

聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的性能

陈广新, 郝广杰, 郭天瑛, 宋谋道, 张邦华*

(南开大学高分子化学研究所, 吸附分离功能高分子材料国家重点实验室, 天津 300071)

摘要: 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料是近十年发展起来的一类新型材料, 即使硅酸盐纳米填料的含量很低, 一般在 5%(wt) 以下, 就使该类材料具有许多优良的性能, 如杨氏模量, 储能模量, 热稳定性, 气体阻隔性及阻燃性等均有较大的提高。本文综述了该类材料的性能。

关键词: 纳米复合材料; 层状硅酸盐; 性能

聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料研究是近 10 余年来迅速发展起来的交叉学科。由于其具有常规复合材料所没有的结构、形态以及较常规聚合物基复合材料更优异的性能等而引起人们的广泛关注。同时作为一种新型的纳米复合材料, 其优异、均衡的材料性能更是引起了各方面的重视。层状硅酸盐纳米填料可以显著改善聚合物基体的力学性能, 在诸多的力学性能指标中, 对模量(拉伸模量和弯曲模量)的增加是最大的, 即使在纳米级填料的重量含量小于 1% 时亦是如此。此外良好的热稳定性及阻燃性, 阻隔性, 导电性和可控的热膨胀性等都引起了人们广泛的注意。

1 力学性能

1.1 拉伸性能的影响

1.1.1 杨氏模量 杨氏模量(E)表示拉伸开始阶段的材料刚度, 是重要的力学性能指标。由于纳米复合材料的形成, 可以显著地提高材料的模量。由插层开环聚合法制得的剥离型尼龙-6 纳米复合材料, 其杨氏模量较纯尼龙-6 有较大的提高(表 1)。

纳米复合材料的模量无论通过如下任何一种聚合方式都可得到提高: (1) 有机改性的蒙脱土原位插层聚合^[1]; (2) 用质子化己内酰胺膨胀后的蒙脱土原位插层聚合^[2]; (3) 在己内酰胺和催化剂存在下直接与蒙脱土聚合即一步法^[3]。于一步法制

表 1 尼龙 6/粘土的制备方法对分子量及杨氏模量的影响^[1,2,3]

实验编号	填料含量/(%) (wt)	$\overline{M}_w \times 10^{-3}$	E/GPa
尼龙-6	0	13.0	1.1
1	4.7	16.3	1.87
2	5.3	19.7	2.04
3	4.1	22.6	2.25

得纳米复合材料, 其中作为催化剂的酸的种类不同可以明显地影响杨氏模量^[3](表 2)。根据酸的不同, 纳米复合物中粘土层的剥离程度不同, 所以得到的 XRD 结晶峰强度(I_m)也不同。随着 I_m 的增加, 杨氏模量降低。也就是说剥离程度是主要的影响因素^[3], 土层的长度等则是相对次要的因素^[1]。这一现象在文献^[4]中也得到了证实。对于聚丙烯(PP)体系^[5], 研究表明聚丙烯接枝马来酸酐(PP- g -MA)可以使粘土易于剥离, 因此杨氏模量增加。另外 EVA/粘土纳米复合材料随有机土的

作者简介: 陈广新(1973—), 男, 吉林省九台市人, 1998 年获得硕士学位, 现为南开大学高分子所博士研究生, 主要从事有机无机纳米复合材料研究;

* 通讯联系人

增加也表现出了模量的非线性增加的特性^[6]。对以上材料的 XRD 及 TEM 研究发现在纳米复合材料的制备中,插层与剥离是同时发生的,且剥离程度越大,模量越大。在聚乙烯醇体系中,复合材料的杨氏模量较基体的杨氏模量增幅达到了 300%^[7]。

剥离型的层状硅酸盐材料如硅钠石/环氧树脂纳米复合材料的模量也较本体树脂有明显的增加^[8],而对于纯粹的弹性基体,剥离并不是增加复合材料模量的先决条件,如以交联型软质聚氨酯为基体的纳米复合材料,其模量是随着粘土的含量增加而增加的,可复合材料中的粘土层并未剥离,而是规则的插层^[9]。

在热固性树脂/粘土纳米复合材料中,由于剥离程度的增大也可以显著增加材料的模量^[10, 11, 12],对于胺固化的环氧树脂与丁基胺改性的蒙脱土体系,由于只形成了插层型复合材料,因此模量很低,而含有八、十二和十六个碳的烷基有机化剂改性的蒙脱土,在基体中得到了很好的剥离,则使模量有了较大的提高。然而 Zilg 等^[13]报道了对于酸酐固化的环氧树脂,即使粘土在基体中得到了很好的剥离,其模量也没有增加。作者认为真正使该材料强度增加的原因,是由于各向异性的层状纳米粒子与基体形成了一种超分子聚合体。

1.1.2 断裂应力 对于热塑性(插层型或剥离型)纳米复合材料,断裂应力反映了材料断裂前所能承受的最大力。它很大程度上受基体与粘土的相互作用影响。表 3 列出了不同复合材料的断裂应力。不同方法制得的尼龙粘土纳米复合材料^[1, 2, 3]以及插层型 PMMA 复合材料,其断裂应力都有所增大,是由于极性的 PMMA 及尼龙 6 与粘土表面有较强的相互作用,且断裂应力在尼龙体系中的增加更明显,是因为粘土的剥离以及尼龙粘土间形成了离子键所致。对于聚丙烯/粘土体系其拉伸应力略有降低^[5],这主要是因为非极性的聚丙烯与极性的粘土间作用力较弱,随着 PP-g-MA 量的增加,由于极性相互作用,材料的应力值则得到了一定的提高。在 PS 插层型纳米复合材料中,其应力值有较大降低^[14],这也主要是由于基体与粘土间相互作用太弱所致。

环氧树脂基的纳米复合材料根据其玻璃化温度的高低(在室温上或室温下)表现出了完全不同的变化行为,在较高 T_g 的热固性环氧树脂中^[11, 13]无论是插层型或剥离型都不能增大其断裂应力值,从而使材料变脆,且插层型比剥离型更明显。与此相反,对于 T_g 在室温以下的环氧树脂^[8, 10]及热塑性聚氨酯^[9, 15, 16]中,随着纳米粘土的加入,断裂应力有了较大的提高,这种增加趋势在硅橡胶纳米复合材料中也是如此^[17]。

1.1.3 断裂伸长率 插层型 PMMA^[18]和 PS^[14]或插层剥离型 PP,其断裂伸长率都有所下降。在 PP 体系中尤其明显,当含 6.9%(wt)的粘土时,从纯 PP 的 150 和 105%降到了 7.5%。

在纳米粘土与环氧树脂及聚氨酯体系中,纳米粘土的加入却使交联基体的断裂伸长率有了较大的提高。传统的复合材料,如以十八胺阳离子交换的硅钠石为填料,其断裂伸长率较纯组分有下降趋势,而插层型的纳米复合材料,如以三甲基十八胺阳离子交换的硅钠石为填料,其断裂伸长率略有上升,在剥离型纳米复合材料中,以甲基十八胺阳离子交换的硅钠石为填料,则其断裂伸长率有了较大的增加,这种弹性的增加可能是由于在粘土与基体界面处形成了离子,从而进一步形成

表 2 尼龙-6 纳米复合材料中酸的种类对 XRD 衍射峰强度和杨氏模量的影响^[3]

酸的种类	衍射峰强度/cps	E/GPa
磷酸	0	2.25
盐酸	200	2.05
异酞酸	255	1.74
苯磺酸	280	1.74
乙酸	555	1.63
三氯乙酸	585	1.67

的悬臂链使两相有了更强的粘结。像这种刚度(杨氏模量),强度(断裂应力)及弹性(断裂伸长率)同时增加的弹性体,是弹性纳米复合材料系列中一种全新的高性能材料。

表 3 塑料基体与纳米复合材料拉伸应力的关系

基体种类	基体拉伸应力/MPa	纳米填料含量/(wt)	纳米复合材料类型	纳米复合材料拉伸应力/MPa	参考文献
尼龙-6	68.6	4.07	a	97.2	1,2,3
	68.6	5.3	b	97.2	
	68.6	4.1	c	102	
PMMA	53.9	12.6	插层型	62.0	18
	53.9	20.7	插层型	62.0	
PP	31.4	5.0	插层型 d	29.5	5
	32.6	4.8	插层型 e	31.7	
PS	28.7	11.3	插层型	21.7	14
	28.7	17.2	插层型	23.4	
	28.7	24.6	插层型	16.6	
	28.7	34.1	插层型	16.0	

- a 剥离型,有机改性的蒙脱土制得;
b 剥离型,用质子化己内酰胺膨胀后的蒙脱土制得;
c 剥离型,在己内酰胺和催化剂存在下直接与蒙脱土聚合即一步法;
d PP/PP-g-MA=1:1;
e PP/PP-g-MA=1:3。

另外一个应力与伸长率同时增加的体系是聚酰亚胺(PI)^[19,20],但粘土(用十六胺交换的蒙脱土)用量必须低于 5%(wt),否则会使材料的性能急剧下降,这主要是非剥离的粘土粒子在高含量时形成了聚集从而使材料变脆。

1.2 冲击性能

对于尼龙-6 为基体的纳米复合材料,作者考察两种制备方式对冲击性能的影响,一种是用质子化十二氨基酸交换的蒙脱土,由原位插层聚合法制得^[1];另一种用十八胺交换的蒙脱土直接熔融制得^[4]。在蒙脱土含量不超过 10%(wt)时,两者皆为剥离型纳米复合材料(蒙脱土含量高,熔融插层法则得到部分剥离部分插层型材料)。两种纳米复合材料的冲击强度有少量的降低,在原位聚合得到的材料中其 Izod 冲击强度由 20.6 降到了 18.5J/m,Charpy 冲击强度由 6.21 减少到 6.06KJ/m²(蒙脱土含量为 4.7%(wt))。

通过粘土与聚合物的有效复合,可以制得综合性能比较优异的材料,即较高的抗冲击性能,高的杨氏模量及弯曲模量,极高的热变形温度(由纯尼龙-6 的 65℃升高到纳米复合材料的 150℃),可以替代玻璃纤维增强尼龙用在汽车工业上^[21],且能有效地降低成本。

1.3 动力学分析

动态力学分析(DMA)一般测定的是材料在周期性外力(拉伸或三点弯曲)作用下对温度的响应。DMA 主要给出三个参数,(1)储能模量(E'),反映对外力的弹性相应,(2)损耗模量(E''),反映对外力的塑性响应,(3)tan δ,即 E''/E' 。

研究表明,对于 PS 体系^[14,22,23],插层型纳米复合材料基本不影响材料的弹性性能(E' 基本不变

化), 另一方面 $\tan \delta$ 的峰值向高温移动且变宽, 表明 T_g 有所增加, 这说明在插层纳米复合材料中由于有机-无机在界面处的相互作用, 限制了高分子链段的运动。

Hans^[24]指出, PS 链段的插层是 SBS 嵌段共聚物动态力学行为的极重要影响因素, 当 SBS 与有机蒙脱土以熔融方法制得纳米复合材料时, 只有 PS 段进入层间, 这种部分结构使储能模量有了大幅度的提高, 同时考察了纳米复合材料与微观复合材料 (microcomposite) 随粘土含量 (0~30% (wt)) 的影响, 得出纳米复合材料的储能模量是随粘土的含量升高而增大的, 而微观复合材料则无变化。

纳米粘土良好的分散可以提高材料的储能模量, 这在 PMMA^[2] 及 PP 体系中也得到了证实。另外填料的良好分散可以用如下方法加以提高, 即用不同含量及不同酸值的 PP-g-MA^[5], 在 PP 基体中含量的不同, 可以提高体系的储能模量对温度的依赖性。 T_g 以下, 纳米复合材料的储能模量没有太大的增加, 在 T_g 以上时, 储能模量则有了较大的提高, 在 80℃ 时达到了最大值。微观复合材料的储能模量却相对变化不大, 当温度高于 140℃ 时, 由于达到了 PP-g-MA 基体的软化温度, 则使储能模量值急剧下降。

粘土的分散及自身形状对体系动态力学的影响也有研究^[26]。在以聚酰亚胺^[27] 为基体的纳米复合材料中, 同一温度下, 纳米填料分散的越好, 储能模量越高。对于同为剥离型的复合材料, 蒙脱土与云母之间的不同, 则是由于粘土自身粒子的大小不同, 导致分散效果不同所致, 这一结论有进一步的 TEM 数据作为证据。

DMA 数据表明, 有机粘土在交联聚合物中剥离, 也可提高复合材料的储能模量, 当温度高于 T_g 时更明显。对于环氧树脂体系^[28], 当温度为 40℃ 时, 纳米复合材料与基体的 E' 值分别是 2.44 和 1.55 GPa; 温度为 150℃ 时, E' 值分别为 50 和 11 MPa。丁腈橡胶中也可观察到相似的结果。

总之, 在 T_g 以上, 剥离型纳米复合材料的弹性储能模量得到很大的提高, 对此可能是由于硅片层在聚合物中形成了三维网络结构, 通过力学逾渗 (percolation) 使材料的性能得到了加强。

2 热稳定性与阻燃性

2.1 热稳定性

对粘土/聚合物体系热稳定性的研究可以追溯到 1965 年, Blumstein^[29] 以单体插层聚合法制得了 PMMA/蒙脱土复合材料, 作者发现加入 10% (wt) 的蒙脱土, 使复合材料的热降解温度比纯 PMMA 升高了 40~50℃。同时从复合材料中提取的 PMMA 也比纯 PMMA 的热降解温度高, 作者认为可能是由于复合材料中 PMMA 链端的碳碳双键含量降低所致。复合材料的热降解温度又比从复合材料中提取的 PMMA 的高, 这是不同的化学结构与粘土层对大分子链限制共同作用的结果。

进入 90 年代, 不同研究人员对热稳定性给予了各自的关注。Burnside 和 Giannelis^[30] 以 TGA 方法研究了含 10% (wt) 有机蒙脱土的交联聚二甲基硅氧烷剥离型纳米复合材料。发现纳米复合材料的热失重温度较纯组分有了极大的提高。作者认为在该剥离型纳米复合材料内, 是硅层的存在阻止了分子扩散, 同时使渗透性降低。最近, 通过对插层型聚二甲基硅烷的研究^[17], 发现热降解温度也有较大的升高, 说明在硅酸盐片层与聚合物分子链间亦存在物理或化学交联点的固定作用。在甲基丙烯酸甲酯^[18]、苯乙烯^[14]、环氧树脂^[31]、聚苯胺^[32] 等纳米复合材料体系, 均发现热稳定性有较大的提高。

2.2 阻燃性

关于阻燃性已经有了较详细的综述^[33]。测量材料阻燃性能的主要方法是锥形量热法, 用该方

法对剥离型尼龙-12(2%(wt)有机粘土)、剥离型甲基丙烯酸甲酯与十二烷基丙烯酸甲酯共聚物^[34]、插层型聚苯乙烯(3%(wt)有机粘土)和聚丙烯^[35](2%(wt)有机粘土)进行了测量,发现热释放速率(HRR)有较大降低,但同时发现燃烧热、烟及一氧化碳产量等其它燃烧指标不增加。说明这些复合材料阻燃性能的增强不是发生在气相中而是改变了凝聚相的燃烧过程。

2.3 气体阻隔性

由剥离型纳米复合材料制得的薄膜材料中,硅酸盐片层大的长厚比对应高的气体阻隔性,Lan等^[36]研究了部分剥离型聚酰亚胺粘土纳米复合材料对二氧化碳的阻隔性,考察了相对渗透体积Pc/Pp(Pc与Pp分别为复合材料与纯聚合物的渗透性)与粘土含量及片层形状的关系,认为长厚比为192时有最佳性能。Yano等^[37]研究了水对复合材料的渗透性,认为硅酸盐片层在聚合物中的彻底剥离是提高材料阻隔性能的最关键因素。

3 其它性能

3.1 离子导电性

不同的研究人员分别^[38,39]研究了PEO纳米复合材料的导电率,以熔融插层法制得的PEO/钠基蒙脱土(40/60)复合材料其稳定性要比传统的PEO/LiBF₄好。这主要是由于插层后PEO不能结晶,减少了微晶的张力所致,这是一系列潜在的电解材料。对PMMA体系也有一定研究^[40]。

此外,该类纳米复合材料也用在高科技领域,如增强航空材料的离格(ablative)性能^[41],聚苯胺/粘土纳米复合材料可作为热流变感应添加剂^[42],将层状硅酸盐分散在液晶材料中,可以制成稳定的光电器件^[43]。

参考文献:

- [1] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, et al. J Mater Res, 1993, 6;1185.
- [2] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31;983.
- [3] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, et al. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1993, 31;1755.
- [4] Liu L M, Qi Z N, Zhou X Z. J Appl Polym Sci, 1999, 71;1133.
- [5] Hasegawa N, Kawasumi M, Kato M, et al. J Appl Polym Sci, 1998, 67;87.
- [6] Alexander M, Beyer G, Henrist C, et al. J Mater Res, 2000, 13;1305.
- [7] Strauhecker K E, Marias E. Chem Mater, 2000, 12;2943.
- [8] Wang Z, Pinnavaia T J. Chem Mater, 1998, 10;1820.
- [9] Wang Z, Pinnavaia T J. Chem Mater, 1998, 10;3769.
- [10] Lan T, Pinnavaia T J. Chem Mater, 1994, 6;2216.
- [11] Lan T, Kaviratna P D, Pinnavaia T J. Chem Mater, 1995, 7;2144.
- [12] Brown J M, Curliss D, Vaia R A. Chem Mater, 2000, 12;3376.
- [13] Zilg C, Muhsaupt R, Finter J. Macromol Chem Phys, 1999, 200;661.
- [14] Noh M W, Lee D C. Polym Bull, 1999, 42;619.
- [15] Chen T K, Tien Y I, Wei K H. Polymer, 2000, 41;1345.
- [16] Tien Y I, Wei K H. Polymer, 2001, 42;3213.
- [17] Wang S J, Long C F, Wang X Y, et al. J Appl Polym Sci, 1998, 69;1557.
- [18] Lee D C, Jang L W. J Appl Polym Sci, 1996, 61;1117.
- [19] Yang Y, Zhu Z K, Yin J, et al. Polymer, 1999, 40;4407.
- [20] Agag T, Koga T, Takeichi H. Polymer, 2001, 42;3399.

- [21] Okada A, Usuki A. *Mater Sci Eng*, 1995, C3;109.
- [22] Fu X, Qutubuddin S. *Polymer*, 2001, 42;807.
- [23] Okamoto M, Moritas, Taguchi H. *Polymer*, 2002, 42;3887.
- [24] Laus M, Francesangeli O, Sandrolini F. *J Mater Res*, 1997, 12;3134.
- [25] Okamoto M, Morita S, Kim H. *Polymer*, 2001, 42;1201.
- [26] Yano K, Usuki A, Okada A, et al. *J Polym Sci, Part A;Polym Chem*, 1993, 31;2493.
- [27] Tyan H L, Leu C M, Wei K H. *Chem Mater*, 2001, 13;222.
- [28] Messersmith P B, Giannelis E P. *Chem Mater*, 1994, 6;1719.
- [29] Blumstein A. *J Polym Sci*, 1965, A3;2665.
- [30] Burnside S D, Giannelis E P. *Chem Mater*, 1995, 7;1597.
- [31] Lee D C, Jang L W. *J Appl Polym Sci*, 1998, 68;1997.
- [32] Yeh J M, Liou S J, Lai C Y, et al. *Chem Mater*, 2001, 13;1131.
- [33] Gilman J W. *Appl Clay Sci*, 1999, 15;31.
- [34] Dietsche F, Muhsaupt R. *Polym Bull*, 1999, 43;395.
- [35] Gilman J W, Jackson C L, Morgan A B, et al. *Chem Mater*, 2001, 13;1866.
- [36] Lan T, Kaviratna P D, Pinnavaia T J. *Chem Mater*, 1994, 6;573.
- [37] Yano K, Usuki A, Okada A. *J Polym Sci, Part A;Polym Chem*, 1997, 35;2289.
- [38] Vaia R A, Vasudevan S, Krawiec W, et al. *Adv Mater*, 1995, 7;154.
- [39] Bujdak J, Hackett E, Giannelis E P. *Chem Mater*, 2000, 12;2166.
- [40] Okamoto M, Morita S, Kotaka T. *Polymer*, 2001, 42;2685.
- [41] Vaia R A, Price G, Ruth P N, et al. *Appl Clay Sci*, 1999, 15;67.
- [42] Kim J W, Kim S G, Choi H J, et al. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20;450.
- [43] Kawasumi M, Hasegawa N, Usuki A, et al. *Appl Clay Sci*, 1999, 15;93.

The Properties of Polymer/Layered Silicate Nanocomposites

CHEN Guang-xin, HAO Guang-jie, GUO Tian-ying, SONG Mou-dao, ZHANG Bang-hua

(*Institute of Polymer Chemistry, State Key Lab of Functional Polymer Materials for
adsorption and separation, Nankai University, Tianjin 300071, China*)

Abstract: Polymer layered silicate nanocomposites are of a novel type of advanced composites, which have been studied for about 10 years. This new family of material exhibits enhanced properties at very low filler level, usually inferior to 5%(wt), such as increased Yong's modulus and storage modulus, increase in thermal stability and gas barriers properties and good flame retardancy. In this paper, the recent developments in properties of polymer/layered silicate nanocomposites are reviewed.

Key words: Nanocomposites; Layered silicates; Properties