

# 坡缕石/聚合物纳米复合材料的研究进展

冉松林, 沈上越, 汤庆国, 刘新海

(中国地质大学 材料科学与化学工程学院, 湖北 武汉 430074)

[摘要] 坡缕石是一种层链状硅酸盐矿物, 具有独特的纳米棒晶结构, 是一种很有潜力的一维纳米增强材料。综述了坡缕石/聚合物纳米复合材料的研究进展, 所涉及的聚合物包括丁苯橡胶、丁腈橡胶、聚乙烯、聚氯乙烯、聚苯乙烯、聚丙烯、环氧树脂、双马来酞亚胺树脂(BMI)和聚酰胺等, 制备方法包括机械共混法、乳液共混共凝法、溶液共混法、熔融复合法和原位聚合法。研究表明, 坡缕石纳米棒晶的分散在制备纳米复合材料的过程中非常重要, 而超声波分散是目前最经济有效的方法。还简要论述了对甘肃某地坡缕石提纯并应用于丁腈橡胶制备纳米复合材料的研究。最后展望了坡缕石/聚合物纳米复合材料的应用前景, 并对以后需要深入研究的方向进行了分析。

[关键词] 坡缕石; 聚合物; 纳米复合材料; 超声波; 分散

[中图分类号] TQ316.6<sup>+</sup>2 [文献标识码] A [文章编号] 1672-6561(2004)04-0028-04

[作者简介] 冉松林(1981—), 男, 湖北松滋人, 硕士研究生, 现从事无机/有机复合材料相关研究工作。

层状硅酸盐/聚合物纳米复合物是目前纳米材料研究中的热点之一。由于层状硅酸盐纳米粒子表面能高, 在聚合体系中不易分散, 人们通常采用具有纳米层间距的片晶结构蒙脱石, 通过聚合时的热效应来撑开片晶达到蒙脱石的纳米级分散, 制得所谓的层状硅酸盐/聚合物纳米复合物。坡缕石不具有像蒙脱石那样的3层片状结构, 不会发生插层反应, 但是其独特的纳米棒晶结构决定了它是制备聚合物纳米复合材料的理想矿物资源。笔者综述前人的研究, 报道了坡缕石/聚合物纳米复合材料的制备和研究现状。

## 1 坡缕石的晶体结构

坡缕石(Palygorskite, 亦称坡缕鎢石)是层链状含水富镁铝硅酸盐粘土矿物, 因最早(1982年)发现于前苏联乌拉尔矿区的热液蚀变产物中而得名。1935年法国学者巴朗特(J. D. Laporent)在美国佐治亚州凹凸堡(Attapulsys)和法国莫摩隆(Mormoriron)沉积岩

层中也发现了这一矿物, 并命名为凹凸棒石(Attapulgitite)。1982年, 世界矿物命名委员会认为坡缕石和凹凸棒石两者的晶体结构和晶体化学成分相同, 属同一矿物种, 并规定统称坡缕石<sup>[1]</sup>。

坡缕石的理想化学分子式为 $\text{Si}_8\text{Mg}_5\text{O}_{20}(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 。1940年Bradley<sup>[2]</sup>首先阐明了它的结构(图1)。坡缕石的晶体结构特点为具有沿 $c$ 轴延伸, 相当于两倍辉石链的硅氧四面体带 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ , 通过 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ 带边缘的四面体的相互联结, 在 $b$ 轴方向呈层, 使之具有链状和层状的过渡型结构。在 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ 带间存在着平行 $c$ 轴的通道, 通道中充填着沸石水和结晶水。结晶水位于 $(\text{Mg}, \text{Al})-\text{O}$ 八面体层的边缘。

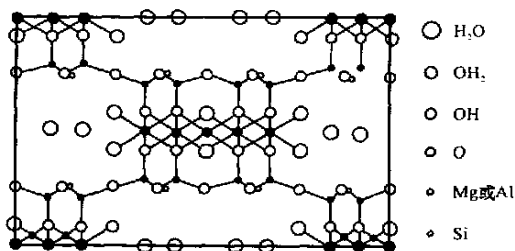


图1 坡缕石的理想结构

Fig. 1 The ideal structure of palygorskite

坡缕石的显微结构<sup>[3]</sup>包括3个层次: 一是坡缕石的基本结构单元棒晶, 棒晶呈针状, 长约 $1\mu\text{m}$ ,

[收稿日期] 2003-12-03

[基金项目] 中国地质调查局矿物纤维/聚合物增强材料制备技术研究项目(200320190012)

直径  $0.01\ \mu\text{m}$ , 因此按照目前关于纳米粒子的分类, 棒晶是一种一维纳米材料; 二是由棒晶紧密平行聚集而成的棒晶束; 三是由棒晶束 (也包括棒晶) 间相互聚集而形成的各种聚集体 (粒径通常在  $0.01\sim 0.1\ \text{mm}$ )。坡缕石棒晶长径比达  $10\sim 50$ , 为典型的针状粉体, 同时有较好地弹性, 具有作为聚合物材料增强填充剂的良好条件。

## 2 坡缕石的分散及表面处理

坡缕石单根棒晶是一种天然的一维纳米材料, 纳米棒晶在通常情况下容易聚集, 导致坡缕石与聚合物复合只能起到填充增量作用, 不能充分发挥坡缕石棒晶的纳米材料效应<sup>[4]</sup>。目前, 主要采用超声波分散法获得均匀分散的纳米棒晶<sup>[4, 5, 14]</sup>, 其理论依据为: 坡缕石的阳离子交换容量(CEC)值较小, 这说明棒晶之间的聚集力不同于蒙脱石纳米单晶层之间强大的离子键作用, 是一种较微弱地物理吸附力。超声波作为一种特殊的能量作用形式, 与热能、光能、离子辐射能有明显的区别。超声波引起的空化包括气泡的形成、成长和崩溃; 形成的气泡在几微秒之内突然崩溃, 由此可以产生局部的高温高压。利用超声的空化作用以及在溶液中形成的冲击波和微射流, 可以导致分子间强烈地相互碰撞和聚集, 对于液固相体系中起到了很好地冲击作用, 这些碰撞具有足够的能量, 产生强大地剪切作用, 可以快速地将坡缕石的棒晶束或晶束的聚集体打碎, 从而达到均匀分散的目的<sup>[5]</sup> (图2)。

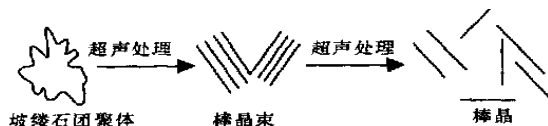


图2 超声分散制备坡缕石纳米级微粒子

Fig. 2 The sketch map of preparation of nano-particle of palygorskite in ultrasonic decentralization

由于坡缕石表面含有极性羟基, 与有机高聚物亲和性很差, 所以与高聚物复合前要对其进行有机化处理, 目前采用季胺盐表面活性剂(或酸化)、硅烷偶联剂和甲基丙烯酸酯等对其表面进行修饰<sup>[6~9]</sup>。

## 3 坡缕石/聚合物纳米复合材料

### 3.1 坡缕石/橡胶纳米复合材料

王益庆<sup>[10 11]</sup>等采用机械共混法制备了坡缕石

填充丁腈橡胶(NBR)和羧基丁腈橡胶(CNBR)纳米复合材料, 并用透射电子显微镜(TEM)和扫描电子显微镜(SEM)观察了坡缕石及其纳米复合材料的微观结构。结果发现, 坡缕石是由直径为  $10\sim 25\ \text{nm}$ , 长度  $100\sim 1\ 000\ \text{nm}$  的针状短纤维堆砌的微米级颗粒, 纤维间的物理作用力较微弱, 能够通过机械共混方式加以分离并分散在极性橡胶基质中, 形成纳米复合材料。通过偶联剂 Si-69 对坡缕石填充 NBR 和 CNBR 的改性, 纳米复合材料的强度明显提高, 伸长率大幅度下降, 即坡缕石的纳米短纤维增强特性越来越明显。

曲成东<sup>[12]</sup>等采用坡缕石/丁苯橡胶乳液共混共凝的方式制备了坡缕石/丁苯橡胶纳米复合材料, 该复合材料成本低, 具有优良地物理机械性能。对坡缕石进行有机化改性可进一步改善坡缕石在丁苯橡胶中的分散性, 提高坡缕石与丁苯橡胶基体的界面作用, 从而改善坡缕石的增强效果。

最近笔者使用高速离心分级机对甘肃某地的坡缕石原矿进行了小批量提纯生产试验: 将  $300\ \text{kg}$  试样逐步加入装有约  $2\ \text{m}^3$  水的搅拌筒中, 加入  $1.5\ \text{kg}$  焦磷酸钠, 搅拌  $1\ \text{h}$  后, 在  $2\ 800\ \text{r/min}$  的转速下离心分离, 得到约  $1.7\ \text{m}^3$  固形物含量为  $4.4\%$  的纯化坡缕石矿浆(测试方法是取  $400\ \text{g}$  矿浆, 分两杯在转速  $5\ 000\ \text{r/min}$  的离心机中固液分离  $10\ \text{min}$  后, 弃去上清液, 将固形物在  $105\ ^\circ\text{C}$  下烘干, 称重计算)。经过分析, 坡缕石含量(纯度)可达  $93\%$ 。而后将  $4\%$  的盐酸加入提纯坡缕石粘土中, 使矿浆中固体与液体的质量比为  $1:5$ , 搅拌  $2\ \text{h}$  后, 放入温度为  $50\ ^\circ\text{C}$  的超声波清洗机中, 脉冲振荡  $20\ \text{min}$ 。用离心机将固液分离, 再清水制浆, 离心分离, 反复洗涤, 以除去矿浆中的剩余酸和氯离子, 最后得到坡缕石含量为  $95\%$  的酸活化精矿产品。对其进行纳米化后, 用透射电镜(TEM)观察, 测得有直径  $20\ \text{nm}$ , 长径  $100\sim 2\ 000\ \text{nm}$  短纤维及粒径  $200\sim 500\ \text{nm}$  鳞片状晶体, 将其改性用于丁腈橡胶中, 其拉伸强度达  $21.6\ \text{MPa}$ , 扯断伸长率达  $781\%$ , 比炭黑补强的丁腈性能显著提高, 显示了巨大的应用前景。

### 3.2 坡缕石/聚乙烯纳米复合材料

Rong J<sup>[13]</sup>等研究了坡缕石/聚乙烯(PE)共混聚合物的制备方法, 先将 Ziegler-Natta 催化剂支撑在坡缕石晶体纤维的纳米表面上, 然后在纤维表面开始乙烯基聚合作用, 坡缕石被聚乙烯包封变成增强纤维复合材料。盛森<sup>[14]</sup>等用此法也成功制备了坡缕石

/聚乙烯纳米复合材料。坡缕石纤维既是引发聚合反应的催化剂载体,又是反应结束后复合材料中的增强体。坡缕石的活化,即在坡缕石纤维表面均匀地负载含 Ti 的催化活性中心是制备的关键步骤。

### 3.3 坡缕石/聚氯乙烯纳米复合材料

张启卫<sup>[13]</sup>等用硅烷偶联剂甲基丙稀酰氧丙基三甲氧基硅烷(MPTMS)和甲基丙烯酸甲脂(MMA)对坡缕石进行表面接枝改性,形成MPTMS/MMA接枝聚合物,可提高坡缕石与聚氯乙烯(PVC)基体的相容性,结果表明,用接枝改性坡缕石填充PVC在坡缕石填充量15%以内时,硬质PVC的拉伸强度、缺口冲击强度、弯曲模量等力学性能和热稳定性明显提高。坡缕石以直径20~60 nm,长度100~500 nm的短纤维状分散在基体中,形成纳米复合材料。

### 3.4 坡缕石/聚苯乙烯纳米复合材料

王一中<sup>[14]</sup>等采用原位聚合法考察了坡缕石在尼龙6中的微观结构,发现坡缕石以纳米尺度分散,复合物的性能有很大提高,但聚合物的分子量偏低。由于坡缕石表面存在着Lewis酸,直接进行原位聚合只能得到低聚物<sup>[17]</sup>。杨利营<sup>[3]</sup>等采用超声波分散处理坡缕石,分别用季胺盐表面活性剂和硅烷偶联剂对其进行表面修饰,采用原位聚合的方法制备出坡缕石/聚苯乙烯(PS)复合材料。结果表明,硅烷偶联剂在坡缕石棒晶的表面形成了柔性界面层,在一定程度上可以达到增强增韧的作用。季胺盐处理可以中和坡缕石表面的Lewis酸,避免低聚物的生成。坡缕石用量对体系的动态力学行为和力学性能有较大地影响。

### 3.5 坡缕石/聚丙烯纳米复合材料

王平华<sup>[4]</sup>等利用超声波分散方法将坡缕石分散在水中,采用硅烷偶联剂KH570对坡缕石纳米棒晶进行表面处理,将聚丙烯(PP)与坡缕石按不同配比进行混合,在双辊炼塑机上进行熔融复合,混炼均匀后拉片取下;再在平板硫化机上热压成型(模压温度200℃,压机表压10 MPa),取下于冷压机中保压冷却(压机表压7.5 MPa),温度降至60℃时取出,得到坡缕石/聚丙烯纳米复合材料。结果表明,当坡缕石质量分数较低时,复合材料的力学性能有一定程度提高;当坡缕石质量分数进一步增加,复合材料的力学性能有所下降。

### 3.6 坡缕石/环氧树脂纳米复合材料

环氧树脂(EP)是一种大品种聚合物,由于其极

强地粘附性、高的力学强度和良好地介电性,使之能广泛地用于电气、封装、胶粘剂和复合材料等领域,但其脆性和耐热性不足是目前EP改性的主要研究课题。康文韬<sup>[18]</sup>等采用超声分散和溶液共混的方法制备坡缕石/环氧树脂复合材料,制备过程为:称取一定量的E-51树脂并用丙酮溶解,然后按比例加入有机化坡缕石,超声分散一定时间,加热去除溶剂,真空脱泡后,加入固化剂MeTHPA和促进剂DMBA,搅拌使其混合均匀,再次真空脱泡,热模浇注,80℃预固化2 h,160℃后固化3 h。实验结果表明,当坡缕石含量 $w_B$ 为3%时,复合材料的冲击强度由纯树脂的3.97 kJ/m<sup>2</sup>提高到7.39 kJ/m<sup>2</sup>,抗弯强度由纯树脂的121.27 MPa提高到198.45 MPa;而抗弯模量则随着坡缕石含量的增加而增加,在坡缕石含量为7%时,其值为3.36 GPa。由此可知,经过有机化处理的坡缕石在复合材料中确实起到了增强增韧的作用。

### 3.7 坡缕石/短碳纤维/BMI树脂纳米复合材料

杨德安<sup>[19]</sup>等以丙酮为树脂的溶剂,固定树脂与纤维的重量比为1:1,制备不同坡缕石含量的预浸料,在80℃的烘箱中烘干备用。将预浸料加入模具中,升温并加压至4~6 MPa,在185℃保温3 h,自然冷却,制得4 mm×55 mm×65 mm片状纳米坡缕石/短碳纤维/BMI树脂复合材料。实验结果表明,当坡缕石含量为5%~6%时,弯曲强度和冲击强度分别提高了30%和57%。

### 3.8 坡缕石/聚酰胺纳米复合材料<sup>[12]</sup>

聚酰胺是一种力学性能良好地工程塑料,因具有吸水率高、热变形温度低等缺点,其应用受到一定的限制。王一中<sup>[16]</sup>等将坡缕石经搅拌分散于水中,除去杂质,用稀盐酸处理,过滤,水洗,烘干,粉碎后与己内酰胺在水介质中用原位聚合方法合成了纳米级坡缕石/尼龙6复合材料。利用TEM观察了复合材料,坡缕石以单纤维状分散于尼龙6基体中。纤维长度500~1 500 nm,直径约15~25 nm,长径比约为40~60,属于纳米级复合材料。利用热重分析(TG)和差示扫描量热法(DSC)研究了坡缕石质量分数为5%和10%的复合材料的热性能,两种材料的熔点分别为224℃和223℃,与尼龙6的熔点(221℃)相差不大;两种复合材料的拉伸强度、弯曲强度比尼龙6有明显地提高,拉伸强度由68.6 MPa提高到87.2 MPa,77.77 MPa,弯曲强度由89.3 MPa提高到128 MPa,109 MPa,但是扯断伸长

率大幅度下降, 由 250% 下降到 20% 和 6%。

## 4 结束语

坡缕石是一种天然的一维无机纳米材料, 原料来源广泛, 制备成本低, 易于较大批量生产, 可较好地解决未来因纳米技术改造传统复合材料所出现的人工纳米单元材料批量小、成本高等问题。坡缕石增强树脂将克服玻璃短纤维增强树脂的流动性差、外观粗糙、对加工设备磨损严重等缺点, 其增强橡胶也将成为炭黑、白炭黑增强橡胶的重要补充。因此, 利用坡缕石的一维纳米结构对其进行高附加值开发无论从理论上还是实际应用都具有重要的意义。目前应在以下几方面进行深入研究: ①设计简单有效地工艺流程, 使坡缕石能以纳米单元分散在聚合物基体中; ②作为一维无机纳米材料增强增韧聚合物的效果和机理; ③坡缕石/ 聚合物纳米复合材料的功能性开发。

### [ 参 考 文 献 ]

- [ 1 ] 田熙, 郑自立, 易发成. 中国坡缕石矿石特征及物化性能研究[ J ]. 矿产综合利用, 1996, (6): 1~4.
- [ 2 ] Bradley. The structure scheme of attapulgite[ J ]. Am Mineral 1940, (25): 405~410.
- [ 3 ] 周杰, 刘宁, 李云. 凹凸棒土粘土的纤维结构特征[ J ]. 硅酸盐通报, 1999, (6): 50~54.
- [ 4 ] 王平华, 徐国永. 聚丙烯/ 凹凸棒土纳米复合材料力学性能的研究[ J ]. 塑料工业, 2003, 31(6): 13~14.
- [ 5 ] 杨利营, 盛京, 王雪梅, 等. 离子体引发原位聚合制备凹凸棒土/ 聚苯乙烯纳米复合物[ J ]. 功能高分子学报 2002, 15(3): 245~250.

- [ 6 ] 杨利营, 宋仁峰, 盛京. 在位分散聚合制备聚苯乙烯/ 凹凸棒土复合材料[ J ]. 中国塑料, 2002, 16(7): 47~52.
- [ 7 ] 宋仁峰, 杨利营, 盛京. 纳米凹凸棒土的表面修饰及表征[ J ]. 硅酸盐通报, 2003, (3): 36~39.
- [ 8 ] 王彦华, 雷家珩, 袁启华. 烷基铵盐改性坡缕石的结构与表面性质[ J ]. 非金属矿, 1999, 22(2): 8~9.
- [ 9 ] 冯启明, 周玉林, 郑自立. 坡缕石粘土的硅烷偶联剂表面改性研究[ J ]. 矿产综合利用, 1996, (6): 38~41.
- [ 10 ] 王益庆, 张立群, 张慧峰, 等. 凹凸棒土/ 橡胶纳米复合材料结构和性能研究[ J ]. 北京化工大学学报, 1999, 26(3): 25~29.
- [ 11 ] Liqun Zhang, Yizhong Wang, Yiqing Wang, et al. Morphology and Mechanical properties of clay-rubber nanocomposite[ J ]. Journal of Applied Polymer Science 2000 78(11): 1873~1878.
- [ 12 ] 曲成东, 田明, 冯予星, 等. 凹凸棒土/ 聚合物复合材料研究进展[ J ]. 合成橡胶工业, 2003, 26(1): 1~4.
- [ 13 ] Rong J, Li H, Jing, et al. Novel organic/ inorganic nanocomposite of polyethylene. I. Preparation via in situ polymerization approach[ J ]. Journal of Applied Polymer Science 2001, 82(8): 1829~1837.
- [ 14 ] 盛森, 杜中杰, 荣峻峰, 等. 原位聚合法制备新型有机/ 无机聚烯烃纳米复合材料[ J ]. 高分子材料科学与工程 2003, 19(1): 128~131.
- [ 15 ] 张启卫, 章永化, 周文富, 等. 改性凹凸棒土填充硬质 PVC 的制备与性能研究[ J ]. 中国塑料, 2002, 16(9): 49~52.
- [ 16 ] 王一中, 董华, 余鼎生. 尼龙 6/ 凹凸棒土纳米复合材料的合成[ J ]. 合成树脂及塑料, 1997, 14(2): 16.
- [ 17 ] Sobmom D H, Rosser Mn J. Reaction catalyzed by minerals: part. Polymerization of styrene[ J ]. Journal of Applied Polymer Science 1965, (9): 1261~1271.
- [ 18 ] 康文韬, 武龙, 沈宁祥. 环氧树脂/ 凹凸棒土复合材料的分散和力学性能研究[ J ]. 中国塑料, 2002, 16(10): 29~32.
- [ 19 ] 杨德安, 梁辉, 贾静, 等. 纳米凹凸棒土对碳纤维/ BMI 树脂复合材料的增强与增韧[ J ]. 天津大学学报( 自然科学版), 2000, 33(4): 523~525.

## Advance in nanocomposites of palygorskite/ polymer

RAN Song-lin, SHEN Shang-yue, TANG Qing-guo, LIU Xin-hai

( Faculty of Material Science and Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China )

**Abstract:** Palygorskite is one of layered and chained structure silicate, it has unique crystal needle structure and is a potential one-dimension nano-intensifier. The article summarizes the progress in nanocomposites of palygorskite/ polymer. It deals with many polymers including SBR, NBR, PE, PVC, PS, PP, EP and BMI and some methods involving mechanical blend, latex blend, liquor blend, liquate blend and in situ polymerization. The research indicates that it is important to decentralize palygorskite particles in the process of making nanocomposites and ultrasonic decentralization is the best method at present. The article also discusses the research on the purification of palygorskite in some where of Gansu province the product of which were used in making palygorskite/ NBR nanocomposite. At last, the foreground of application of nanocomposites of palygorskite/ polymer and aspects in which deeper research is needed were discussed.

**Key words:** palygorskite; polymer; nanocomposites; ultrasonic; decentralization; summary

[ 英文审定: 杨家喜 ]