

聚合物/纳米粘土插层复合材料的研究进展

蒲 侠 张兴华 周彦豪 童速玲

(广东工业大学材料与能源学院, 广州 510640)

摘要 综述了插层法制备聚合物/纳米粘土复合材料的新进展。根据插层机理和方法的差别,插层法主要分为溶液插层和熔融插层两类。总结了使用二次插层和乳液聚合制备聚合物基纳米复合材料的新方法,展望了聚合物/纳米粘土复合材料的开发及应用前景。

关键词 纳米复合材料 插层 聚合物 粘土

聚合物基纳米复合材料是以聚合物为基体,填充粒子以纳米尺度(小于100 nm)分散于基体中的新型复合材料。与传统的微米复合材料相比,由于纳米粒子带来的量子效应、大的比表面积及纳米粒子与聚合物基体之间强的界面相互作用,使得聚合物基纳米复合材料具有优于相同组分按常规聚合制得材料的力学、热学性能,同时还可能赋予原组分不具备的电、磁、光学等特殊性能或功能,为制备高性能、多功能的新一代复合材料提供了可能。因此,聚合物基纳米复合材料的研究已成为当前材料科学研究的“热点”和前沿课题,具有重大的科学意义和广阔的应用前景。

聚合物基纳米复合材料中,研究最多、最具广泛用途的首推聚合物/纳米粘土复合材料。粘土矿物具有天然的纳米级填料。聚合物/纳米粘土插层法是制备纳米复合材料的典型方法。1987年日本A. Okada^[1]首次采用插层聚合法制备了尼龙(PA)6/纳米蒙脱土(n-MMT)复合材料,他将MMT以厚度约1 nm的层片均匀分散于PA6中,大幅度提高了PA6的各项力学性能,因此倍受世界各国所关注。美国Cornell大学、Michigan州立大学、日本丰田研究发展实验室和中国科学院化学研究所等相继制备出PA/粘土、聚苯乙烯(PS)/粘土、聚酯/粘土等性能优异的纳米复合材料,并在其基础理论研究和应用开发方面取得一系列重要进展。笔者现对近年来插层法制备聚合物/纳米粘土复合材料的方法及其性能的研究作一全面的总结,展望其开发和应用前景。

1 插层材料的结构及特点

1.1 粘土

1.1.1 粘土的结构

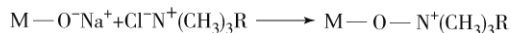
所谓粘土,从矿物学角度而言,是指含水的层状铝的硅酸盐的总称,包括高岭土、MMT等。目前研究最多的是TOT型(2:1)层状硅酸盐,主要结构单元是二维排列的硅氧四面体和铝氧八面体,每个晶格顶点是一个氧原子,这样的四面体片层和八面体片层以不同方式叠合着,形成层状的晶层,晶层之间存在相互作用的范德华力;晶层内的四面体和八面体可以有广泛的类质同象替代,如四面体中 Si^{4+} 被 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 、 P^{3+} 替代,八面体中 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 替代,从而使晶层净带负电荷。MMT的晶层结构由两层硅氧

四面体夹着一层铝氧八面体构成,晶层之间存在范德华力作用,夹层厚度约1 nm。通过扫描电子显微镜(SEM)可以观察到它的层状聚集结构。

然而,由于粘土晶层之间存在着较强的范德华力作用,所以通常情况下晶层凝聚于一体,不能体现出纳米特性。只有当聚合物插入层间,增大晶层间距并使粘土晶层均匀地分散于聚合物中才能制得纳米复合材料。但是,粘土晶层表面呈亲水性,熔融聚合物很难插入层间,因此,必须首先对粘土进行有机化改性。

1.1.2 粘土的有机化处理

粘土因层间有大量无机离子,对有机化合物呈疏性。利用粘土晶层间金属离子的可交换性,以有机阳离子交换金属离子,使粘土有机化。粘土被有机阳离子处理后,与插层的有机聚合物或有机低分子化合物才有良好的亲和性,可使有机化合物较容易地插层到粘土的层间^[2]。以MMT为例,MMT中的钠离子更易被有机阳离子所置换,将普通MMT“钠化”。钠型MMT与有机铵阳离子诸如脂肪烃基三甲基氯化铵在水溶液中进行离子交换反应,这种交换反应可表示为^[3]:



式中:R为 $\text{C}_{12}\text{H}_{25}$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{29}$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{37}$ 等脂肪烃基。

其实,在这种离子键形成的过程中,烷基与粘土还产生了较为显著的物理吸附性。烷基越大,这种吸附作用越大,正是这种强有力的结合力使有机MMT在较为苛刻的插层工艺过程中仍具有很好的稳定性,保证了MMT结构上的连续性、稳定性,可适用于溶液插层和熔融插层等不同插层工艺。有机MMT不溶于水,易于从水中分离,经水洗、干燥、研细后即得。常用的有机阳离子改性剂为季铵盐类,如十二烷基三甲基氯化铵、十六烷基三甲基氯化铵、十八烷基三甲基氯化铵、十八烷基二甲基苄基氯化铵等;有机铵、酰胺类也可用作粘土改性剂。有机阳离子改性剂的作用为:①将MMT层间的水化无机金属阳离子交换出来;②扩大MMT层间距离;③能与聚合物基体有较强的分子链结合力。如MMT因层间插

进季铵盐的长链脂肪烷烃,使层间距增大,这样有利于有机聚合物或有机低分子化合物的插层,进而形成 MMT 纳米复合材料。

钠型 MMT 的有机化改性有干法、湿法和预凝胶法 3 大类。

1.2 插层粘土的有机化合物

1.2.1 插层粘土的聚合物类型

聚合物对粘土的插层主要有溶液插层和熔融插层两种形式。可直接插层的聚合物有:

(1) 烯类均聚物或共聚物 如 PS、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP)、聚氯乙烯 (PVC)、(乙烯/乙酸乙烯酯) 共聚物 (E/VAC) 等;

(2) 聚醚类 如聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、环氧树脂 (EP) 等;

(3) 聚酰胺类 如 PA6 等;

(4) 聚酯类 如聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 等;

(5) 弹性体类 如丁苯橡胶、丁腈橡胶 (NBR) 等合成橡胶及天然橡胶。

1.2.2 原位插层聚合的有机单体

所谓原位插层聚合是指聚合物前驱体小分子首先插层到粘土的晶层间,然后依据低分子单体的聚合性质实施聚合,在粘土层间形成聚合物^[3]。插层的聚合单体按照单体的性质采取不同方式的原位聚合才能形成具有可加工性的复合材料。根据原位聚合机理的活性中心可将其聚合反应分为自由基聚合、阳离子聚合和氧化还原聚合等^[4],能够在粘土层间并进行原位聚合的活性有机单体较多,主要有以下几种:

(1) 以氧化还原反应机理进行聚合的单体,如苯胺、吡咯、呋、吩等;

(2) 阳离子或阴离子引发聚合的单体,有环内酯、内酰胺、环氧烷等环状化合物;

(3) 进行自由基聚合的单体,如苯乙烯、MMA、丙烯酸丁酯等;

(4) 进行配位聚合的单体,主要有乙烯、丙烯等与催化剂形成配位络合物的单体。

2 制备方法

近年来,聚合物/纳米粘土复合材料的制备方法有了新的进展,除了单体插层法、溶液插层法、熔融插层法之外,最突出的是熔融挤出插层法制备纳米复合材料的研究。现主要介绍溶液插层法和熔融插层法。

2.1 溶液插层法

2.1.1 单体溶液插层

所谓单体溶液插层就是将粘土分散在液态活性单体中,以单体插入到粘土的层间进行原位聚合形成有机聚合物插层复合材料的一种插层方法。

丙烯酸酯类、吡咯等杂环类、苯胺类及其衍生物等单体在常温下为液态物质,它们可以被插层到粘土层间域,以自

由基聚合机理^[5]、化学氧化或电化学聚合机理^[6] 等形式插层复合材料。所得到的复合材料因拥有插层客体的聚合物链结构而兼有优异的力学性能、导电性能、各向异性和易加工性等特性。将 PA 前驱体酰胺酸插层到有机粘土中,经高温脱水、脱二氧化碳可形成聚苯并恶唑插层粘土复合材料^[7]。这种杂链聚合物插层复合材料的硬度高、刚性强,少量的粘土就可赋予复合材料较高的性能;也可将有机粘土分散到聚合单体的悬浮体系中实施聚合。如将可聚合的季铵盐和脂肪长链季铵盐改性的粘土分散到 MMA 悬浮体系中,热引发自由基聚合,制得 PMMA 插层复合材料^[8]。粘土的有效剥离使得复合材料的力学性能有明显提高。张径等^[9] 采用插层法悬浮聚合制备了 PMMA/n-MMT 复合材料。与上述研究不同的是采用一种新的二次插层法,通过对一次插层法和二次插层法的插层效果比较,确定了二次插层法为理想的 MMT 有机化方法,经过 MMA 对 MMT 插层的悬浮聚合,MMT 已被有效地撑开,这一点已通过傅立叶红外光谱 (FT-IR)、X 射线衍射 (XRD) 和 SEM 等手段得到证明,但发现 n-MMT 的加入会降低聚合反应的转化率和聚合物的收率,悬浮聚合物的粒子形态变得不规则,粒径也变大;差热分析、溶解实验和应力-应变测试均表明 MMT 的加入能提高 PMMA 的性能,MMT 的最佳质量分数为 3% 左右。

上述聚合方法首先要合成含双键的季铵盐,且操作复杂、成本高,溶剂必须为有机溶剂,不利于环境保护。在笔者看来,乳液聚合不失为一种很好的方法。李同年等^[10] 利用乳液聚合法制备了 PS/n-MMT 插层复合材料,经 XRD、FT-IR 等表征,PS 已插层进入 MMT 层间;热重 (TG) 分析、差示扫描量热 (DSC) 分析表明,复合材料的热稳定性提高了,其热分解温度和玻璃化转变温度 (T_g) 的提高是由于 PS 插层进入 MMT 层间,并与 MMT 产生相互作用的结果,并初步提出了乳液聚合插层机理。

2.1.2 聚合物水溶液插层

聚合物可以从水溶液中直接插层到粘土矿物的层间域形成纳米复合材料。其特点是,水溶液对粘土具有一定的溶胀作用,有利于聚合物插层并剥离粘土层;插层条件比其它方法温和,水基插层则既经济又方便。

R. A. Viva 等^[11] 将聚环氧乙烷 (PEO) 与改性粘土进行溶液插层和熔融插层。DSC 研究表明,溶液插层复合材料的放热峰强于熔融插层复合材料,溶液插层复合材料中有未插层的 PEO。由此可知,熔融插层较溶液插层更有利于 PEO 进入层间。H. L. Tyan 等^[12] 对聚酰亚胺 (PI) / 纳米粘土复合材料的溶液插层制备进行了研究,他们选择适当的溶剂将对苯二胺改性粘土和 PI 溶解,发现对苯二胺插入晶层造成粘土的不可逆膨胀,有利于 PI 与对苯二胺的另一个氨基反应,得到性能更好的纳米复合材料。与纯 PI 相比,其弹性模量提高 2.5 倍,热膨胀系数减小 1/2。朱结东等^[13] 通过溶液插层的方法成功地制备了 (苯乙烯/丁二烯/苯乙烯) 共聚物 (SBS) / 粘土纳米复合材料,研究结果表明,当加入 2.5 份粘

土时,其断裂拉伸强度由 SBS 的 16.5 MPa 增加到 29.3 MPa,增加了 77.6%,300% 定伸强度增加了 48.2%,断裂伸长率增加了 48.4%,储能模量也有一定的提高。刘晓辉等^[14]在制备 PP/n-MMT 复合材料时提出了原位接枝插层复合法,这是溶液插层复合的创新。他们发现用丙烯酸改性的粘土在甲苯中被 PP 插层,晶层间距由原来的 1.42 nm 增加到 3.91 nm,而用季胺盐改性的粘土在甲苯中被 PP 插层时的层间距基本不变。这说明丙烯酸的双键在引发剂的作用下可以与 PP 主链发生接枝反应,这样更有利于硅酸盐晶片分散剥离。吕建坤等^[15]用 XRD、DSC 等手段研究了有机 MMT 在 EP 中的插层与剥离行为,证明 EP 插层到粘土片层间,形成稳定的插层混合物,加入胺固化剂固化后,制得粘土被分散的剥离型纳米复合材料,其剥离程度与所采用的固化温度关系不大,主要取决于固化程度,剥离的时间与 EP 的凝胶时间接近。

此外,将聚乙烯基吡啶、高抗冲 PS、腈类共聚物及 PET 等在溶液中插层粘土制备纳米复合材料的研究也获得成功。这种方法最大的优点是简化了复合过程,制得的材料性能更加稳定。

2.1.3 聚合物乳液插层

聚合物乳液插层是一种简便的制备方法,直接利用聚合物乳液如橡胶胶乳对分散的粘土进行插层,可规模化进行,能在一定范围内有效地调控复合材料的组成比例,无环境污染。乳液插层法充分利用了大多数橡胶均有乳液的优势,工艺最简单,易控制,成本最低;其缺点是在粘土质量分数较高时分散性不如反应性插层法好。张立群等^[16,17]将纳米粘土的水悬浮液与一定量的 NBR 胶乳混合,使 NBR 胶粒随水介质进入粘土层间,再用电解质把纳米粘土分散结构“固化”下来,成功地合成了 NBR/纳米粘土插层复合材料。通过 XRD、透射电子显微镜(TEM)证实和分析了其纳米分散相结构。物理性能测试结果表明,当纳米粘土用量较小时,复合材料的拉伸强度便达到了一个较高的水平。他们还利用乳液聚合法和溶液聚合法分别制备了粘土均匀分散于丁苯橡胶中的纳米复合材料,其部分性能甚至超过了用高耐磨炭黑增强的材料。

2.2 聚合物熔融插层法

不管是乳液插层还是溶液插层,这些方法都是聚合物大分子链借助于溶剂而插层到粘土层间,所以该法需要合适的溶剂来溶解聚合物和分散粘土。因此,对大多数聚合物来说,溶液插层技术有局限性,因为可能找不到合适的单体来插层或者找不到合适的溶剂同时溶解聚合物和分散粘土,而且大量的溶剂不易回收,对环境不利。而将高聚物在熔融状态下直接插层于具有层状结构的粘土中,不需要借助于任何溶剂,工艺简单,对环境友好。

熔融插层是应用传统的聚合物加工工艺,在聚合物熔点(结晶聚合物)或 T_g (非晶聚合物)以上将聚合物与粘土共混制得纳米复合材料的方法。可熔融插层的有机聚合物包括

聚烯烃、PA、聚酯、聚醚等。B. Hoffmann 等^[18]用这一方法成功地制备了 PS 基纳米复合材料。TEM 和 XRD 测试表明,粘土晶层均匀地分散在 PS 基体中,形成剥落型纳米粘土复合材料。A. Usuki 等^[19]应用这一方法成功地制备了 PP/纳米粘土复合材料和 EP/纳米粘土复合材料,该复合材料具有预期的结构和优良的性能。A. Lee 等^[20]同样将 PEO 插层到粘土的层间,制成了新的聚合物电解质纳米复合材料,他们发现 MMT 层间 PEO 链的无序排列有利于层间阳离子的迁移,插层于 PEO 的 MMT 具有比原 MMT 高的电导率,PEO/MMT 复合材料在较宽的温度范围内具有好的热稳定性和维持高离子电导率的特性。同时,A. R. C. Baljon 等^[21]对聚合物熔体插层粘土动力学、熔体插层的过程模拟及聚合物熔体如何影响硅酸盐的溶胀都有较深入的探讨。这些理论研究将熔体聚合物插层推向一个新的阶段——聚合物熔融挤出插层。

聚合物熔融挤出插层是制备纳米复合材料的新方法。中科院化学研究所刘立敏等采用此法成功地制备出 PA6/n-MMT 复合材料,测试分析表明 MMT 层间距由插层前的 1.55 nm 增加到 3.68 nm,这说明 PA6 的分子链在挤出过程中已充分插入硅酸盐晶层之间,层间距发生了膨胀。TEM 测试也证明了这一点。并且,相应的性能得到改善,当 n-MMT 质量分数为 4.2% 时,纳米复合材料的热变形温度由纯 PA6 的 62℃ 升高到 112℃,屈服强度为 PA6 的 1.35 倍,弯曲强度提高了 60%,弯曲弹性模量提高了 70%,而冲击性能保持不变。另有报道称^[22],有人用捏炼机制备了 PS/纳米粘土复合材料,他们将 PS 分别与有机土、原土共混,原土与有机土的 TG 分析表明,二者的分解温度均高于 250℃,XRD 表明 PS/粘土体系的衍射峰向小角方向移动,可以计算出硅酸盐层间距由原来的 2.16 nm 增加到 3.25 nm,而 PS/原土的衍射峰没有明显移动。这说明 PS 的分子链进入到硅酸盐片层之间。同时,DSC 曲线表明,PS/纳米粘土的 T_g 也比纯 PS 和 PS/原土体系高出 5~10℃。瞿雄伟等^[23]用熔融挤出法制备了 PVC/纳米粘土插层复合材料,并用 XRD、TEM 等手段表征了纳米复合材料的结构,测定了其力学性能、耐热性和耐溶剂性等性能。结果表明,当纳米粘土质量分数为 4% 时,复合材料的悬臂梁缺口冲击强度提高了 140%,热变形温度提高了 7℃ 左右,而拉伸强度保持不变;同时纳米复合材料的溶剂阻隔性有明显的提高。这为 PVC 的高性能化提供了一条新的途径。

熔融挤出插层加工条件对材料的性能有十分重要的影响。T. W. Cho 等^[24]在制备 P6/纳米粘土熔融插层复合材料过程中发现,单螺杆挤出机不能制备出完全剥离型的纳米复合材料,而需使用双螺杆挤出机。一般说来,在挤出机内滞留时间越长,纳米粘土分散状态越好,但过大的剪切应力 and 过长的滞留时间会使粘土的分散性变差,存在一个最佳的反混程度。总之,结合橡塑共混挤出和纳米复合材料熔融挤出制备技术,探索两者的共性将是开发新材料的一条有利途径。熔融挤出法制备纳米复合材料具有工艺简单、成本低、

容易工业化等优点,有着广泛的应用前景,将成为制备聚合物/纳米粘土复合材料方法的主流。这一领域的研究工作还需要继续进行。

3 应用前景

聚合物纳米粒子插层复合材料是一个极具发展潜力的新兴研究领域。它将无机硅酸盐晶片的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与聚合物的韧性、易加工性等完美地结合起来,其结构特殊、性能优异,可广泛应用于各个领域。这种材料的力学强度高、韧性好,耐热性好,质量轻、加工方便,用作结构材料已被人们广泛接受,可应用于汽车、飞机部件等各种场合。但许多纳米尺度效应尚未发现,尤其是插层主体材料与嵌入成分尚存在许多选择的可能,因此,插层材料可能还有许多性能和功能如光、电、磁等功能尚未被挖掘。近年来的研究结果显示,插层材料在导电材料、高性能陶瓷、非线性光学材料等领域也有很好的表现。比如,吴秋菊等^[28]报道了具有聚苯胺伸展链构象的聚苯胺/粘土混杂纳米复合材料的合成与表征,用插层聚合的方法将聚苯胺分子链嵌入层状 MMT 的片层之中,从而得到了一种高电导率的聚苯胺/层状硅酸盐混杂纳米复合材料。通过 XRD、FT-IR、四探针电导率测量及定性和定量的电子光谱分析等手段对产物进行了表征,结果表明,90% 以上的聚苯胺分子链被插入 MMT 的片层中。这种聚苯胺/粘土插层材料有可能在液晶材料、导电材料等功能材料方面有潜在的发展前景。同时,利用其电学性能可开发电气电子、光电器件;利用其透气性降低可用作包装材料;利用其阻隔性可制作各种容器、密封件等。另外,聚合物/n-MMT 复合材料还有望用于机敏材料和智能材料。在插层技术方面,插层方法显然不应局限于现有的方法,而应该在综合其它学科的基础理论和工艺技术甚至应用前景的基础上,开拓新的插层途径。聚合物/n-MMT 复合材料的制备技术直接影响到性能的开发和利用,因此对现有制备方

法的改进和创新,寻找经济可行的方法,得到分散更均匀的体系,仍然是今后研究的重点。除上所述,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,进行性能的开发和应用也是重要的努力方向。总之,无论是在插层技术、插层方法还是插层材料都存在着许多可能,它必将成为 21 世纪最引人注目的研究领域之一。

参考文献

- 1 Okada A, et al. Polym Prepr, 1997, 28: 447
- 2 林鸿福,等.化工新型材料,2001,29(4):20
- 3 徐国财,等.纳米复合材料.北京:化工工业出版社,2002.
- 4 Usuki A, et al. Journal Materials Research, 1993, 8(5): 1 179
- 5 Guo Huachen, et al. Journal of Material Science letters, 1999, 18: 1761
- 6 Ruiz-Hitzky Chang E. Advance Materials, 1993, 5(5): 334
- 7 Wu Q, et al. Polymer, 2000, 41: 2029
- 8 Jin-hae, et al. Journal of Polymer Science, Part B, 2001, 39: 471
- 9 张径,等.高分子学报,2001(1):79
- 10 李同年,等.中国塑料,2001,15(6):35
- 11 Vaia R A. Macromolecules, 1997(30): 7990
- 12 Tyan H L, et al. Chen Mater, 1999, 11: 1942
- 13 朱结东,等.合成树脂及塑料,2003,20(3):81
- 14 刘晓辉,等.高分子学报,2000(5):563
- 15 吕建坤,等.高分子学报,2000(6):18
- 16 张立群,等.橡胶工业,1999,46: 213
- 17 张立群,等.特种橡胶制品,1998,19(2):6
- 18 Hoffman B, et al. Macroculel Rapid Commun, 2000, 21: 57
- 19 Usuki A, et al. J of Applied Polymer Science, 1997, 66: 1781
- 20 Lee A, et al. J of Applied Polymer Science, 1999, 73: 1993
- 21 Baljon A R C, et al. J of Chemical Physics, 1998, 109(23): 1 032
- 22 王胜杰,等.高分子学报,1998(2):129
- 23 瞿雄伟,等.材料工程,2002(4):9
- 24 Cho J W, et al. Polymer, 2001, 42(3): 1083
- 25 吴秋菊,等.高分子学报,1999(5):551

ADVANCE IN THE RESEARCH OF POLYMER/NANO-CLAY COMPOSITES BY INTERCALATION METHODS

Pu Xia, Zhang Xinghua, Zhou Yanhao, Tong Suling

(Faculty of Material and Energy, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510643, China)

ABSTRACT The new advance in the preparation of polymers/nano-clay by intercalation methods is summarized. According to different intercalation mechanism and intercalation ways, the intercalation methods are majorly classified into two categories, solution intercalation and melt intercalation. The new preparing method of polymer/nano-clay composites using twice intercalations and emulsion polymerization is introduced. The exploitations and applications of polymers/nano-clay composites are prospected.

KEYWORDS nanocomposite, intercalation, polymer, clay

长玻纤增强塑料汽车件成本低

Johns Manville 公司开发的长玻纤增强塑料汽车部件已经提供给北美和欧洲的汽车市场,其成本低,十分经济。据称,该公司把其长玻纤新产品用于增强热塑性树脂如聚丙烯(PP)、聚酰胺(PA)和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)等而制成增强塑料。这种长纤维增强塑料制备的汽车部件性能优于

一般短玻纤增强塑料生产的部件,如汽车前端部件、保险杠梁和备用软罩等。这种长玻纤粗纱适合于直接增强工艺,将玻纤和聚合物树脂配混后在线与模压或注塑工序连接,因而可减少制备工序,降低成本,当然也可采取两步法成型,即先配混挤出长玻纤增强粒料,然后再用注塑或压制法成型制品。
(唐伟家)