

聚合物层状双氢氧化物纳米复合材料

杨亲正 张春光 孙德军*

(山东大学胶体与界面化学教育部重点实验室 济南 250100)

摘 要 介绍了聚合物层状双氢氧化物(聚合物/LDH)纳米复合材料的制备、结构、性能及应用前景。该体系是在无机物层叠片层的层间填充了聚合物客体而形成,由于在无机物叠层表面的化学组分与填充的聚合物基团存在着协调性,使聚合物/LDH 体系具有可剪裁性。聚合物/LDH 纳米复合体目前的研究还很不充分,但前景看好,有可能成为一类潜在复合功能材料。

关键词 聚合物 层状双氢氧化物 纳米复合材料

Advance in Studies of Polymer/Layered Double Hydroxide Nanocomposite

Yang Qinzheng, Zhang Chunguang, Sun Dejun

(Key Laboratory for Colloid & Interface Chemistry of Education Ministry Shandong University, Jinan 250100)

Abstract The present paper describes the synthesis and characterization of nanocomposite materials built from the assembly of organic polymers and layered double hydroxide (LDH). Polymer/LDH class of nanocomposites has not yet been extensively studied for applications, but it will be a potential novel functional material.

Key words Polymer, Layered double hydroxide, Nanocomposite

聚合物无机层状纳米复合材料的研究近年来已引起科学家的极大兴趣,这类体系由至少一维为纳米级的颗粒与聚合物复合而得到。其中,聚合物层状硅酸盐研究得较多,它们是将层状硅酸盐分散作束状或小颗粒填充到聚合物中,例如填充到尼龙、环氧树脂、聚氧乙烯、聚丙烯酸、聚酰胺等聚合物中,有的被称为有机土。聚合物纳米复合材料的断裂伸长率、抗张模量明显大于聚合物常规复合材料,这说明了两组分的界面状态对所得材料的性能有重要的影响^[1]。由于纳米复合材料的纳米相分散及强的界面作用,被用于提高材料机械性能、气体阻透性以及应用在聚电解质等领域^[2,3]。

层状双氢氧化物(LDH)是唯一的一种可进行插层反应的带正电荷的层状材料,在制备夹层纳米材料时,具有很多优点,例如组分和层电荷密度可调、层片为一折皱多层面而比其它的 2:1 型层状硅酸盐具有更多的伸展性。这一点,已通过测定其刚性模量的伸展变形得到确认^[4]。LDH 既具有离子交换能力又有择形吸附和催化性能;同时还具有耐热性、耐辐射性和耐酸碱性,因而成为一种在吸附、离子交换和催化性能以及在光、电、磁等方面都具有巨大潜力和极具诱人前景的新材料。考虑到这些特性,聚合物/LDH 纳米复合体系将有可能对已大量研究应用的其

杨亲正 男, 27 岁, 博士生, 现从事胶体化学的研究。E-mail: yangqinzheng@163.net *联系人 E-mail: djsun@sdu.edu.cn

2001-11-30 收稿, 2002-02-04 修回

它层状主体纳米复合材料形成强有力的竞争。

1 LDH 的合成及性质

1.1 合成

LDH 一般由二价和三价金属离子(M^{II} 、 M^{III})的氯化物、硝酸盐或硫酸盐的水溶液在碱性条件下共沉淀而得,并可以在形成的共沉淀中加入金属离子实现“插入”而形成层数更多、电荷密度更高的产品^[5];文献[6]是将含有如 Cr^{3+} 等离子的溶液与分散很细的氧化铜粉作用得到 Cu_2Cr -LDH, 所得样品内部阳离子分布不同于共沉淀法,区别于共沉淀法的大的块状结构分布,该方法可得到规则的片状结构,利于插层交换反应;文献[7]通过溶胶-凝胶法由烷氧化物和乙酰丙酮化合物得到纳米复合体,所得样品平均颗粒小于共沉淀法所得样品。

1.2 结构

LDH 与天然的水滑石具有类似结构,其结构通式为: $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+} [A^{m-}_{x/m} \cdot nH_2O]^{x-}$, 其中 M^{II} 指二价金属阳离子, M^{III} 指三价金属阳离子, A^{m-} 为碱性溶液中可稳定存在的阴离子,此结构由 $M(OH)_6$ 八面体共用棱形成单元层,部分 M^{II} 被 M^{III} 替代而产生正电性,由层间阴离子来平衡,LDH 内层组分具有多样性,可容纳多种阳离子,如 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Co^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 以及 Al^{3+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Sc^{3+} 、 Ga^{3+} 等,近来,甚至有 Zr^{4+} 、 Sn^{4+} 也结合在类水滑石 LDH 层中^[8],而这些内层阳离子的存在和数量直接影响着层表面的电荷值。对于表面为负电荷的钠蒙脱土,其阳离子交换容量为 108 毫当量/100g^[9],单位电荷面积约为 $70\text{\AA}^2/\text{单位电荷}$,而 LDH 为 $20\sim 40\text{\AA}^2/\text{单位电荷}$ 。一般来说,交换能力小(例如层电荷密度小)更容易形成纳米复合体。所以目前的研究大多是以蒙脱土作为无机层状物质来制备夹层纳米复合材料。而 LDH 具有高的阴离子交换容量(AEC),并由于层间阴离子的引力作用而形成紧密的层叠加,不利于离子交换反应和层剥离过程,同时每个层状双氢氧化物都具有各自的独立性(如交换性、剥离性、重建性),因此,聚合物/LDH 纳米复合体文献报道不多。

1.3 利于形成纳米复合体的特性

LDH 具有层间阴离子的可交换性,通过离子交换可将不同无机或有机阴离子引入类水滑石结构的层间。

LDH 经热处理后,部分脱羟基而成为不定形氧化物,常称为双层氧化物(LDO)。LDO 在一定的湿度(或水)和 CO_2 (或碳酸盐)条件下,可恢复形成 LDH,即所谓的“记忆”功能^[10]。

对一些二维是纳米尺寸的主体如 MoS_2 、 $ZrHPO_4$ 、 $VOPO_4$ 、蒙脱土^[11~13]等其纳米层片易于剥离,低电荷密度(大的单位电荷面积)更适于剥离过程,这一特性使这些二维主体易于制备纳米复合体。LDH 虽具有高的电荷密度,但有文献报道可通过两步法将有机分子作用于层片间以减弱层间作用力来剥离 LDH 层片^[14]。例如十二烷基硫酸钠被用来撑开 LDH 化合物层,所得产物交换相在丁醇中回流,重新堆积后可看到明显的脱层相,明显区别于未处理前的玫瑰片状。

2 聚合物在无机主体内的插层

对于不同类型的层状无机物主体,聚合物与其结合主要有三个途径:(a)单体分子的插层,也称原位聚合;(b)可伸展性的聚合物直接在主体晶层的插层;(c)主体材料剥离脱层转变成胶体体系,与聚合物沉淀,即剥离-吸附法^[15]。

有些聚合物因分子链较长且呈刚性结构而很难直接插入主体层间, 采取先插入单体小分子, 经热、光、氧化还原等处理后再在主体层间聚合, 称夹层聚合法。如果单体分子因大小、亲性和(疏水性)而不利于结合, 可采用预插入易插层的修饰剂后, 再将目标单体插入。例如对苯二甲酸盐在 LDH 中^[16]的插层, 烷基铵在硅酸盐层中^[17]插层, 和六氰高铁酸在 $\text{Cu}_2\text{Al-LDH}$ 中^[18]插层等。原位聚合常用于各种单体的聚合, 如苯胺、吡咯、 ϵ -氨基己酸、甲基异丁烯酯、乙烯基苯磺酸、乙烯基吡咯烷酮、乙烯基醋酸酯等。

也可以利用(b)途径, 将聚合物直接插入, 或经由扩层(层化学变化)后将聚合物插入。对那些具有较高热稳定性而玻璃化温度又较低的柔性链聚合物, 可通过加热熔融使其插入粘土层间形成聚合物粘土纳米复合体。聚氧乙烯(PEO)与蒙脱土熔融混合中^[19], 在 80°C 时压片静态退火, 制得 PEO 纳米复合体。聚合物的直接插层可将粘土分散于溶解的聚合物中得到, 如 PEO/蒙脱土, PEO/ MoO_3 体系^[20], PEO/蒙脱土纳米复合材料的形成阻碍了聚合物的三维结晶, 从而提高了电解质的导电性, 与传统的用于制备电极材料的 LiBF_4/PEO 相比, 在相同的温度范围内它的导电性随温度变化不大, 因此, 它们有望成为一种很有前途的高科技的电极材料^[21]。人们发现, 对于大多数聚合物/粘土体系, 解决聚合物和主体材料的不相容性问题的关键是粘土亲脂化。如果粘土内层经由烷基铵阳离子修饰后, 使其表面极性降低后, 就会提高硅酸盐层与聚合物基质的亲和性, 利用此方法来制得纳米复合体, 称为表面活性剂间接方式。例如高岭土经由醋酸铵修饰后再制得聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)/高岭土纳米复合材料^[22]。

还可利用(c)途径, 通过剥离层的再堆积来获得纳米复材料。在能溶解聚合物的溶剂中, 将层状硅酸盐剥离成单层, 再将聚合物吸附在脱层的片结构上, 当溶剂蒸发或混合物沉淀时, 片结构重新排列, 将聚合物夹于其间, 形成规则排列的多层结构, Ruiz-Hitzky 等^[23]利用剥离-吸附法制得 PEO 与不同交换性阳离子(Li^+ , Na^+ , NH_4^+ , Ba^{2+})蒙脱石反应获得有机/无机纳米复合材料。但此方法仅适用于可脱层的二维层状主体。例如在 PANI/MoS_2 ^[24], PEG、和 PVP/NbSe_2 ^[25]等体系中, 通过层片在相应溶剂中的再堆积来获得相应的纳米复合体。

3 聚合物/LDH 纳米复合体

聚合物/LDH 纳米复合材料被称为有机陶瓷^[26], 已有不少有关阴离子型聚合物/LDH 纳米复合体的报道, 通常用红外光谱及核磁共振碳谱来确定纳米复合体中的有机物的存在。聚合物/LDH 的制备也有以下三种不同途径。

3.1 原位聚合

聚合物与 LDH 层片通过原位聚合得到纳米复合体。例如先通过丙烯酸盐与 Cl^- 、 NO_3^- 进行阴离子交换, 得到丙烯酸盐/ $\text{Mg}_2\text{Al-LDH}$ 复合材料, 然后在 80°C 热处理聚合得到纳米复合体。其层间距由 13.8\AA 降为 13.4\AA , 在 IR 中, $\text{C}=\text{C}$ 收缩振动消失, 从而证明发生了聚合反应^[27]。丙烯酸也可插层于 FeNi-LDH 的层片中, 引发聚合得到纳米复合体。聚合后缺少 $\text{C}=\text{C}$ 间的静电斥力, 层间距由 13.6\AA 变为 12.6\AA ^[28]。乙烯苯磺酸在 $\text{Zn}_2\text{Al-LDH}$ 片间的原位聚合也引起了间距变小^[29]。这些层间距的变化, 主要原因是原位聚合大多需要在 200°C 下进行, 这种高温导致了有机化合物的重新排列, 从而使间距减小。

3.2 直接插层

Whilton 等^[30]研究了聚氨基酸与 LDH 的插层反应,他们采用直接共沉淀法和原位夹层聚合得到聚天冬氨酸/LDH 纳米复合体。原位夹层聚合中的热处理时,层间距由于失水而先缩小,再用氢氧化钠溶液处理后,层间距增加为 12.2 Å,表明单体天冬氨酸在位聚合后得到了相应的聚天冬氨酸/LDH 纳米复合体。而由直接共沉淀法所得复合体层间距为 15.1 Å,透射电镜(TEM)观察为盘状颗粒不规则形状的聚集体。

聚苯乙烯磺酸钠(PSS)的插层已被广泛研究,聚合物的存在通过 XRD 来检测,表明所得聚合物/LDH 纳米复合体层间距由 7.74 Å 增加到 21 Å,这表明层片间存在大量的聚合物,同时,层间距增加了 15.9 Å 表明 PSS 在 LDH 片间形成了双层排列。PSS/LDH 纳米复合体还可由模板法来制备,例在 Mg_2Al 或 Zn_2Al -LDH 共沉淀时引入聚合物^[31]。即 LDH 在形成过程中同时起到了模板作用。

聚合物的插入对主体材料结晶性、颗粒尺度和形态都有影响。直接插层的 PSS/LDH 纳米复合体用扫描电镜(SEM)观察,原 LDH 的玫瑰状形态变为皱折状层片状结构,层片大小在几个纳米的尺度上,比模板法要小。还有一些体系如聚丙烯酸、聚乙烯磺酸与 LDH 是通过模板法来制备纳米复合体的。近来 Aranda 等报道了 PEG/烷基磺酸在 Cu_2Cr -LDH 中的直接插层^[32]。

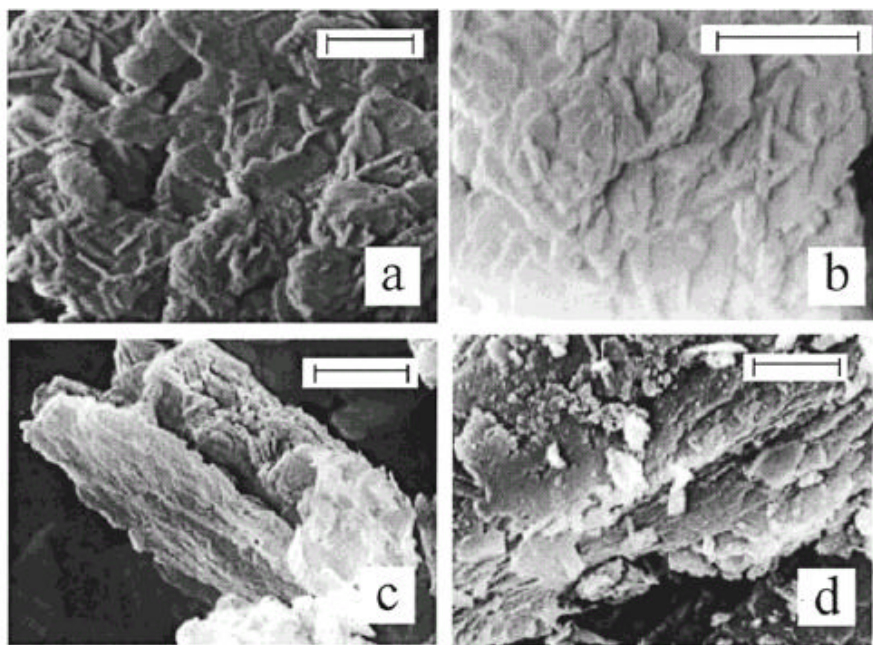


图 1 PSS / Zn_2Al -LDH 的 SEM 图

Fig.1 SEM of PSS/ Zn_2Al -LDH

a 原位聚合; b 结构恢复; c 直接交换; d 再堆积

3.3 再堆积过程

聚合物与剥离的 LDH 层片作用,经层片再堆积得到纳米复合体。由再堆积得到的 PSS/ Zn_2Al -LDH 纳米复合体形成了不是很规则的结构。利用 LDH 的记忆效应,不定形的 LDO 在 PSS 溶液恢复结构,得到具有长链的聚合物/LDH 纳米复合体,其结晶性与形态与直接交换所得纳米复合体具有相似性。图 1 是 PSS/ Zn_2Al -LDH 纳米复合体不同制备过程对于其形态的影

响。

聚乙烯乙酸酯/ $\text{Ca}_2\text{Al-LDH}$ 纳米复合体在 400°C 仍能稳定, 作者认为是有机物与无机物组成的界面性能使之产生了高热稳定性^[33]。

$\text{Mg}_2\text{AlCO}_3^{2-}\text{-LDH}$ 的电泳显示带正电, 但 PSS/AlMg-LDH 带负电, 通过对其表面和界面性质的研究, 发现聚合物在发生插层的同时, 外表层仍发生聚合物的吸附, 而吸附于外层的磺酸基团主导着聚合物/LDH 纳米复合体的电泳行为。

4 应用前景展望

在许多应用方面, 人们对由主体材料提供的受限环境很感兴趣, 例如在保护聚合物防止紫外线降解、材料的阻燃性等方面。再如聚合物层状硅酸盐纳米复合体同时具有阻燃性和提高其它物理性能的作用, 在聚丙烯接枝马来酸酐/蒙脱土和聚苯乙烯层状硅酸盐/氟水辉石复合体中^[34], 发现对于插层及脱层纳米复合体, 热降解率明显减少。在聚合物的耐热性能和热稳定性方面, 要求发展环境友好、价廉、阻燃的填充剂, 而含有羟基基团的聚合物/LDH 体系, 将极有可能在这方面取得突破性进展。

生物分子如 DNA 能稳定存在于 $\text{Mg}_2\text{AlNO}_3\text{-LDH}$ 中, 所得纳米复合材料具有 pH-敏感性, 能作为基因的贮存库^[35], 这又为 LDH 体系提供了一个新的应用方向。在建立新的生物兼容复合体方面, 已经研究了 PVA 与 CaAl-LDH 形成的复合体系^[26], 其它仿生材料例如微孔二氧化硅也有报道。

一些插层聚合物具有优良的物理性能, 例如导电性聚苯胺(PANI), 绝缘性聚苯乙烯(PS)或具有离子开关性能的聚吡咯(PPY)。这些物质由于缺乏机械强度而难于加工成形, 利用与二维主体形成的纳米复合材料可改变其加工性, 使其易于加工。大量文献报道导电性聚合物可作为高能可充电电池材料或电色谱窗口装置, 对于 PANI 或 $\text{PPY/V}_2\text{O}_5$ 纳米复合体, 共轭聚合物插入二维主体结构可提高离子扩散性, 同时在高的电压区具有比聚合物本身大得多的电活化反应响应^[36]。苯胺可直接在蒙脱土层片间电聚合, 聚吡咯/蒙脱土复合体在传感, 电解应用方面有诱人的前景^[37]。人们利用 PEO/无机夹层材料来克服聚合物固体电解质(SPE)中易形成离子对而阻碍金属离子迁移的缺陷。含锂离子的层状硅酸盐的 PEO 夹层物具有良好的化学和热稳定性, 且因其负电离子存在于主体层内, 所以正离子迁移数等于 1, 这类夹层物的室温电导率比传统的固体聚合物电解质高约 2 个数量级, 用作全塑电池的电解质具有较好的前景^[38]。

聚合物纳米复合体可将无机物的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与聚合物的韧性、易加工性及介电性能揉合在一起, 产生许多特异的功能。大量的研究已应用于质子导体、粘土修饰电极、电池、光色谱材料、催化剂、废物处理剂。聚合物/LDH 体系作为一类新型纳米功能材料必将在这些方面甚至更广泛的领域获得应用。

参考文献

- [1] Strawhecker K E, Manias E. Chem. Mater., 2000, 12: 2943.
- [2] Bujdak J, Hackett E, Giannelis E. Chem. Mater., 2000, 12: 2168.
- [3] Ruiz-Hitzky E. Adv. Mater., 1993, 5: 334.
- [4] Solin S A, Hines D, Yun S K et al. J. Non-Cryst. Solids., 1995, 182: 212.
- [5] 张春光, 徐同台, 侯万国. 正电胶钻井液, 石油工业出版社, 2000: 9.
- [6] El Malki K, De Roy A, Besse J P. Eur. J. Solid State Inorg. Chem., 1989, 26: 339.

- [7] Velu S, Ramaswamy V, Ramani A et al. Chem. Commun., 1997, 2107.
- [8] Velu S, Suzuki K, Okazaki M et al. Chem. Mater., 1999, 11: 2163.
- [9] Aranda P, Ruiz-Hitzky E. Chem. Mater., 1992, 4: 1395.
- [10] Rajamathi M, Nataraja G D, Ananthamurthy et al. J. Mater. Chem., 2000, 10: 2754.
- [11] Heising J, Kanatzidis M G. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121: 638.
- [12] Stein E W, Bhardwaj C, Ortiz-Avila C Y et al. Mater. Sci. Forum., 1994, 115:152.
- [13] Nakato T, Furumi Y, Terao N et al. J. Mater. Chem., 2000, 10: 737.
- [14] Leroux F, Adachi-Pagano M, Intissar M et al. J. Mater. Chem., 2001, 11: 105.
- [15] Schollhorn R. Chem. Mater., 1996, 8: 1747.
- [16] Crepaldi E L, Pavan P C, Valim J B. Chem. Commun., 1999, 155.
- [17] Okamoto M, Morita S, Taguchi, H et al. Polymer, 2000, 41: 3887.
- [18] Challier T, Slade R C T. J. Mater. Chem., 1994, 4: 367.
- [19] Vaia R A, Vasudevan S, Krawiec W et al. Adv. Mater., 1995, 7: 154.
- [20] Nazar L F, Wu H, Power W P. J. Mater. Chem., 1995, 5: 1985.
- [21] Bujdak J, Hackett E, Giannelis E P, Chem. Mater., 2000, 12: 2168.
- [22] Komori Y, Sugahara Y, Kuroda K. Chem. Mater., 1999, 11, 3.
- [23] Ruiz-Hitzky E, Aranda P, Casal B et al. Adv. Mater. 1995, 7: 180.
- [24] Wang L, Schindler J, Kanewurf C R et al. J. Mater. Chem., 1997, 7: 1277.
- [25] Tsai H L, Schindler J L, Kannewurf C R et al. Chem. Mater., 1997, 9: 875.
- [26] Phillip B M, Samuel I S. J. Mater. Reach., 1992, 7(9): 2599.
- [27] Tanaka M, Park I Y, Kuroda K et al. Bull. Chem. Soc. Jpn., 1989, 62: 3442.
- [28] Rey S, Me´rida Robles J, Han K S et al. Polym. Int., 1999, 48: 277.
- [29] Leroux F, Moujahid El M, Intissar M et al. 5th European Adhesion Conference, Lyon, France, 2000.
- [30] Whilton N T, Vickers P J, Mann S J. Mater. Chem., 1997, 7 :1623.
- [31] Oriakhi C O, Farr I V, Lerner M M, Clays Clay Miner., 1997, 45: 194.
- [32] Aranda P, Leroux F, Ruiz-Hitzky E et al. Report CNRS/CSIC, 2001.
- [33] Messersmith P B, Stupp S I, Chem. Mater., 1995, 7: 454.
- [34] Gilman J W, Jackson C L, Morgan A B et al. Chem. Mater., 2000, 12: 1866.
- [35] Choy J H, Kwak S Y, Park J S et al. J. Am. Chem. Soc., 1999, 121: 1399.
- [36] Ramachandran K, Lerner M M. J. Electrochem. Soc. 1997, 144: 3739.
- [37] Faguy P W, Ma W, Lowe J A et al. J. Mater. Chem., 1994, 4: 71.
- [38] Wang S, Vasudenvan S, Vaia R A et al. J. Am. Chem. Soc., 1995, 117: 7568.