

阻燃聚合物 纳米复合材料

胡源 宋磊 等编著

ZURAN JUHEWU
NAMI FUHE CAILIAO



化学工业出版社

阻燃聚合物 纳米复合材料

胡源 宋磊 等编著

ZURAN JUHEWU
NAMI FUHE CAILIAO



化学工业出版社

· 北京 ·

本书基于聚合物/无机物纳米复合材料在阻燃领域的潜在应用前景,结合国内外最新研究成果,着重介绍了聚合物/层状无机物纳米复合材料的发展现状、制备方法、结构和性能的表征手段、阻燃和协同阻燃机理、潜在火灾危险性评价、聚合物/黏土纳米复合材料和其他新型聚合物/无机物纳米复合材料。同时书中还概述了阻燃聚合物/无机物纳米复合材料的应用及其发展趋势。

本书适合作为大专院校的化学、材料和安全技术与工程高年级本科生和研究生教材或教学参考书,也可作为相关领域科研人员、材料开发商、消防人员、安全技术人员、安全工程师和灾害预防专家的参考读物。

图书在版编目 (CIP) 数据

阻燃聚合物纳米复合材料/胡源,宋磊等编著. —北京:
化学工业出版社, 2008.5
ISBN 978-7-122-02510-4

I. 阻… II. ①胡…②宋… III. 阻燃剂-高聚物-纳米
材料: 复合材料 IV. TQ314.24 TB383

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2008) 第 046837 号

责任编辑: 侯玉周
责任校对: 蒋 宇

文字编辑: 徐雪华
装帧设计: 王晓宇

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)

印 刷: 大厂聚鑫印刷有限责任公司

装 订: 三河市万龙印装有限公司

720mm×1000mm 1/16 印张 17 字数 338 千字 2008 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价: 48.00 元

版权所有 违者必究

前 言

聚合物基纳米复合材料是指以聚合物为连续相（基体），一种或多种无机或聚合物材料（尺寸至少有一维在纳米级的范围内）为分散相，用适当的方法复合而成的一种新材料。

自 20 世纪 90 年代以来，聚合物/无机物纳米复合材料已经发展成为聚合物材料的研究热点之一。对于聚合物/无机物纳米复合材料最基本的认识就是聚合物与无机物纳米级别上的微观界面作用与材料宏观性能和特性之间的本质联系。因此，聚合物纳米复合材料的研究不仅涉及纳米技术和原理，还涉及对分子和高分子层面上结构和性能关系的研究。

近二十年研究发现向聚合物中添加黏土或其他纳米粒子形成的聚合物/无机物纳米复合材料具有广阔的应用前景。最早广泛报道的商业上的应用是由日本丰田公司开发的在汽车行业应用的尼龙 6/黏土纳米复合材料。纳米复合材料的热变形温度得到提高，使其可以应用于发动机，从而减轻汽车的重量。虽然聚合物纳米复合材料目前还处于发展的初期阶段，但是已有部分产品初步得到商业化应用，开始展现出强劲的商业竞争力。近十年来，纳米复合的原理和技术被引入到聚合物材料阻燃领域，从而衍生出一类具有显著阻燃性能特征的纳米复合材料，即阻燃聚合物/无机物纳米复合材料，并迅速成为阻燃技术发展的一个重要的研究领域，目前在基础和应用研究上已取得了相当的进展。聚合物/黏土纳米复合材料阻燃方面的应用开发得较晚，近年才开始逐步向商业上的应用发展。聚合物纳米复合材料不仅阻燃性能提高而且力学性能也有所提高，是一种潜在的多功能材料，在阻燃领域有着诱人的应用前景。纳米复合技术的引入为阻燃研究开辟了一个新的领域，为发展新型阻燃材料提供了一条崭新的途径。

设计和制备一种功能材料不但要具有突出的功能性，还需要对综合性能进行优化。在材料研发过程中，很难找到各方面性能都很突出的配方，常常需要进行合理的优化选择。即使某种材料能够满足综合性能的要求，简化产品生产方法和工艺，进一步降低成本等新的要求又会被提出来。迄今为止大量研究表明，聚合物纳米复合材料与传统复合材料相比机械、热、气体阻隔、电导率、阻燃、辐射屏蔽等性能都可能有所提高。近年来随着环保意识的提高和可持续化发展理念的推广，各国政府对于聚合物的易燃性和由此引发的火灾、环境污染等问题给予了高度重视，相继制定了严格的阻燃法律和行业标准，用于规范材料的阻燃处理和限制含卤阻燃剂的使用。发展无卤清洁阻燃技术成为当前阻燃领域发展趋势，纳米复合技术与聚合物阻燃的有机结合促进了无卤阻燃技术的快速发展。

本书主要介绍了聚合物/无机物纳米复合材料在阻燃领域的应用。包括基础理论, 典型阻燃体系, 应用及发展三大部分。

本书由胡源主持编写, 参加编写的人员有胡源、宋磊、鲁红典、尤飞。参与文献调研、撰写和校订的人员还有: 方守林、吴靖、张铨、战婧、包晨露、倪健雄、聂士斌、宣善勇、张平、何庆亮、丁严艳、杨丹丹、刘磊、陈家磊、陈昊。

本书感谢以下基金的资助: “十一五” 国家科技支撑计划项目: 2006BAK06B06、2006BAK06B07、2006BAK01B03 和教育部新世纪优秀人才支持计划。

本书在编写过程中力求反映纳米复合材料在阻燃领域最新研究进展, 但是由于作者水平所限, 书中可能会存在不足和错误之处, 谨祈同行和读者指正。

本书适合作为大专院校的化学、材料和安全技术与工程高年级本科生和研究生教材和教学参考书, 也可作为相关领域科研人员、材料开发商、消防人员、安全技术人员、安全工程师和灾害预防专家的参考读物。

编者

二〇〇八年一月于中国科学技术大学

目 录

第一章 聚合物/无机物纳米复合材料概述	1
第一节 概述	1
一、纳米材料和纳米复合材料	1
二、纳米效应	2
第二节 聚合物纳米复合材料的分类	3
一、聚合物/聚合物纳米复合材料	4
二、聚合物/无机物纳米复合材料	5
第三节 聚合物/无机物纳米复合材料的性能及应用	11
一、聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料	11
二、聚合物/层状金属双氢氧化物纳米复合材料	15
三、聚合物/层状金属磷酸盐纳米复合材料	16
四、聚合物/氧化石墨纳米复合材料	17
五、聚合物/POSS 纳米复合材料	17
六、高聚物/刚性纳米粒子复合材料	18
七、聚合物/碳纳米管纳米复合材料	19
八、聚合物/金属(金属氧化物)纳米粉复合材料	19
九、聚合物/无机物纳米复合材料的应用	19
十、前景与展望	23
参考文献	24
第二章 聚合物/无机物纳米复合材料的制备和表征	32
第一节 聚合物/无机物纳米复合材料的制备方法	32
一、溶胶-凝胶法	32
二、插层法	32
三、共混法	34
四、原位聚合法	34
五、分子自组装法	35
六、辐照合成法	36
第二节 聚合物纳米复合材料的表征	36
一、X 射线衍射(XRD)	36
二、透射电镜(TEM)	37

三、红外光谱法	38
四、固体核磁共振 (NMR)	38
五、扫描电子显微镜方法 (SEM)	39
六、原子力显微镜方法 (AFM)	39
七、X 射线光电子能谱 (XPS)	40
第三节 聚合物/黏土纳米复合材料的形成机理	40
一、热力学因素	40
二、动力学因素	42
第四节 纳米复合材料研究中的计算机模拟	43
一、计算机模拟技术简介	43
二、纳米材料研究中的计算机模拟技术	43
三、计算机模拟在纳米复合材料研究中的应用	46
四、计算机模拟在聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料研究中的应用	49
参考文献	52
第三章 聚合物材料的燃烧和阻燃	58
第一节 聚合物的燃烧	58
一、聚合物的燃烧历程	58
二、聚合物的燃烧行为	61
三、聚合物的燃烧特性	63
四、燃烧与火灾	68
第二节 聚合物阻燃技术和原理	70
一、聚合物材料的阻燃技术	70
二、聚合物材料阻燃基本原理	73
第三节 阻燃聚合物/无机物纳米复合材料	75
一、聚合物/层状无机物纳米复合材料阻燃性能研究概述	75
二、阻燃聚合物/无机物纳米复合材料的种类	77
三、阻燃聚合物/无机物纳米复合材料阻燃原理	79
参考文献	82
第四章 聚合物纳米复合材料潜在火灾危险性评价	89
第一节 锥形量热法	89
一、概述	89
二、锥形量热法简介	90
三、锥形量热法燃烧参数	90
第二节 纳米复合材料阻燃性能批量快速检测方法	100

第三节 聚合物材料的潜在火灾危险性分析	103
一、热危害	104
二、非热危害	105
三、聚丙烯/黏土纳米复合材料潜在火灾危险性分析	107
四、不同尺度实验方法	111
参考文献	112
第五章 阻燃热塑性聚合物/黏土纳米复合材料	115
第一节 层状硅酸盐及其改性	115
一、层状硅酸盐的种类	115
二、层状硅酸盐的结构	116
三、蒙脱土的改性	117
四、改性蒙脱土的结构和性能表征	118
第二节 聚合物/黏土纳米复合材料的制备及表征	120
一、纳米复合材料的类型	120
二、聚合物/黏土纳米复合材料的结构表征	121
三、聚合物/黏土纳米复合材料的制备方法	121
四、聚合物/黏土纳米复合材料的性能	125
第三节 热塑性聚合物/黏土纳米复合材料	126
一、引言	126
二、纳米复合材料协同阻燃机理	127
三、阻燃聚合物/黏土纳米复合材料的研究展望	141
参考文献	144
第六章 阻燃热固性聚合物和橡胶/黏土纳米复合材料	147
第一节 阻燃环氧树脂/黏土纳米复合材料	147
一、概述	147
二、环氧树脂/黏土纳米复合材料制备方法	151
三、环氧树脂/黏土纳米复合材料的结构及其形成机制的研究	152
四、环氧树脂/黏土纳米复合材料力学性能研究	155
五、环氧树脂/黏土纳米复合材料热稳定性和燃烧行为的研究	156
六、结论和未来发展方向	163
第二节 橡胶/黏土纳米复合材料	164
一、橡胶概述	164
二、橡胶纳米复合材料的制备方法	164
三、阻燃橡胶/黏土纳米复合材料	165
参考文献	177

第一章 聚合物/无机物纳米复合材料概述

第一节 概 述

一、纳米材料和纳米复合材料^[1~3]

20 世纪 70 年代人们把新材料、信息技术、生物技术作为新技术革命的主要标志,到 21 世纪这些技术已处于促进社会发展的主导地位。纳米科学技术是 20 世纪 80 年代崛起,直至现在仍是方兴未艾的新技术。1990 年 7 月在美国巴尔的摩召开了首届国际纳米科学技术会议,在这次会议上正式把纳米材料科学作为材料科学的一个新的分支公诸于众,与会科学家还讨论和展望了纳米科技(主要包括纳米电子学、纳米机械学、纳米生物学和纳米材料)的前瞻领域和发展趋势。美国 1991 年开始将纳米技术列为“政府关键技术”、“2005 年战略技术”,日本、欧盟也纷纷开展了纳米科技的研究。我国在 80 年代中期开始进行纳米技术和纳米材料的研究和开发。纳米科学技术作为一个新兴的跨学科高科技领域,其基本内涵是指在纳米尺寸(1~100nm)范围内操纵原子或分子对材料进行加工,从而制备具有特定功能的新材料,并且探索在纳米尺度范畴内物质运动的新现象和新规律。主要包括纳米体系物理学、纳米化学、纳米材料学、纳米生物学、纳米电子学、纳米加工学和纳米力学 7 个相对独立的部分。

1959 年,诺贝尔奖获得者 Richard P Feynman 在美国物理学会年会的报告中首次提出纳米的概念。1974 年日本的 Taniguchi 首次将“纳米”这个术语用到技术上,而以“纳米”来命名的材料出现在 20 世纪 80 年代。纳米材料主要分为两种类型,一类是纳米超微粒子,另一类是纳米固体材料。纳米超微粒子是指粒子尺寸为 1~100nm 范围内的粒子;纳米固体材料是指由纳米超微粒子组装的性能与块状材料有所不同的体系。随着科技的不断进步,纳米材料的概念也在不断地拓宽,目前一般广义地认为,纳米材料是指在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围或由它们作为基本单元构成的材料。如果按维数,纳米材料的基本单元可以分为三类:①零维,指在空间三维尺度均在纳米范围内,如纳米颗粒、纳米团簇等;②一维,指在三维空间中有两维处于纳米尺度,如纳米线、纳米棒、纳米管等;③二维,指在三维空间中有一维处于纳米尺度,如超薄膜、超晶格等。通常纳米材料因其尺寸小、比表面大、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应而具有不同于常规固体的新特性,表现为异常的热学性能、磁学性能、光学性能、表面活性及敏感特性、光催化

活性、强的吸附和凝聚性、活泼的化学反应性等。这些独特的性能决定了纳米材料在磁性、光学、陶瓷、催化、传感、生物及医学等方面有着广阔的应用前景。因此,纳米材料已在许多科学领域引起广泛的重视,成为材料科学研究的热点。

纳米复合材料伴随着纳米材料出现,在 20 世纪 80 年代末及 90 年代初兴起,由于纳米复合材料的种类繁多以及独特的性能,它的出现受到了世界各国科研工作者的广泛关注,被认为开辟了复合材料的新时代。国际标准化组织给复合材料下的定义是:由两种或两种以上物理和化学性质不同的物质以一定的工艺组合到一起,形成的一种多固相材料。复合材料通常包括两相,一相为连续相(又称基体或母体);另一相为分散相(或客体)。所谓纳米复合材料(nanocomposites)是指分散相尺寸至少有一维小于 100nm 的复合材料。随着纳米科学和技术的发展,纳米复合材料更广义的定义是指两种或两种以上的固相至少有一相在一维上以纳米级(1~100nm)大小复合而成的复合材料,也即分散相尺寸至少有一相在一维上小于 100nm 的复合材料。连续相和分散相的组成可以是无机化合物,也可以是有机化合物或两者兼有,所以纳米复合材料的种类非常多。由于纳米分散相的特殊的纳米效应,纳米复合材料表现出不同于一般宏观复合材料(macromaterials)或微米级复合材料(micromaterials)的特性,而且纳米复合材料还可能具有原组分所不具备的特殊性能和功能,为设计和制备高性能、多功能复合材料提供了新的思路和途径。

二、纳米效应

纳米复合材料中纳米组分特殊的纳米效应如小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应及宏观量子隧道效应,导致纳米组分的热、磁、光、敏感特性和表面稳定性等不同于常规粒子,而其纳米复合材料也具有不同于传统材料的独特性能^[1~3]。由于其超凡的特性,纳米材料早已引起了人们广泛的关注。20 世纪著名科学家钱学森预言:“纳米和纳米以下的结构是下一阶段科技发展的一个重点,会是一次技术革命,从而将是 21 世纪又一次产业革命”。如今纳米新科技已成为 21 世纪科学的前沿和主导科学。

当材料的尺寸进入纳米级,材料本身便会出现以下奇异的崭新的物理性能:

1. 小尺寸效应

当超细微粒的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或投射深度等物理特征尺寸相当或更小时,晶体周期性的边界条件将被破坏;非晶态纳米微粒的颗粒表面附近原子密度减小,导致声、光、电、磁、热、力学等特性呈现出新的小尺寸效应。纳米微粒的小尺寸效应使其具有独特的物理化学性能,从而拓宽了材料的应用范围。如利用等离子共振频率随颗粒尺寸变化的性质,可以改变颗粒尺寸,制造具有一定频宽的微波吸纳纳米材料,可用于电磁波屏蔽、隐形飞机等。若将纳米粒子添加到聚合物中,不但可以全面改善聚合物的综合性能,甚至还可以赋

予材料新性能。

2. 表面效应

一般而言,随着微粒尺寸的减小,微粒中表面原子与原子总数之比将会增加,表面积也随之增大,从而引起材料性能的变化,这就是纳米粒子的表面效应。随着纳米粒子粒径的减小,比表面大大增加,表面原子所占比例急剧增加。当粒径为1nm时,纳米材料几乎全部由单层表面原子组成。由于表面原子数增多,原子配位不足及高的表面能,使这些表面原子具有高活性,极不稳定,很容易与其他原子结合。若将纳米粒子添加到聚合物中,这些具有高活性的表面原子就很容易同聚合物分子链段发生物理化学作用,这样两者之间不但可以通过范德瓦尔斯作用力结合在一起,而且那些具有较高化学反应活性的纳米粒子还可以同聚合物分子链段上的活性点发生化学反应而结合在一起。

3. 量子隧道效应

微观粒子贯穿势垒的能力称为量子隧道效应。纳米粒子的磁化强度等也具有隧道效应,它们可以穿越宏观系统的势垒而产生变化,这称为纳米粒子的宏观量子隧道效应,它的研究对基础研究及应用,如导电、导磁聚合物,微波吸收聚合物等,都具有重要意义。

第二节 聚合物纳米复合材料的分类

高分子材料科学的飞速发展使得各种新型的聚合物及其复合材料以其优异的综合性能正逐步取代传统无机材料,在生产和生活的各个领域发挥着重要作用。聚合物材料广泛应用于建筑、交通、电器、日用家具以及航空航天等领域。但聚合物材料所固有的耐热性差、尺寸稳定性欠佳、高温力学性能差、容易燃烧等缺陷严重地限制了它的应用。传统工业上常采用加入无机填料以改善原有聚合物材料的某种性能,但往往不可避免地恶化了材料的某些其他性能。聚合物基纳米复合材料将无机材料与聚合物材料的理化特性有机地结合起来,弥补了常规填充复合材料所存在的不足。

近二十多年来,聚合物基纳米复合材料是纳米复合材料领域研究十分广泛的一类材料,聚合物基纳米复合材料(polymer matrix nanocomposites)是指以聚合物为连续相(基体),一种或多种无机或聚合物材料(尺寸至少有一维在纳米级的范围内)为分散相,用适当的方法复合而成的一种新材料。按照分散相的不同,目前常见的有两大类聚合物基纳米复合材料:聚合物/聚合物纳米复合材料和聚合物/无机物纳米复合材料,其中最常见的是聚合物/无机物纳米复合材料。聚合物/无机物纳米复合材料的连续相为聚合物基体,分散相为纳米无机化合物。新型聚合物/无机物纳米复合材料既结合了无机材料的高强度、高硬度、高稳定性,又具备聚合物材料的高柔性、可加工性等优点,同时还具有纳米复合材料特殊的力学、热学、光

学、电学、磁学等性质,是材料科学工作者努力追求的目标,也是近二十多年国内外纳米复合材料领域的研究热点之一。

一、聚合物/聚合物纳米复合材料

两种或者两种以上的聚合物复合在一起,而其中有一种聚合物以纳米尺度分散在其他聚合物之中,构成聚合物/聚合物纳米复合材料。聚合物/聚合物纳米复合材料又可分为三类:分子复合材料、原位复合材料、聚合物微纤/聚合物复合材料。

1. 聚合物/聚合物分子复合材料

所谓分子复合材料(molecular composite),是指作为分散相的聚合物通常是刚性棒状高分子,包括溶致液晶聚合物、热致液晶聚合物和其他刚性高分子,它们以分子水平分散在柔性聚合物基体中得到高模量、高强度的复合材料。分子复合材料最重要的特征是硬段分子在柔性基体中的分散横向尺寸小于50nm,其性能有协同增强效果,只需少量就可以达到大量宏观纤维的增强效果^[4]。

Helminiak^[5]等用聚苯并噻唑(PBT)与聚苯并咪唑(ABPBI)基体复合,制备了模量为62GPa,并耐550℃高温的分子复合材料,其综合性能超过铝合金,而密度仅为铝合金的一半。Kricheldorf^[6]等则通过合成一系列不同结构的芳香族聚酯类液晶聚合物,将这些聚酯液晶聚合物与热塑性树脂(聚己内酯)共混,他们得到了具有独特形态结构的亲液性共混物。这种亲液性共混物类似于经乳化后的油水分散体系,具有分子复合材料协同增强效应,即仅加入2%~4%(质量)的硬段聚酯液晶,热塑性聚己内酯的模量和强度提高1~2倍。

2. 聚合物/聚合物原位复合材料

原位聚合材料(in-situ composite)是指在挠曲性聚合物(或其单体)中溶解刚性聚合物分子单体,然后就地聚合,生成的刚性聚合物分子均匀地分散在聚合物基体中而形成分子复合材料。这种方法进一步扩展到可使刚性链高分子与基体同时原位生成,使初生态的两种聚合物均匀混合在一起,形成原位分子复合材料。原位复合材料与传统的短纤维增强的复合材料相比,具有易加工、低耗能、可循环加工、增强效果明显等优势。

1987年,Kiss^[7]利用热致液晶聚合物(TLCP)与热塑性树脂共混,发现热致液晶聚合物在加工过程中,能够在热塑性树脂中原位形成纤维,并提高了树脂基体的力学性能。原位复合法制备尼龙6复合材料,是在己内酰胺熔融单体中溶入改性剂,再加入催化剂和助催化剂,己内酰胺阴离子开环聚合而生成复合材料^[8]。该方法的优点是:改性剂易均匀分散于尼龙6基体中,和基体尼龙6间易发生强烈的相互作用。Sukananta^[9]等将液晶聚合物与聚丙烯(PP)在双螺杆挤出机上原位复合,再在单螺杆挤出机上挤出,检测发现在PP中存在比较长的TLCP的微纤,此复合材料的弹性模量比纯PP提高了2.4倍(TLCP质量分数为15%)。

3. 聚合物微纤/聚合物复合材料

利用模板聚合,将具有纳米级尺寸微孔的聚合物浸入另一种单体和氧化剂中,

使单体溶胀于纳米微孔中,用一定的引发剂,使单体在微孔中形成微纤或中空的纳米管,从而形成纳米级的聚合物微纤/聚合物复合材料。Martin 等对聚合物微纤/聚合物复合材料的合成做了很多报道^[10,11]。

二、聚合物/无机物纳米复合材料

聚合物/无机物纳米复合材料以无机物在聚合物中的分散相形态和尺寸为依据可分为如下三种:一是分散相尺寸在三维尺度上都是纳米级的纳米粒子,如纳米级 SiO_2 、 TiO_2 等;二是分散相尺寸在二维尺度上是纳米级,如碳纳米管、纤维晶须等;三是分散相尺寸在一维尺度上是纳米级,比如几纳米厚、几百到几千纳米长和宽的层状无机盐片层分散于基体中。如果无机纳米片层以纳米尺度分散在聚合物基体中,则这一类纳米复合材料统称为聚合物/层状无机物纳米复合材料。

1. 聚合物/层状无机物纳米复合材料

聚合物/层状无机物纳米复合材料 (polymer/layered inorganics nanocomposites, PLN) 是使层状的无机物以纳米片层的形态分散在聚合物基体中形成的。聚合物/层状无机物纳米复合材料是纳米复合材料的一个重要组成部分。经过 20 多年的迅速发展,聚合物/层状无机物纳米复合材料在一些领域取得了很大的进展,所涉及的层状无机物主要包括:层状硅酸盐、层状金属双氢氧化物、层状磷酸盐、层状金属盐类化合物、氧化石墨、层状金属氧化物以及过渡金属二硫化物或硫代亚磷酸盐等^[12]。

具有层状结构的化合物中,层内存在强烈的共价键作用,层间则是一种弱的相互作用力。当层为电中性时,这种相互作用力一般是范德瓦尔斯力,当层为电正性或电负性时,则是弱的静电力。在一定的条件下,某些物质(原子、分子、离子或聚合物)可克服层状物质各层之间的作用力而插入层间空隙,形成插层化合物。在此类物质中,层状物质被形象地称为主体,插入物则被称为客体。早在 1841 年 Schaufautil 首次报道硫酸根离子-石墨插层化合物时,插层化合物的研究就已经开始了,但是直到 20 世纪 60 年代,插层化合物的研究才引起人们的广泛兴趣,然而初期的研究仅限于无机物或有机小分子与层状化合物的反应^[12,13]。Fukushima 等首先使用具有阳离子交换能力为 119mmol/100g 的蒙脱土和 ϵ -己内酰胺在酸性条件下合成了纳米级复合材料,结果使硅酸盐以单层片状体均匀地分散在 Nylon-6 聚合物基体中,从此聚合物/无机层状化合物纳米复合材料的研究迅速发展^[14~16]。Lan 等首先系统地研究了环氧树脂-黏土体系,得到了无机单片层均匀分散在聚合物交联网中的复合材料,从而将聚合物/无机层状化合物纳米复合材料的研究范围从线型高分子拓展到交联高分子^[17,18]。聚合物/层状无机物纳米复合材料具有一些特殊的优点:如高强度和高耐热性、高阻隔性、良好的导电导热功能等,因而具有广泛的应用前景。

(1) 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料

聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料是指聚合物以客体的形式插入到层状硅酸盐主体中,使硅酸盐的层间距扩大或促使其厚度小于 100nm 的硅酸盐片层剥离并均匀地分布在聚合物基体中形成的一类杂化物。经过二十年的发展,聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料在一些领域取得了显著的进展。与传统的复合材料相比,聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料具有优异的力学性能、阻隔性能、光电性能、热稳定性和阻燃性能等,使其具有广泛的应用前景,受到各国研究机构、政府及企业的广泛研究和重视。究其原因,主要得益于高度分散的硅酸盐片层与聚合物基体间独特的界面效应和硅酸盐片层的高强度、长径比和比表面积。迄今为止,在聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料体系中,已研究的聚合物种类繁多,包括聚乙烯基类化合物(苯乙烯、乙烯、丙烯、丙烯酸及其酯类)、聚酰胺、聚酰亚胺、环氧树脂、聚酯、聚碳酸酯、聚硅氧烷等。

天然硅酸盐矿物主要有黏土(如蒙脱石、高岭土等)、滑石、云母和纤蛇纹石等,人工合成的硅酸盐主要有锂蒙脱石、氟锂蒙脱石和沸石(zeolite)等。黏土(clay)属于天然层状硅酸盐矿物,黏土的基本组成结构单元是以硅为中心的硅氧四面体和以铝为中心的铝氧八面体,四面体片层和八面体片层通过共同的氧原子以不同方式叠合,形成层状片层,片层之间存在相互作用的范德瓦尔斯力。黏土矿物中比较常见的是蒙脱土(montmorillonite, MMT),蒙脱土因其价廉易得、阳离子交换容量大、易于插层等特点,而被广泛应用于聚合物/层状无机物纳米复合材料的制备。蒙脱土是一类层间具有可交换离子的典型的黏土矿物(如图 1-1)^[19],通常也称为黏土。其单位晶胞由 2 层硅氧四面体夹一层铝氧八面体组成,四面体和八面体以共同的氧原子连接,形成为厚约 0.96nm、长径比约 100~1000 的高度有序的准二维晶片,约 8~10 个晶片组成了一个基本粒子,由若干个基本粒子构成蒙脱土颗粒。蒙脱土中的同晶置换现象极为普遍,晶层间可能存在的水合阳离子有 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Na^{+} 、 K^{+} 、 H^{+} 及 Li^{+} 等,这些阳离子在一定条件下可以相互取代。MMT 的两个相邻片层之间由氧原子层和氧原子层相接,没有氢键,只有微弱的范德瓦尔斯力,它在水中能够溶胀使层板剥离开来,为聚合物大分子进入层间提供了有利的环境。利用阳离子有机改性剂置换其层间的无机阳离子,可以使黏土有机化而呈疏水性(称为有机土,即为 OMT),能够使片层的表面能降低,提高与聚合物的亲和性,实现从分子水平上设计材料而改善材料的性能。从早期的尼龙 6、环氧树脂到聚氨酯、聚烯烃、聚酰亚胺、橡胶以及应用于高技术领域的液晶材料,都能够通过与黏土之间的纳米复合而提高其综合性能,扩大材料的应用范围。1987 年日本的 Okada^[20]首次报道采用插层聚合方法制备了尼龙 6/黏土纳米复合材料,实现了无机物纳米相均匀分散、有机/无机强界面结合、自组装具有较常规聚合物/无机填料无法比拟的优点。国内外学者在聚合物/层状化合物纳米复合材料的研究方面做了大量的工作,制备了一系列性能优良的纳米复合材料^[21~24]。

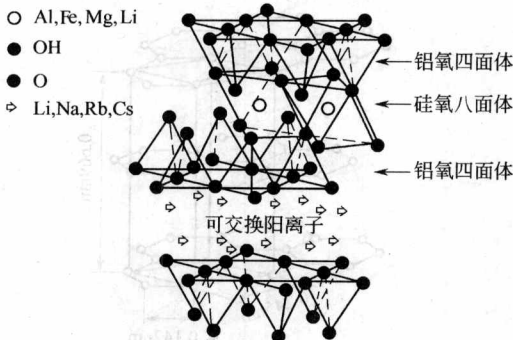


图 1-1 蒙脱土结构示意图

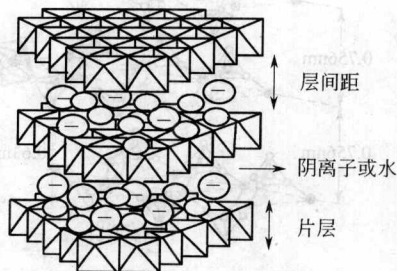


图 1-2 金属双氢氧化物结构示意图

(2) 聚合物/层状双氢氧化物纳米复合材料

层状金属双氢氧化物（水滑石）类化合物或阴离子黏土（简称为 LDH），是指由水镁石结构中的二价阳离子（ M^{2+} ）被三价阳离子（ M^{3+} ）取代而形成的，层上产生的剩余正电荷被吸附在层间的阴离子平衡，层间具有可交换阴离子的层状结构化合物，其化学组成可由如下通式来表示： $[M_{1-x}^{2+}N_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}(\text{Y}^{m-})_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ 。组成双氢氧化物的金属离子 $M(\text{II})$ 、 $N(\text{III})$ 和层间阴离子的种类有很多，其中， $M(\text{II})$ 是 Ca, Mg, Zn, Ni, Mn, Co, Fe; $N(\text{III})$ 是 Al, Cr, Mn, Fe, Ga, Co, Ni 等， $M(\text{II})$ 和 $N(\text{III})$ 位于主体层板上的八面体空隙。 Y^{m-} 为 CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- 等阴离子位于层间。 x 值通常在 0.16~0.33 范围内变化。其结构图如图 1-2 所示^[25]。LDH 具有碱性和层间离子的可交换性，用阴离子表面活性剂对其进行预插层或有机化处理后，可以和聚合物进行复合，得到性能优良的纳米复合材料^[26,27]。

(3) 聚合物/层状金属磷酸盐纳米复合材料

金属盐层状化合物主要有磷酸盐、磷酸酯、磷酸盐、砷酸盐等；磷酸盐制备容易，热稳定性、夹层的形状和空间大小可以调节，当客体分子插层并与之进行交换时具有分子识别能力。层状金属磷酸盐类化合物具有组成通式 $M(\text{HXO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ，并且可能具有多种晶型，如磷酸锆中 α 型（如图 1-3）和 γ 型研究较多。层状磷酸盐由于同时具有无机板层的稳定性和规整性及层间有机（无机）功能团的可设计性，在新型催化材料的研究和开发中具有很大的发展潜力，被誉为分子工程的层状结构材料（MELS）。在过去的几年中，线性的、可变的和三维的多孔材料纷纷被合成出，可用于 LB 膜、非线性光学材料、质子导体、离子交换剂、吸附剂、催化剂和传感器等。

(4) 聚合物/氧化石墨（GO）纳米复合材料

氧化石墨是由天然石墨（图 1-4）氧化而成的特殊的层状化合物，其结构中的大量极性基团赋予其良好的复合能力，广泛用于制作电池电极材料、聚电解质薄膜等。利用 GO 在水溶液中能够像黏土一样溶胀的性质，Matsuo 等^[28]采用层离-吸

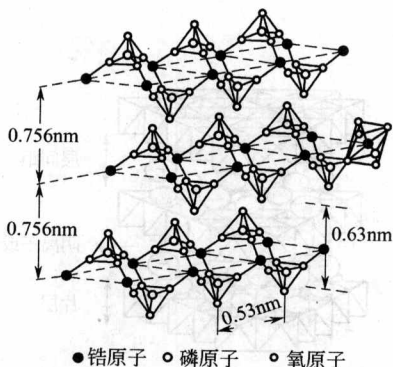


图 1-3 α -磷酸钙的结构示意图

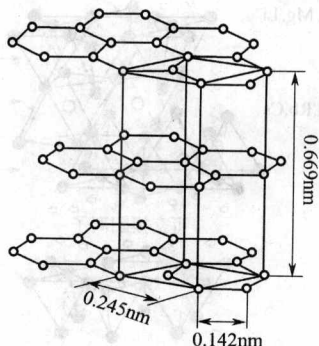


图 1-4 石墨的结构示意图

附法制备了聚氧乙烯 (PEO)/GO 及聚乙烯醇 (PVA)/GO 嵌入纳米复合材料; Liu 等^[29]合成了导电的聚苯胺/GO 复合膜; 徐加艳等^[30]采用原位插层-聚合合法获得了聚丙烯酸/GO 纳米复合材料, Wang WP^[31]等用原位聚合法制备了 PMMA/GO 纳米复合材料。

(5) 聚合物/层状金属氧化物纳米复合材料

金属氧化物可表示为 M_xO_y ($M=Mo, V, Nb, Mn$ 等), 常见的层状金属氧化物有 V_2O_5 , MoO_3 和 WO_3 (图 1-5) 等, 这些氧化物往往具有特殊的性能, 如半导体性、电致变色等性质。已报道的聚合物/层状过渡金属氧化物纳米复合材料尤以 V_2O_5 类最多, 导电的聚苯胺 (PANI)、聚吡咯 (PPY) 和聚噻吩 (PTH)^[32~34] 及其衍生物聚甲氧苯胺 (POMA)^[35] 和聚甲氧噻唑啉 (POZO)^[36] 以及 PEO^[37] 等都能与 V_2O_5 形成纳米复合材料。

(6) 聚合物/层状过渡金属二硫化物纳米复合材料

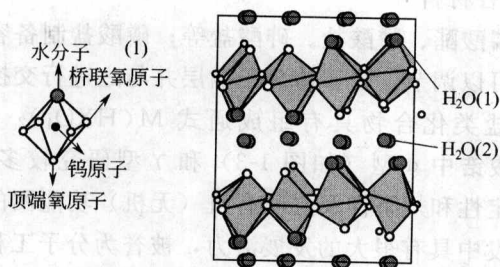


图 1-5 二水合三氧化钨 ($WO_3 \cdot 2H_2O$) 结构示意图

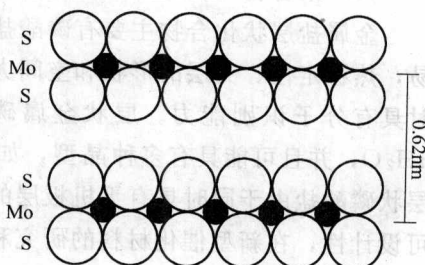


图 1-6 二硫化钼结构示意图

层状过渡金属二硫化物可表示为 MX_2 ($M=Ti, Zr, V, Nb, Ta, Mo, W, Tb$; $X=S, Se$), 因其具有良好的光、电、润滑、催化等性能^[38], 一直备受人们的关注, 二硫化钼 (MoS_2) 是典型代表之一。 MoS_2 (图 1-6) 晶体的这种夹心式层状结构使其具有良好的力学和电学性质的各向异性 and 较低的摩擦系数, 特别是在高温、高真空等条件下仍具有较低的摩擦系数。因此, MoS_2 除了能与导电聚合物

PANI^[39]、PEO^[40]复合制备电学材料外,还可将其与聚酰胺^[41]、聚苯乙烯^[42]等高分子复合提高材料的耐刮擦和耐磨性能。

2. 聚合物/纳米无机粒子(纤维、管)复合材料

聚合物/无机粒子纳米复合材料的种类繁多,纳米粒子在聚合物中的均匀分散可以改善聚合物的一些性能,如提高聚合物热稳定性、阻隔和阻燃性、耐老化性,使 UV 紫外等光透过率下降,提高材料的催化性、功能性(光、声、电、磁)、信息存储性,具有双向补强,保持聚合物材料质轻、韧性、透明等特点,提高聚合物结晶速率、加工性能和材料的可设计性,改善材料流体的流变性能^[43]。近年来关于聚合物与纳米纤维及纳米管复合的研究工作报道较多,目前研究比较活跃的是聚合物/碳纳米管纳米复合材料。除了聚合物/碳纳米管纳米复合材料外,聚合物/笼形寡聚倍半硅氧烷(POSS)纳米复合材料也成为当前纳米复合材料研究的一个热点。

(1) 聚合物/POSS 纳米复合材料

倍半硅氧烷(Silsesquioxane)是分子结构为 $\text{RSiO}_{1.5}$ 的有机硅化合物^[44,45],分子中的 R 可以为 H、烷基、亚烷基、芳基、亚芳基或这些基团的取代基。POSS 是此类化合物中最先发展和研究应用最多的一种^[46],是英文“polyhedral oligomeric silsesquioxane”一词的缩写,中文全称为“多面(笼形)寡聚倍半硅氧烷”。

聚合物/POSS 纳米复合材料,是最近发展起来的一类高性能有机/无机杂化材料,它以 POSS 为无机成分,无机相与有机相间通过强的化学键结合,不存在无机粒子的团聚和两相界面结合力弱的问题,从而提高聚合物的耐热性、氧气渗透性和硬度,图 1-7 为一些简单的笼形 POSS 的结构示意图^[46]。

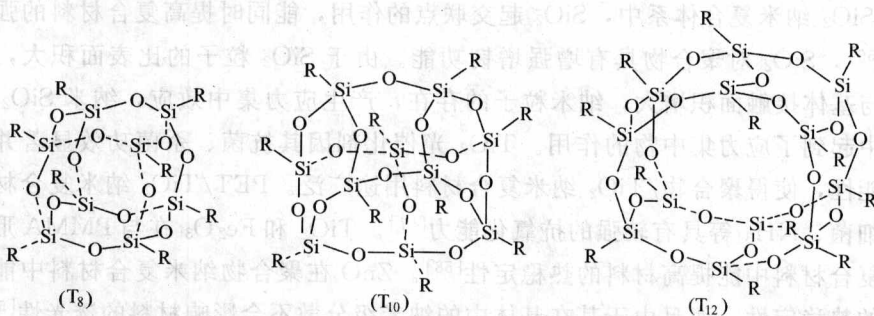


图 1-7 几种简单笼形寡聚倍半硅氧烷的结构示意图

POSS 杂化材料的综合性能优异,制备方法简便灵活,易于进行分子结构的设计,且可用于原树脂的加工。单官能团 POSS 杂化聚合物均表现为热塑性,且可用普通的热塑性树脂的工艺进行加工。POSS 分子具有特殊的笼状结构,且分子量与分子尺寸均较大,因而 POSS 分子可以很好地控制聚合物分子的链运动,从而大大提高材料的使用温度,其使用温度几乎高于所有热塑性和热固性聚合物。POSS 加入到聚合物中去,能够提高材料的抗氧化性能、降低可燃性,提高材料的气体渗透