托石有机插层原理

从图 1 可以看出,这是一个简单的可逆过程,为了充分地将累托石层间的金属阳离子交换出来,一般要使用过量的有机阳离子表面活性剂。

累托石的有机改性流程如图 2:

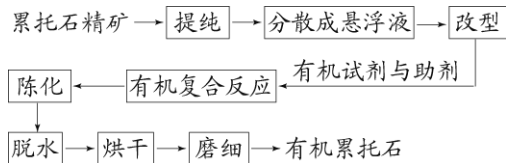


图 2 累托石有机改性流程

有机阳离子表面活性剂的插层效果,可通过未进行有机处理的高纯累托石精矿和经有机插层处理的累托石 X 衍射图谱进行分析,从 X 衍射图谱可以看出,未经有机阳离子表面活性剂处理的高纯累托石的层间距 $d_{(001)} = 2.2616 \text{ nm}$,经过有机阳离子表面活性剂处理后的累托石的层间距 $d_{(001)} = 4.2924 \text{ nm}$,这说明有机插层处理的层间明显地被有机阳离子表面活性剂插入并有效地膨胀撑开。

为了能制备出符合聚合物插层与剥离所需要的累托石有机复合物,制备有机累托石应遵循以下原则:

(1) 用于制备有机累托石的累托石粘土,应根据层电荷适中的原则,选择具有适当的阳离子交换容量值,过低,有机化不理想;太高,不利于插层与剥离。

(2) 累托石在有机复合前应进行改性处理,使有机复合反应易于进行。

(3) 所采用的有机插层剂主碳链碳原子数适中,碳原子数应大于等于 6,太低,对累托石有机化不好,亲油性差;太高,也不利于它的溶剂化,影响复合反应。

(4) 选择的有机插层剂应根据“有机物相似相容”原则,针对合成纳米复合材料所用的聚合物单体或基体材料,使有机插层剂尽可能的在结构上与其相似,这样可以改善有机累托石与聚合物基体界面的结合性能。

(5) 选择的有机插层剂应与聚合物基体或单体具有一定的反应功能。因此,应选择具有“双官能团”的有机插层剂,即有机插层剂主链一端具有阳离子或极性基团,能与聚合物基团相结合,使累托石-有机分子(离子)-聚合物基体实现化学键结合,有利于累托石的均匀分散与剥离成纳米级粒子,提高复合物的强度。

(6) 为了提高有机累托石的插层效果,制备有机累托石时,最好采用 2 种或 2 种以上的有机插层剂,使其具有互补与协同效应,改善有机累托石与基体界面结合,利于提高复合物的强度。

3 累托石在纳米复合材料中的性能优势

作为层状硅酸盐粘土,累托石与蒙脱石极为相似但又具有自己独特的结构特点,在结构上它与蒙脱石有相似之处,即累托石的蒙脱石层间含有可交换性水化阳离子,具有阳离子交换性,层间进入阳离子或极性分子后,可膨胀,可剥离。由于累托石的矿物结构中蒙脱石层的层电荷较蒙脱石低,因此,与蒙脱石比,它更易于分散、插层和剥离。并且累托石中蒙脱石层间的 Lewis 酸的活性也比蒙脱石的大,在某些特定的化学条件下也能体现出它的天然优势。再加上累托石的单元结构中 1 个晶层厚度:2.4 ~2.5 nm,宽度:300 ~1000 nm,长度:1 ~40 μm 。长径比远比蒙脱石大,晶层厚度也比蒙脱石大 1 nm,这对聚合物的增强效果和阻隔性来说,更是长径比小的片状结构的蒙脱石所无法比拟的。这种较厚的片层也可以减少纳米片层在加工中的破碎,赋予材料更高的强度。另外,由于累托石含有不膨胀的云母层,因此,它的热稳定性和耐高温性能优于蒙脱石。

下面介绍的是利用高纯累托石制备的 PA6/累托石、PP/累托石、热塑性聚氨酯弹性体(PUR-T)/累托石纳米复合材料,它们的综合性能均优于蒙脱石制备的同类聚合物纳米复合材料,体现出累托石在纳米复合材料制备中的性能优势。

4 聚合物/累托石纳米复合材料的研制

4.1 PA6/累托石纳米复合材料

PA6/累托石纳米复合材料是最早开发的聚合物/累托石塑料品种,由于 PA 分子具有极性,易于插层和剥离,对于累托石而言,PA/累托石纳米复合材料也较其它塑料品种更

易于制备。

采用熔融共混法制备 PA6/累托石纳米复合材料与用同样方法制备的 PA6/蒙脱石纳米复合材料及 PA6 纯母料的各项力学性能进行比较, 结果见表 1。

表 1 PA6 与 PA6/蒙脱石、PA6/累托石
纳米复合材料的力学性能比较

材料	拉伸强度/MPa	拉伸弹性模量/MPa	断裂伸长率/%	悬臂梁缺口冲击强度/J·m ⁻¹	弯曲强度/MPa	弯曲弹性模量/MPa
PA6	74	1000	200	109	70	2600
PA6/蒙脱石	90	4000	30	36	148	3200
PA6/累托石	95	4200	180	56	158	3500

从表 1 可看出, PA6/累托石的拉伸性能和弯曲性能与普通的纯 PA6 比, 有很大的提高; PA6/累托石与 PA6/蒙脱石比较, 其拉伸强度、拉伸弹性模量和弯曲强度、弯曲弹性模量有较大提高; 断裂伸长率降低的幅度很小, 基本上能保持聚合物的韧性。PA6/累托石纳米复合材料 TEM 照片见图 2。由图 2 可见, 累托石在 PA6 中分散得很好, 属完全剥离。

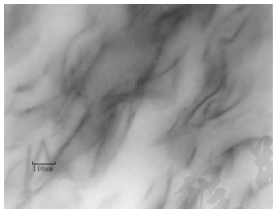


图 2 PA6/累托石纳米复合材料的 TEM 照片

4.2 PP/累托石纳米复合材料

PP 作为一种通用塑料, 具有较优良的综合性能。但是, 同工程塑料相比, 存在强度和弹性模量较低、冲击强度低、耐候性差、收缩率大、不易粘接等缺点, 使它的应用受到了许多限制。

采用纳米累托石改性 PP, 制备注塑级纳米复合材料, 除了能够提高 PP 的刚性外, 还使得 PP 的韧性得到适当提高, 见表 2。纳米累托石改性的 PP 还有良好的阻隔性能, 可用其制作容器、箱包及汽车零部件。

表 2 PP/累托石纳米复合材料的力学性能

项目	PP	C1	C2	C3
拉伸强度/MPa	20	24.5	28.0	24.3
断裂伸长率/%	2.98	5.22	11.6	4.3
弯曲弹性模量/MPa	600	680	720	715
冲击强度/J·m ⁻¹	73	82	83	82

注: C1、C2、C3 代表不同配方的 PP/累托石纳米复合材料。

4.3 PUR-T/累托石纳米复合材料

PUR-T 是一类性能与加工工艺介于橡胶与塑料之间的

特殊的、使用范围广的高分子材料, 可广泛用于制作汽车内饰件、汽车保险杠、鞋底、涂膜防水材、铺地材、浇注胶和热塑胶。尽管 PUR-T 有如此多的优点和应用领域, 但目前 PUR-T 的使用性能和使用寿命并没有得到充分的发挥, 因此研究开发增强改性 PUR-T 将有重要的意义。

将累托石粘土以纳米级片层分离在 PUR-T 中, 采用一种最直接、最简单的方法, 选用一种聚酯型 PUR-T、一种聚酯型 PUR-T 与不同的有机累托石, 以不同的配方制备了累托石和蒙脱石纳米复合材料, 使复合材料的力学性能显著提高。累托石可使 PUR-T 的拉伸强度由 37.2 MPa 提高到 57.93 MPa, 增幅达 49%。随着累托石含量的提高, PUR-T 的撕裂强度也有非常明显的提高, 在所研究的范围内可以使撕裂强度由 92.8 kN/m 提高到 138.8 kN/m, 提高了 49%。PUR-T/蒙脱石的力学性能也有较大的提高, 蒙脱石可使 PUR-T 的拉伸强度由 37.2 MPa 提高到 51.54 MPa, 增幅达 32.6%。且随着含量的提高, PUR-T 的撕裂强度也有非常明显的提高, 可使撕裂强度由 92.8 kN/m 提高到 107.9 kN/m, 提高了 16.3%。累托石改性 PUR-T 的摩擦性能也有较大提高, 由 2.5 mg/1 000 r 提高到 1.5 mg/1 000 r, 提高了 40%。由上可见, PUR-T/累托石纳米复合材料的增强增韧效果均优于 PUR-T/蒙脱石纳米复合材料。

5 结语

累托石是一种用于聚合物纳米复合材料的新型层状硅酸盐粘土材料, 累托石与蒙脱石极为相似, 但又具有它独特的结构特点, 与蒙脱石相比, 它更易于分散、插层和剥离; 长径比远比蒙脱石大, 晶层厚度也比蒙脱石大, 这对聚合物的增强效果和阻隔性来说, 更是长径比小的片状结构的蒙脱石所无法比拟的。累托石的最大特点是, 在增强的同时, 能保持聚合物的韧性。另外, 由于累托石含有不膨胀的云母层, 因此, 它的热稳定性和耐高温性能优于蒙脱石。研制出的尼龙 6、聚丙烯、热塑性聚氨酯弹性体等累托石纳米复合材料, 其综合性能优于同类聚合物/蒙脱石纳米复合材料。可见, 累托石作为一种新型硅酸盐纳米材料, 具有广阔的开发和应用前景。

参考文献

1 梁景晖, 等. 非金属矿, 2003 (1): 34
2 陈济美, 等. CN 1385474. 2002-12-18
3 方鹏飞, 等. CN 1385470. 2002-12-18
4 王益庆, 等. 合成橡胶工业, 2003 (1): 52
5 马晓燕, 等. 高分子学报, 2003 (1): 62
6 马晓燕, 等. 西北工业大学学报, 2003 (1): 118

APPLICATION OF THE RECTORITE IN THE POLYMER NANOCOMPOSITES

Wang Changxiu, Zhao Lianqiang, Chen Jimei, Mao Yan

(Hubei Celebrities Rectorite Technology Co. Ltd., Wuhan 430071, China)

ABSTRACT The rectorite clay, a new kind of layered silicate material, is introduced, which can be used in the polymer nanocomposites. From the mineral structural character, the feasibility and the performance characteristics of the rectorite are analyzed for its application in the modification, intercalation and exfoliation of the polymer nanocomposites. Such nanocomposites as nylon 6, PP, and

PUR-T elastomer modified with the rectorite are also introduced, their combination property is superior to that of the same polymer/montmorillonite nanocomposites.

KEYWORDS rectorite, polymer, nanocomposite, nylon

2004 年塑料橡胶行业展览会(部分) 一览表

举办时间	展会名称	展会地点
2004 年 2 月 19 日 - 21 日	中国管业博览会	北京全国农业展览馆
2004 年 2 月 26 日 - 28 日	2004 年第三届上海国际化工原料专用化学品贸易展览会	上海光大会展中心
2004 年 2 月 26 日 - 29 日	2004 年江苏昆山第八届国际橡塑机械及原辅材料展览会	昆山市科技文化博览中心
2004 年 2 月 27 日 - 29 日	2004 年第六届中国西部塑料橡胶工业展览会	重庆展览中心
2004 年 2 月 27 日 - 29 日	2004 年国际工业装备(徐州) 展览会暨徐州机床模具、橡塑工业设备展览会	徐州国际展览中心
2004 年 3 月 3 日 - 6 日	中国成都国际塑胶工业展览会	成都国际会议展览中心
2004 年 3 月 9 日 - 12 日	第五届华南国际塑料工业展览会	广东深圳高交会展览中心 A 馆
2004 年 3 月 10 日 - 12 日	2004 年哈尔滨国际机床模具橡塑展览会	哈尔滨国际会展中心
2004 年 3 月 18 日 - 21 日	2004 年汕头民营经济博览会	汕头林百欣国际会议展览中心
2004 年 3 月 19 日 - 21 日	2004 年中国国际塑胶工业展览会(山东)	济南舜耕国际会展中心
2004 年 3 月 19 日 - 21 日	2004 中国武汉国际塑胶工业及模具技术与设备展览会	武汉国际会展中心
2004 年 3 月 22 日 - 25 日	2004 中国(常州) 第五届国际橡塑工业展览会	常州国际会展中心
2004 年 3 月 23 日 - 26 日	2004 年长春国际机床模具塑胶工业展览会	长春国际会展中心
2004 年 3 月 26 日 - 28 日	2004 中国(扬州) 国际橡塑工业展览会	扬州国际会展中心
2004 年 3 月 29 日 - 4 月 1 日	第 3 届中国北方国际塑料橡胶工业展览会	沈阳科学宫会展中心
2004 年 3 月 30 日 - 4 月 2 日	第十一届中国国际包装工业展览会	广州国际会议展览中心
2004 年 4 月 1 日 - 3 日	2004 中国国际塑胶工业博览会(烟台)	烟台国际展馆
2004 年 4 月 12 日 - 14 日	第四届天津国际橡塑工业展览会	天津国际展览中心
2004 年 4 月 13 日 - 16 日	苏州国际塑橡胶及包装设备展览会	苏州工业园物流中心展览馆
2004 年 4 月 15 日 - 17 日	2004 华东塑胶工业(江阴) 展览会	江阴新体育馆
2004 年 4 月 15 日 - 17 日	2004 安徽塑料橡胶工业展览会	合肥市安徽国际会展中心
2004 年 4 月 17 日 - 19 日	上海国际塑胶工业展览会	上海国际展览中心
2004 年 4 月 26 日 - 28 日	2004 年首届中国国际塑料机械博览会	宁波市国际会展中心
2004 年 5 月 25 日 - 28 日	2004 年大连国际橡塑工业展览会	大连星海会展中心
2004 年 6 月 29 日 - 7 月 2 日	第十八届中国国际塑料橡胶工业展览会	上海新国际博览中心
2004 年 7 月 20 日 - 23 日	2004 年中国(青岛) 国际新材料应用与制造技术展览会	青岛国际会展中心
2004 年 8 月 4 日 - 7 日	2004 年青岛第五届国际塑胶机械及配件展览会	青岛国际会展中心
2004 年 9 月 9 日 - 12 日	第七届亚太国际橡塑工业展览会	广州国际会议展览中心
2004 年 10 月 26 日 - 29 日	第四届上海国际橡塑工业展览会	上海新国际博览中心

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填写《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No _____

读者姓名_____单位_____

通讯地址_____电话_____ 邮政编码_____

欲获得《工程塑料应用》_____年第_____期第_____页_____

广告中有关_____的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031