

配位插层聚合法制备聚合物/蒙脱土纳米复合材料

杨海霞 刘子儒 赫秀娟 封禄田

(沈阳化工学院应用化学学院, 辽宁 沈阳 110142)

摘要:综述了用单体配位插层聚合法制备聚合物/蒙脱土纳米复合材料的特点、操作过程及研究现状。该方法是采用微波加热技术用阳离子交换树脂将天然蒙脱土层间交换上过渡金属离子,利用单体与过渡金属离子之间的配位作用将单体引入蒙脱土层间,然后进行原位聚合制备聚合物/蒙脱土纳米复合材料。

关键词:蒙脱土;配位插层;原位聚合;纳米复合材料

中图分类号:TB332

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2004)S1-0224-03

Preparation of polymer/montmorillonite nanocomposites by coordination intercalation polymerization

YANG Hai-xia, LIU Zi-ru, HE Xiu-juan, FENG Lu-tian

(College of Applied Chemistry, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142, China)

Abstract: The preparation of polymer/montmorillonite nanocomposites by monomer coordination intercalation and polymerization was reviewed. In this process, transition metal ions were exchanged onto the layers of natural montmorillonite by using cation exchange resin under microwave heating. Monomer of polymer was introduced into the interlayers of montmorillonite by means of coordination of organic monomer molecules and transition metal cation, and was polymerized in situ to obtain polymer/montmorillonite nanocomposites.

Key words: montmorillonite; coordination intercalation; polymerization in situ; nanocomposites

插层复合法是将单体或聚合物插进蒙脱土层状硅酸盐片层之间,并使蒙脱土均匀分散在聚合物基体中,实现高分子与蒙脱土层状硅酸盐片层在纳米尺度上的复合。按照复合的过程,插层复合法可分为 2 种^[1]:①插层聚合法,即先将聚合物的单体分散,并引入蒙脱土层状硅酸盐的片层中,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,从而使纳米尺度的硅酸盐片层与聚合物基体相复合。②聚合物插层法,即将聚合物熔体或溶液与层状硅酸盐混合,利用力化学及热力学作用使层状硅酸盐剥离成纳米尺度的片层并均匀地分散在聚合物基体中。单体配位插层聚合法是属于插层聚合法的一种新型的制备方法。

1 特点

目前插层复合材料的制备通常采用先将长链烷基铵阳离子或长链氨基酸引入蒙脱土层间的所谓“黏土有机化”过程,制得的有机蒙脱土必须用蒸馏水洗净卤素负离子后,再向层间引入有机单体或聚合物^[2]。这一过程因长链烷基铵阳离子和长链氨基

酸价格较贵及洗涤和分离过程工艺复杂而使成本大大提高,并且产生大量的洗涤废水。

单体配位插层原位聚合法是利用蒙脱土层间阳离子的可交换性,使之与具有配位能力的过渡金属离子如 Ni^{2+} 、 Zn^{2+} 等进行交换,然后利用单体与金属离子的配位作用使单体进入蒙脱土层间,再在蒙脱土层间进行原位聚合。该方法所用的插层剂一般为金属离子的无机盐,故比有机插层剂价格便宜。另一个突出的优点是该方法采用微波加热技术用阳离子交换树脂处理天然蒙脱土,具有离子交换速度快、离子交换程度高的特点,并且树脂和蒙脱土几乎不用洗涤,分离也非常方便,阳离子交换树脂可以重复使用,有利于环境保护和资源的充分利用。

2 操作过程

2.1 蒙脱土的处理

将膨润土浸泡,浮选出粒径小于 $5\mu m$ 的天然蒙脱土,用钠型阳离子交换树脂在微波加热或常规加热下将浮选出的蒙脱土交换成钠基蒙脱土,再将钠基蒙脱土用具有配位能力的过渡金属阳离子(如

Ni^{2+})型交换树脂在微波或常规加热下进行交换,得到具有层间配位功能的蒙脱土。实验证明,在微波加热条件下用阳离子交换树脂和蒙脱土交换效果比较好^[3],因为用溶液和蒙脱土交换时,阳离子进入蒙脱土层间的同时会有部分阴离子附着在蒙脱土上,而洗去这些阴离子是很繁杂的工序;采用阳离子交换树脂与蒙脱土进行交换,在蒙脱土上没有检验出卤素负离子,所以不需洗涤。微波加热的热效应来自微波辐射场中物质的离子、极性分子等,它的优点是加热迅速,并可使加热物质内外一起受热,因而加热更加均匀,热效率高,离子交换度高。

2.2 单体的引入

按适当的比例将具有配位功能的蒙脱土与液态单体或单体溶液充分混合,在一定的温度下搅拌,利用单体与蒙脱土层间阳离子的配位作用将单体引入蒙脱土层间。对单体的要求是必须具有配位能力,因而对单体的选择有一定限制,带有羟基、氨基、羧基、氰基等含有 N、O 原子的单体都具有较强的配位能力。由于单体与蒙脱土层间阳离子之间的作用力是配位键力,所以单体一旦与层间阳离子发生配位作用被引入层间后,就不易游离出来。而蒙脱土有机化处理时,单体或聚合物与蒙脱土层间的作用力

属于较弱的分子间作用力,故比较容易从蒙脱土层间游离出来。

2.3 原位聚合

利用与纯聚合物树脂合成相似的链式聚合或逐步聚合反应,在合适的条件下使单体在蒙脱土层间进行原位聚合,得到聚合物/蒙脱土纳米复合材料。需要注意的是在聚合过程中,蒙脱土层间与层外在空间阻碍、单体浓度、pH 值、引发剂或催化剂等方面的差别,可能引起蒙脱土内外单体聚合速度的不同;聚合热效应对原有单体配位作用的破坏,也可能使部分单体从蒙脱土层间游离出来,减少蒙脱土层间聚合物的数量,因而采用该方法得到的也不都是完全剥离型的纳米复合材料。

3 研究现状

田一光等人采用单体配位插层原位聚合法制备了多种聚合物/蒙脱土纳米复合材料,如尼龙-6、聚丙烯腈、聚丙烯酰胺、不饱和聚酯树脂等与蒙脱土的纳米复合材料。其中尼龙-6/蒙脱土^[4]是由己内酰胺和镍基蒙脱土配位后,在催化剂的作用下开环聚合制备的。X 射线衍射(XRD)、透射电镜(TEM)测试结果表明,蒙脱土的硅酸盐片层已被撑开至

(上接第 223 页)

是解毒作用的重要原因。①进行化学品的生态风险性评价。如果仅以实验工作为基础来进行化学品的生态风险性评价,其工作量很大,并且在时间上是永远滞后的,会导致大量有毒有害化学品未经评价而进入环境中,造成对环境的不可逆转的污染和破坏。QSAR 已为化学品的生态风险性评价提供了一种简便、经济且可信赖的重要方法。

4 发展趋势

QSAR 法研究将呈现以下发展趋势:①综合性。QSAR 主要研究化合物结构与生物活性之间的定量函数关系,因而它是一个覆盖化学与生命科学的交叉学科点,越来越多地借助于数学、计算机科学、化学、生物学、物理学等学科的理论与方法。②理论性。这主要是将量子化学、量子生物学和拓扑学的原理广泛应用在 QSAR 中。量子力学方法能够对每一种化合物的电子结构、立体结构做出计算,它对化合物结构与活性的描述更加全面、细致,物理意义更加清晰,理论性更强。③程序化。即专家系统和数据库的开发和研制。这样的程序采用模式识别等先

进的数学方法,能自动采用量子力学等方法生成结构描述符、自动选择参数、自动建立 QSAR 方程并自动进行预测。

参考文献

- [1] Blum D J W, Speece R E. [J]. *Environ Sci Technol*, 1990, 24(3): 284 - 293.
- [2] Hansch C, Fujita T. [J]. *J Am Chem Soc*, 1964, 86(3): 1616 - 1626.
- [3] Karelson M, Lobanov V S. [J]. *Chem Rev*, 1996, 96(5): 1027 - 1043.
- [4] 王连生, 韩朔葵. 分子结构、性质与活性[M]. 北京: 化学工业出版社, 1997. 60 - 139.
- [5] Carlsen L, Sorensen P B, Thomsen M. [J]. *Chemosphere*, 2001, 43(3): 295 - 302.
- [6] Kutter E, Hansch C. [J]. *Med Chem*, 1969, 12(4): 647 - 652.
- [7] Kamlet M J, Doherty R M, Taft R W, et al. [J]. *Environ Sci Technol*, 1987, 21(2): 149 - 155.
- [8] Lyman W J, Reehl W F. *Handbook of chemical property estimation methods*[M]. New York: McGraw-Hill Press, 1982. 130 - 170.
- [9] Kier L B, Hall L H. *Molecular connectivity in chemistry and drug research*[M]. New York: Academic Press, 1976. 52 - 278.
- [10] 秦正龙, 冯长君. [J]. *有机化学*, 2003, 23(7): 654 - 658.
- [11] 张大仁, 黄庆国. [J]. *环境化学*, 1994, 13(3): 234 - 238.
- [12] 邓洁, 史鸿运. [J]. *农药*, 1996, 35(8): 12 - 14. ■

11 nm 以上;力学性能测试结果表明,尼龙-6/镍基蒙脱土复合材料的拉伸强度比纯尼龙-6 增加了 23.5%,尼龙-6/钠基蒙脱土复合材料的拉伸强度比纯尼龙-6 增加了 16.7%。石爽^[5]等也用配位原位加聚方法制备了聚丙烯腈/蒙脱土纳米复合材料。XRD 和 TEM 测试结果表明,蒙脱土的硅酸盐片层间填充有 3.5 nm 厚的聚丙烯腈,蒙脱土片层无规则地分布在聚丙烯腈基体中,没有重叠现象,说明复合物中蒙脱土是以纳米尺寸分散的。

封禄田^[3]和黄丽云^[6]分别用配位原位聚合法制备了聚丙烯酰胺/蒙脱土纳米复合材料,通过对复合材料的调湿性能测试表明,调整丙烯酰胺与蒙脱土的比例可以控制复合材料的吸湿量、放湿量和调湿速度。封禄田等利用离子交换树脂微波加热交换制得镍基蒙脱土,用 X 射线荧光分析测定离子交换前后蒙脱土的化学成分,根据文献中的计算方法^[7],得出离子交换度为 91.4%,而且微波加热仅用 25 min;黄丽云等是用氯化镍溶液与天然钙基蒙脱土在常规加热 2~3 h 的条件下进行离子交换的,离子交换度为 87.65%。由此可见,用离子交换树脂微波加热进行离子交换不仅方便快捷,而且离子的交换率高。

封禄田^[8]等人还研制了不饱和聚酯树脂/蒙脱土纳米复合材料:首先将镍基蒙脱土与 1,2-丙二醇在一定条件下进行配位反应,然后加入顺丁烯二酸酐和邻苯二甲酸酐,在氮气保护下进行缩聚反应,制得不饱和聚酯树脂/蒙脱土纳米复合材料。经 X 射

线粉末衍射分析得知,蒙脱土的层间距已被撑开至 2.94 nm 以上,说明蒙脱土在不饱和聚酯树脂中达到了纳米级的分散;材料的抗弯性能测试结果表明,不饱和聚酯树脂/蒙脱土纳米复合材料的抗弯性能明显优于纯的不饱和聚酯树脂。

4 结语

配位插层聚合法采用微波加热技术用阳离子交换树脂处理天然蒙脱土,具有工艺简单、易于操作、离子交换速度快、离子交换程度高的特点,所用的无机插层剂比有机插层剂价格便宜,并且树脂和蒙脱土几乎不用洗涤,分离也非常方便,阳离子交换树脂可以重复使用,有利于环境保护和资源的充分利用。

参考文献

- [1] 漆宗能,尚文宇. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践[M]. 北京:化学工业出版社,2002.9-11.
- [2] Yano K, Usuki A, Okane A, et al. [J]. Polymer Science, 1993, 31: 2493-2498.
- [3] 封禄田,田一光,石爽,等.[J]. 沈阳化工学院学报,1999,13(1): 1-5.
- [4] 王娜,田一光,封禄田,等.[J]. 沈阳化工学院学报,2002,16(2): 99-103.
- [5] 石爽,田一光,封禄田.[J]. 沈阳化工学院学报,1999,13(3): 163-167.
- [6] 黄丽云,黄剑锋,熊信柏,等.[J]. 非金属矿,2003,26(1):30-31.
- [7] 李中和,张典奎,叶卓麟. 陶瓷原料与瓷相分析[M]. 杭州:浙江大学出版社,1989.35-39.
- [8] 关瑾,封禄田,石爽.[J]. 辽宁化工,2003,32(6):244-248. ■

上海义兆机电设备有限公司

主要产品:压力容器管道设备安全装置,C、D、C 爆破膜,防爆片系列
电 话:021-64647500
64647502

上海云光耐腐蚀泵厂

主要产品:各类离心泵,磁力驱动泵,排污泵,浓浆泵,螺杆泵,隔膜泵
电 话:021-36051165
<http://www.ygpumps.com>

博恩(南通)石化设备有限公司

主要产品:各类混合机(器),乳化机,搅拌机,过滤器。
电 话:0513-3115780
<http://www.boennt.com>

新乡滨河振动机械有限公司

主要产品:各类振动电机,振动筛。
电 话:0373-3082526
5291119
<http://www.bhzd.com>