

化整为零：聚合物/粘土纳米复合材料的 微观结构和阻隔性能*

卢春生^{1,2,†} 米耀荣¹

(1 悉尼大学航空机械机电工程学院先进材料技术中心 新南威尔士 2006 澳大利亚)

(2 中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室 北京 100080)

摘要 在聚合物基体中掺入少量的层状硅酸盐所制备的聚合物/粘土纳米复合材料,其阻隔性能明显地优于纯聚合物及其传统的复合材料. 实验及分析结果表明,聚合物/粘土纳米复合材料的微观结构和阻隔性能主要受控于粘土剥离后的径厚比. 一简单的重整化群模型被用来评估粘土几何因素(诸如径厚比、取向、剥离程度等)对聚合物/粘土纳米复合材料阻隔性能的影响,所得到的逾渗阈值及最佳粘土含量与实验结果吻合.

关键词 聚合物/粘土, 纳米复合材料, 剥离, 阻隔, 逾渗, 重整化群

Breaking up the whole into parts : the microstructure and barrier properties of polymer – clay nanocomposites

LU Chun-Sheng^{1,2,†} MAI Yiu-Wing¹

(1 Centre for Advanced Materials Technology (CAMT), School of Aerospace, Mechanical and Mechatronic Engineering J 07, The University of Sydney, NSW 2006, Australia)

(2 LNM, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

Abstract The barrier properties of polymer – clay nanocomposites with a small amount of inorganic layered – silicate fillers are remarkably superior to those of neat polymers or their conventional counterparts. The results show that the aspect ratio of exfoliated silicate platelets plays a critical role in controlling the microstructure of polymer – clay nanocomposites and their barrier properties. A simple renormalization group model is proposed to assess the influence of geometric factors (such as aspect ratio, orientation, and extent of exfoliation) of clay fillers on the barrier properties of polymer – clay nanocomposites. The estimated percolation thresholds of clay content for minimum permeability are in good agreement with experimental data.

Keywords polymer/clay, nanocomposite, exfoliation, barrier, percolation, renormalization group

粘土常被用作作为陶瓷器皿的原料,其最基本的特性是遇水坍塌和层状结构. 常见的粘土矿物有高岭土、蒙脱土、皂石、汉克特石、云母等. 日本丰田研究中心的研究人员首先发现,将尼龙 6 的单体分散进粘土层的间隙并发生聚合反应,就能合成尼龙 6/粘土复合材料^[1]. 随着反应的进行,粘土层的层间距最终可达到 10 nm 以上. 通过独特的插层复合技术,可将粘土颗粒分散为纳米级厚度的片层. 利用这种“化整为零”的技术所制备的聚合物/层状硅酸盐 (polymer/layered silicate, PLS) 纳米复合材料,具有

传统复合材料难以比拟的优异的物理力学性能. 在众多的粘土矿物中,最有应用价值的层状硅酸盐为蒙脱土. 因此,PLS 纳米复合材料又简称为聚合物/粘土纳米复合材料.

PLS 纳米复合材料是一类新型的有机无机复合材料,其最显著的特征之一是仅添加少量的粘土,就可大大地提高聚合物材料的强度、刚度、热稳定性

* 澳大利亚研究局 (ARC) 资助项目

2005-10-18 收到初稿 2005-11-11 修回

† 通讯联系人. Email: chunsheng.lu@ aeromech. usyd. edu. au

及阻隔性能等. 而单纯地混合粘土颗粒所制成的聚合物/粘土复合材料并不能显著提高这些性能. 由于加入的粘土含量很小, PLS 纳米复合材料仍然保持了聚合物材料本身所特有的优良特性(如比重小等). 加上插层复合这一经济实用的制备工艺, PLS 纳米复合材料已成为当今聚合物材料基础研究和开发应用的热点^[2].

以蒙脱土为例, 这种矿物晶体具有类似三明治(sandwich)一样的微观结构. 每两层四面体的硅土间夹有一层八面体的矾土, 其硅土片层的厚度约为 1 nm, 片间距不到 1 nm. 因此, 分解后单片硅土具有很高的径厚比(aspect ratio), 一般约为 10—1000. 根据粘土片的形貌及其与聚合物基体的结合强度, PLS 纳米复合材料一般有两种典型的微观结构: 插层(intercalation)和剥离(exfoliation). 插层是指聚合物分子链插入粘土颗粒的片层间并使其间距增大, 形成有良好取向的结构[如图 1(a)所示]; 而剥离是指粘土颗粒被完全分开成单片分散在聚合物基体中(见图 1). 实际上所得到的 PLS 纳米复合材料的微观结构介于两者之间.

由于粘土的阻隔作用, 水或气体分子不能直接透过粘土片层. 如图 1(b)所示, 水或气体分子将沿着一条曲折的路径扩散. 因此, 实际的分子扩散路径长度 d' 远大于薄膜的厚度 d . 根据这一曲折路径假设, PLS 纳米复合材料的阻隔性能取决于所谓的曲折因子 $\tau = d'/d$ ^[3]. 对如图 1(b)所示的理想情形, 曲折因子

$$\tau = \frac{d'}{d} = 1 + \frac{L}{2W}\phi. \quad (1)$$

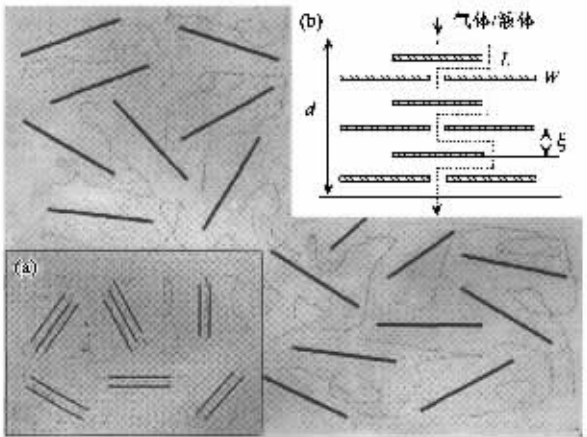


图 1 剥离后粘土在聚合物基体中的分布示意图 (a) 插层情形; (b) 简单的曲折路径模型

显而易见, PLS 纳米复合材料的阻隔性能随着径厚比 L/W 和粘土含量 ϕ 的增加而增大. 然而, 最

近的实验结果表明, 影响其阻隔性能的因素远比此复杂, 并且发现存在着一最优粘土含量 ϕ_c ^[4,5]. 事实上, PLS 纳米复合材料的阻隔过程类似于水或气体分子在一主要由径厚比所控制的受限空间中的逾渗(percolation)现象^[6].

重整化群(renormalization group)和标度律及普适性一起被称为临界现象研究的三大支柱. 重整化群理论的基本原理是通过改变粗视化程度来定量地获得物理量的变化. 基于实空间重整化群的简单模型已被用于诸如岩石破碎、地震预报等的研究^[7]. 相似的方法可用来研究 PLS 纳米复合材料的阻隔性能. 假定 PLS 纳米复合材料由许多单元组成, 一单元起阻隔作用的概率为 p . 构造其重整化变换 $p' = R_b(p)$ 是最关键的一步, 其中 p' 为重整化后元胞(更大一级尺度上的单元)起阻隔作用的概率. 如图 2 所示, 一个粗视化后的元胞由 8 个单元组成, 其中标度因子为 $b = 2$. 通过简单的统计分析可知, 该元胞包含 $2^8 = 256$ 种状态, 而其中仅有 22 种拓扑不变的构型. 这里, 含有剥离的粘土片的单元(用黑点表示)被认为起阻隔作用. 考虑到液/气体分子的渗透主要沿压差方向(假定从上到下), 在一些拓扑构型中, 只有部分经重整化后的元胞起阻隔作用, 如图 2 中的 4a, 4d, 4e, 5a, 5b, 6a 所示. 以包含有 4 个阻隔单元的元胞为例, 其重整化后元胞起阻隔作用的概率 $p' = 16 p^4 (1 - p)^4$. 综合所有情形, 就可得到该模型的重整化变换 $p' = R_b(p)$ 的具体表达式. 求解迭代方程(令 $p' = p$), 即可得到临界阻隔概率 $p_c = 0.718$. 有关该模型的详细讨论, 请参阅近期发表在 Phys. Rev. Lett. 上的论文^[8].

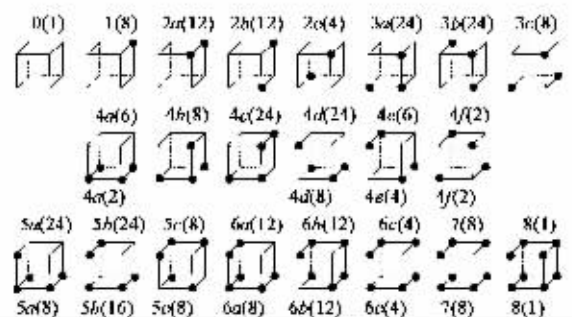


图 2 重整化群模型, 其中元胞下面的黑体字表示相应的元胞全部或部分起阻隔作用

接下来需要考虑如何计算含有剥离的粘土片单元的阻隔概率 p . 根据经典的悬浮理论, 要使剥离的粘土片能够均匀地分散在聚合物基体中, 两片间的距离应不小于粘土片的直径. 当粘土的体积含量较

小时,其几何因素诸如插层/剥离程度、分散程度、取向角 θ 等的影响可逐个独立考虑. 这里,粘土颗粒的插层/剥离程度正比于剥离后粘土片的径厚比 L/W , 粘土片的取向可通过引入一取向因子 S 表示. 取向因子 S 和取向角 θ 间的关系为: $S = \langle 3\cos^2\theta - 1 \rangle / 2$. $S = 1$ ($\theta = 0^\circ$) 对应于最优阻隔排列 [如图 1(b)所示], 相反地, $S = -1/2$ ($\theta = 90^\circ$) 对应于最差阻隔排列. 当剥离后的粘土片完全随机分布时, $S = 0$ ($\theta = 54.74^\circ$). 进一步假设剥离后粘土片在聚合物基体中均匀分布, 其分散程度等于粘土颗粒的体积含量, 即 $\xi/W = \phi$. 综合这些主要的几何因素, 我们可得到如下计算粘土颗粒临界体积

含量的简单公式:

$$\phi_c = \frac{3}{2S+1} \left(\frac{L}{W}\right)^{-1} P_c \quad (2)$$

如图 3 所示, 模型预测的粘土含量与实验结果吻合^[8].

作为其众多应用领域之一, PLS 纳米复合材料有望成为未来的轻型汽车材料. 在温室效应和能源(石油)短缺日趋严重的今天, PLS 纳米复合材料正在受到格外关注. 但在其实用化、产业化的过程中, 仍有许多基础理论问题有待解决. 可以预计, 随着研究的深入开展, PLS 纳米复合材料将会在食品包装、电子封装、航空航天、生物医学材料等领域得到更加广泛的应用.

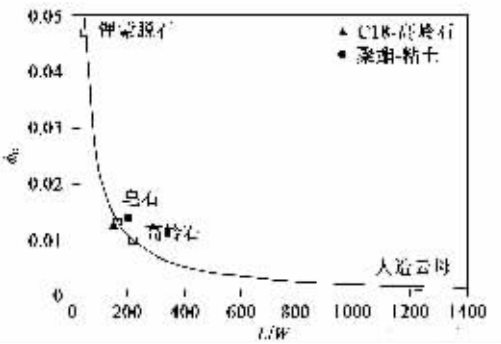


图 3 模型预测的粘土含量与实验结果的比较

参 考 文 献

[1] Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M *et al.* J. Mater. Res., 1993, 8: 1179.
 [2] 漆宗能, 尚文字. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践. 北京: 化学工业出版社, 2002
 [3] Nielsen L E. J. Macromol. Sci. Chem., 1967, A1: 929
 [4] Bharadwaj R K, Mehrabi A R, Hamilton C *et al.* Polymer, 2002, 43: 3699
 [5] Sina Ray S, Okamoto K, Okamoto M. Macromolecules, 2003, 36: 2355
 [6] Hamilton B, Jacobs J, Hill D A *et al.* Nature, 1998, 393: 443
 [7] Allégre C J, Le Mouél J L, Provost A. Nature, 1982, 297: 47
 [8] Lu C, Mai Y-W. Phys. Rev. Lett., 2005, 95: 088303

· 物理新闻和动态 ·

超巨磁电阻锰酸盐具有与高温超导体相似的费米面

美国斯坦福大学的沈志勋小组, 利用角分辨光发射谱(ARPES)手段, 研究了超巨磁电阻锰酸盐 $La_{1.2}Sr_{1.8}Mn_2O_7$ (LSMO) 的电子结构. 他们发现, 低温下的 LSMO 具有与欠掺杂铜氧化物超导体(例如 $La_{1.9}Sr_{0.1}CuO_4$, LSCO)极为相似的费米能隙. 能隙在正布里渊区的分布具有“节-反节”二分特征, 即每转过 45° “节”与“反节”相间出现. 这表明, 在 LSMO 中传导电子与晶格振动的耦合, 对决定材料的输运性质起重要作用. 同时, 新发现也向原先公认的观点——“节-反节”二分性是高温超导体的特有属性——提出了挑战.

十年前, 对 LSCO 的 ARPES 研究表明, 当温度从室温降低, 即使样品仍处于超导转变温度以上, 原本连续的费米面也会发生破缺. 在“反节”方向(Cu-O 键方向)出现费米能隙. 当 $T < T_c$, 能隙幅值更大, 形成“超导能隙”. 然而, 在“节”方向, 能隙始终为零. 这种“节”与“反节”的二分性, 被认为是与高温超导 Cooper 对的 d 波对称性密切相关的.

LSMO 在电输运性质方面与高温超导体大相径庭. 当温度降至“金属-绝缘体”转变温度以下, LSMO 的电阻随温度的降低而减小, 材料成为铁磁金属. 沈志勋小组此次 ARPES 研究表明, 在低温铁磁态, 沿着“节”方向(与 Mn-O 键方向成 45° 角)测得的费米面非常清晰. 这意味着, 材料在此方向上金属性强, 传导电子之间的相互散射以及传导电子被声子散射的几率, 由于材料的铁磁有序而受到了扼制.

根据研究者的测量, LSMO 的二维费米面, 包含有 4 对“平行直线段”, 即费米面有“蜂巢”(nesting)结构. 这将有助于特定动量的声子, 经散射过程, 改变电子的运动方向, 但同时保持电子能量(E_F)基本不变. 因此, 在微观上(费米面谱和能隙)各向异性的 LSMO, 在宏观电导上表现为各向同性.

(戴闻 编译自 Nature, 2005, 438, 435 和 474)