

专 论

聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料研究进展*

陈光明 李 强 漆宗能** 王佛松

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室, 北京, 100080)

提要 聚合物/层状硅酸盐(PLS)纳米复合材料是近10年迅速发展起来的新交叉科学。由于聚合物纳米复合材料具有常规聚合物复合材料所没有的结构、形态以及较常规聚合物复合材料更优异的物理力学性能、耐热性和气体液体阻隔性能等,因而显示出重要的科学意义和应用前景。本文综述了聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的制备、结构表征和物理力学性能,对制备过程进行了热力学和动力学分析,最后对其应用前景进行展望。

关键词 纳米复合材料, 层状硅酸盐, 插层复合, 插层聚合

纳米复合材料是指分散相尺度至少有一维小于 10^2 nm 的复合材料,由于纳米分散相大的比表面和强的界面相互作用,纳米复合材料表现出不同于一般宏观复合材料的力学、热学、电、磁和光学性能。不仅如此,纳米复合材料还可能具有原组分不具备的特殊性能或功能,为设计和制备高性能多功能新材料提供了新的机遇^[1]。用常规熔融、溶液分散共混方法制备聚合物基纳米复合材料由于无机纳米粉自身的团聚、在高粘度聚合物基体中难以均匀分散以及无机分散相与有机聚合物基体间的界面结合弱等技术难题,很难得到有应用前景的纳米复合材料。自1987年日本^[2]报道用插层聚合方法制备尼龙6/粘土纳米混杂材料以来,实现了无机纳米相均匀分散、无机/有机强界面结合、自组装,和具有较常规聚合物/无机填料复合材料无法比拟的优点(如优异的力学、热学性能和气体阻隔性能等),因此此类聚合物/层状硅酸盐(PLS)纳米复合材料备受关注。国内外对PLS纳米复合材料的研究异常活跃,美国Cornell大学、Michigan州立大学、日本丰田研究发展中心和中国科学院化学研究所等^[3~12]制备出Nylon6、PS、PET、PBT/粘土等PLS纳米复合材料,并在其基础理论和应用开发方面取得一系列重要进展。本文对近十年来PLS纳米复合材料这一多学科交叉课题的研究进展进行评述,以期对我国复合材料领域及其相关学科的基础研究与应用开发有所裨益。

1 PLS 纳米复合材料的制备

1.1 层状硅酸盐结构特征及插层剂的选择

目前研究较多并具有实际应用前景的层状硅酸盐是2:1型粘土矿物,如钠蒙脱土(sodium montmorillonite)、锂蒙脱土(hectorite)和海泡石(sepiolite)等可用于制备PLS纳米复合材料的层状硅酸盐。其基本结构单元是由一片铝氧八面体夹在两片硅氧四面体之间靠共用氧原子而形成的层状结构,如图1所示蒙脱土(MMT)的结构^[13],每个结构单元的尺度为1nm厚、长



陈光明 1973年生于河南。1994年毕业于北京理工大学精细化工专业,获学士学位。同年考入中科院化学所物理化学专业,从事粘土物理化学研究。1997年获硕士学位并转攻高

分子化学与物理专业博士学位,研究方向为聚合物/粘土纳米复合材料。已发表论文10余篇,申请发明专利2项。

* 国家自然科学基金(批准号:59833310)资助项目;

** 通讯联系人。

× 宽为 $100 \times 100 \text{ nm}^2$ 的片层, 层间有可交换性阳离子, 如 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等, 它们可与无机金属离子^[14~16]、有机阳离子型表面活性剂^[16~19]和阳离子染料^[16,20,21]等进行阳离子交换。在制备 PLS 纳米复合材料时, 常采用有机阳离子(插层剂)进行离子交换而使层间距增大, 并改善层间微环境, 使粘土内外表面由亲水转变为疏水, 降低硅酸盐表面能, 以利于单体或聚合物插入粘土层间形成 PLS 纳米复合材料^[3]。因此插层剂的选择是制备 PLS 纳米复合材料的关键步骤之一。它必须符合以下几个条件:(1) 容易进入层状硅酸盐晶片(001 面)间的纳米空间, 并能显著增大粘土晶片间层间距;(2) 插层剂分子应与聚合物单体或高分子链具有较强的物理或化学作用, 以利于单体或聚合物插层反应的进行, 并且可以增强粘土片层与聚合物两相间的界面粘结, 有助于提高复合材料的性能。从分子设计的观点来看, 插层剂有机阳离子的分子结构应与单体及其聚合物相容, 可具有参与聚合的基团, 这样聚合物基体能够通过离子键同硅酸盐片层相连接, 大大提高聚合物与层状硅酸盐间的界面相互作用。(3) 价廉易得, 最好是现有的工业品。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等。

1.2 PLS 纳米复合材料的制备方法

插层复合法(Intercalation Compounding)是制备 PLS 纳米复合材料的方法。首先将单体或聚合物插入经插层剂处理后的层状硅酸盐片层之间, 进而破坏硅酸盐的片层结构, 使其剥离成厚为 1 nm 、长 × 宽为 $100 \times 100 \text{ nm}^2$ 的基本单元, 并均匀分散在聚合物基体中, 以实现高分子与粘土在纳米尺度上的复合。按照复合的过程, 插层复合法可分为两大类。(1) 插层聚合(Intercalation Polymerization), 即先将聚合物单体分散、插层进入层状硅酸盐片层中, 然后原位聚合, 利用聚合时放出的大量热量, 克服硅酸盐片层间的库仑力, 使其剥离(exfoliate), 从而使硅酸盐片层与聚合物基体以纳米尺度相复合;(2) 聚合物插层(Polymer Intercalation), 即将聚合物熔体或溶液与层状硅酸盐混合, 利用力化学或热力学作用使层状硅酸盐剥离成纳米尺度的片层并均匀分散在聚合物基体中^[22~27]。插层复合法制备 PLS 纳米复合材料的流程示产电图见图 2。

按照聚合反应类型的不同, 插层聚合也可以分为插层缩聚和插层加聚两种类型。聚合物插层又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在溶液中借助于溶剂而插层进入蒙脱土的硅酸盐片层间, 然后再挥发除去溶剂。这种方式需要合适的溶剂来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。聚合物熔融插层是聚合物在高于其软化温度下加热, 在静止条件或剪切力作用下直接插层进入蒙脱土的硅酸盐片层间^[22~31]。插层复合方法分类的示意

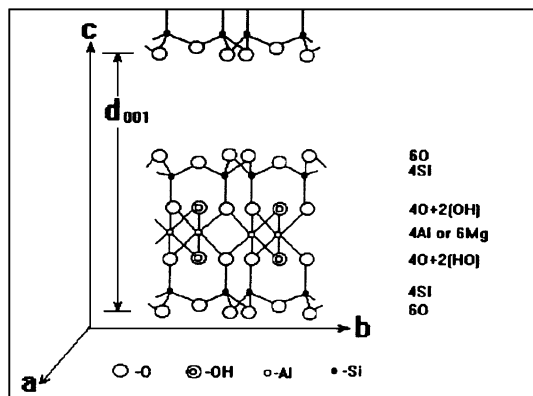


图 1 蒙脱土的理想晶体结构示意图

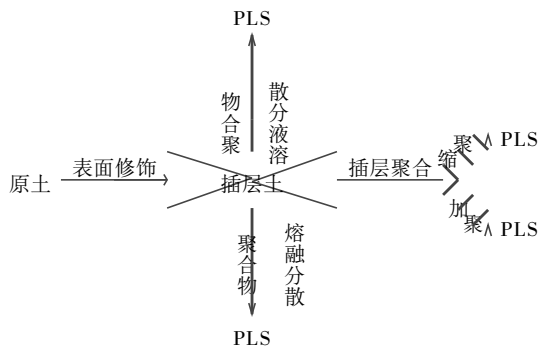


图 2 插层复合法制备 PLS 纳米复合材料的流程示意图

图见图3。

实验结果表明,聚合物熔融插层、聚合物溶液插层和单体插层原位(*in-situ*)聚合所得到的复合材料具有相同或相似的结构和性能。近年来熔体插层法由于不需有机溶剂,工艺简单,对环境友好等优点已引起人们的兴趣。

1.3 PLS 纳米复合材料的种类

从结构的观点来看,PLS 纳米复合材料包括插层型(*intercalated*)和剥离型(*exfoliated*)纳米复合材料两种类型,其结构示意图见图4^[28~29]。图4中粗体直线代表层状硅酸盐基本结构单元(晶片)的横切面,弯曲的细线代表高分子链。由图4可知,插层型 PLS 纳米复合材料(图4a)中层状硅酸盐在近程仍保留其层状有序结构(一般10至20层),而远程是无序的。剥离型 PLS 纳米复合材料(图4b)中层状硅酸盐有序结构皆被破坏,因此二者在性能上有很大差异。

在插层型 PLS 纳米复合材料中,聚合物插层进入硅酸盐片层间,蒙脱土的片层间距虽有扩大,但片层仍具有一定的有序性。在剥离型纳米复合材料中,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一片一片的硅酸盐单元片层,此时蒙脱土片层与聚合物实现了纳米尺度上的均匀混合。由于高分子链输运特性在层间受限空间与层外自由空间有很大的差异,因此插层型 PLS 纳米复合材料可作为各向异性的功能材料,而剥离型 PLS 纳米复合材料具有很强的增强效应,是理想的强韧型材料。本文只讨论剥离型 PLS 纳米复合材料。

PLS 纳米复合材料在理论上也具有重要意义,它本身的结构特点为高分子凝聚态物理问题中受限链和聚合物刷子提供了基本模型^[32]。插层型 PLS 纳米复合材料是聚合物链高度受限限于二维空间的理想模型,这种复合材料中硅酸盐片层间距(d)远小于高分子的末端距(R_g),即 $d \ll R_g$ 。在插层型 PLS 纳米复合材料这样一个理想的模型系统中可以用普通的研究分析手段来探索高分子在受限环境中的动态行为,如用 DSC、NMR、粘弹谱等。而剥离型纳米复合材料则是高分子链末端连接在硅酸盐片层表面上的聚合物刷子。所以对这两类纳米复合材料结构以及静态、动态行为的深入研究,有可能对受限链的动态行为、聚合物刷子的链构象行为、进而对两亲型嵌段共聚物和近晶型液晶的微观相变行为的研究起到新的推动作用^[32]。

1.4 PLS 纳米复合材料的制备实例

PLS 纳米复合材料研究最早而且到目前为止研究最多的是聚酰胺/蒙脱土纳米复合材料。Usuki 等首先报道了“两步法”制备聚酰胺 6/蒙脱土纳米复合材料^[25],即先用 12~18 烷基氨基酸作插层剂对钠蒙脱土进行阳离子交换处理,然后将阳离子交换后的蒙脱土与 ϵ -己内酰胺复合,在常规条件下聚合,得到聚酰胺 6/粘土纳米复合材料 NCH(Nylon-6/Clay Hybrid)。在聚合过程中,蒙脱土的平均粒径由原来的 50 nm 解离为 40 nm,均匀分散于 Nylon 6 基体中。漆宗能、李强等^[6]发明了“一步法”制备 Nylon 6/粘土纳米复合材料(nc-PA 6),即将蒙脱土阳离子交换、己内酰胺单体插层以及单体聚合在同一个分散体系中完成,在不降低产品性能的前提下缩短了工艺流程,降低了成本。

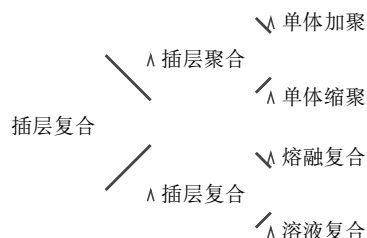


图3 插层复合方法示意图

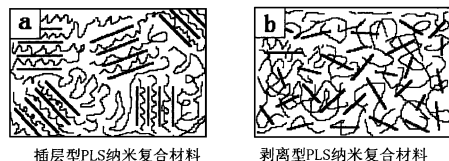


图4 PLS 纳米复合材料结构示意图

米复合材料。结果表明,此类复合材料的热稳定性及尺寸稳定性均有显著提高,粘土片层间距大于 3nm。Moet 等^[38]报道了在乙腈溶液中制备聚苯乙烯/粘土纳米复合材料,抽提实验表明每克蒙脱土上以化学键的方式接枝了 1.11g 聚苯乙烯,聚苯乙烯分子量约 22,000。XRD 及电镜结果表明粘土片层间距为 2.45nm,粒径为 150nm~400nm。该研究组还报道了用胺基封端的丁二烯-丙烯腈共聚物(ATBN)制备橡胶/粘土纳米复合材料。TGA 结果表明橡胶的接枝率为 0.6g ATBN/1g 复合物,XRD 及电镜结果表明粘土片层间距为 1.52nm,分散相平均尺寸为 60nm^[39]。作者等用乳液、悬浮和本体聚合方法,制备了全剥离型纳米复合材料。XRD 及透射电镜的结果表明,表征粘土层状的 001 衍射全部消失,粘土的平均尺寸为 20nm~50nm^[11,12,31,33~36]。

同聚合插层法一样,聚合物熔体插层也是制备 PLS 纳米复合材料的有效方法。美国 Cornell 大学的 Vaia 和 Giannelis 等^[40~42]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粘土间的相互作用以补偿整个体系熵值的减少。在此理论的指导下,他们通过聚合物熔体插层制备了 PS/粘土^[40,42]、PEO/粘土^[5]纳米复合材料,并对层间聚合物的受限运动行为进行了研究。与此同时,Pinnavaia^[43]等也发表文章,仔细分析了聚合物与粘土片层间的相互作用。随后,Kato^[44]、刘立敏和漆宗能^[45]等人报道了熔体插层制备出 Nylon 6/粘土纳米复合材料。实验结果表明,上述材料的性能与聚合插层法制得的材料基本相同,说明聚合物熔体插层具有更广泛的适用性。

作为原位插层缩聚反应制备 PLS 纳米材料的另一重要实例是聚酯/蒙脱土(PET/Clay 或 PBT/Clay)纳米复合材料^[8,10]。现以 PET/Clay 纳米复合材料为例,其制备工艺既可采用直接酯化路线,又可采用酯交换路线。将有机醇胺类或氨基酸等插层处理过的钠蒙脱土加入到缩聚反应器中与原料均匀混合,于(220~250)℃进行酯交换反应或酯化反应(2~4)h。所得的熔体在(250~270)℃经真空缩聚 2h 后即得 PET/Clay 纳米复合材料。透射电镜结果表明,蒙脱土片层以(20~80)nm 尺度均匀分散于 PET 基体中^[46]。

2 PLS 纳米复合材料的结构表征

PLS 纳米复合材料具有与一般的填充复合物不同的微观结构,主要表现在粘土的硅酸盐片层间距的变化上,可以用 X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)等来表征这种层间距的变化。由于高分子链与粘土片层间阳离子及片层表面的相互作用而引起的高分子链行为的变化可以用示差扫描量热法(DSC)、热失重分析(TGA)、红外光谱(FTIR)、固体核磁共振(NMR)等来表征^[13~62]。下面以 XRD 和固体核磁为例具体说明。

粘土中整齐有序的硅酸盐片层在 XRD 谱图中会出现对应的衍射峰,根据(001)面衍射角用 Bragg 方程 $2d\sin\theta = \lambda$ (d 是硅酸盐片层之间的平均距离, θ 是半衍射角, λ 为入射 X 射线的波长)可以计算出粘土片层间距的变化。

吴秋菊等人用插层聚合的方法将聚苯胺分子链嵌入层状蒙脱土的片层之中,从而得到一种高电导率的聚苯胺/层状硅酸盐混杂纳米复合物 PAn/MMT^[47]。X 射线衍射结果(见图 5)表明,经插层聚合后,蒙脱土的 001 面衍射角向小角方向移动,片层间距扩大,由钠-蒙脱土的 0.96nm 增大到 1.48nm,表明聚苯胺确实插层进入片层中间,形成了插层型 PLS 纳米复合材料。结合傅立叶红外以及定性和定量的电子光谱分析等手段对产物的研究表明,90%以上的聚苯胺的分子链以伸展的单分子链构象被插入蒙脱土的片层中间。该构象在苯胺通常的化学聚合中是不可能生成的。由于在硅酸盐片层间伸展的聚苯胺链具有良好的共轭性,当聚苯胺的含量不足 10%时,该纳米复合

物的室温电导率已达($10^{-3} \sim 10^{-2}$) S/cm。

图6给出了作者等用乳液聚合法所得到的PS/粘土纳米复合材料的XRD结果^[11,30,31]。从图6可以看出,经插层聚合后,有机土的(001)面衍射峰消失,在聚苯乙烯纳米复合材料中仅存在聚苯乙烯的无规宽漫射峰。表明原有的有序结构被破坏,粘土片层被充分剥离并分散在聚合物基体中,因此在XRD图上表现为无尖锐的有序粘土片层的衍射峰,表明形成了剥离型PLS纳米复合材料。

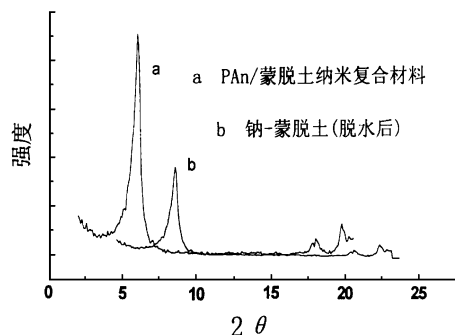


图5 聚苯胺/粘土纳米复合材料的XRD图

a: PAn/蒙脱土纳米复合材料 $d_{001} = 1.48 \text{ nm}$,

b: 钠-蒙脱土 $d_{001} = 0.96 \text{ nm}$

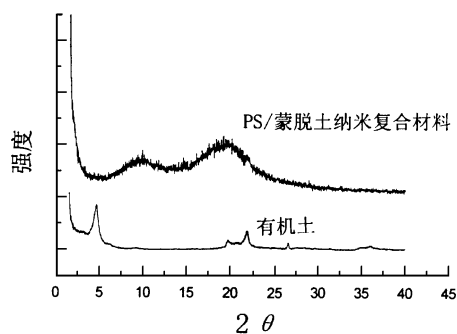


图6 PS/粘土纳米复合材料的XRD图

一般来说,化学位移随原子核有效电荷密度的增加而增大,而有效电荷密度又是离子键强度的体现,因此固体核磁可用来研究PLS纳米复合材料中离子键的强度。表1是采用氨基乙酸和己二胺分别为成键尼龙和非键尼龙的模型化合物,对尼龙6/粘土纳米复合材料的 ^{15}N 固体核磁的研究结果^[26,28]。可以看出,在钠蒙脱土插层复合物中, ^{15}N 的化学位移大于云母、滑石和锂蒙脱土等复合物,说明钠蒙脱土插层复合物中氮原子电荷密度大于云母、滑石和锂蒙脱土等插层复合物,即离子键强度大于后者,其复合材料的界面结合强,因而具有优异的物理力学性能。

3 PLS纳米复合材料的物理力学性能

作为结构材料,PLS纳米复合材料的物理力学性能与常规聚合物基复合材料相比,具有如下优点。

(1) 比传统的聚合填充体系重量轻,只需很少重量分数的填料即可具有很高强度、韧性及阻隔性能,而常规纤维、矿物填充的复合材料需要高得多的填充量,且各项性能指标还不能兼顾。

(2) PLS纳米复合材料具有优良的热稳定性及尺寸稳定性。

(3) 力学性能有望优于纤维增强聚合物体系,因为层状硅酸盐可以在二维方向上起到增强作用,无需特殊的层压处理。

(4) PLS纳米复合材料膜由于硅酸盐片层平面取向,因此有优异的阻隔性能,有可能取代聚合物金属箔复合,且容易回收。

日本丰田研究发展中心最早报道了PLS混杂材料的优异物理力学性能。表2列出了中科院化学所制备的尼龙6/蒙脱土纳米复合材料(nc-PA6)与尼龙6的力学性能比较^[6,33,38]。从表2可以看出,MMT含量仅为5(wt)%的nc-PA6的拉伸强度及模量较PA6有较大的提高,尤其是热变形温度提高了一倍以上。

表 1 ¹⁵N-NMR 化学位移

化合物	化学位移/ppm
Cl ⁻ NH ₃ ⁺ CH ₂ COOH	15.6
钠蒙脱土-NH ₃ ⁺ CH ₂ COOH	11.2
NH ₂ CH ₂ COOH	10.9
云母-NH ₃ ⁺ CH ₂ COOH	9.4
滑石-NH ₃ ⁺ CH ₂ COOH	8.4
锂蒙脱土-NH ₃ ⁺ CH ₂ COOH	8.3
己二胺	7.0
NH ₄ NO ₃	0.0

结晶 PET/Clay 纳米复合材料(nc-PET) 与 PET 的性能比较^[46]列于表 3。可以看出,PET/Clay 纳米复合材料将 PET 的热变形温度提高近 20℃。由于纳米分散的硅酸盐片层有强烈成核作用,使 nc-PET 的结晶速率比纯 PET 树脂提高了 4~5 倍(见表 4),扩大了聚酯工程塑料的工业应用范围。

王胜杰等^[7,30,51]报道的含 8.1(vol) %蒙脱土的硅橡胶/蒙脱土纳米复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别为硅橡胶的 4 倍和 2 倍,力学性能相当于或超过目前使用的价格昂贵的白炭黑填充硅橡胶。另外,耐热性能和热稳定性能得到了提高,热分解温度为 433℃,也高于硅橡胶(381℃)。作者等^[11,12,30,31,34~36]制备了全剥离型聚苯乙烯/粘土纳米复合材料,在 XRD 图上仅有聚苯乙烯的无规漫射峰,未出现粘土原有层状结构的尖锐衍射峰。并发现其熔融挤出样品表现很明显的偏光双折射现象,XRD 图上除聚苯乙烯的无规漫射峰外,于小角方向出现一系列层状结构尖锐衍射峰,且 DSC 图上也出现异常。有关其液晶行为及其机理正在研究之中。

4 PLS 纳米复合材料的插层热力学与动力学分析

4.1 热力学分析

下面作者对聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的制备,特别是插层及层间膨胀这两个关键步骤进行热力学分析,从而揭示出几种典型制备方法的热力学驱动力,以及在什么条件下有利于聚合物

表 2 尼龙 6/粘土(nc-PA6) 纳米复合材料与尼龙 6 性能比较

性能	尼龙 6	nc-PA6
粘度/25℃	2.0~3.0	2.4~3.2
熔点/℃	215~225	213~223
断裂伸长率/%	30	10~20
拉伸强度/MPa	75~85	95~105
热变形温度/℃(1.85MPa)	65	135~160
弯曲强度/MPa	115	130~160
弯曲模量/MPa	3.0	3.5~4.5
Izod 缺口冲击强度/J·m ⁻¹	40	35~60

表 3 PET/Clay 纳米复合材料(nc-PET) 与 PET 的性能比较

性能	PET	nc-PET
粘度/25℃	0.55~0.65	0.55~0.70
熔点/℃	259~261	257~262
热变形温度/℃(1.85MPa)	76~85	100~120
热分解温度/℃(失重 2.5%)	410~415	410~430
拉伸模量/MPa	70	75~80
断裂延伸率/%	15	7~11
抗弯强度/MPa	108	100~120
弯曲模量/MPa	1700	3600
Izod 缺口冲击强度/J·m ⁻¹	35~42	25~30

表 4 PET/粘土纳米复合材料的等温结晶行为

蒙脱土含量, wt %	ΔH _c /J·g ⁻¹	T _c /℃	T _{1/2} /min
0	50.0	194.0	1.80
1.0	43.5	195.6	0.72
3.0	44.0	197.2	0.80
5.0	45.2	200.5	0.60

ΔH_c:结晶焓;T_c:熔点;T_{1/2}:半结晶时间。

/层状硅酸盐纳米复合材料的制备。

聚合物对有机土的插层及其层间膨胀过程是否能进行,取决于该过程中自由能的变化(ΔG)是否小于零,若 $\Delta G < 0$, 则此过程能自发进行。对于等温过程:

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

要使 $\Delta G < 0$, 则需

$$\Delta H < T \Delta S \quad (2)$$

满足式(2)的条件有如下二类过程和三种方式:

- 放热过程 (a) $\Delta H < 0$, 且 $\Delta S > 0$
 (b) $\Delta H < T \Delta S < 0$
 吸热过程 (c) $0 < \Delta H < T \Delta S$

其中焓变 ΔH 主要由单体或聚合物分子与有机土之间相互作用的强弱程度以及单体在层间聚合所产生的焓变所决定,而熵变 ΔS 则和溶剂分子、单体分子以及聚合物分子的约束状态以及单体在层间聚合所产生的熵变有关。只有综合分析聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料制备过程中的焓变和熵变,以及外界条件的影响,才能对某一特定的材料选择最佳制备方法和最有利的实施途径。

从制备方法来看,聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的制备可分为单体插层原位聚合与大分子直接插层;从实施途径来说有溶液法和熔体法。它们互相组合成四种具体制备过程:大分子熔体直接插层;大分子溶液直接插层;单体熔体插层原位本体聚合;以及单体溶液插层原位溶液聚合。下面作者对这4个典型过程逐一进行具体的热力学分析。

4.1.1 大分子熔体直接插层 起始状态是聚合物熔体和有机土,终态为高分子链插入粘土片层间形成的纳米复合材料。由于部分高分子链从自由状态的无规线团构象,成为受限层间准二维空间的受限链构象,熵变 $\Delta S < 0$, 链柔顺性越大 ΔS 越负,从上述分析可知,要使此过程自发进行,应按放热过程(b)进行, $\Delta H < T \Delta S < 0$, 由此可知大分子熔体直接插层是焓变控制的。高分子链与有机土之间的相互作用程度是决定插层成功与否的关键,它必须强于两个组份自身的内聚作用,并能补偿插层过程中熵的损失。另外,温度升高不利于插层过程,所以尽量选择仅略高于聚合物软化点的温度下制备聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料。作者对十六烷基铵盐交换过的有机土进行大分子熔体直接插层,成功地制备出不同聚合物基的聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料^[45,49,52,54]。

4.1.2 大分子溶液直接插层 大分子溶液直接插层过程分为两个步骤:溶剂分子插层和高分子对插层溶剂分子的置换。对于溶剂分子插层过程,部分溶剂分子从自由状态变为层间受约束状态,熵变 $\Delta S_1 < 0$, 所以有机土的溶剂化热 ΔH_1 是决定溶剂分子插层步骤的关键,若 $\Delta H_1 < T \Delta S_1 < 0$ 成立,则溶剂分子插层可自发进行;而在高分子对插层溶剂分子的置换过程中,由于高分子链受限损失的构象熵小于溶剂分子解约束获得的熵,所以熵变 $\Delta S_2 > 0$, 只有满足放热过程 $\Delta H_2 < 0$ 或吸热过程 $0 < \Delta H_2 < T \Delta S_2$ 二者之一,高分子插层才会自发进行。高分子的溶剂选择应考虑对有机阳离子溶剂化作用适当,太弱不利于溶剂分子插层步骤;太强得不到高分子插层产物。温度升高有利于高分子插层而不利于溶剂分子插层,所以最好在溶剂分子插层步骤选择较低温度,而在高分子插层步骤选择较高温度并同时把溶剂蒸发出去。作者选择了氯仿作溶剂,成功地将聚二甲基硅氧烷插入到经十六烷基铵盐交换过的有机土片层间。第一步先在室温下将有机土分散在氯仿中,然后将聚二甲基硅氧烷溶于该分散体系中,并升温到 60°C 左右,边蒸发回收氯仿边进行高分子插层,溶剂蒸发完,插层完毕,得到一非常均匀的 PLS 纳米复合材料^[7,51]。

4.1.3 单体熔体插层原位本体聚合 单体熔体插层原位本体聚合过程分为两个步骤,单体熔体插

层和原位本体聚合。对于单体熔体插层步骤的热力学分析与上述(1.4.2)中溶剂分子插层的热力学分析一样。而对于原位本体聚合反应,因 $\Delta S < 0$, 所以 $\Delta H < 0$, 并满足 $\Delta H < T \Delta S < 0$, 在等温等压下, 该聚合反应释放出的自由能以有用功的形式反抗有机土片层间的吸引力而作功, 使层间距大幅度增加而形成解离型纳米复合材料, 温度升高既不利于单体插层又不利于聚合反应。己内酰胺单体对经质子化己内酰胺交换过的有机土插层, 然后熔体缩聚, 可以成功地制备出解离型较强极性尼龙 6/粘土纳米复合材料^[6,50,53]。

4.1.4 单体溶液插层原位溶液聚合 单体溶液插层原位溶液聚合也可分为两个步骤, 溶剂分子和单体分子插层以及原位溶液聚合。溶剂分子和单体分子插层过程的热力学分析上面已分别进行了讨论。溶剂的作用就是通过对层间有机阳离子和单体二者的溶剂化作用, 使单体插入层间, 所以溶剂的选择至关重要, 它要求自身能插层且与单体的溶剂化作用要大于与有机阳离子的溶剂化作用, 它还应是聚合反应生成的高分子的溶剂。至于第二步原位溶液聚合反应的热力学分析与上述原位本体聚合的分析相似, 只是溶剂的存在使聚合反应放出的热量迅速散失, 而起不到促进层间膨胀的作用, 所以一般难以得到解离型纳米复合材料。

4.2 插层动力学分析

Giannelis 等^[40~42]用原位 XRD 和 TEM 对聚苯乙烯熔体插层有机化层状硅酸盐过程的动力学进行了系统研究, 计算了不同温度和聚苯乙烯分子量的插层速率以及混杂材料形成的活化能。认为聚合物熔体插层分两步进行: 聚合物分子链扩散进入初级粒子(primary particles)聚集体和扩散进入硅酸盐层间域, 而熔体插层的控速步骤在于高分子链扩散进入初级粒子的质量传递过程。在此基础上, 提出了聚合物熔体插层的平均场(mean-field)模型^[41], 建立了选择相容的聚合物-有机化层状硅酸盐粘土体系的一般原则, 即聚合物的极化度越大或亲水性越强, 有机化层状硅酸盐的功能化基团越短, 越有利于减小插层剂烷基链与聚合物之间的不利相互作用, 即越有利于插层。实验结果表明, PS/蒙脱土纳米复合材料形成的活化能与纯聚合物熔体的分子链扩散活化能相近, 高分子链在硅酸盐片层间的扩散行为至少与其在本体熔体中相当, 因此复合材料在加工成型后就已经形成, 可利用与常规聚合物相同的工艺条件如挤出进行加工, 不需要额外的热处理时间。

5 PLS 纳米复合材料的应用前景展望

优良的性能以及重量比常规填充复合物轻和成本较低等优点使 PLS 纳米复合材料具有崭新的应用前景。PLS 纳米复合材料具有高耐热性、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%, 因此可广泛地应用于航空、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 Nylon 6/clay 纳米复合材料应用于汽车上^[62]。由于层状硅酸盐是纳米尺度分散于聚合物基体中, 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, 因此可用于高性能包装和保鲜膜。不仅如此, 由于此类层状硅酸盐有很高的远红外反射系数(R) ($R > 85\%$, $\lambda = 5000\text{nm} \sim 23000\text{nm}$), 是开发新一代啤酒瓶及饮料瓶的理想材料。如含 5(wt)% 蒙脱土的 Nylon 6、PP、PET 纤维其远红外反射系数 $R > 75\%$, 比市上出售的所谓“红外发射纤维保健用品”的性能好得多, 而成本远低于售价。可以预计, 随着研究的深入开展, 会有越来越多的 PLS 纳米复合材料应用于食品包装、燃料罐、电子元器件、汽车、航空等方面, 为人类的生活提供性能优异的新材料。

6 参考文献

- 1 Calvert P·Nature, 1996, 383(26) :300
- 2 Okada A, Kawasumi M, Kurauchi T, et al·Polym Prepr, 1987, 28:447
- 3 Giannelis E P·Adv Mater, 1996, 8:29
- 4 Wang M S, Pinnavaia T J·Chem Mater, 1994, 6:468~474
- 5 Vaia R A, Giannelis E P, et al·J Am Chem Soc, 1995, 117:7568
- 6 漆宗能, 李强, 赵竹第等·中国发明专利, CN1138593A, 1996
- 7 漆宗能, 王胜杰, 李强等·中国发明专利, CN1163288A, 1997
- 8 漆宗能, 柯扬船, 李强等·中国发明专利, 申请号:97104055.9, 1997
- 9 漆宗能, 刘立敏, 朱晓光等·中国发明专利, 申请号:97112237.7, 1997
- 10 漆宗能, 柯扬船, 丁幼康等·中国发明专利, CN1187506A, 1998
- 11 漆宗能, 王佛松, 马永梅, 陈光明·中国发明专利, 申请号:98103038.6
- 12 漆宗能, 王佛松, 马永梅, 陈光明, 张树范·中国发明专利, 申请号:98103041.6
- 13 Van Olphen H·An Introduction to Clay Colloid Chemistry, 2nd ed·New York:Wiley, 1977
- 14 陈光明, 韩布兴, 阎海科·Adsorption Sci Techn, 1998, 16:235
- 15 陈光明, 赵扬, 宋湘, 阎海科·全国第8届化学热力学和热分析(CTTA)学术会议, 上海, 1996, p.8
- 16 陈光明·中国科学院化学研究所硕士学位论文, 表面活性剂与粘土的相互作用研究, 1997
- 17 陈光明, 宋湘, 赵扬, 韩布兴, 阎海科·J Colloid Interf Sci, 1997, 186:206
- 18 陈光明, 韩布兴, 阎海科·J Colloid Interf Sci, 1998, 201:158
- 19 陈光明, 宋湘, 赵扬, 韩布兴, 阎海科·全国第8届化学热力学和热分析(CTTA)学术会议, 上海, 1996, p.134
- 20 陈光明, 潘竞军, 韩布兴, 阎海科·J Dispersion Sci Techn, 1999, 20:1179
- 21 陈光明, 潘竞军, 韩布兴, 阎海科·油田化学, 1999, 16:195
- 22 Mehrotra V, Giannelis E P·Solid State Commun, 1992, 51:115
- 23 Aranda P, Ruiz-Hitzky E·Chem Mater, 1992, 4:1395
- 24 Vaia R A, Vasudevan S, Krawiec W, et al·Adv Mater, 1995, 7(2) :154
- 25 Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, et al·J Mater Res, 1993, 8:1179
- 26 Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, et al·Polym Prepr, 1990, 31:651
- 27 Yano K, Usuki A, Okada A, et al·J Polym Chem, 1993, 31:2493
- 28 Mehrotra V, Giannelis E P·Solid State Commun, 1991, 77:155
- 29 李强·中国科学院化学研究所博士后出站报告, 聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料, 1996
- 30 陈光明, 沈德言, 漆宗能·J Mater Res, 已接受
- 31 陈光明, 漆宗能·高等学校化学学报, 印刷中
- 32 Krishnamoorti R, Vaia R A, Giannelis E P, Chem Mater, 1996, 8:1728
- 33 陈光明, 马永梅, 漆宗能·Preprints of the Second East Asian Polymer Conference, Hong Kong, 1994, p.194
- 34 马永梅, 陈光明, 漆宗能, 王佛松·Preprints of the Second East Asian Polymer Conference, Hong Kong, 1999, p.200
- 35 陈光明, 马永梅, 漆宗能·The Fifth IU MRS International Conference on Advanced Materials, Beijing, 1999, 572
- 36 漆宗能, 张树范, 马永梅, 陈光明, 王佛松·全国第6届液晶高分子会议, 湘潭, 1998, 增补
- 37 陈光明, 马永梅, 漆宗能·J Appl Polym Sci, 印刷中
- 38 Moet A, Akelah A, Mater Lett, 1993, 18:97
- 39 Moet A, Akelah A, et al·Mater Lett, 1995, 22:97
- 40 Vaia R A, Jandt K D, Kramer E J, et al·Macromolecules, 1995, 28:8080
- 41 Vaia R A, Giannelis E P·Macromolecules, 1997, 30:8000
- 42 Vaia R A, Ishii H, Giannelis E P, Chem Mater, 1993, 5:1694
- 43 Pinnavaia T J, et al·Chem Mater, 1996, 8:1584

- 44 Kato C, et al. Clay Sci, 1989, 7; 243
- 45 刘立敏, 漆宗能, 朱晓光. J Appl Polym Sci, 1999, 21; 1133
- 46 柯扬船, 龙成奋, 漆宗能. J. Appl Polym Sci, 1999, 71; 1139
- 47 吴秋菊, 薛志坚, 漆宗能, 王佛松. Preprints of Second East Asia Polymer Conference, Hong Kong, 1999, p196
- 48 Usuki A, Koiwa A, Kojima Y, et al. J Appl Polym Sci, 1995, 55; 119
- 49 王胜杰, 李强, 王新宇, 漆宗能. 高分子学报, 1998, 2; 129
- 50 赵竹第, 李强, 欧玉春, 漆宗能, 王佛松. 高分子学报, 1997, 5; 519
- 51 王胜杰, 李强, 漆宗能, 谢泽民, 王金亭. 高分子学报, 1998, 2; 149
- 52 王胜杰, 李强, 漆宗能. J Appl Polym Sci, 1998, 69; 1557
- 53 乔放, 李强, 漆宗能, 王佛松. 高分子通报, 1997, 3; 135
- 54 刘立敏, 乔放, 朱晓光, 漆宗能, 陈国庆. 高分子学报, 1998, 3; 304
- 55 Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, et al. J Mater Res, 1993, 8; 1185
- 56 Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, et al. J Polym Sci. A Polym Chem, 1993, 31; 983
- 57 Messersmith P B, Giannelis E P. Chem Mater, 1994, 6; 1719
- 58 Lan T, Kaviratna P D, Pinnavaia T J. Chem Mater, 1995, 7; 2144
- 59 Lan T, Pinnavaia T J. Chem Mater, 1994, 6, 2216
- 60 Messersmith P B, Giannelis E P. J Polym Sci A; Polym Chem, 1995, 33; 1047
- 61 Vaia R A, Vasudevan S, Krawiec W, et al. Adv Mater, 1995, 7(2) ; 154
- 62 Kurauchi T, Okada A, et al. SAE Technical Paper Ser, 1991, 910584

Advance in Polymer Layered Silicate Nanocomposites^{*}

Chen Guangming, Li Qiang, Qi Zongneng^{* *}, Wang Fosong

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Summary Polymer layered silicate (PLS) nanocomposites are of a novel type of advance composites, which have been studied for about ¹⁰ years. They have unique structures as well as mechanical, thermal and gas/liquid barrier properties than their conventional counterparts. PLS nanocomposites play an important role in scientific research and technical application. In this paper, the recent developments in preparation, characterization and analysis of thermodynamics and kinetics of PLS nanocomposites are reviewed with ⁶² references.

Key words Nanocomposites, Layered silicates, Intercalation compounding, Intercalation polymerization