

聚合物/粘土纳米复合材料中的粘土有机化

范家起¹, 尚文字², 阳明书¹, 马永梅^{1*}

(1. 中国科学院化学研究所, 北京 100190; 2. 普力万(上海)聚合体公司, 上海 201203)

摘要:回顾了聚合物/粘土纳米复合材料中所用粘土的有机化方法与有机粘土的热稳定性, 及其对复合材料性能的影响, 指出在聚合物/粘土复合材料中粘土片层间距的变化同样有可能受到层间插层剂构象变化的影响, 聚合物/粘土纳米材料的长期热氧稳定性与热失重结果可能不一致。

关键词:粘土; 纳米复合材料; 有机化; 热稳定性

自丰田研发中心的技术人员报道了尼龙 6/粘土纳米杂化材料以来^[1,2], 所引起的学术界及工业界对聚合物/粘土纳米复合材料 (Polymer/clay nanocomposites, PCN) 的研发热潮已经持续了近三十年。PCN 的轻质高强、耐热、阻隔及阻燃等特性使得产业界对其寄予厚望, 并在汽车、包装、建筑等领域获得广泛的应用, 但它在聚合物工业中的用量和地位与当初的期望相比仍有巨大差距^[3]。

在我们的上一篇综述及另两篇评述中指出了 PCN 所面临的问题与挑战^[4~6], 至少包括: (1) 传统烷基铵盐改性的有机粘土在 200℃ 左右发生分解, 这会导致熔融共混制备的 PCN 变色, 更重要的是分解后形成的 Lewis 活化点使 PCN 的光热老化性能严重劣化; (2) 以冲击强度这一工业上表征聚合物韧性的手段来衡量, 多数情形下会观察到粘土的引入导致韧性的下降; (3) 深入理解粘土片层在工业化的聚合或熔融共混中的剥离过程, 以得到均质的纳米复合材料; (4) 虽然粘土在低含量下对聚合物性能的提高超过玻纤或无机填料, 但含量超过一定值 (例如 5%) 以后, 进一步增加粘土用量只会使复合材料的强度和韧性下降, 这与纤维增强聚合物不同; (5) 与传统的无机填料 (如滑石、碳酸钙) 相比, 有机粘土的成本高很多。

对于聚合物/粘土纳米复合材料的近期进展已经有很好的综述^[7,8], 在本文中我们仅以粘土的有机化这一 PCN 发展的关键技术为中心, 阐述有机粘土的结构性质及其对 PCN 性能的影响。

1 天然粘土的分类与蒙脱土的结构

天然粘土的单元片层是由硅氧四面体和铝氧八面体通过共价键连接而成, 根据硅氧四面体与铝氧八面体的数量及排列, 可以将天然粘土分为 2:1、2:1:1 和 1:1 几种类型, 其中前面的数字指硅氧四面体, 如图 1 所示。

其中蒙脱土受到最多的关注, 在本文中我们所述的粘土也主要指蒙脱土, 其结构如图 2 所示。

由于同晶取代使得蒙脱土片层表面带有负电荷, 层间吸附有可交换的阳离子, 同时蒙脱土片层边缘还存在少量的羟基, 理论上而言, 蒙脱土的有机化处理可以包括离子交换、通过羟基的共价键连接、与羟基形成氢键、离子-偶极作用和范德华力吸附, 商品化的有机土通常是由烷基铵盐与层间阳离子的交换得到的, 如 Southern clay 公司的 Cloisite 系列和 Nanocor 公司的 Nanomer 系列, 但近来通过羟基的有机化也开始受到应有的重视。

2 粘土的有机化改性

对于 PCN 的制备而言, 粘土的有机化改性意义有两个方面: 首先是将亲水性的天然粘土转变为亲油性

10.14028/j.cnki.1003-3726.2016.09.021

收稿: 2016-06-06; 修回: 2016-07-15;

基金项目: 国家自然科学基金 (编号: 51373184, 5137317);

作者简介: 范家起, 2000 年毕业于中国科学院化学研究所, 获硕士学位;

* 通讯联系人, E-mail: maym@iccas.ac.cn.

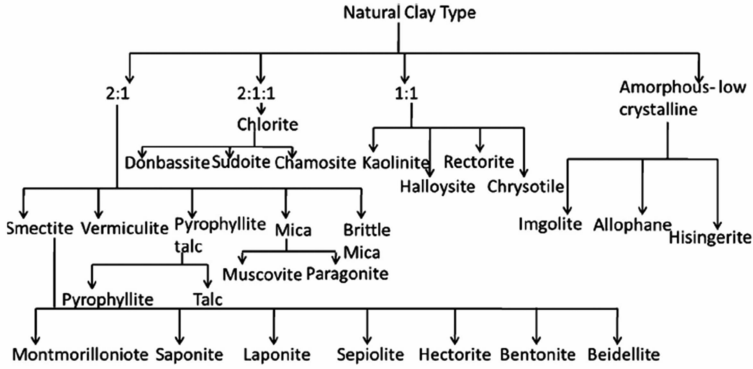


图 1 天然粘土的分类^[7]

Figure 1 Classification of natural clay^[7]

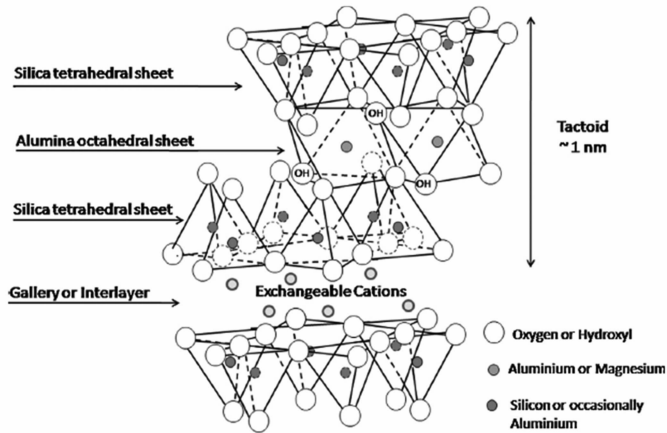


图 2 蒙脱土的结构^[9]

Figure 2 Structure of montmorillonite^[9]

以增加与聚合物的相容性;其次是增大片层间距以降低粘土片层间的作用力并为聚合物分子链提供插层的空间。以分子模拟技术可以计算出烷基铵盐插层对降低剥离粘土片层所需能量的作用,如图 3 所示,随着烷基链长的增加,片层间的总剥离能及库伦力在 12 个碳原子数附近出现急剧下降^[10]。在粘土的有机化改性方面也已有详尽的文献综述^[11],我们在此重点阐述有机粘土的插层结构及相应的热稳定性。

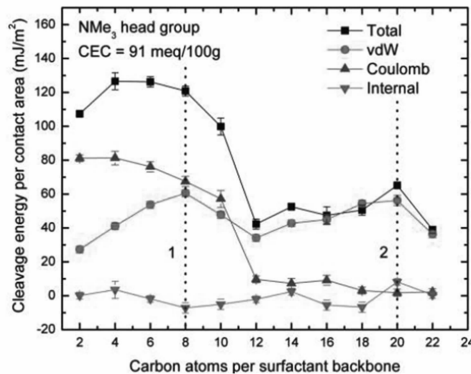


图 3 蒙脱土片层剥离能随烷基链长的变化^[10]

Figure 3 Cleavage energy of montmorillonite layers modified with C_n-alkylammonium ions as a function of chain length^[10]

2.1 烷基铵盐改性的蒙脱土

烷基铵盐改性的蒙脱土是在 PCN 的制备中使用最为广泛的有机粘土,烷基铵盐通过与层间阳离子的交换进入蒙脱土片层间,由于受到片层空间的限制,随着烷基链长及烷基链数的增加,烷基链在蒙脱土的层间排列会发生从单层平躺、单层斜排到双层斜排的转变^[11],对粘土片层表面的覆盖区域也增加,疏水性增强,相应的片层间距也增大。

2.1.1 吸附的插层剂对有机粘土热稳定性的影响 在实际的有机化过程中,还会有少量的烷基铵盐通过吸附作用进入层间。在商品化的有机土中,经常含有过量的烷基铵盐插层剂,这部分插层剂并不与粘土片层通过离子键连接,而是吸附在层间,吸附的插层剂会明显降低有机土的热稳定性,如图 4 所示,即使等当量的插层剂也会在更低温度下出现另一个热分解峰,说明在此条件下也会有少量的烷基铵盐吸附在层间,随着插层剂用量的增加,低温的热分解峰增强,对其它几种烷基铵盐改性的蒙脱土也观察到同样的现象^[12]。

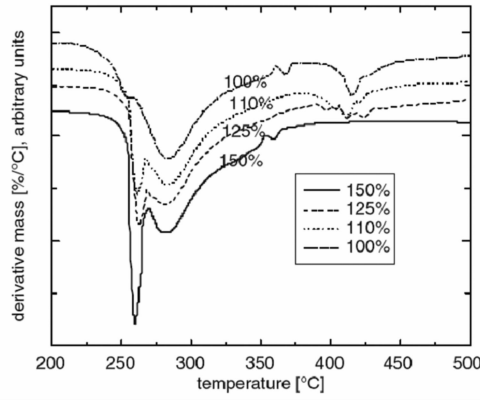


图 4 使用相当于 100%和更高离子交换容量的双十八烷基铵盐插层蒙脱土的热失重曲线^[12]

Figure 4 TGA thermograms of the 2C18N-treated montmorillonite using different surface modification amounts corresponding to CEC value^[12]

然而,在对 PCN 的报道中,很多研究者都是直接使用商品化的有机蒙脱土,而没有注意到吸附的插层剂对 PCN 制备及性能的潜在影响。分别以水和水-乙醇溶液对有机蒙脱土的洗涤结果见图 5 和表 1,可见仅用水洗并不能除去层间吸附的烷基铵盐,而需要水-乙醇溶液^[13]。对两种环氧单体与清洗前后的有机土间的接触角测定结果表明,吸附于层间的插层剂不利于环氧单体对有机土的浸润。对环氧/蒙脱土纳米复合材料的氧气透过系数的测试表明,过量的铵盐插层剂使阻隔性能变差,这与经洗涤过的有机蒙脱土的情形的趋势相反^[14]。而在对聚丙烯/粘土和尼龙/粘土纳米复合材料的研究中,发现是否除去略微过量的插层剂对力学性能基本无影响,作者认为这是由于在相应的加工条件下,即使是吸附的插层剂也未明显分解^[15]。

表 1 以水和乙醇-水溶液对不同有机粘土清洗前后片层间距的变化

Table 1 X-ray diffraction d001 interlayer spacings (nm) as a function of surfactant and wash treatment for montmorillonites

材料	水洗	乙醇-水洗
蒙脱土(C18)	1.93	1.76
蒙脱土(C6+C18)	(2.79) 1.80	1.87/1.80/1.76
蒙脱土(Arquad)	(3.70) 1.87	2.08
Cloisite 10A	(2.90) 1.91	1.93

注:Arquad 是十四、十六、十八烷基二甲基苯基氯化铵的混合物。

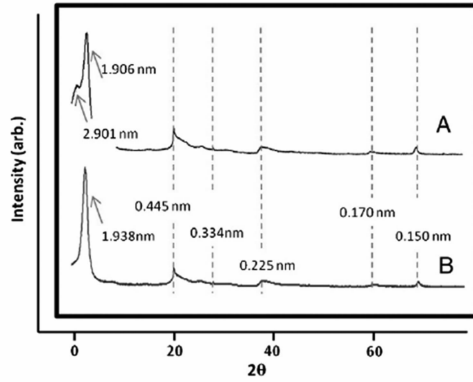


图 5 以乙醇-水溶液清洗前(A)、后(B)的 Cloisite 10A 粘土的 XRD 图^[13]

Figure 5 XRD patterns of (A) as-received Cloisite 10A and (B) Cloisite 10A ethanol-water wash^[13]

2.1.2 超离子交换容量的不同链长的烷基铵盐对粘土片层间距的影响 使用过量的不同链长的烷基铵盐对粘土片层间距的影响不同,如图 6 所示,对于碳原子数不多于 12 个的烷基铵盐,用量超过粘土的离子交换容量并不能使片层间距进一步增大,而对于 16 个碳以上的单链烷基铵盐插层的有机粘土,片层间距会随插层剂用量的增加而增加,在两倍离子交换容量时接近最高值,进一步增加的烷基铵盐并不进入片层内部,而是吸附在层叠结构粘土间的孔洞中^[16]。

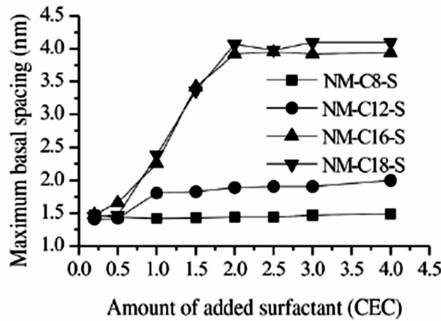


图 6 不同链长及用量的烷基铵盐对钙基蒙脱土片层间距的影响^[16]

Figure 6 Basal spacings of organoclays prepared from Ca-montmorillonite and different surfactants^[16]

2.1.3 烷基数量及链长对铵盐热稳定性的影响 对于单烷基链铵盐插层的蒙脱土,其热稳定性随烷基链中碳原子数的增加而下降,如图 7 所示,而对于烷基链数相同的情形,热稳定性仍随碳原子数增加而下降,如图 8 所示。但随着铵盐中烷基链数的增加,热稳定性提高,如图 9 所示。对前者的解释是低碳原子数的烷基链在层间以更接近于平躺的结构存在,片层的热屏蔽效应更强;而后者则是由于多碳链的烷基铵盐本身的分解温度比单链的更高。当烷基铵盐中含有羟乙基时,通过与长链脂肪酸的酯化反应可以同时提高有机粘土的热稳定性及层间距。此外,通过对极性单体或水溶性聚合物的吸附也可改变有机粘土的热稳定性。

2.1.4 烷基铵盐中其它取代基及反离子对热稳定性的影响^[17] 当氮原子上的取代基由烷基改为羟乙基和苄基时,会观察到烷基铵盐及其插层的有机蒙脱土的热稳定性的相反趋势:含羟乙基的烷基铵盐会变得对热更稳定,而含苄基的会对热更不稳定^[12]。这是由于作为反离子的卤素负离子很难在插层后通过清洗或抽提的方法除去,当卤素离子存在时,烷基铵盐的降解主要按 SN2 取代机理进行,亲电的苯乙烯基团更容易受到卤素离子的进攻,而羟乙基则可保护甲基。

当反离子由卤素离子替换为硫酸根离子时,烷基铵盐及相应有机蒙脱土的热稳定性会提高,这是由于硫酸根的亲核性没有卤素离子强,此时烷基铵盐的热分解主要按 Hoffman 消除机理进行。

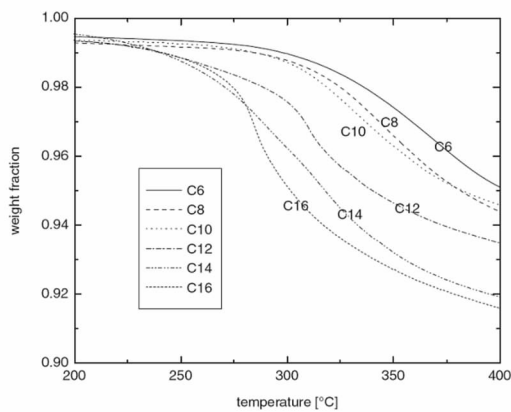


图 7 烷基铵盐的链长对有机粘土热稳定性的影响^[12]

Figure 7 TGA thermograms showing the effect of chain length of the modification molecules on the thermal behaviour of the modified montmorillonite^[12]

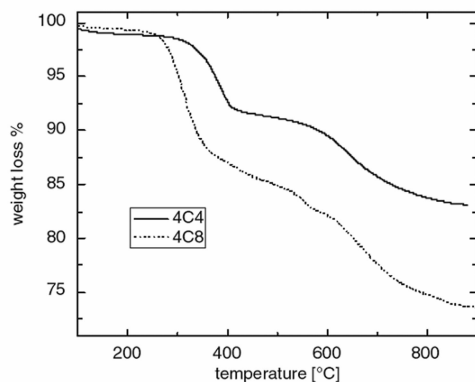


图 8 多碳链烷基铵盐链长对有机粘土热稳定性的影响^[12]

Figure 8 Comparison of the thermal behaviour of 4C4N- and 4C8N-modified montmorillonite^[12]

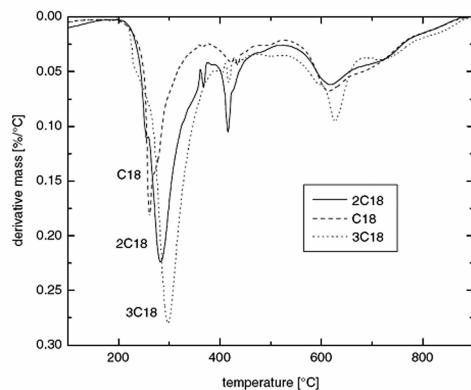
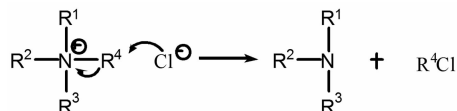


图 9 层间链密度(不同碳链数)对有机粘土热稳定性的影响^[12]

Figure 9 Effect of increasing chain density in the surface modification on thermal behaviour^[12]



超过 400 以上的聚氧化丙烯二胺的情形,而各种分子量的聚氧化乙烯二胺在粘土片层间都是平躺结构^[29]。低分子量的聚醚二胺插层的粘土有更好的热稳定性,如图 11 所示,其原理与烷基铵盐相同^[30]。

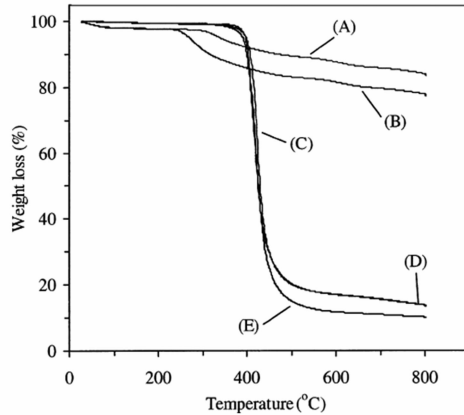


图 11 两种不同分子量的聚醚二胺(A)D230、(B)D400 插层蒙脱土及其环氧纳米复合材料(C)D230-clay/epoxy、(D)D400-clay/epoxy 的热失重曲线,(E)为 D230/环氧^[30]

Figure 11 TGA curves for the organo clays (A) D230-PGW montmorillonite and (B) D400-PGW montmorillonite and for the epoxy nanocomposites prepared from (C) D230-PGW and (D) D400-PGW clays. Curve (E) is for the pristine polymer prepared from EPON 826 resin and Jeffamine D230 curing agent^[30].

2.3.5 脂肪/芳香族二胺 在 Mansoori 等最近的报道中,总结了各种脂肪/芳香族二胺对粘土插层的结果,发现以二胺为插层剂的有机粘土的层间距总是比只有一个胺基的小,如图 12 所示,并认为这是由于两个氨基与片层的强静电吸引力将两侧的片层拉得更近。此外,除含砷基的芳香族二胺插层的粘土表现出很高的分解温度外,其它结构的二胺插层的粘土的热稳定性与一元胺相近^[31]。

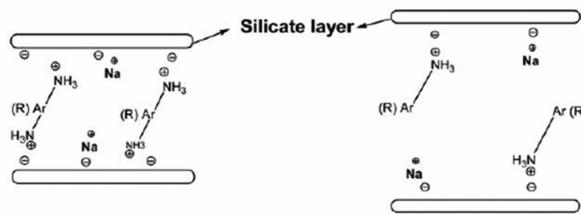


图 12 以一元胺和二元胺插层的钠基蒙脱土^[31]

Figure 12 Proposed scheme for Na-Mt treatment with mono- and difunctional amines^[31]

2.4 咪唑类离子液体及磷盐

咪唑盐的热分解温度远比烷基铵盐高得多,如图 13 所示,但这种高热稳定性的咪唑盐插层的粘土用于制备 PA6 和 PC 纳米复合材料时并未显示出颜色和力学性能方面的优势,作者认为这是由于片层的剥离过程发生在热分解之前^[32]。磷盐插层的粘土的热稳定性与咪唑盐类似^[33],但 PC/磷盐插层粘土纳米复合材料的颜色与 PC 本色接近^[34]。由于烷基磷盐的热降解也像烷基铵盐一样有 SN2 取代和消除反应两种途径,彻底除去卤素反离子对烷基磷盐的热稳定性也同样重要^[35]。

2.5 大分子阳离子的插层

由于插层粘土的热稳定性受到低分子量烷基铵盐本身热稳定性的限制,所以一个合理的思路就是通过侧链或端基上带有阳离子的大分子进行插层,以得到可用于高熔融加工温度的有机粘土,这类有机粘土的片层间距也很大^[36]。然而当这类粘土用于聚烯烃或 PMMA 时材料的力学性能几乎没有改善^[37],这应该这是由于大分子阳离子在层间的质量分数过高引起的,如图 14 所示,它导致粘土片层几乎被完全覆盖,这削弱了聚合物基体间与粘土片层间的作用,此外还涉及到与片层表面的大分子阳离子的相容性的问题。

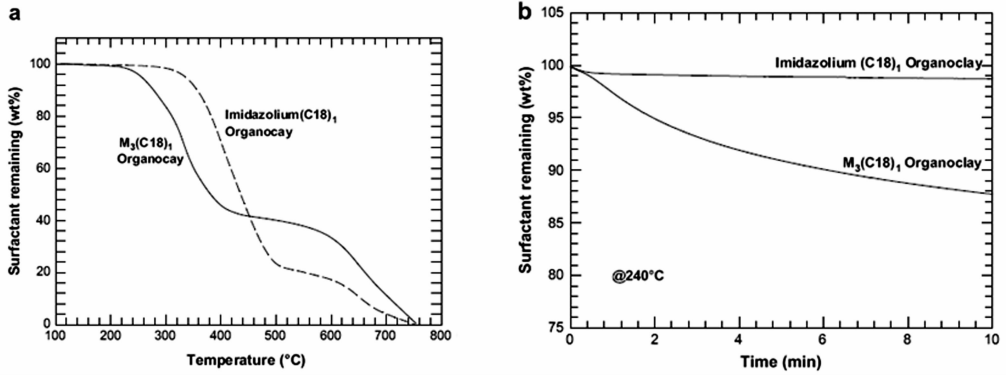


图 13 咪唑盐与烷基铵盐热稳定性的对比

(a)以 20℃/min 升温;(b)在 240℃ 下恒温^[32]

Figure 13 Comparison of thermal stability by TGA of the two organoclays, $M_3(C18)_1$ and Imidazolium (C18)₁

(a) temperature sweeps at 20℃/min; (b) isothermal at 240℃^[32]

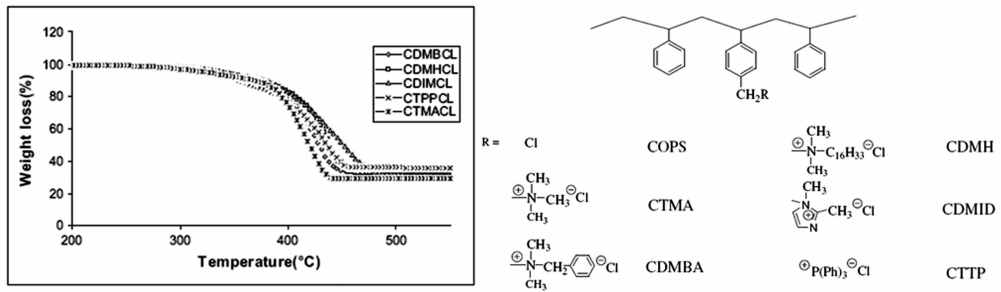


图 14 含阳离子的 PS 插层的粘土的热稳定性^[36]

Figure 14 TGA for PS surfactant modified clays^[36]

2.6 非离子交换型有机粘土

如图 2 所示,粘土片层边缘存在相当数量的硅羟基,但片层内部是否也存在硅羟基则有较大的争议,而且无论是边缘还是片层内部,羟基的数量很难确定,一般认为强亲水性的羟基会影响聚合物与粘土片层间的作用力,同时,硅羟基还被认为对聚合物/粘土复合材料的光热老化有催化作用^[38]。

2.6.1 有机硅烷改性的粘土 通过有机硅烷与粘土中羟基的反应——尤其是含有功能性反应基团的有机硅烷,研究者期望可以进一步改善聚合物基体与粘土间的作用,同时避免烷基铵盐易于热分解的缺点。

以 3-氨基丙基三乙氧基硅烷(APS)为例,在有水存在下,APS 可使蒙脱土片层间距增大至 2.0nm 左右,说明它可进入到片层间而非仅与片层边缘的羟基作用,热重分析结果表明它可能与粘土间存在三种作用:吸附、插层和接枝,这一结论对其它有机硅烷也适用,但同样受到硅烷本身热稳定性的限制,硅烷改性的有机粘土的热分解温度与烷基铵盐接近^[39]。在图 15 中可以看到接枝的硅烷对粘土片层有锁定作用,此后再以长链烷基铵盐插层不能再进一步增大片层间距。此外,仅用氨基硅烷或氯硅烷改性的蒙脱土在甲苯中的分散性很差,说明其仍有较强的极性,这是由于层间的钠离子并不会被硅烷置换出来^[40,41]。

2.6.2 环氧化合物改性的粘土 与烷基铵盐插层蒙脱土导致尼龙 6 热老化性能的劣化的情形不同,在 150℃ 下进行的加速老化测试表明,以环氧化合物插层的蒙脱土可以显著改善尼龙 6 的长期热老化性能,如图 16 所示^[42]。由于不清楚环氧化合物是否会在熔融加工过程中从层间向外迁移,还不能确定其机理。

2.6.3 三乙二醇单月桂醚 与以单层平躺结构被吸附于粘土层间的其它含羟基分子不同,当处于临界

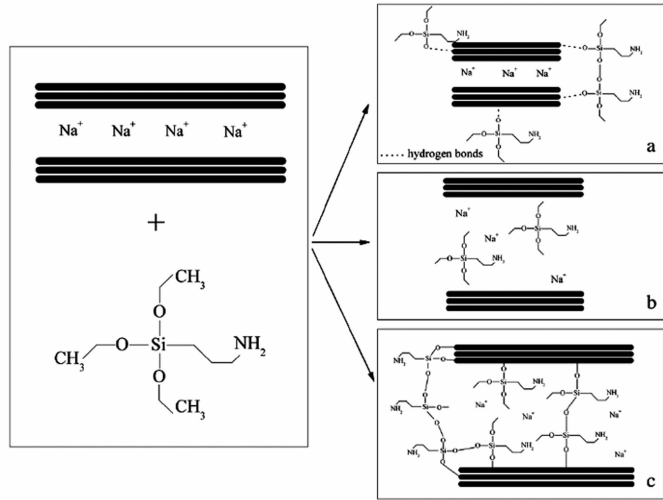


图 15 APS 与蒙脱土的作用^[39]

(a) 吸附; (b) 插层; (c) 接枝

Figure 15 Different possible interactions between the γ -APS and the Mt^[39]

(a) adsorbed silane; (b) intercalated silane; (c) grafted silane

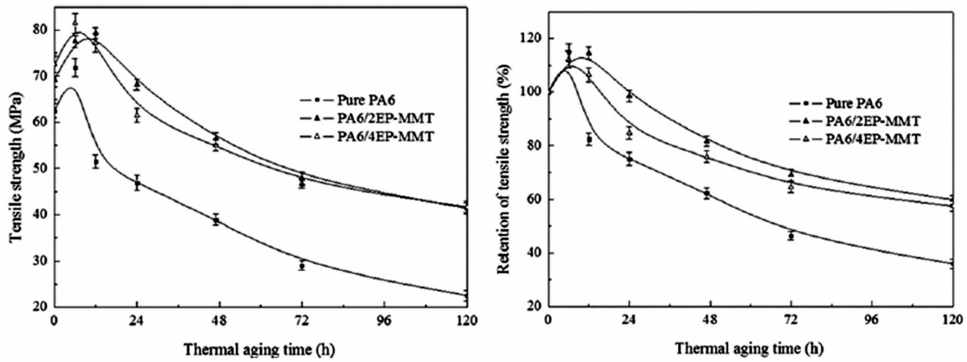


图 16 加速热老化对尼龙 6 及尼龙 6/epoxy-MMT 拉伸强度的影响^[42]

Figure 16 Effect of accelerated aging on the tensile strength of PA6 and PA6/epoxy-MMT^[42]

胶束浓度以上时,三乙二醇单癸醚是以双层的形式被吸附到粘土片层间的,而且吸附后的有机粘土有很大的层间距,如图 17 所示,这与它的近液晶结构有关^[43]。由于层间仍存在钠离子,这种有机粘土几乎可以吸附所有不同极性的有机污染物^[44]。当这种有机粘土用于 PHBV 时,所得的纳米复合材料的冲击韧性是 Cloisite 30B 的两倍^[45]。

2.7 二次改性

前述的各种改性方法都有弱点。例如,普通烷基铵盐的热稳定性不足且对聚合物的长期性能有不利影响,芳香胺对钠离子的置换不完全,咪唑与磷盐过于昂贵,非离子交换改性时以非共价键连接的改性剂易于在加工时逸出。另外的思路是同时以离子交换和非离子交换的方法来改性粘土以克服这些困难。

2.7.1 硅烷与烷基铵盐改性粘土 以硅烷来处理烷基铵盐的粘土是 Nanocor 公司已经采用的方法,其产品中以 S 为后缀的都是经硅烷处理的,这类粘土一般是用于聚烯烃,由于硅烷与羟基的反应进一步增加了有机粘土的亲油性,它们在聚烯烃中更易于分散。当以硅烷处理不同结构的烷基铵盐插层的粘土时,对热稳定性的影响也会不同,如图 18 所示,双烷基链插层的 I.44P 经硅烷处理后分解温度提高,而单烷基链插层的 I.30P 则下降,这是由于硅烷进入 I30P 片层内部的空间(由增大的层间距可以证明)^[46]。

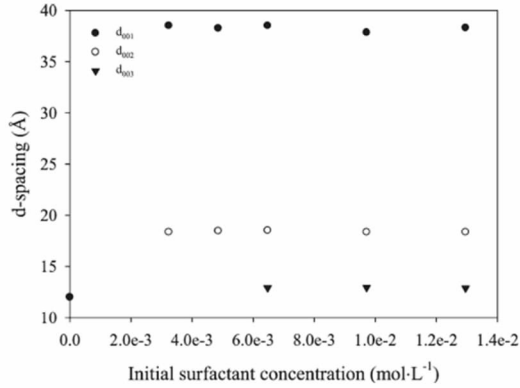


图 17 三乙二醇单癸醚初始浓度对粘土片层间距的影响^[43]

Figure 17 The d spacings of 001 silicate layers obtained as a function of the initial C10E3 concentration^[43]

在乙醇/水溶液中以硅烷处理烷基铵盐插层的有机粘土时,可能会有另外的益处:乙醇/水溶液可以将吸附在层间的烷基铵盐除去,同时接枝上的硅烷可以阻止烷基铵盐的重新吸附,这对提高有机粘土的热稳定性是非常有利的^[47]。另外,消除了表面羟基的有机粘土对加工过程中聚合物的催化降解效应也会减弱^[48]。

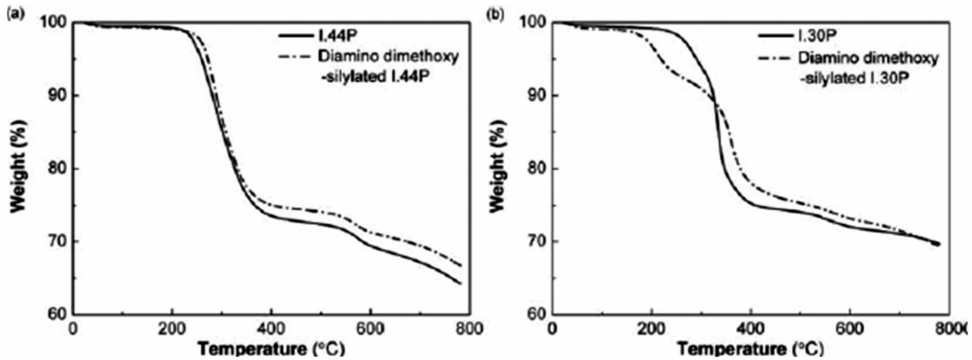


图 18 两种不同结构粘土以硅烷处理前后的热失重曲线^[46]

Figure 18 TGA profiles before and after silane treatment for the two different organoclays^[46]

2.7.2 环氧与烷基铵盐改性粘土 Ishida 最先报道了将环氧化合物引入聚合物/有机粘土体系中有利于片层的剥离,环氧单体与插层的氨基酸可形成氢键,用量为 12-氨基酸插层的有机粘土 20% 的双酚 A 型环氧可以使层间距进一步增大,排列的无序程度也增加,如图 19 所示^[49]。我们的工作表明与环氧化合物复合后有机粘土的热分解温度没有明显变化^[50]。

2.7.3 磷脂类化合物与烷基铵盐改性粘土 大豆卵磷脂本身也可对粘土进行插层^[51],胆碱是构成卵磷脂的重要成分,氯化胆碱的结构为氯化(2-羟乙基)-三甲胺,以氯化胆碱和双十八烷基铵盐共插层的有机粘土在用于热塑性聚氨酯时比单用后者时表现出更好的延展性和撕裂强度^[52],以不同比例的氯化胆碱(C)和双十八烷基(D)插层粘土时片层间距的变化见图 20^[53],图中 LU 为合成的锂蒙脱土。

2.7.4 硬脂酸与烷基铵盐改性粘土 Yamaguchi 等最先报道了硬脂酸应用于 SBS/有机粘土体系时可大幅度改善烷基铵盐插层的粘土在 SBS 中的分散性及力学性能,硬脂酸进入了片层间并增加了片层间距^[54];此后发现对 EPDM 体系^[55]及几乎所有的橡胶^[56]都有类似的结果。

此外,对以硅烷和环氧改性的粘土也有报道^[57,58]。

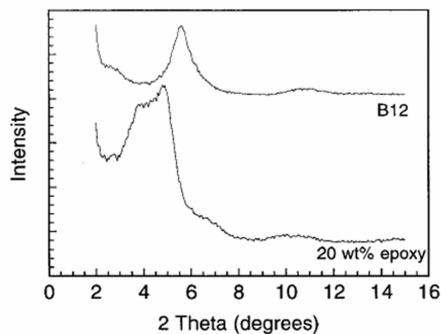


图 19 环氧化合物进入层间前后的氨基酸插层膨润土的 XRD 图^[49]

Figure 19 X-ray diffraction patterns of B12 and B12 swollen with epoxy^[49]

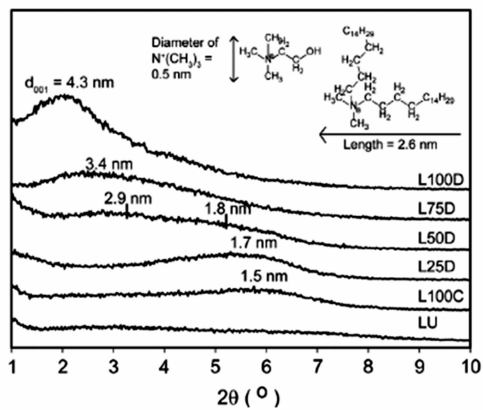


图 20 不同比例的氯化胆碱(C)和双十八烷基(D)插层粘土时片层间距的变化^[53]

Figure 20 XRD spectra of Lucentite SWN(C) and organoclays(D)^[53]

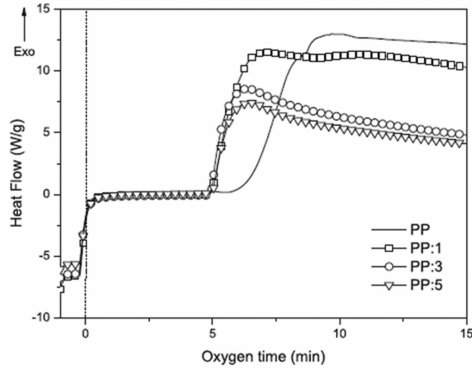
3 两个基础性的问题

3.1 在熔融共混过程中有机粘土片层间距的变化问题

X 射线衍射用来确定粘土的片层间距,也是表征聚合物/粘土纳米复合材料结构的最常用的方法,习惯上根据粘土片层间距在聚合物插层前后的变化来把 PCN 分为插层型或剥离型,形成插层型 PCN 的标记是片层间距的增加。在制备 PCN 的过程中会观察到片层间距减小的情形,最近对 Cloisite 30B 在不同加工温度下与各种聚合物复合的研究中,证实至少在一定的加工温度范围内,30B 有机粘土的层间距变化是可逆的,层间距的变化应该是由层内烷基铵盐构象的变化引起的^[59]。这一结论的推广会对很多已有的结果构成挑战:如何区分层间距的增大是由片层内部长链烷基铵盐构象的变化引起的还是由于聚合物大分子进入层间造成的?对这一问题需要深入的研究。

3.2 关于有机粘土对聚合物热稳定性的影响

最近对聚丙烯/粘土纳米复合材料热稳定性的研究表明,单以 TGA 来表征 PCN 的热稳定性可能会导致错误的结论——尽管以 TGA 表征的聚丙烯/粘土纳米复合材料的热分解温度升高,但由氧化诱导期测试证明纳米复合材料的热降解发生得更早,如图 21 所示^[60]。粘土片层实际上起到双重作用,它在起始阶段粘土会加速聚丙烯的热降解,而在随后的阶段会抑制进一步降解的发生。这一现象与有机粘土对纳米复合材料的光热老化有加速作用的结论一致,却同时对所有仅以 TGA 测试表征热稳定性的结果构成了挑战。

图 21 PP 及其纳米复合材料的氧化诱导期测试曲线^[60]Figure 21 Average of OIT curves for PP and nanocomposites with different organoclay content^[60]

4 总结与展望

粘土的有机化是聚合物/粘土纳米复合材料的技术核心,大的层间距、高热稳定性及与单体或聚合物有强作用力的有机粘土是制备高性能纳米复合材料所期望的,尽管在粘土的有机化方面已经取得极大进展,但能同时满足这些要求的有机粘土很少且成本很高,通过纯化清洗、不同链长及数量的烷基铵盐的选择及其与其它有机化方式的共用,以系列烷基铵盐插层的有机粘土仍处于中心地位,天然的阳离子铵盐是未来的一个重要发展方向。对于不同的聚合物及制备方法可以选用不同的有机粘土,例如原位聚合的方法对于层间距的要求不像熔融共混那么高,就可使用含功能性基团的高分解温度的短链小分子化合物,而对于熔融共混的聚烯烃/纳米复合材料,则应选用大层间距的有机粘土。

与经常在高温下加工的热塑性或热固性塑料相比,涂料尤其是水基的涂料的制备及应用的温度要低很多,片层粘土对阻隔性的显著提高也有利于涂料的防腐和耐溶剂性能,因此,除塑料、橡胶和纤维领域外,有机粘土在涂料方面的应用有着光明的前景^[61]。

谨以此文纪念漆宗能先生。

参考文献:

- [1] Okada A, Kawasumi M, Kurauchi T, Kamigaito O. ACS Polym Prepr, 1987, 28, 447.
- [2] Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, Okada A, Kurauchi T, Kamigaito O. J Mater Res, 1993, 8, 1174.
- [3] Sagheer G, Ayesha K, Bakhtiar M, Saira J. Polym Plas Tech Eng, 2016, 55(7), 684.
- [4] 范家起, 马永梅, 漆宗能. 高分子通报, 2013, 9, 18.
- [5] Pfaendner R. Polym Degrad Stab, 2010, 95, 369.
- [6] Chen B Q, Evans J R, Greenwell H C, Boulet P, Coveney P V, Bowden A A, Whiting A. Chem Soc Rev, 2008, 37, 568.
- [7] Kotal M, Bhowmick A K. Prog Polym Sci, 2015, 51, 127.
- [8] Ray S S, Macromol Chem Phys, 2014, 215, 1162.
- [9] Peponi L, Puglia D, Torre L, Valentini L, Kenny J M. Mater Sci Eng R, 2014, 85, 1.
- [10] Fu Y T, Heinz H. Chem Mater, 2010, 22, 1595.
- [11] Chiu C W, Huang T K, Wang Y C, Alamani B G, Lin J J. Prog Polym Sci, 2014, 39, 443.
- [12] Mittal V. Phil Mag, 2012, 92(36), 4498.
- [13] Elban W L, Howarter J A, Richardson M C, Stutzman P E, Forster A M, Nolte A J, Holmes G A. App Clay Sci, 2012, 61, 29.
- [14] Mittal V. J Mater Sci, 2008, 43, 4972.
- [15] Cui L, Hunter D L, Yoon P J, Paul D R. Polymer, 2008, 49, 3762.
- [16] He H P, Ma Y, Zhu J, Yuan P, Qing Y. Appl Clay Sci, 2010, 48, 67.

- [17] Cui L, Hunter D L, Yoon P J, Paul D R. *Polymer*, 2008, 49, 3751.
- [18] Liang Z M, Yin J, Xu H J. *Polymer*, 2003, 44, 1391~1399.
- [19] Okada A, Usuki A. *Macromol Mater Eng* 2006, 291, 1449~1476.
- [20] Chou C C, Shieu F S, Lin J J. *Macromolecules*, 2003, 36, 2187.
- [21] Phua S L, Yang L, Toh C L, Ding Gu, Lau S K, Dasari A, Lu X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 1302.
- [22] Wang L, Hu L, Gao S, Zhao D, Zhang L, Wang W. *RSC Adv*, 2015, 5, 9314.
- [23] Phua S L, Yang L, Toh C L, Huang S, Tsakadze Z, Lau S K, Mai Y W, Lu X. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012, 4, 4571.
- [24] Guo B, Ouyang X, Cai C, Jia D. *J Polym Sci: Part B: Polym Phys*, 2004, 42, 1192.
- [25] Ma L, Zhu J, He H P, Xi Y, Zhu R, Tao Q, Liu D. *Appl Clay Sci*, 2015, 112~113, 62.
- [26] Zhu J, Qing Y, Wang T, Zhu R, Wei J, Tao Q, Yuan P, He H. *J Collid Inter Sci*, 2011, 360, 386.
- [27] 谢友剩,张猛,周永红,杨晓慧,非金属矿, 2012, 35(6), 4.
- [28] McLauchlin A R, Thomas N L, *Polym Degrad Stab*, 2009, 94, 868.
- [29] Lin J J, Cheng I J, Chou CC. *Macromol Rapid Commun*, 2003, 24, 492.
- [30] Costas S, Trianta L, LeBaron P C, Pinnavaia T J. *J Solid State Chem*, 2002, 167, 354.
- [31] Mansoori Y, Masooleh T M. *Polym Compos*, 2015, 36, 613.
- [32] Cui L, Bara J E, Brun Y, Yoo Y, Yoon P J, Paul D R. *Polymer*, 2009, 50, 2492.
- [33] Abdallah W, Yilmazer U. *Thermo Acta*, 2011, 525, 129.
- [34] Suin S, Khatua B B. *Ind Eng Chem Res*, 2012, 51, 15096.
- [35] Xie W, Xie R, Pan W, Hunter D, Koene B, Tan L S, Vaia R. *Chem Mater*, 2002, 14, 4837.
- [36] Su S, Jiang D D, Wilkie C A. *Polym Degrad Stab*, 2004, 84, 269.
- [37] Su S, Jiang D D, Wilkie C A. *Polym Degrad Stab*, 2004, 84, 321.
- [38] 秦怀礼,张世民,阳明书. *化学通报*, 2005(8), 569.
- [39] Bertuoli P T, Piazza D, Scienza L C, Zattera A J. *Appl Clay Sci*, 2014, 87, 46.
- [40] 冯猛,赵春贵,巩方玲,阳明书. *化学学报*, 2004, 62(1), 83.
- [41] 赵春贵,阳明书,冯猛. *高等学校化学学报*, 2003, 5, 928.
- [42] Xia L, Xiong J, Shentu B, Weng Z. *J Appl Polym Sci*, 2014, 131(19), 40825.
- [43] Guégan R, *Langmuir*, 2010, 26(24), 1917.
- [44] Guégan R, Giovanela M, Warmont F, Motelica-Heino M. *J Collid Inter Sci*, 2015, 437, 71.
- [45] Carli L N, Daitx T S, Guégan R, Giovanela M, Crespo J M, Mauler R S. *Polym Int*, 2015, 64, 235.
- [46] Ren W, Chaudhary A K, Jayaraman I K. *Ind Eng Chem Res*, 2015, 54, 4264.
- [47] Xu X, Ding Y, Qian Z, Wang F, Wen B, Zhou H, Zhang S, Yang M. *Polym Degrad Stab*, 2009, 94, 113.
- [48] Huaili Qina, Quansheng Su, Shimin Zhang, Bin Zhao, Mingshu Yang. *Polymer*, 44, 2003, 7533.
- [49] Ishida H, Campbell S, Blackwell J. *Chem Mater*, 2000, 12, 1260.
- [50] 江梅,范家起,王清国,何平,张明远,漆宗能,马永梅,杨柏. *高等学校化学学报*, 2008, 29, 1483.
- [51] Merino D, Ollier R, Lanfranconi M, Alvarez V. *Appl Clay Sci*, 2016, 127~128, 17.
- [52] Osman A F, Andriani Y, Edwards G A, Schiller T L, Jack K S, Morrow I C, Halley P J, Martin D J. *RSC Adv*, 2012, 2, 9151.
- [53] Andriani Y, Jack K S, Gilbert E P, Edwards G A, Schiller T L, Strounina E, Osman A F, Martin D J. *J Collid Inter Sci*, 2013, 409, 72.
- [54] Yamaguchi T, Yamada E. *Polym Int*, 2006, 55, 662.
- [55] MA Y, Li Q F, Zhang L Q, WU Y P. *Polym J*, 2007, 39(1), 48.
- [56] Das A, Stöckelhuber K W, Jurk R, Jehnichen D, Heinrich G. *Appl Clay Sci*, 2011, 51, 117.
- [57] Wang K, Chen L, Wu J, Toh M L, He C B, Yee A F. *Macromolecules*, 2005, 38, 788.
- [58] Chen L, Wang K, Toh M L, He C B. *Macromol Mater Eng*, 2005, 290, 1029.
- [59] Filippi S, Paci M, Polacco G, Dintcheva N T, Magagnini P. *Polym Degrad Stab*, 2011, 96, 823.
- [60] Fitaroni L B, Lima J, Cruz S, Waldman W R. *Polym Degrad Stab*, 2015, 111, 102.
- [61] Yeh J M, Chang K C. *J Ind Eng Chem*, 2008, 14, 275.

Organic Modification of Clay for Polymer/Clay Nanocomposites

FAN Jia-qi¹, SHANG Wen-yu², YANG Ming-shu¹, MA Yong-mei^{1*}

(1. *Institute of Chemistry, Chinese academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

2. *Polyone Corporation, Shanghai 201203, China*)

Abstract: The methods of organic modification of clay for polymer/clay nanocomposites and the thermal stability of organoclay and their effect on the properties of nanocomposites are reviewed. The possibility of the change of gallery space of clay in intercalated nanocomposites resulting from the varied configuration of intercalants at high temperatures and the discrepancy between the thermal stability characterized by TGA and the oxidation induced time are stressed.

Key words: Clay; Nanocomposite; Organic modification; Thermal stability