

物理插层复合在聚合物/蒙脱土纳米复合材料制备中的应用

杨庆泉^{1,2} 赵军锋² 李齐方¹

(1.北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029; 2.郑州经济管理干部学院,郑州 450052)

摘要 描述了物理插层复合的热力学原理,介绍了插层复合中插层剂的种类和聚合物/蒙脱土纳米复合材料的表征方法,综述了近年来国内外应用溶液插层和熔融插层两种物理插层法制备聚合物/蒙脱土纳米复合材料的具体实例。

关键词 物理插层复合 聚合物 蒙脱土 熔融插层 溶液插层 纳米复合材料

插层复合是20世纪80年代日本丰田研究中心 Okada 等人首次提出的一种用层状粘土对聚合物进行改性的方法。蒙脱土(MMT)是最常用的层状粘土,具体结构为2:1型的层状硅酸盐,在每个晶胞中两个硅氧四面体通过共用氧原子与一个铝氧八面体连接,四面体和八面体的紧密堆积使MMT具有高度有序的晶格结构。MMT每层的厚度约1 nm,层内表面具有负电荷,过剩的负电荷可以通过吸附可交换的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等阳离子来平衡。这些阳离子以各自的水合离子形式存在,造成了MMT的亲水微环境。通常制备聚合物/MMT纳米复合材料都采用有机化处理的MMT。MMT的有机化处理是使有机阳离子通过离子交换作用进入硅酸盐片层之间,从而使MMT层间环境由亲水转变为亲油,增加聚合物与硅酸盐片层的相容性^[1]。插层复合的优点是使用较低的粘土含量(10%以内)就能使复合材料具有优良的力学性能。

插层复合通常有溶液插层、熔融插层和插层聚合三种方法。溶液插层或熔融插层是在溶液或熔融状态下将聚合物嵌入填料层间而制得纳米复合材料。插层聚合是将单体、引发剂与层状材料混合后再聚合,层状填料以纳米级厚度单层分散在聚合物基体中。溶液插层或熔融插层属于物理插层,插层聚合属于化学插层。

笔者主要综述物理插层复合技术制备不同聚合物/MMT纳米复合材料的应用与进展。

1 热力学原理^[2]

根据热力学原理,纳米复合材料形成过程的自由能变化必须小于零,用公式表示为:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1)$$

式中: G 、 H 、 T 、 S 分别为吉布斯自由能、焓、热力学温度和熵。 ΔH 和 ΔS ,甚至 T 都能影响 ΔG 是否小于零。 $\Delta H < 0$ 对 $\Delta G < 0$ 是有利的, ΔH 绝对值越大,复合过程放出的热量越多,对 $\Delta G < 0$ 越有利; $\Delta S > 0$ 对 $\Delta G < 0$ 也是有利的, ΔS 值越大,分子排列越混乱,对 $\Delta G < 0$ 越有利。溶液插层和熔融插层主要是利用 $\Delta S > 0$ 来影响 ΔG 的大小,层间阳离子的溶剂化及层间溶剂被置换使体系 S 增加,从而使 $\Delta G < 0$ 。

在溶液插层复合方式中,聚合物是借助于溶剂的作用才插层于层状结构的填料中,这是由于溶剂分子从填料层间退

出所产生的 S 增加超过了高分子进入填料层间所损失的构象 S 。而聚合物在熔融状态下直接插层于层状结构的填料中损失的构象 S 并不像溶液插层方式那样有溶剂的 S 增加来弥补,但高分子链的柔性对 ΔS 有影响。不同的高分子所产生的 ΔS 也会不同,刚性高分子链在插层进入填料层间前后的 ΔS 比较小;柔性高分子链在插层前后的构象 S 减少较大,对 $\Delta G < 0$ 不利。同时高分子构象 S 的减少还可以通过 ΔH 来补偿,聚合物分子链与填料层间有机基团的相互作用会使 $\Delta H < 0$,即放出一些热量,从而能够使体系 G 减小。

2 常用插层剂及表征方法

制备聚合物/MMT纳米复合材料常用的插层剂有烷基铵盐、季铵盐、吡啶类衍生物和其它阳离子型表面活性剂。

确定MMT在聚合物中是否达到纳米尺度的分散一般有两种方法:一种是采用X射线衍射法测定MMT复合前后层间距的变化;另一种是利用透射电镜直接观察,可以得到粒子的形状、大小和分布的信息。

3 应用实例

3.1 尼龙/MMT纳米复合材料

尼龙(PA)/MMT纳米复合材料的物理插层一般采用熔融插层复合工艺来制备。

刘立敏等^[3]通过熔融插层成功地制备了PA6/MMT纳米复合材料。结果发现,通过熔融插层可使PA6基体插层于MMT中,MMT在PA6基体中达到了纳米尺度的分散,该复合材料(MMT质量分数4.2%)的性能较PA6有很大提高。其中拉伸强度提高33.9%,挠曲强度提高60.4%,热变形温度提高60℃,与插层聚合的PA6/MMT纳米复合材料的性能相当。

王留阳等^[4]以脂肪二胺盐为插层剂,采用熔融插层法制备了PA66/MMT纳米复合材料。结果表明,MMT以10~100 nm的尺寸均匀分散于PA66中,该复合材料的性能较PA66有较大提高。其中拉伸强度提高8.1%,拉伸弹性模量提高18.5%,冲击强度提高33.3%,热形变温度提高18℃。

Han Bing等^[5]用十八烷基铵和氨基十一烷酸对MMT

进行处理, 处理后的 MMT 与 PA6 在双螺杆挤出机中进行熔融共混。结果表明, MMT 在 PA6 基体中以纳米尺度分散, 材料的力学性能明显提高。

以上提到的 MMT 都是经过有机化处理的。H. Naoki 等^[6]将未经任何处理的钠基 MMT 与水混合, 制成 MMT 泥浆, 再与熔融的 PA6 在挤出机中进行混合, 除水后剥离型 MMT 层状硅酸盐以纳米尺度均匀地分散于基体中, 用此种方法制备的含 MMT 1.6% 的复合材料的力学性能接近于 MMT 含量相同的用常规方法制备的 PA6/有机 MMT 复合材料。

3.2 聚烯烃/MMT 纳米复合材料

聚烯烃是产量最大、应用最广的一类聚合物, 聚烯烃纳米复合材料在聚烯烃的高性能化及扩大聚烯烃的应用范围和提高其应用档次方面具有重要意义。

熔融插层适用于极性聚合物, 像聚乙烯 (PE) 或聚丙烯 (PP) 这样的非极性聚合物大分子链很难进入层状硅酸盐片层之间, 而且粘土片层在基体中的分散也十分困难。利用熔融插层, 只有用马来酸酐改性 PP 齐聚物为基体才能得到 PP 纳米复合材料^[7], 利用有机胺改性层状硅酸盐也只能合成插层型 PE 纳米复合材料^[8]。Wang Shaofeng 等^[9]以溴化十六碳三甲基铵为反应增容剂, 以熔融插层法制备 PE/钠基 MMT 纳米复合材料, 材料的阻燃性能有很大的提高。

溶液插层适用于水溶性聚合物, 由于聚烯烃链上不含极性基团, 不能直接与极性粘土直接共混制备纳米复合材料, 因此需要添加一种既含有极性基团又与聚烯烃有很好相容性的增容剂。根据以上思路, A. Oya 等^[10]将双丙酮丙烯酸胺 (简称 DAMM)、引发剂和有机粘土在甲苯中混合, 使 DAMM 聚合并插入粘土层间形成凝胶, 再与马来酸酐改性 PP 在甲苯中混合, 然后再与 PP 共混制得 PP 纳米复合材料。A. Usuki 等^[11]用聚烯烃远整烷基齐聚物作增容剂, 将有机粘土与该增容剂在甲苯中进一步插层, 得到的改性粘土再与聚烯烃共混即得剥离型的纳米复合材料。刘晓辉等利用丙烯酸胺 (AM) 作桥联剂, 采用原位接枝溶液插层法, 将 AM 接枝到 PP 上并插层进入硅酸盐片层, 形成了插层型纳米复合材料。

3.3 聚苯乙烯/MMT 纳米复合材料

用纯聚苯乙烯 (PS) 与 MMT 混合的研究很少, 一般使用改性 PS。

王胜杰等用熔融插层法制备 PS/MMT 纳米复合材料,

发现 PS 熔体不能插层于钠基 MMT 中, 但能插层于经有机化处理过的 MMT 中。

改性 PS/MMT 纳米复合材料是采用 PS 和其它树脂一起与 MMT 进行插层复合。

黎华明等^[12,13]采用经十六烷基三甲基溴化铵处理的 MMT, 分别将磺化间规 PS (SsPS-H) 和无规 PS (α PS) 插入其层间, 制备出插层型纳米复合材料 SsPS/MMT 和 α PS/MMT; 在间规 PS (sPS)/PA6/SsPS-H 共混体系中加入 SsPS/MMT 或 α PS/MMT, 进行熔融共混制备出 sPS/PA6/SsPS-H/MMT 纳米复合材料, 结果发现 MMT 在基体中的层厚分布约为 50 nm, 这种纳米复合材料具有优良的综合性能。

3.4 聚氯乙烯/MMT 纳米复合材料

戈明亮等^[14]选用聚氯乙烯 (PVC) 为基体, 用十六烷基三甲基溴化铵对云母型层状结构的钠基 MMT 进行有机化处理, 然后将有机 MMT 和未处理的钠基 MMT 进行对比, 采用熔融插层法制备 PVC/MMT 复合材料。结果发现, PVC 不能插层于钠基 MMT, 但能插层于有机 MMT 形成剥离型纳米复合材料。

4 结语

聚合物/蒙脱土纳米复合材料具有原料易得、成本低廉、工艺简单等优点, 而且只要加入少量的蒙脱土即能大幅度提高材料的性能。物理插层更是有利于大规模工业化生产, 已成为当今生产聚合物基纳米复合材料的主要方法。因此, 大力发展插层复合技术无论在学术上还是在工业上都有重要的意义。

参考文献

- 1 刘晓辉, 等. 高分子学报, 2000(5): 563
- 2 王胜杰, 等. 高分子学报, 1998(2): 129
- 3 刘立敏, 等. 高分子学报, 1998(3): 324
- 4 王留阳, 等. 中国塑料, 2001, 15(10): 23
- 5 Han Bing, et al. European Polymer Journal, 2003, 39: 1641
- 6 Naoki H, et al. Polymer, 2003, 44: 2933
- 7 Kawasumi M, et al. Macromolecules, 1997, 30: 6333
- 8 Jehon H G, et al. Polym Bull, 1998, 41(1): 107
- 9 Wang Shaofeng, et al. Materials Letters, 2003, 57: 2675
- 10 Oya A, et al. J Mater Sci, 2000, 35: 1045
- 11 Usuki A, et al. J Appl Polym Sci, 1997, 63: 167
- 12 黎华明, 等. 高分子学报, 2003(1): 78
- 13 黎华明, 等. 功能高分子学报, 2002, 15(3): 261
- 14 戈明亮, 等. 现代塑料加工应用, 2001, 13(1): 11

APPLICATION OF PHYSICAL INTERCALATION COMPOUNDING IN THE PREPARATION OF POLYMER/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

Yang Qingquan^{1,2}, Zhao Junfeng², Li Qifang¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;

2. Zhengzhou Economic Management Institute, Zhengzhou 450052, China)

ABSTRACT The thermodynamic principle of the physical intercalation compounding is depicted. And the kinds of intercalation agents applied in intercalation compounding and the characterizing method of polymer/montmorillonite nanocomposites are described.

The research status, abroad and home, of the application of two physical intercalation such as melt intercalation and solution intercalation, in preparation of polymer/montmorillonite nanocomposites are also introduced.

KEYWORDS physical intercalation compounding, polymer, montmorillonite, melt intercalation, solution intercalation, nanocomposites

华光 HDPE 管材通过鉴定

由安徽蚌埠华光集团时代塑业公司引进、开发并生产的直径 16 ~630 mm 的 HDPE 管材系列产品,日前顺利通过了省级鉴定。参与鉴定的专家组认为,该公司研发生产的 HDPE 管材系列产品技术设备先进、生产工艺合理,从根本上解决了传统管道的腐蚀和接头泄漏两大难题,符合环保要求,燃气用和给水用 PE 管的各项指标均达到国家标准要求。有着相当大的市场潜力。

(中化)

ACR 接枝共聚 PVC 获突破

在成功合成国内领先的聚氯乙烯(PVC)树脂抗冲改性剂(ACR)的基础上,上海氯碱公司 ACR 接枝共聚 PVC 开发项目近日取得新进展。样品数据表明,接枝共聚 PVC 抗冲

性能令人满意。上海氯碱公司利用自有技术,成功合成国内领先的 ACR 抗冲剂,又以此为基础进行了 PVC 共聚。试验测试数据表明,样品不仅冲击性能有了提高,而且不变色、耐老化、不变脆。

PVC 制品由于具有良好的物理化学性能,且在耐腐蚀、阻燃、绝缘等方面表现突出而广泛应用于各个领域。但是,由于 PVC 材料耐冲击性能较差,热变形及热稳定性欠佳等缺陷,成为进一步扩大 PVC 树脂市场应用的一大障碍。因此,研制开发一种表面光洁、色泽均匀、外观整洁美观,又能耐紫外光照、耐老化、不易变色、长时间维持高抗冲性能的优质 PVC 材料,成为当今 PVC 研究领域的一大难题。

(周卫红)

专营进口橡塑新材料——广州智达公司——提高企业产品的高性能价格比的专家

★ (乙烯/乙酸乙烯酯) 共聚物 (E/VAC)

E/VAC/CO E/nBA/CO 三元共聚物

用途:塑料和橡胶共混改性。涂覆、吹塑、注塑或挤出制品,三元共聚物主要用于改性 PVC 和 ABS。

★ (乙烯/丙烯酸乙酯) 共聚物 (E/EAK, 俗称 EEA)

用途:包装材料、医疗用品、EEA 热熔胶粘剂、管材制造、共混改性。

★ 苯乙烯嵌段共聚物 (SBS, SEBS, SIS)

用途:胶粘剂,塑料和橡胶改性、沥青改性、各种弹性橡胶制品。

★ 无定形烯烃共聚物 (APAO)

用途:卫生用品粘合剂、压敏胶类、沥青卷材改性、橡塑改性。

本公司产品品种繁多,详细资料请来电索取,欢迎垂询!

地址:广州市流花路 61 号前座二楼

电话:020-36234969

手机:13600008131

★ 高分子量聚异丁烯 (PIB)

用途:作粘合剂及密封材料、防老化性物体、矿物油增粘添加剂,电绝缘材料,改善橡塑制品的低温性能。

★ 三元乙丙橡胶 (EPDM)

★ 聚烯烃弹性体 (POE)

用途:改性 PP、PE、PC,用于提高塑料的抗冲击强度和柔韧性。

★ (乙烯/丙烯酸) 共聚物 (E/AK, 俗称 EAA)

用途:电缆屏蔽带,塑料改性、热封复合,可降解淀粉基塑料。

★ 聚乙烯蜡 (PEX)

用途:橡塑加工填充剂、分散剂、内润滑剂等。

邮编:510160

传真:020-36237426

13602809980

联系人:廖先生

北京普利宏斌化工材料有限责任公司

本公司为中科院化学所关系企业,技术力量雄厚;是美国大湖化学公司(世界上产量领先的溴系阻燃剂生产厂)在中国(港澳台地区除外)的经销商。在北京、上海、广州设有仓库,常年提供现货服务!

1. 阻燃剂:十溴联苯醚 (DE-83R)、十溴二苯乙烷 (环保阻燃剂)、四溴苯酚、四溴双酚 A (适于 ABS)、聚溴化苯乙烯 (PBS-64HW) (适于尼龙,热稳定性好,不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物 (BC-58、BC-52) (适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金,且热稳定性好)、磷酸酯 (无卤阻燃 PC 用) 系列阻燃剂、三氧化二锑 (闪星牌)、偏锑酸钠。

2. 抗氧剂和光稳定剂:1010、168、DLTP、UV531、UV944、UV770、UV328。

3. 弹性体及界面相容剂 (进口):乙丙胶、POE、SBS、EMA、EAA、ACR、聚酯弹性体 TPEE、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

4. 其它各种工程塑料及化工材料。

地址:北京市海淀区上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 邮编:100085

电话:(010) 82895069 82895070 82895071 82895072 传真:(010) 82895068

http://www.polyadd.com

E-mail:ustczh@sina.com sales@polyadd.com