

聚合物/层状双氢氧化物纳米复合材料的研究与展望*

瞿保钧 陈伟 邱龙臻 丁鹏 崔哲

中国科学技术大学火灾国家重点实验室 高分子科学与工程系, 合肥 230026

摘要 介绍了近年来以聚合物为基体的聚合物/层状双氢氧化物纳米复合材料的研究进展, 重点阐述了层状双氢氧化物的合成、改性和纳米复合材料的制备、表征及其性能, 并展望了应用前景。

关键词 聚合物 层状双氢氧化物 纳米复合材料 制备 表征 性能 结构

自1993年日本Toyota公司的研究者们报道了尼龙-6/蒙脱土纳米复合材料在汽车工业的首次应用以来^[1], 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的制备与性能研究引起了人们的广泛关注. 与传统的纳米复合材料相比, 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料具有优异的力学性能(如拉伸模量、断裂强度)、阻隔性能、热稳定性、抗溶剂腐蚀性和阻燃性能等^[2-4].

与层状硅酸盐相比, 层状双氢氧化物(LDHs)却很少用于制备聚合物/层状化合物纳米复合材料. 然而, LDHs比层状硅酸盐具有更易于调节的物理化学性质. 因此, LDHs被认为是制备聚合物/层状化合物纳米复合材料的一种理想的层状无机组分^[5].

作者从事以聚合物为基体的聚合物/LDH纳米复合材料研究, 已取得重要进展, 本文结合这些成果, 对近年迅速开展起来的以聚合物为基体的聚合物/LDH纳米复合材料研究进行介绍, 阐述了LDHs的合成、改性和纳米复合材料的制备、表征及其性能等, 并展望其应用前景.

1 LDHs的结构、性能及其制备

LDHs也称为阴离子粘土, 其组成可理想地表示为 $[M_x^{2+}M^{3+}(\text{OH})_{2x+2}]^+ A_{1/m}^{n-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 简称为 $M^{2+}M^{3+}\text{-A}$, 其中 M^{2+} 和 M^{3+} 分别为片层上的二价

和三价阳离子, A^{n-} 是层间阴离子, x 是 M^{2+} 和 M^{3+} 的摩尔比(通常在2—4之间). LDHs的结构可以看作 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的水镁石结构中共边的八面体片层中的二价阳离子被三价阳离子取代, 由此产生的过剩正电荷由层间阴离子平衡. 图1给出了典型的无机LDHs的结构示意图. 由图可见, 正八面体中心为金属阳离子, 六个顶点为 OH^- , 相邻的八面体通过共边形成相互平行的片层(片层厚度约为 $(0.48 \pm 0.01)\text{nm}$), 由于片层上三价阳离子的存在, 使得片层带永久正电荷; 层间具有可以交换的阴离子, 所带的负电荷与层上正电荷平衡, 使得这一结构呈电中性. 此外在层间还存在一些结晶水, 这些水分子可以在不破坏层状结构的条件下除去^[6]. 当层间阴离子为 CO_3^{2-} 时, 其层间距(d_{003})约为 0.78nm , 片层间空隙高度(d_{10})约为 0.29nm ^[7]. 在片层之上, 金属离子间距约为 0.31nm , 晶体参数 $a=b=0.62\text{nm}$. 但需要指出的是, 该晶体参数会随着金属离子种类和三价离子含量的不同略有变动^[6]. 另外还有一类比较特殊的LDHs, 其组成为 $[\text{Li}_x^+M^{3+}(\text{OH})_{2x+2}]^{(x-1)+} A_{(x-1)/m}^{n-} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Li^+ 离子半径与 Mg^{2+} 离子较为接近.

LDHs的物理化学性质具有广泛的可调节性.

(1)LDHs最基本的性质是碱性, 片层上的 OH^- 可与其他化合物反应接枝, 赋予LDHs新的性能; (2)LDHs一般还带有部分酸性特征, 其强弱与三价

2004-06-17 收稿, 2004-08-09 收修改稿

* 国家自然科学基金(批准号: 50373039)和国家重点基础研究专项经费(编号: 2001CB409600)资助项目

E-mail: qubj@ustc.edu.cn

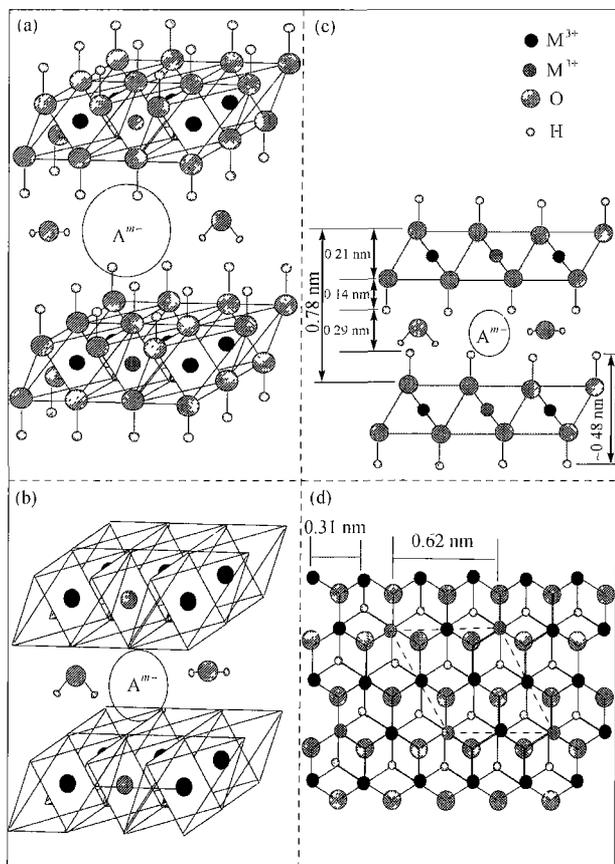


图1 LDHs的结构示意图

(a)标示OH⁻的LDHs侧视图；(b)未标示OH⁻的LDHs侧视图；
(c)LDHs的层间距及片层厚度；(d)LDHs的俯视图

金属氢氧化物的酸性强弱相关，并受二价金属氢氧化物和层间阴离子影响；(3)片层阳离子种类和数量可在较大范围内调节；(4)层间阴离子可与各种无机阴离子、有机阴离子、同多或杂多阴离子以及配合物阴离子进行交换；(5)阴离子交换容量可以通过三价金属离子含量调节；(6)可煅烧成具有特定功能和结构的层状双氧化物(LDOs)。因此LDHs已经广泛地应用于工业生产的各种领域：碱性固体、氧化还原催化剂、催化剂载体、催化剂前驱物、医用抗酸药、紫外和红外吸收填料、阻隔材料、阻燃剂、杀菌材料、PVC稳定剂、吸附剂、阴离子交换剂和固体离子电池等^[6, 8-12]。

迄今为止，已经人工合成了种类繁多的LDHs^[13]。表1列出了LDHs的各种制备方法。

表1 LDHs的制备方法

方法	概述	参考文献
共沉淀法	将构成LDH片层的金属盐混合溶液在碱的作用下发生沉淀，沉淀物在一定条件下晶化就可以得到目标LDHs。	[14-17] [18-21]
重构法	将LDHs在高温煅烧成层状双氧化物(LDO)之后，在水或者含有特定阴离子的水溶液中重新生成LDH结构，获得目标LDHs。	[22, 23]
溶胶-凝胶法	将一种有机金属盐与另一无机金属盐水溶液进行水解反应，形成溶胶，在某一温度下热处理，得到凝胶，获得目标LDHs。	[24]
水热法	以难溶性的氧化物和/或氢氧化物为原料，在高温高压下用水热处理得到LDHs。	[25]
离子交换法	将已有的LDH进行离子交换制备新的LDH。	[13]
其他方法	采用一些特殊方法也能得到LDHs。	[26, 27]

2 LDHs的有机改性

与层状硅酸盐相比，LDHs片层电荷密度很高，例如Zn₃Al片层的电荷密度为3.0 e/nm²，Zn₂Cr片层为4.1 e/nm²；而硅酸盐通常只有1 e/nm²^[28, 29]。另外片层上的OH⁻使得片层表面具有很强的极性，导致LDHs层与层之间的相互作用很强。而且通常的无机LDHs的层间空隙d_{is}很小；例如Mg₃Al-NO₃的d_{is}仅有0.3 nm，远小于高分子链的回转半径，严重阻碍了高分子链进入层间。此外，LDHs片层有很强的亲水性，与亲油性的聚合物难以相容。因此，聚合物/LDH纳米复合材料的制备与研究，远比聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料少。为克服上述困难，在制备聚合物/LDH纳米复合材料之前，通常需要将LDHs进行有机改性，扩大层间空隙，并使表面具有亲油性。图2给出了有机改性的基本途径。本文仅叙述其中的离子交换法(途径①)、共沉淀法(途径②)和重构法(途径③)；其他方法可以参见文献[30]。

2.1 离子交换

LDHs片层之间含有的可交换阴离子为LDHs的有机改性提供了极为有利的条件，通过离子交换可以获得种类繁多的有机阴离子插层改性的LDHs^[13, 30-32]。

使用离子交换法改性LDHs时，要注意排除碳酸根的影响，因为CO₃²⁻与LDHs的片层有很强的相

互作用,难以与其他离子再次交换.另一方面,完全排除碳酸根存在也极为困难,但是应以不影响聚合物插层为限^[33].

离子交换时,体系的pH值可以根据需要进行必要的调节. Prevot等^[28]在pH=5.5用10倍化学计量的 $\text{O}_2\text{C}-(\text{CHOH})_2-\text{CO}_2^-$ (Tar)交换 $\text{Zn}_2\text{Cr}-\text{Cl}$ 获得晶形和纯度均好的 $\text{Zn}_2\text{Cr}-\text{Tar}$.

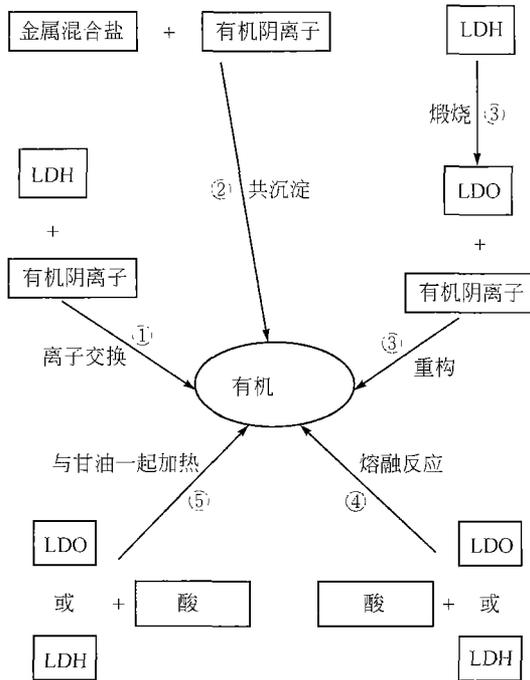


图2 有机改性LDHs的方法

2.2 共沉淀

共沉淀法又称为模板法或组装法,是指在有机阴离子存在下,同时滴加碱和混合金属盐溶液,在形成氢氧化物片层的同时,形成有机离子插层的LDHs. Hsueh等^[34, 35]将 MgAl 的硝酸盐混合溶液滴加到对氨基苯甲酸(AB)或端氨基十二烷基酸(AL)的 NaOH 溶液中,同时用 $1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的 NaOH 溶液保持 $\text{pH}=10$,得到结晶完好的 $\text{Mg}_2\text{Al}-\text{AB}$ 或 $\text{Mg}_2\text{Al}-\text{AL}$. Hussein等^[36]应用该法制备了结晶性能良好的 $\text{ZnAl}-\text{DS}$.

2.3 重构法

利用LDHs可以重构的特性,同样可以合成有机改性的LDHs,该法可以改性某些含有碳酸根的LDHs^[7, 39]. Aramendia等^[37]将 $\text{Mg}_3\text{Al}-\text{CO}_3$ 在 500°C

煅烧后生成的LDO分散于SDS或十二烷基苯磺酸钠(NaDBS)溶液中回流6h,分别得到了 $\text{Mg}_3\text{Al}-\text{DS}$ 和 $\text{Mg}_3\text{Al}-\text{DBS}$. Dimotakis等^[38]采用此法获得了对甲基苯磺酸根插层的 $\text{Mg}_3\text{Al}-\text{LDH}$;但是该研究同时发现,重构法获得的结晶有序度低,晶形不完整,且有较多的 $\text{Mg}_3\text{Al}-\text{CO}_3$ 杂相存在.另外,该法的使用常常限制在较窄的范围里,大量的有机阴离子不能采用此法制备^[28].

3 聚合物/LDH纳米复合材料的合成

图3给出了聚合物/LDH纳米复合材料制备的主要可能途径示意图,这些方法包括(A)直接插层法,(B)原位聚合法,(C)原位生成法,(D)层离/重组法,(E)重构法.

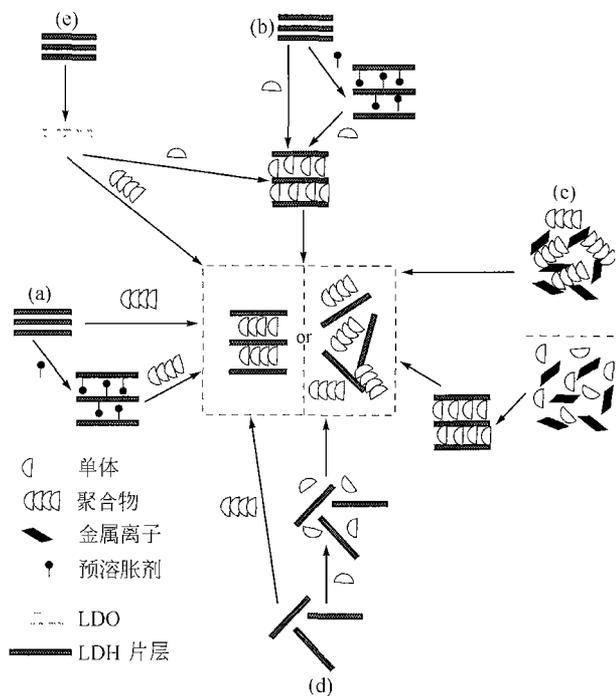


图3 聚合物/LDH纳米复合材料制备方法的示意图

(a) 直接插层法; (b) 原位聚合法; (c) 原位生成法;
(d) 层离/重组法; (e) 重构法

3.1 直接插层法

直接插层法是指在溶液或熔融状态下,使聚合物分子链进入有机改性或未改性的LDH片层之间,最终形成插层或者层离的结构.

Chen等^[39, 40]通过溶液插层的方法,将十二烷基

硫酸根(DS)改性的 Mg_3Al -LDH(即 Mg_3Al -DS)在聚乙烯-g-马来酸酐(PE-g-MA)的二甲苯溶液中回流 24 h,然后在乙醇中沉淀,获得了 PE-g-MA/ Mg_3Al -LDH 层离纳米复合材料,其中 Mg_3Al -DS 的质量分数为 5%(质量分数,如无说明,以下均同)。应用同样的方法该研究组又获得了线型低密度聚乙烯/ Zn_3Al -LDH 层离纳米复合材料,其中 Zn_3Al -DS 的质量分数可以高达 20%。^[41]

3.2 原位聚合法

原位聚合法即首先在 LDHs 片层之间引入可聚合单元,然后利用热、辐照或氧化还原等方式引发链式聚合或缩合反应,得到聚合物/LDHs 纳米复合材料;该方法的一种改进途径则首先在片层间插层某一组分,作为柱撑剂、表面改性剂、原位引发剂或可聚合官能团,然后再引入单体,进行聚合反应。这种改进的途径可以有效的解决无机-有机组分之间的不相容性和有机组分难以插层的问题。原位聚合法主要受两种因素限制:(1)可聚合单元在层间的距离要达到足够的接触范围;(2)聚合反应条件(如温度、pH 值等)不破坏 LDHs 的结构,并且在 LDHs 存在下能够发生聚合反应。

陈伟等^[42]将 Zn_3Al -DS 粉末分散于丙烯酸甲酯单体中,然后用过氧化苯甲酰在 80°C 引发原位本体聚合,获得了聚丙烯酸甲酯(PMA)/ Zn_3Al -LDH 插层纳米复合材料,其中 Zn_3Al -DS 含量为 5%,其力学性能有显著提高。

O'Leary 等^[33]在丙烯酸羟乙酯中高速剪切 10%的 Mg_2Al -DS,然后原位热引发本体聚合,获得了不透明的聚丙烯酸羟乙酯/ Mg_2Al -LDH 层离纳米复合材料。

Hsueh 和 Chen^[34]将对氨基苯甲酸根插层改性的 Mg_2Al LDH 与 4,4'-氧杂联苯胺混合后,加入均苯四甲酸二酐,然后分阶段进行酰亚胺化,得到聚酰亚胺(PI)/ Mg_2Al LDH 层离纳米复合材料。该研究组还将氨基十二酸插层改性的 Mg_2Al LDH 与环氧 Epon 828 混合,经分阶段固化,得到了环氧树脂/ Mg_2Al LDH 层离纳米复合材料^[35]。

3.3 原位生成法

原位生成法是将聚合物或可聚合单元加入到金属盐的溶液中,在金属离子沉淀形成 LDHs 的同时进入

其层间,直接形成或引发聚合之后形成纳米复合材料。原位生成法与模板法制备有机分子插层类似,所以又称模板法。由于 LDHs 易于合成,原位生成法是获得聚合物/LDH 纳米复合材料的重要途径。

Chen^[43]等通过在含有甲基丙烯酸甲酯和引发剂的乳液体系中原位生成 Mg_3Al -LDH,并引发聚合获得了聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/ Mg_3Al -LDH 插层纳米复合材料,其中 Mg_3Al -LDH(包含 DS 离子)含量可以高达 50%,且该纳米复合材料具有良好的光学透明性。

3.4 层离/重组法

层离/重组法是首先将 LDHs 片层在分散液中层离,然后加入聚合物或可聚合单元,使 LDHs 片层在聚合物链或者可聚合单元周围重组,直接或聚合后形成纳米复合材料。但是由于 LDHs 片层非常难以层离,现在报道的层离体系仅有 $ZnAl$ -DS/丁醇^[15]和氨基乙酸 $MgAl$ /甲酰胺^[41, 45],因而此方法较少运用。胡源等采用层离/重组法,首先将氨基乙酸改性的 $MgAl$ -LDH 层离于甲酰胺中,然后引入 PMMA,获得了 PMMA/ $MgAl$ -LDH 层离纳米复合材料^[46]。他们通过该方法也成功地制备了聚乙烯醇(PVA)/ $MgAl$ -LDH 插层纳米复合材料,层间距为 1.45 nm^[17]。

3.5 重构法

将 LDHs 煅烧成为 LDOs 之后,在水溶液中可以重构形成 LDHs 结构,重构的同时使聚合物链或可聚合单元进入层间,形成纳米复合材料。利用 LDO 在水溶液中可以重构已经成功获得了 PSS/LDH 插层纳米复合材料,其形貌与结晶性能与直接插层产物类似^[5]。

4 聚合物/LDH 纳米复合材料的表征

聚合物/LDH 纳米复合材料的结构表征手段通常包括 X 射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)。对于插层结构,由于 LDHs 片层相互堆积,有序结构依然保持,且层间距较小,XRD 可以有效地反映出层间距;而对于层离结构,LDHs 片层多以无序地方式分散于聚合物基体中,即使片层存在一定的堆积排列,其层间距也往往大于 10 nm,此时仅使用 XRD 表征,则无法有效探测其结构,需要用 TEM

辅助表征.

图4给出了不同 Zn_3Al -DS 含量的 LLDPE/ Zn_3Al -LDH 纳米复合材料的 XRD 图^[41]. Zn_3Al -DS 粉末样品(图4-a)的(003)衍射峰出现在 $2\theta=3.46^\circ$ 处,层间距为 2.55 nm. 含 95% Zn_3Al -DS 的 LLDPE/ Zn_3Al -LDH 复合材料样品(图4-b)中 Zn_3Al -DS 组分的(003)衍射峰出现在 $2\theta=3.60^\circ$ 处,层间距降低为 2.45 nm,这是因为在回流过程中,层间吸附的水分子从 Zn_3Al -DS 层间脱出,LLDPE 分子链并没有进入 Zn_3Al -DS 层间. 含 50% Zn_3Al -DS 的 LLDPE/ Zn_3Al -LDH 纳米复合材料样品(图4-c)中则发现 LLDPE 分子链已经进入 Zn_3Al -DS 层间,使得层间距扩展到 3.5 nm,在 $2\theta=2.5^\circ$ 处出现(003)衍射峰,该衍射峰弱且宽,表明 Zn_3Al -DS 片层有部分被层离于 LLDPE 基体之中. 当 Zn_3Al -DS 含量达到 20% 以下时,在图4-d和4-e中 Zn_3Al -DS 组分的衍射峰完全消失,表明 Zn_3Al -DS 组分已经成功地层离于 LLDPE 中.

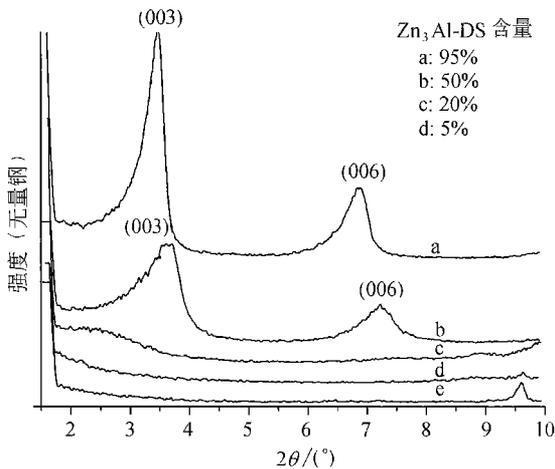


图4 Zn_3Al -DS 和 Zn_3Al -DS 的 LLDPE/ Zn_3Al -LDH 纳米复合材料的 XRD 图^[41]

在聚合物/LDH 插层纳米复合材料中,聚合物分子链进入 LDH 的片层之间,使层间距扩展,却并不破坏片层堆积的有序结构. 图5是 PMA/ Zn_3Al -LDH 插层纳米复合材料的形貌结构图,从图5中可以看出 PMA/ Zn_3Al -LDH 插层纳米复合材料样品中主要包含面-面相对堆积在一起的 Zn_3Al 氢氧化物片层(暗线),在堆积的片层之间有约为 3 nm 左右的插层 PMA 基体(浅色区域)^[42].

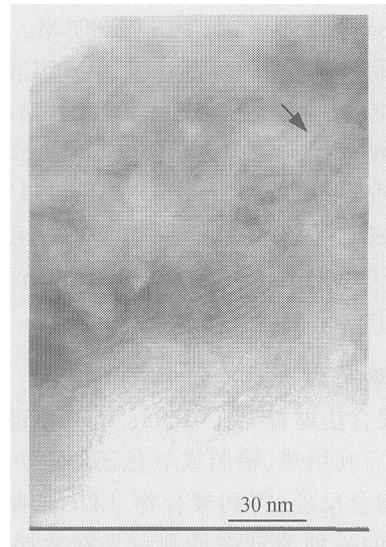


图5 有机改性 Zn_3Al -LDH 含量为 5% 的 PMA/ Zn_3Al -LDH 插层纳米复合材料的 TEM 照片^[42]

层离纳米复合材料的 TEM 图象与聚合物/层状硅酸盐层离纳米复合材料相比有很大区别. 聚合物/层状硅酸盐层离纳米复合材料常常由于硅酸盐片层很大的长厚比而形成面-面相对的有序排列. 但是在聚合物/LDH 层离纳米复合材料中,层离的 MgAl 氢氧化物片层常常可以随机地分散于聚合物基体中. 图6给出了含有 5% MgAl-DS 的 PE-g-MA/MgAl-LDH 层离纳米复合材料的形貌结构. 图中用符号“V”标示了部分几乎垂直于切片平面的单个层离片层;大部分地层离纳米片层则是与切片平面成一定的倾角,以投影形式显示于 TEM 照片中^[39]. O'Leary 等在聚丙烯酸羟乙酯/LDH 层离纳米复合材料中也观察到了类似的现象^[33]. 该 TEM 照片证实了层离的有机改性 MgAl-LDH 纳米片层在 PE-g-MA 基体中以分子水平分散的形貌,其尺寸大约为 70 nm,厚度约为 4.64 nm,为 MgAl 氢氧化物片层的厚度(0.48 nm)与两层十二烷基硫酸盐分子链厚度(2×2.08 nm)之和^[39].

另外,在聚合物/LDH 层离纳米复合材料中也可以发现面-面相对的有序排列,但此时 LDH 片层长/宽较大,且堆积的片层数较少,通常为 3-8 个片层的堆积,如聚丙烯酸羟乙酯/LDH 层离纳米复合材料^[33]、PMMA/MgAl-LDH^[46] 和环氧树脂/LDH 层离纳米复合材料^[35]. 造成这种形貌的主要原因是 LDH 的片层较大,通常在 100 nm 以上,因而在插层/

层离的时候,片层的旋转受到近邻其他片层的阻碍,无法形成完全无序的结构。

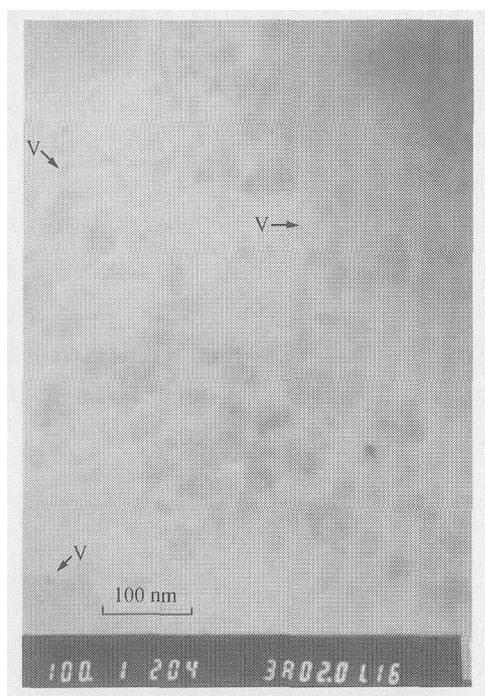


图6 有机改性 MgAl-LDH 含量为 5% 的 PE-g-MA/MgAl-LDH 纳米复合材料的 TEM 照片^[39]

5 聚合物/LDH 纳米复合材料的性能

聚合物/LDH 纳米复合材料具有优异的热稳定性. 在空气条件下 50% 失重处, PE-g-MA 和含有 5% Mg₃Al-DS 的 PE-g-MA/Mg₃Al-LDH 层离纳米复合材料的降解温度分别为 394 和 453℃. 在 200—320℃ 之间, PE-g-MA/Mg₃Al LDH 层离纳米复合材料中 PE-g-MA 基体的热氧化降解速度远比纯 PE-g-MA 低.^[39]

Chen 等在研究 LLDPE/Zn₃Al-LDH 层离纳米复合材料体系时发现^[41], 48], 在 200—400℃ 之间纳米复合材料有一个快速成炭的过程, 该过程提高了材料在高温阶段的热稳定性. 空气条件下以 30% 失重作为比较点, LLDPE 和含有 2%, 5%, 10% 以及 20% Zn₃Al-DS 的 LLDPE/Zn₃Al-LDH 层离纳米复合材料的热分解温度分别为 384, 421, 440, 432 和 426℃. 含有 5% SDS 的 LLDPE 在 400℃ 以下形成的炭层稳定性低于 LLDPE 所形成的炭层, 这是导致含有 5% Zn₃Al-DS 的 LLDPE/Zn₃Al-LDH 层离纳

米复合材料样品在所有 LLDPE/Zn₃Al-LDH 层离纳米复合材料中具有最优热稳定性的主要原因. 通过 Flynn-Wall 方法分析 LLDPE 及其纳米复合材料的热氧化降解过程, 获得了它们各自降解的表观活化能 E_a . 以 30% 失重作为比较点, LLDPE 和含有 5%, 10% Zn₃Al-DS 的 LLDPE/Zn₃Al-LDH 层离纳米复合材料样品的表观活化能 E_a 分别为 94 215 和 150 kJ/mol.

如以空气条件下 10% 失重为比较点, PMA/Zn₃Al-LDH 插层纳米复合材料的降解温度比纯 PMA 或 PMA/Zn₃Al-DS 普通微米复合材料高出 17℃, 这是由于插层的 PMA 大分子链保护了 ZnAl 氢氧化物片层和 DS 烷基链, 阻止或延缓其热降解所造成的. 在高温区域, 由于无机物降解形成的炭层较为致密而坚硬, 从而可以有效地保护内部材料, PMA/Zn₃Al-LDH 插层纳米复合材料在 400℃ 时有 39% 的残留, 比纯 PMA 高出 26%.^[42]

胡源等^[46]所获得的含 10% 氨基乙酸根改性的 MgAl-LDH 层离纳米复合材料热稳定性比纯 PMMA 显著提高, 在 N₂ 气氛下 5% 失重时, 纳米复合材料的降解温度为 288℃, 比纯 PMMA 高出 144℃; 在 50% 失重时, 纳米复合材料的降解温度比纯 PMMA 高出 45℃. 而 Chen 等^[43]所制备的 PMMA/Mg₃Al-LDH 纳米插层复合材料含有 33% 的有机改性 Mg₃Al-LDH, 该纳米复合材料在 230℃ 时的残留比同样含量的 PMMA/Mg₃Al-LDH 微米复合材料样品高出 6.3%. 若以空气条件下 50% 失重为比较点, 该纳米复合材料的降解温度比纯 PMMA 高出 45℃. O'Leary 等^[33]则发现在空气条件下 50% 失重时, 聚甲基丙烯酸羟乙酯与 10% Mg₂Al-DS 所形成的纳米复合材料降解温度比纯聚合物高出约 50℃.

Hsueh 等^[34, 35]在聚酰亚胺/LDH 层离纳米复合材料以及环氧树脂/LDH 层离纳米复合材料的研究也表明聚合物/LDH 纳米复合材料的热稳定性有所提高, N₂ 条件下 5% 失重时的降解温度分别可以比纯聚合物高出 30 和 40℃. 该研究组还详细研究了 LDH 纳米片层对于材料玻璃化转变温度 T_g 的影响, 发现聚合物 T_g 随着 LDH 含量的增加而升高, 在聚酰亚胺/LDH 层离纳米复合材料体系中, 含 10% 对-氨基苯甲酸根改性的 MgAl-LDH 时, 聚酰亚胺的 T_g 从 378℃ 提高到 409℃; 在环氧树脂/LDH 层离纳

米复合材料体系中,含7%氨基十二碳酸根改性的MgAl-LDH时,环氧树脂的 T_g 从48℃提高到61℃. Hsueh等^[34, 35]认为聚合物 T_g 的提高是因为聚合物链通过与氨基的共价键而锚合于LDH片层之上,限制了链段的运动.

聚合物/LDH纳米复合材料中,纳米片层对于力学性能的影响则较为复杂.含有5% Zn_3Al -DS的PMA/ Zn_3Al -LDH纳米复合材料断裂强度有显著增强,从纯PMA样品的0.46 MPa升高至3.81 MPa,而断裂伸长率则维持不变;而PMA与5% Zn_3Al -DS所形成的普通微米复合材料虽然断裂强度提高到2.36 MPa,但是断裂伸长率却从970%降为630%.^[12]

Chen等研究LLDPE/ Zn_3Al -LDH层离纳米复合材料时发现^[48],该纳米复合材料杨氏模量显著提高,含有20% Zn_3Al -DS的LLDPE/ Zn_3Al -LDH层离纳米复合材料样品的杨氏模量比纯LLDPE提高59%.该纳米复合材料的屈服强度几乎保持不变,而其断裂强度和断裂伸长率则随着 Zn_3Al -DS层离片层含量的增加而降低.通过XRD分析发现,在LLDPE/ Zn_3Al -LDH层离纳米复合材料中LLDPE基体的结晶度随着 Zn_3Al -DS层离片层含量的增加而降低,这是导致材料断裂强度和断裂伸长率降低的重要原因.

Hsueh等^[44]研究聚酰亚胺/LDH层离纳米复合材料时发现:含有5%对-氨基苯甲酸根改性的MgAl-LDH时,纳米复合材料的断裂强度比纯聚酰亚胺高出43%,达到131 MPa,当有机改性MgAl-LDH高于5%时,断裂强度会有所下降,但是依然比纯聚酰亚胺高.该纳米复合材料的断裂伸长率在有机改性MgAl-LDH为4%时达到35%的最大值,随着纳米片层含量的继续增加,纳米复合材料的断裂伸长率则比纯聚酰亚胺21%的伸长率低,在有机改性MgAl-LDH为10%时,断裂伸长率降为8%.纳米复合材料的拉伸模量随着纳米片层的含量而增加.

在环氧树脂/LDH层离纳米复合材料体系中,Hsueh等发现材料的断裂强度和杨氏模量随着纳米片层含量的增加而提高,而断裂伸长率在含有3%有机改性LDH时达到最优^[35].

迄今所获得的聚合物/LDH纳米复合材料多为不透明的固体,少数体系中得到了光学透明的片材.

Hsueh等^[35]所获得的环氧树脂/LDH层离纳米复合材料在有机改性LDH含量达到7%时可以得到较好的光学透明性,但是随着LDH含量的增加,片材的颜色逐渐加深.

图7是PMMA/ Mg_3Al -LDH插层纳米复合材料的照片^[43].从图7中可以直观地看出PMMA/ Mg_3Al -LDH纳米复合材料片材的透明性:0.5 mm厚的片材放置于图标之上,可以清晰地看到片材之下图标上的图案,图案颜色也不会发生改变.而对于普通的微米复合材料片材,即使是0.1 mm厚也是一个白色不透明的薄片.紫外-可见透射光谱测量发现0.2 mm厚的片材在400—800 nm的可见光区域的透过率在75%左右^[43].

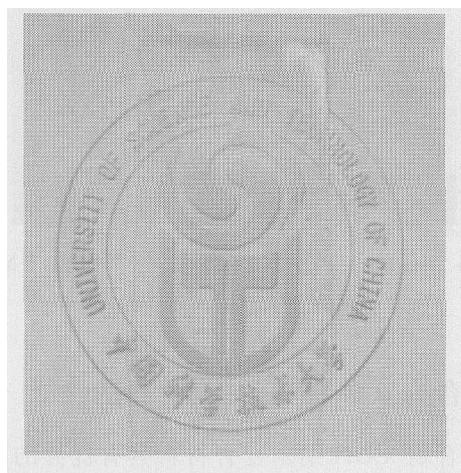


图7 底部衬有图片的PMMA/ Mg_3Al -LDH
纳米复合材料薄片
(MgAl-LDH含量为33%,片材厚度为0.5 mm)^[43]

聚合物/LDH纳米复合材料的可具有良好的电学性能.Liao等^[49]分别以磷酸根端基化的聚乙二醇改性的 Mg_3Al -LDH作为原料,与聚乙二醇(PEO)和 $LiClO_4$ 在无水乙腈中共混,获得了PEO/ Mg_3Al -LDH层离纳米复合材料.在30℃时,该纳米材料制造的电极的电导率为 1.5×10^{-5} S/cm,而纯PEO/ $LiClO_4$ 电极的电导率仅为 7.1×10^{-8} S/cm. PEO/ Mg_3Al -LDH层离纳米复合材料电极电导率的大幅度提高是由于层离的有机改性 Mg_3Al -LDH片层使得PEO结晶度降低,形成非晶结构,大幅度的提高了 Li^+ 的电导率.

6 聚合物/LDH纳米复合材料的应用展望

聚合物/LDH纳米复合材料在物理结构上与聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料相似,当以聚合物为基体时,材料的力学性能和阻隔性能有望得到较大提高.除此之外,更为重要的是LDHs化学组成的多变性,可以制备适合于各种用途的聚合物/LDH纳米复合材料带来广泛的应用前景.

6.1 紫外/红外吸收材料

对于选择性红外吸收材料,达到保温效果的最佳红外吸收范围是 $1400\text{--}400\text{ cm}^{-1}$,其中 1100 cm^{-1} 附近是散热红外最强的辐射区域,而LDHs在这一范围有很好的吸收效果;在 $1000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ 范围的吸收是由片层上金属-氧键及层间阴离子所引起的,调节层间阴离子还可以使红外吸收范围扩展到 $1400\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ 范围内,如碳酸根在 1370 cm^{-1} 具有强吸收、硫酸根在 1220 cm^{-1} 具有强吸收^[8].

LDHs焙烧成LDOs之后具有优异的紫外吸收能力,因此可以通过改变层间阴离子以强化其吸收能力^[16].

6.2 热稳定剂/阻燃剂

LDHs已经广泛用于聚合物制品的阻燃填料和聚氯乙烯(PVC)的热稳定剂^[11, 12]. LDHs受热分解时吸收大量的热,降低材料表面的温度,使聚合物的热分解和燃烧速率大大降低;分解释放出的水和二氧化碳可稀释、阻隔可燃性气体;分解后的产物为碱性多孔性物质,比表面大,能吸附有害气体特别是酸性气体,同时与聚合物降解产物形成炭层保护膜,切断热能和氧的侵入.

6.3 生物/医学材料

生物高分子,如DNA可以插层进入 $\text{Mg}_2\text{Al-NO}_3$,并受到片层的保护而更加稳定,所形成的纳米复合材料对pH值具有良好的响应性,因此被看作一种基因的仓库^[50].某些LDHs(如MgAl LDH)具有良好的生物相容性,为制备新型生物相容复合材料和缓释药物提供了更为广泛的可能性^[51, 52]. LDHs还可以抑制多种微生物和菌类的生长,可以防止聚合物材料表面赘生物和霉菌的形成^[9].

6.4 电化学/电子学材料

共轭聚合物导体,如聚苯胺(PANI)等可以作为电容、二次电池或电化学变色材料^[10, 53, 54],研究发现 VO_2 的层状结构可以促进离子的扩散^[55],因此共轭聚合物/LDH纳米复合材料在电化学、电子学上有较好的应用前景.此外Liao等^[49]的研究使得聚合物/LDH纳米复合材料用于制备Li-聚合物二次电池成为可能.

6.5 催化剂/催化剂载体

LDHs及其焙烧之后形成的LDOs作为催化剂或催化剂载体已经广泛地应用于各种催化领域^[6, 56],因此聚合物/LDH纳米复合材料有望为此传统应用提供更加优异的功能.

以聚合物为基体的聚合物/LDH纳米复合材料的研究刚刚展开,充满了很多亟待解决的科学问题,毫无疑问,它正以飞快的速度向前发展,可以断言在不久的将来,无论是在基础理论研究还是应用技术研究方面都将取得重大的突破.

参 考 文 献

- 1 Usuki A, Kawasumi M, Kojima Y, et al. Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for omega-amino acids by epsilon-caprolactam. *J Mater Res*, 1993, 8: 1174—1178
- 2 Alexandre M, Dubois P. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. *Mater Sci & Engin R: Reports*, 2000, 28: 1—63
- 3 Gilman J W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites. *Appl Clay Sci*, 1999, 15: 31—49
- 4 Bujdák J, Hackett E, Giannelis E P. Effect of layer charge on the intercalation of poly(ethylene oxide) in layered silicates: Implications on nanocomposite polymer electrolytes. *Chem Mate*, 2000, 12: 2168—2174
- 5 Leroux F, Besse J P. Polymer interleaved layered double hydroxide: A new emerging class of nanocomposites. *Chem Mate*, 2001, 13: 3507—3515
- 6 Vaccari A. Clays and catalysis: A promising future. *Appl Clay Sci*, 1999, 14: 161—198
- 7 Chibwe K, Jones W. Intercalation of organic and inorganic anions into layered double hydroxides. *J Chem Soc Chem Commun*, 1989: 926—928
- 8 许国志, 过灿雄, 段雪, 等. PE膜中层状双羟基复合氢氧化物的红外吸收性能. *应用化学*, 1999, 16(3): 45—48
- 9 Carr S W, Franklin K R, Nunn C C, et al. Sunscreen agents.

- US Patent 5 474 762. 1995
- 10 Wong S, Vasudenvan S, Vaia R A, et al. Dynamics in a confined polymer electrolyte: A ^7Li and ^2H NMR study. *J Am Chem Soc*. 1995, 117: 7568—7569
- 11 Musselman L L, Misra C, Grubbs D K, et al. Bromide intercalated hydrotalcite for use as a flame retardant. smoke suppressant additive. US Patent 5 225 115. 1993
- 12 华幼卿, 秦倩. 层状双羟基氢氧化物的结构表征及对 PVC 的热稳定作用. *高分子材料科学与工程*, 2003, 19(3): 172—174
- 13 Khan A I, O'Hare D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides; Recent developments and applications. *J Mater Mater*, 2002, 12: 3191—3198
- 14 Leroux F, Adachi-Pagano M, Intissar M, et al. Delamination and restacking of layered double hydroxides. *J Mater Chem*. 2001, 11: 105—112
- 15 Klopogge J T, Frost R L. Fourier transform infrared and Raman spectroscopic study of the local structure of Mg-, Ni-, and Co-hydrotalcites. *J Solid State Chem*. 1999, 146: 506—515
- 16 Corma A, Fornes V, Rey F, et al. Catalytic air oxidation of thiols mediated at a Mo(VI)O_3^{2-} complex center intercalated in a Zn(II)-Al(III) layered double hydroxide host. *J Catal*. 1995, 152: 237—242
- 17 杨亲正, 张春光, 孙德军, 等. Mg-Al-NO₃ 层状双氢氧化物的制备及性能研究. *化学学报*, 2002, 60(9): 1712—1715
- 18 You Y W, Zhao H T, Vance G F. Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides. *Colloids & Surface: A*, 2002, 205: 161—172
- 19 Fetter G, Botello A, Lara V H, et al. Detrital $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and $\text{Al}(\text{OH})_3$ in microwaved hydrotalcites. *J Porous Mater*, 2001, 8(3): 227—232
- 20 姜鹏, 侯万国, 韩书华, 等. Zn-Mg-Al 型类水滑石纳米颗粒制备及晶体结构. *高等学校化学学报*, 2002, 23(1): 78—82
- 21 Ogawa M, Kaiho H. Homogeneous precipitation of uniform hydrotalcite particles. *Langmuir*, 2002, 18: 4240—4242
- 22 Constantino V R L, Pinnavaia T J. Basic properties of Mg^{2+} / Al^{3+} layered double hydroxides intercalated by carbonated, hydroxide, chloride, and sulfate anions. *Inorg Chem*, 1995, 34: 883—892
- 23 Kooli F, Rives V, Ulibarri M A. Preparation and study of decavanadate-pillared hydrotalcite-like anionic clays containing transition metal cations in the layers. 1. Samples containing nickel-aluminum prepared by anionic exchange and reconstruction. *Inorg Chem*, 1995, 34: 5114—5121
- 24 Lopez T, Bosch P, Asomoza M, et al. DTA-TGA and FTIR spectroscopies of sol-gel hydrotalcites; Aluminum source effect on physicochemical properties. *Materials Letter*. 1997, 31: 311—316
- 25 Pausch I, Lohse H H, Schurmann K, et al. Synthesis of disordered and Al-rich hydrotalcite-like compounds. *Clays & Clay Minerals*. 1986, 34(5): 507—510
- 26 Delmas C, Borthomieu Y. Chimie-douce reactions—A new route to obtain well crystallized layer double hydroxides. *J Solid State Chem*. 1993, 104: 345—352
- 27 Moujahid E M, Dubois M, Bess J P, et al. Role of atmospheric oxygen for the polymerization of interleaved aniline sulfonic acid in LDH. *Chem Mater*, 2002, 14: 3799—3807
- 28 Prevot V, Forano C, Besse J P, et al. Syntheses and thermal and chemical behaviors of tartrate and succinate intercalated Zn_3Al and Zn_2Cr layered double hydroxides. *Inorg Chem*, 1998, 37: 4293—4301
- 29 Kwon T, Pinnavaia T J. Pillaring of a layered double hydroxide by polyoxometalates with Keggin-ion structures. *Chem Mater*, 1989, 1(4): 381—383
- 30 Carlino S. The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: A critical evaluation and review of the different methods. *Solid State Ionics*, 1997, 98: 73—84
- 31 Morel-Desrosiers N, Pisson J, Israeli Y, et al. Intercalation of dicarboxylate anions into a Zn-Al-Cl layered double hydroxide; Microcalorimetric determination of the enthalpies of anion exchange. *J Mater Chem*, 2003, 13(10): 2582—2585
- 32 Choy J H, Kwak S Y, Park J S, et al. Cellular uptake behavior of [$\gamma\text{-}^{32}\text{P}$] labeled ATP-LDH nanohybrids. *J Mater Chem*. 2001, 11: 1671—1674
- 33 O'Leary S, O'Hare D, Seeley G. Delamination of layered double hydroxides in polar monomers; New LDH-acrylate nanocomposites. *Chem Commun*, 2002: 1506—1507
- 34 Hsueh H B, Chen C Y. Preparation and properties of LDHs/polyimide nanocomposites. *Polymer*, 2003, 44: 1151—1161
- 35 Hsueh H B, Chen C Y. Preparation and properties of LDHs/epoxy nanocomposites. *Polymer*, 2003, 44: 5275—5283
- 36 Hussein M Z B, Zainal Z, Ming C Y. Microwave-assisted synthesis of Zn-Al-layered double hydroxide-sodium dodecyl sulfate nanocomposite. *J Mater Sci Lett*. 2000, 19: 879—883
- 37 Aramendia M A, Borau V, Jimenez C, et al. Epoxidation of limonene over hydrotalcite-like compounds with hydrogen peroxide in the presence of nitriles. *Appl Catal A: General*, 2001, 216: 257—265
- 38 Dimotakis E D, Pinnavaia T J. New route to layered double hydroxide intercalated by organic anions; Precursors to polyoxometalate-pillared derivatives. *Inorg Chem*. 1990, 29(13): 2393—2394
- 39 Chen W, Qu B J. Structural characteristics and thermal properties of PE-g-MA/MgAl-LDH exfoliation nanocomposites synthesized by solution intercalation. *Chem Mater*, 2003, 15(16): 3208—3213
- 40 Chen W, Qu B J. Synthesis and characterization of PE-g-MA/

- MgAl-LDH exfoliation nanocomposite via solution intercalation. *Chinese J Chem*, 2003, 21 (8): 998—1000
- 41 Chen W, Feng L, Qu B J. Preparation of nanocomposites by exfoliation of ZnAl layered double hydroxides in nonpolar LLDPE solution. *Chem Mater*, 2004, 16(3): 368—370
- 42 陈伟, 冯莉, 瞿保钧. 原位聚合法制备聚丙烯酸甲酯/ZnAl层状双氢氧化物插层纳米复合材料及其形貌特征. *高等学校化学学报*, 2003, 24 (10): 1920—1922
- 43 Chen W, Feng L, Qu B J. *In situ* synthesis of poly(methyl methacrylate)/MgAl layered double hydroxide nanocomposite with high transparency and enhanced thermal properties. *Solid State Commun*, 2004, 130: 259—263
- 44 Hibino T, Jones W. New approach to the delamination of layered double hydroxides. *J Mater Chem*, 2001, 11: 1321—1323
- 45 Wypych F, Bubniak G A, Halma M, et al. Exfoliation and immobilization of anionic iron porphyrin in layered double hydroxides. *J Colloid & Interface Sci*, 2003, 264(1): 203—207
- 46 Li B G, Hu Y, Liu J, et al. Preparation of poly(methyl methacrylate)/LDH nanocomposite by exfoliation-adsorption process. *Colloid & Polymer Science*, 2003, 281 (10): 998—1001
- 47 Li B G, Hu Y, Zhang R, et al. Preparation of the poly(vinyl alcohol)/layered double hydroxide nanocomposite. *Mater Res Bull*, 2003, 38 (11—12): 1567—1572
- 48 Chen W, Qu B J. LLDPE/ZnAl-LDH-exfoliated nanocomposites: Effects of nanolayers on thermal and mechanical properties. *J Mater Chem*, 2004, 14 (11): 1705—1710
- 49 Liao C S, Ye W B. Enhanced ionic conductivity in poly(ethylene oxide)/layered double hydroxide nanocomposite electrolytes. *Journal of Polymer Research*, 2003, 10: 241—246
- 50 Choy J H, Kwak S Y, Park J S, et al. Intercalative nanohybrids of nucleoside monophosphates and DNA in layered metal hydroxide. *J Am Chem Soc*, 1999, 121: 1399—1400
- 51 Matsuyama H, Young J F. Intercalation of polymers in calcium silicate hydrate: A new synthetic approach to biocomposites. *Chem Mater*, 1999, 11: 16—19
- 52 Ogasawara W, Shenton W, Davis S A, et al. Template mineralization of ordered macroporous Chitin-silica composites using a Cuttlebone-derived organic matrix. *Chem Mater*, 2000, 12: 2835—2837
- 53 Novak P, Muller K, Santhanam K S V, et al. Electrochemically active polymers for rechargeable batteries. *Chem Rev*, 1997, 97: 207—282
- 54 Shen P K, Huang H T, Tseung A C C. A study of tungsten trioxide and polyaniline composite films. I. electrochemical and electrochromic behavior. *J Electrochem Soc*, 1992, 139: 1840—1845
- 55 Leroux F, Goward G, Power W P, et al. Electrochemical Li insertion into conductive polymer/ V_2O_5 nanocomposites. *J Electrochem Soc*, 1997, 144: 3886—3895
- 56 Yoo J S, Bhattacharyya A A, Radlowski C A, et al. Advanced de-sox catalyst-mixed solid-solution spinels with cerium oxide. *Appl Catal B*, 1992, 1: 169—189