

文章编号: 1000-3851(2001)03-0005-05

聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的研究进展

王立新¹, 张楷亮¹, 任丽¹, 袁金凤¹, 蹇锡高²

(1. 河北工业大学 高分子科学与工程研究所, 天津 300130; 2. 大连理工大学 高分子材料研究所, 大连 116012)

摘要: 聚合物/层状硅酸盐(PLS)纳米复合材料是一新兴复合材料, 具有优异的性能, 是当前材料科学的研究热点之一。本文作者首先简要概述了层状硅酸盐的结构及其表面修饰, 其中 LS 的离子交换容量和插层剂的种类是制备 PLS 纳米复合材料的关键因素之一; 然后介绍了 PLS 纳米复合材料的制备方法、微观结构及其特点, 其主要制备方法是插层复合法, 包括插层聚合法和聚合物插层法两种; 最后展望了 PLS 纳米复合材料的发展、特性及应用。

关键词: 聚合物; 层状硅酸盐; 纳米复合材料; 插层复合; 研究进展

中图分类号: TB332; TB323 文献标识码: A

RESEARCH ADVANCES IN POLYMER/ LAYERED SILICATE NANOCOMPOSITES

WANG Li-xin¹, ZHANG Kai-liang¹, REN Li¹, YUAN Jin-feng¹, JIAN Xi-gao²

(Institute of Polymer Science and Engineering, Hebei University of Technology, Tianjin 300130, China)

Abstract: Polymer-Layered Silicate(PLS) nanocomposite is a new kind of composite material, which has superior properties, and is in the frontier of material science. In this paper, the authors firstly review the structure and the modification of layered silicate, in which the kind of intercalation agent and the cation exchange capacity (CEC) are key influence factors of preparing PLS nanocomposites, and then focus on the preparation process of PLS nanocomposites, microstructure and its characters, while the main preparation process is intercalation complex including intercalation polymerization and polymer intercalation. Finally, according to the development, properties and application of PLS nanocomposites, the authors give some development and research progress of PLS nanocomposites.

Key words: polymer; layered-silicate; nanocomposites; intercalation complex; research advance

现代科学技术发展使得复合化成为材料发展的必然规律^[1]。纳米复合材料是近年来发展较为迅速的一种新兴复合材料。所谓纳米复合材料(Nanocomposites)是 80 年代初由 Roy 等人提出来的, 与单一纳米材料和纳米相材料不同, 它是由两种或两种以上的吉布斯固相至少在一个方向上以纳米级大小(1 nm~100 nm)复合而成的材料^[2]。由于纳米粒子较小的尺寸, 大的比表面产生的量子效应, 赋予纳米复合材料许多特殊的性能。故许多科学家认为纳米复合材料是 21 世纪最有前途的材料之一。

纳米复合材料的种类很多, 其中以聚合物作为基体的统称为聚合物基纳米复合材料。纳米复合材料的研制开发工作在金属、陶瓷^[3]领域开展的比较深入, 而对聚合物基纳米复合材料的研究较晚。但近

几年来发展相当迅速, 已引起了高分子领域的广泛关注。

在众多的无机增强体中, 层状无机物以其独特的结构及性能得到了广泛的重视, 尤其是能够碎裂成纳米尺度的层状硅酸盐。选用层状硅酸盐(Layered Silicate 简称 LS) 制备聚合物/层状硅酸盐(Polymer Layered Silicate 简称 PLS) 纳米复合材料主要是利用 LS 的两个特殊性能: (1) LS 颗粒能够分散成晶层, 从而得到长径比高达 1000 的完全分散晶层; (2) 可以通过有机阳离子的离子交换反应来调节 LS 的表面活性。PLS 纳米复合材料是材料科学的一枝新秀, 它是有机/无机纳米复合材料的典型代表, 具有两种材料的特点, 通过二者的耦合作用而产生许多优异的性能, 有着广阔的发展前景。

1 LS的结构及表面修饰

1.1 LS的结构

具有片层结构的LS有石墨、云母、蒙脱土等,以蒙脱土为例来说明一下LS的结构。蒙脱土属于2型LS,每个单位晶胞由两层硅氧四面体之间夹着一层铝(镁)氧(羟基)八面体构成,二者之间靠共用氧原子连接,这种四面体和八面体的紧密堆积结构使其具有高度有序的晶格排列,每层的厚度约为1 nm,具有很高的刚度,层间不易滑移。由于硅氧四面体中的部分 Si^{4+} 和铝氧八面体中的部分 Al^{3+} 被 Mg^{2+} 所同晶置换,这些1 nm厚的片层表面产生了过剩的负电荷。为了保持电中性,过剩的负电荷通常由层间吸附的阳离子来补偿。天然蒙脱土是片层状结构,层间距约1 nm,层间是水合的 Na^+ , Ca^{2+} 等可交换无机阳离子,这种亲水的微环境不利于插层反应进行,需要进行表面修饰。

1.2 LS的表面修饰^[4]

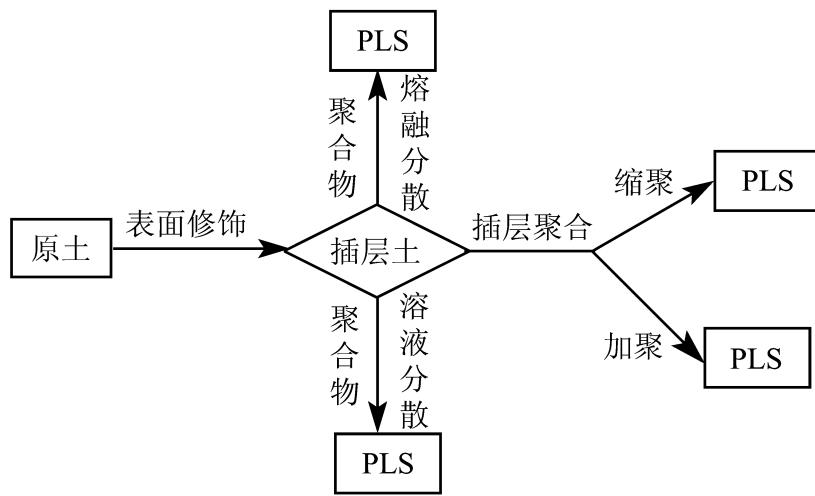


图1 制备PLS纳米复合材料的流程图

Fig. 1 The flow chart of preparing polymer/silicates nanocomposites

所谓表面修饰就是通过有机阳离子的离子交换改变蒙脱土片层的极性,降低硅酸盐片层的表面能,以增加两相间的亲和性。这类有机阳离子被称为表面修饰剂或插层剂。常用的表面修饰剂有长链的烷基铵盐和季铵盐^[5]。在改变蒙脱土层间微环境的同时,由于所用表面修饰剂分子较大,引入层间后使得层间距扩大,削弱了片层间的作用力,有利于插层反应的进行。表面修饰剂有很多种,但表面修饰剂的选择应符合如下条件:(1)应与聚合物单体及高分子链具有强烈的相互作用。既有利于插层反应的进行,又可加强两相间的界面粘接,有助于提高复合材料的性能。(2)价廉易得,最好已经工业化生产。从插层复合法制备PLS纳米复合材料的流程示意图(图1)也可以看出,不论通过聚合物溶液插层、熔体插层,

还是通过插层聚合制备PLS纳米复合材料,都必须经过硅酸盐片层的表面修饰这一步。表面修饰的效果好坏,直接影响到所得复合材料的性能。因此,表面修饰是制备PLS纳米复合材料的关键因素之一。

2 PLS纳米复合材料的制备方法及应用

已报导的用于制备PLS纳米复合材料的方法主要有四种:(1)单体嵌入到LS片层中,然后在外加作用如氧化剂、光、热、引发剂或电子作用下使其聚合;(2)主体材料强有力的氧化还原特性使嵌入与聚合原位同步进行;(3)把聚合物直接嵌入到LS中;(4)通过溶胶-凝胶法(sol-gel)可以在聚合物溶液中就地形成LS,共沉淀干燥后得到嵌入纳米复合材料。鉴于LS的片层结构,制备PLS纳米复合材料的有效方法为插层复合法,是当前材料科学领域研究的热点之一。它是将高分子单体或聚合物插层于层状结构的硅酸盐(如蛭石、云母、蒙脱土^[6]等)片层中,进而破坏硅酸盐的片层结构,使LS剥离成厚为1 nm,长、宽各为100 nm的基本单元,均匀分散在聚合物基体中,实现纳米复合。插层复合一般有两种方式^[7]:(1)插层聚合法:先将单体插层进LS片层中,然后原位聚合,利用放出的聚合热,克服硅酸盐片层间的库仑力,使其剥离,从而使纳米相的硅酸盐片层与聚合物基体以化学键的方式相复合,见图2。(2)聚合物插层法:即将聚合物熔体或溶液与LS混合,利用力学及热力学作用使LS剥离成纳米尺度的片层并均匀地分散在聚合物基体中。按照聚合反应类型的不同,插层聚合又可分为缩聚插层^[8]和加聚插层^[9]两种类型。聚合物插层也可分为聚合物溶液插层和聚合物熔融插层两种。聚合物溶液插层是聚合物大分子链借助于溶剂而插层进入蒙脱土的硅酸盐片层间,然后再挥发掉溶剂^[10]。

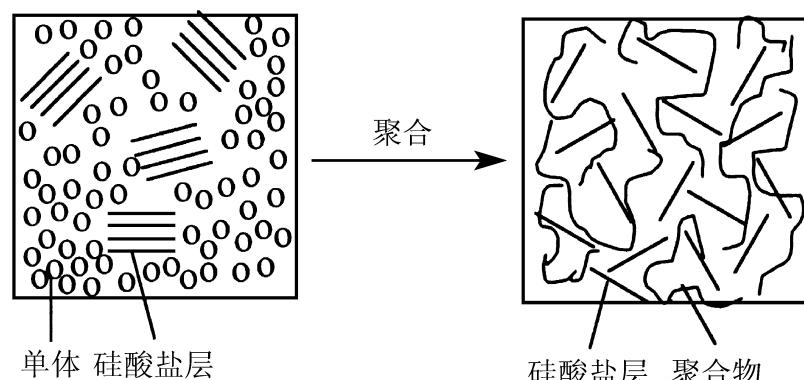


图2 插层聚合原理示意图

Fig. 2 The abridged general view of intercalated polymerization principle

这种方法需要合适的溶剂来同时溶解聚合物和分散蒙脱土, 且大量的溶剂不易回收, 对环境不利。而聚合物熔融插层是在高于聚合物软化温度上加热, 在静止条件或在剪切力作用下直接插层进入蒙脱土的硅酸盐片层间^[5, 11, 12]。实验表明, 聚合物熔融插层、聚合物溶液插层和单体聚合插层所得到的复合材料具有相同结构^[11]。由于聚合物熔融插层不需溶剂, 工艺简单, 且可以减少对环境的污染, 因此聚合物熔融插层具有很大应用前景。目前采用插层复合法制备 PLS 纳米复合材料较为普遍, 如 EP/LS^[12], PS/LS 纳米复合材料等^[13]。上述插层复合方法的分类见图 3。

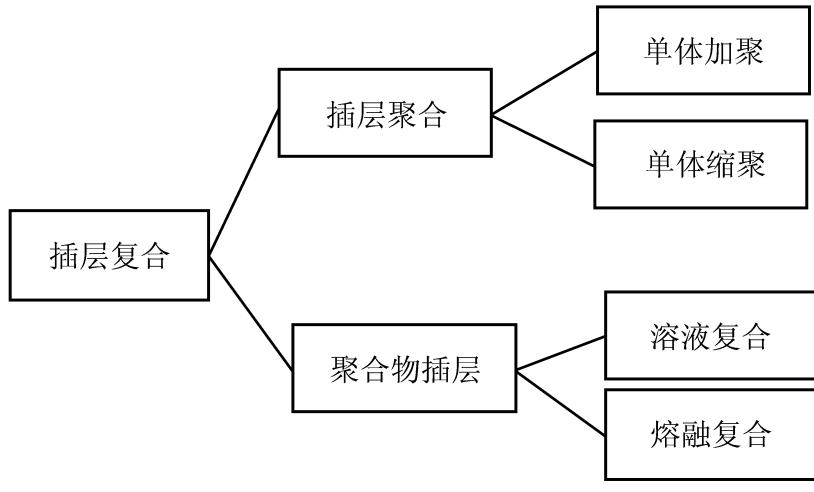


图 3 插层复合方法分类

Fig. 3 The classification of intercalation methods

3 PLS 复合材料的微观结构及纳米复合材料的特征

根据复合材料的微观结构, 特别是蒙脱土的硅酸盐片层是否插层有聚合物分子链, 可以把复合材料分成下面四类^[14]: (1) 相容性差的粒子填充复合材料; (2) 普通的微粒填充复合材料; (3) 插层型纳米复合材料; (4) 层离型纳米复合材料。

在第一类复合材料中, 蒙脱土颗粒分散在聚合物基体中, 但二者接触仅局限于蒙脱土的颗粒表面, 聚合物并没有进入蒙脱土颗粒中。第二类复合材料, 聚合物进入蒙脱土颗粒, 但没有插层进入硅酸盐片层中, 它比第一类复合材料分散更均匀, 相容性较好, 但仍不是插层复合材料。对于插层型纳米复合材料, 聚合物不仅进入蒙脱土颗粒, 而且插进硅酸盐片层间, 使蒙脱土的片层间距明显扩大, 但在近程上仍具有一定的有序性。而层离型纳米复合材料, 蒙脱土的硅酸盐片层完全被聚合物打乱, 无规分散在聚合物基体中的是单层的硅酸盐片层, 此时, 蒙脱土片层与聚合物可以较好地实现纳米复合。四类复合材料

中只有后两种才算是纳米复合材料, 而且层离型纳米复合材料比插层型纳米复合材料具有更理想的性能, 也正是当前研究的主要方向。

PLS 纳米复合材料与常规聚合物基复合材料相比, 具有以下特点:

(1) 只需很少的增强组分(< 5 wt%)即可使得复合材料具有相当高的强度、弹性模量、韧性及阻隔性能。所以, PLS 纳米复合材料比传统的聚合物体系质量轻, 成本也有所下降。

(2) 具有优良的热稳定性及尺寸稳定性。

(3) 其力学性能有望优于纤维增强聚合物体系, 因为 LS 可以在二维方向上起增强作用。

(4) 由于硅酸盐呈片层平面取向, 因此膜材有很高的阻隔性。

(5) LS 蒙脱土在我国有丰富的资源且价格低廉。

由于 PLS 纳米复合材料具有上述优点, 近年来发展日益迅速, 应用也愈来愈广泛。

4 PLS 纳米复合材料的发展、性能及应用前景

PLS 纳米复合材料的发展还得从 1987 年丰田公司的研究小组报道了 PLS 型尼龙 6/LS 纳米复合材料^[15]开始。制得的复合材料各种性能都得到了大幅度的改进, 当 LS 含量仅为 4.2 wt%, 比纯 PA 6 的拉伸强度提高了 0.5 倍, 模量提高一倍, 热变形温度提高约 90 °C, 并且透明度提高, 吸水率降低; 同时比单纯共混物的各种物性也有较大改进。对于聚酰亚胺/蒙脱土纳米复合材料, 只需加入 2 wt% 的蒙脱土, 材料的气体阻隔性及线胀系数就显著降低, 适合 PI 在微电子领域的应用。PLS 复合材料的研究起初集中在物理插层的方向上。Kato 等曾经将 PS 单体先浸渍到蒙脱土层间引发聚合, 制备了 PS/蒙脱土纳米复合材料^[16]。但未改性的蒙脱土层间的微环境决定了单体进入蒙脱土层间十分困难, 实验结果也证明只有少量的聚合物插入到了层间。Greenland 曾尝试用 PVA 线性聚合物直接吸附到蒙脱土表面上以制备 PLS 复合材料^[17], 但由于聚合物与蒙脱土片层的结合力太弱, 该研究未成功。此后 Usuki 等人对有机插层剂进行了研究, 且制备出了一系列 PLS 复合材料^[10]。研究表明, 此类复合材料的热稳定性及尺寸稳定性均有显著提高, LS 的层间距达到 3 nm。美国康乃尔大学的 Vaia 和 Giannelis 等对聚合物熔

体插层进行了热力学分析,认为该过程是焓驱动的,因而必须加强聚合物与 LS 的相互作用以补偿体系熵的减少^[18]。在此理论的指导下,他们采用聚合物熔体插层制备出了 PS/LS^[18],聚氧乙烯/LS^[19]纳米复合材料;为从理论上更深入地研究插层复合,他们考察了插层复合的动力学^[12],指出聚合物熔体插层过程中复合物的形成主要取决于聚合物进入蒙脱土颗粒的传质速率而与高分子在层间的扩散速率无关,且 PLS 纳米复合材料中复合物的扩散行为与聚合物熔体等同,因此可利用与通常复合物相同的工艺条件如挤出进行加工,不需附加的反应时间。

由于 PLS 纳米复合材料呈现出良好的综合性能,近年来发展日趋迅速。除了尼龙/LS 纳米复合材料表现出良好的性能之外,还有许多 PLS 纳米复合材料也表现出重要特性的提高,如: HIPS/LS 复合材料^[4]。热失重分析结果表明,此类复合材料的热分解温度随 LS 含量的增加而提高,当 LS 含量为 3% (质量分数) 时,复合材料的热分解温度提高了 30^oC。这主要因为一方面聚合物基体与蒙脱土片层之间存在着较强的相互作用,蒙脱土片层可以起到交联点的作用;另外蒙脱土片层优良的阻隔性能也有利于复合材料热稳定性的提高。

PLS 纳米复合材料具有高热稳定性、高强度、高模量、高气体阻隔性和低的膨胀系数,而密度仅为一般复合材料的 65% ~ 75%,因此可广泛应用于航空、汽车、家电、电子等行业作为新型高性能工程塑料。目前丰田汽车公司已成功地将尼龙/LS 复合材料应用于汽车上。随着研究的深入,越来越多的 PLS 纳米复合材料将应用于食品包装、燃料罐、电子元器件、汽车、航空等方面。由于 LS 的纳米尺度效应,可以成膜、吹瓶和纺丝。在成膜和吹瓶过程中,硅酸盐片层平面取向形成阻挡层可用作高性能包装和保鲜膜,是开发新型啤酒瓶和饮料瓶的理想材料。此外,LS 具有较高的远红外反射系数 R,含 5% (质量分数) 蒙脱土的尼龙 6, PP, PET 纤维的远红外反射系数 R > 75%,比市售的所谓的“红外发射纤维保健用品”的性能好得多,而成本较低,是一极具开发前景的产品。随着研究的深入,PLS 纳米复合材料应用研究将进一步拓宽,如^[20]: 高性能增强聚合物基结构材料、高性能的填充材料——分子增强剂、高性能有机改性陶瓷等。总之,良好的性能使得其应用越来越广,逐渐渗透到国民经济的各个领域。

5 PLS 纳米复合材料的展望

PLS 纳米复合材料的研究起步较晚,但近年来发展较为迅速,国内外许多科研组已开始了对其的研究。如:中科院化学所自 1995 年起已开始研制 PLS 纳米复合材料并制备了尼龙 6/LS 纳米复合材料^[21]; PET/LS, PBT/LS 纳米复合材料及硅橡胶/蒙脱土^[22], PS/LS 纳米复合材料^[23]等。河北工业大学也在致力于 EP/LS 纳米复合材料的研究^[24, 25]。美国的 Giannelis 和 Pinnavaia 等小组也都进行了一系列 PLS 纳米复合材料的研究及机理探索,如: EP, UP, PS, PEO, PVDF, PVAC 和 PDMS 等聚合物与 LS 形成的纳米复合材料^[26]。

对 PLS 纳米复合材料的研究目前尽管十分热门,但由于其结构较为复杂——微区尺寸小,再加上量子效应、表面效应,对它的研究还是不够深入;对其结构、形态特征与材料性能的关系更是知之甚少,合成方法大多是基于合成宏观材料方法上的改进,存在一定局限性。虽尼龙 6/LS 纳米复合材料已实现工业化生产,但大多数仍处于研究开发阶段。目前如何使 LS(分散相)尽可能均匀分散在聚合物基体中,并降低该材料的成本,拓宽其应用范围仍是一个亟待解决的问题。此外,如何准确表征该材料的精细结构;如何从结构上分析、解释该材料所具有的特性;能否利用某种判据来预测微区尺寸减小到多大时,该材料表现出特殊性能等一系列问题也是材料科研工作者需解决的问题。材料科研工作者应朝这些方向努力,寻找出合适的制备方法,使得该材料真正得到广泛应用。相信随着研究的不断深入和对复合机理探索的不断深化,PLS 纳米复合材料的应用领域必将有突破性进展。根据实际需要人们将能设计并合成出更多性能优异的 PLS 纳米复合材料。

参考文献:

- [1] 吴人洁. 下世纪复合材料发展趋势 [J]. 工程塑料应用, 1999, 27(2): 28.
- [2] 曾清华, 王栋知, 王淀佐. 聚合物-粘土矿物纳米复合材料 [J]. 化工进展, 1998, 17(2): 1.
- [3] 王 昕, 孙康宁, 尹衍升, 等. 纳米复合陶瓷材料研究进展 [J]. 复合材料科学报, 1999, 16(1): 105.
- [4] 王新宇, 漆宗能, 王佛松. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料制备及应用 [J]. 工程塑料应用, 1999, 27(2): 1.
- [5] Wang M S, Pinnavaia T J. Clay-polymer nanocomposites formed acidic derivatives of montmorillonite and an epoxy resin [J]. Chem Mater, 1994, 6(4): 468.
- [6] 乔 放, 李 强, 漆宗能, 等. 聚酰胺/粘土纳米复合材料的

- 制备、结构表征及性能研究 [J]. 高分子通报, 1997, (3): 135.
- [7] Burnside S D, Giannelis E P. Synthesis and properties of new poly (dimethylsiloxane) nanocomposites [J]. Chem Mater, 1995, 7(9): 1597.
- [8] 漆宗能, 李 强, 周砚珠, 等. 一种聚酰胺/粘土纳米复合材料及其制备方法 [P]. 中国发明专利: ZL96105362. 3.
- [9] Yano K, Usuki A, Okada A, et al. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid [J]. J Polym Sci, A: Polym Chem, 1993, 31: 2493.
- [10] Usuki A, Mizutani T, Fukushima Y. Composite material containing a layered silicate [P]. 美国专利: US4889885, 1989.
- [11] Väia R A, Vasudevan S, Krawiec W, et al. New polymer electrolyte nanocomposites. Melt intercalation of poly (ethylene oxide) in mica-type silicates [J]. Adv Mater, 1995, 7(2): 154.
- [12] Lan T, Pinnavaia T J. Clay-reinforced epoxy nanocomposites [J]. Chem Mater, 1994, 6(12): 2216.
- [13] Giannelis E P. Polymer layered silicate nanocomposites [J]. Adv Mater, 1996, 8(1): 29.
- [14] Lan T, Kaviratna P D, Pinnavaia T J. Mechanism of clay tactoid exfoliation in epoxy-clay nanocomposites [J]. Chem Mater, 1995, 7(11): 2144.
- [15] Okada A, Kawasui M. Synthesis and characterization of a nylon6-clay hybrid [J]. Polym Prepr, 1987, 28(2): 447.
- [16] Kato C, Kuroda K, Takahara H, et al. Preparation and electrical properties of quaternary ammonium montmorillonite-polystyrene complex [J]. Clays Clay Miner, 1981, 29(4): 294.
- [17] Greenland D J. Adsorption of poly(vinyl alcohol)s by montmorillonite [J]. J Colloid Sci, 1963, 18(7): 647.
- [18] Väia R A, Ishii Hope, Giannelis E P. Synthesis and properties of two-dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates [J]. Chem Mater, 1993, 5(12): 1694.
- [19] Väia R A, Tse Olivek, Giannelis E P. Intercalation method for preparation of polymer composites with layered silicates or clays [P]. 世界专利: WO9514733, 1995.
- [20] 章永化, 龚克成. 聚合物/层状无机物纳米复合材料的研究进展 [J]. 材料导报, 1998, 12(2): 61.
- [21] 赵竹第, 李 强, 欧玉春, 等. 尼纶 6/蒙脱土纳米复合材料的制备、结构与力学性能的研究 [J]. 高分子学报, 1997, (5): 519.
- [22] 王胜杰, 李 强, 漆宗能, 等. 硅橡胶/蒙脱土复合材料的制备、结构与性能 [J]. 高分子学报, 1998, (2): 149.
- [23] 王胜杰, 李 强, 王新宇, 等. 聚苯乙烯/蒙脱土熔融插层复合的研究 [J]. 高分子学报, 1998, (2): 129.
- [24] 王立新, 蹇锡高, 袁金凤, 等. 环氧树脂-蒙脱石纳米复合材料的制备与形成机理 [J]. 大连理工大学学报, 2000, 40(6): 681.
- [25] 王立新, 袁金凤, 张楷亮, 等. 环氧树脂/粘土纳米复合材料的制备及其固化动力学的研究 [J]. 河北工业大学学报, 2000, 29(2): 22.
- [26] Messersmith P B, Giannelis E P. Polymer-layered silicate nanocomposites: in situ intercalative polymerization of X-caprolactone in layered silicates [J]. Chem Mater, 1993, 5(8): 1064.