

聚丙烯蒙脱土纳米复合材料研究进展

吴兆权 陆玉本

姜苏俊 李光宪

(东莞毅兴塑料原料有限公司 523940)

(四川大学高分子材料科学与工程系,成都 610065)

摘要: 综述了国内外聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料在制备方法、形态结构、物理机械性能和流变特性等方面的研究进展,并提出了聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料今后的研究方向和发展前景。

关键词 聚丙烯 蒙脱土 纳米复合(杂化)材料 制备方法 形态结构 物理机械性能 流变特性

纳米复合材料(nanocomposite)最早是由 Roy 和 Komarneni 于 1984 年提出的。聚合物纳米复合材料是以聚合物为连续相,分散相尺寸至少在一维方向上为 1~100 nm 量级的一种超微细化、均匀分散的复合材料。它的制造方法可分为插层复合法、溶胶-凝胶法、分子复合法和超微细粒子直接分散法等。其中,插层复合法较为成功地解决了工业化生产中的超微细粒子二次凝聚的技术难题,极大地推动了聚合物纳米复合材料地工业化进程。插层复合法又可大致分为两种:插层聚合法和聚合物插层法。其中,插层聚合法是将聚合物单体插入到蒙脱土矿物的层间域,接着进行原位聚合;聚合物插层法是指将聚合物溶液或熔体直接嵌入到蒙脱土矿物的层间域。一般来说,采用插层复合法可以得到两种纳米复合材料:插层型(intercalated)和剥离型(exfoliated or delaminated)。大量的研究表明,剥离型纳米复合材料的性能明显优于插层型纳米复合材料。从实现工业化的角度看,聚合物熔体插层法将更为有利。因此,众多的研究者致力于用聚合物熔体插层法来制备聚合物/蒙脱土纳米复合材料的研究。

目前,利用插层聚合法首先开发成功了尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料。后来,对聚合物/蒙脱土纳米复合材料的研究几乎已经扩展到每一种聚合物。例如聚酯、聚酰亚胺、环氧树脂、聚苯乙烯、聚己内酯和丙烯酸酯聚合物。然而,只有聚合物分子中含有极性功能基团(如:酰胺和酰亚胺基团)才能获得剥离型的均匀分散的蒙脱土纳米复合材料。这是因为蒙脱土片层间有极性的羟基基团,只能与那些含有极性功能基团的聚合物相容(compatible)。聚丙烯是一种被广泛应用的聚烯烃类聚合物。由于聚丙烯分子链没有任何极性功能基团和可反应性基团,难以插入蒙脱土片层之间,以至于不能得到插层型或者剥离型的蒙脱土纳米复合材料。因此,如果能够找到一种有优良的插层能力且与聚丙烯有良好相容性的聚合物或者齐聚物,就能解决聚丙烯与蒙脱土之间的相容性问题,使聚丙烯能够插入蒙脱土片层间,获得插层型甚至剥离型的聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料。本文综述了国内外聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料在制备方法、形态结构、物理机械性能和流变性能等方面的研究进展。

1. 形态结构和物理机械性能研究

研究者们采用了多种制备聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料的方法。有的单独采用溶液插层法、熔体插层法,有的将多种方法结合起来,以期得到剥离型性能优异的聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料。他们用 X 射线衍射来预测得到的复合材料的形态结构,然后用透射电子显微镜得到证实。并且用所得到的形态结构来解释其物理机械性能的变化。

1.1 聚合物溶液插层法

最早进行聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料研究的是 N. Furuichi 等研究者。他们选用亲水性绿土(SWN)和疏水性绿土(SAN),用甲基-三甲氧基硅烷(MTMS)作为表面改性剂,以甲苯为溶剂采用溶剂插层法制备了 PP/SAN 和 PP/MTMS-SAN 杂化材料和用熔体插层法制备了 PP/SWN 杂化材料,并比较了三种杂化体系的性能。透光率能够反映分散相在树脂基体中的分散状况。PP/MTMS-SAN 的透光率较大,与纯 PP 的比较接近;而 PP/SWN 的透光率最小。另外,从透射电镜照片也可看到 PP/SWN 中 SWN 颗

粒较大；而另外两种材料的 SAN 颗粒均较小，且在 PP 基体中分散均匀。从分析结果表明，MTMS-SAN 在 PP 基体中的分散性比 SAN 的要好，但是 PP/ MTMS-SAN 的机械性能却比 PP/SAN 的差，与预测恰恰相反。他们没有获得 MTMS-SAN 与 PP 基体亲和性的数据，只是认为只有当 MTMS-SAN 被剥离成更薄的片层时，增加与 PP 基体间的界面面积和粒子本身的径厚比（aspect ratio），才能充分发挥蒙脱土的主导增强效应。此外，在制备过程中加入甲苯后，虽然能保持蒙脱土片层之间较大的间距，但一旦除去甲苯后，蒙脱土的层间状态便回复到最初的结构状态。他们没能证实 PP 大分子是否已经插入到了蒙脱土片层之间；即使 PP 大分子的确已经插入到了蒙脱土片层之间，那么也不能否定当除去甲苯时同时把 PP 大分子从蒙脱土间拉出来的可能性。尽管如此，用这种方法获得的分散效果要比传统共混方法好。这表明制备这种材料具有较大的潜力，关键时如何确保 PP 大分子能够插入到蒙脱土片层中，同时使蒙脱土尽可能均匀分散在基体中，以得到较好的力学性能。

1.2 聚合物熔体插层法

聚合物熔体插层法是一种最有希望实现工业化的聚合物/蒙脱土纳米复合材料的方法，因此国内外的研究者们大都采用这种方法来制备和研究聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料。

1.2.1 国外研究进展

由于聚丙烯是非极性的，难以插入极性的蒙脱土片层之间，难以得到插层型或者剥离型的蒙脱土纳米复合材料。因此，A. Usuki 等人组成的研究小组探索出了一种新的设计思想，那就是选用有优良的插层能力且与聚丙烯有良好相容性的聚合物或者齐聚物作为插层剂（增容剂），以期将聚丙烯插入蒙脱土的片层之间。他们首先将聚烯烃二醇（PO-OH）齐聚物增容剂在甲苯溶液中通过其分子链上的羟基和蒙脱土片层间的含氧基团之间强烈的氢键作用而插入用二（十八烷基）二甲基季胺盐（DSDM）处理钠-蒙脱土（Na-Mt）得到的亲有机土（organophilic clay: DSDM-Mt）片层间，得到 DSDM-Mt/PO-OH 复合物；这样，蒙脱土片层之间的距离增大，静电相互作用减弱。然后，聚丙烯和 DSDM-Mt/PO-OH 复合物共混，获得了蒙脱土在聚丙烯中良好分散的杂化材料；但是，仍然有一些蒙脱土的团聚体存在于聚丙烯基体中。他们认为对于作为增容剂的功能化聚丙烯齐聚物的结构而言，有两个因素对于获得完全均匀分散的蒙脱土纳米复合材料至关重要：一是它必须含有一定数量的极性基团，以便通过氢键作用插入到层状的硅酸盐片层之间；二是它必须和 PP 相容。由于极性基团会影响齐聚物增容剂与 PP 的相容性，因此存在一个最佳的极性官能团含量。M. Kawasumi 等在这一重要思想的指导下，接着选用了两种不同酸值的 PP-g-MA 齐聚物（PP-g-Ma-1001，酸值=26mmolKOH/g；PP-g-MA-1010，酸值=52mmolKOH/g）作为增容剂和两种有机蒙脱土（C18-Mt 和 C18-Mc）研究了齐聚物与 PP 的相容性对蒙脱土在 PP 基体中分散性的影响和杂化效应对复合材料动态机械性能的影响。结果表明：两种 PP-g-MA 都有很强的插层能力，而 PP-g-MA-1001 与 PP 的相容性比 PP-g-MA-1010 要好得多。对于用 PP-g-MA-1010 作增容剂的 PP/蒙脱土杂化材料，没有发现 PP 已经插层进了蒙脱土的片层之间；而用 PP-g-MA-1001 作增容剂的 PP/蒙脱土杂化材料中，蒙脱土能够更好地被剥离和分散，其在高于 T_g 温度下的储能模量也高于前者的。因此，要获得剥离型的均匀分散的蒙脱土杂化材料，作增容剂的齐聚物必须同时具有两个条件：一是插层能力强；二是和 PP 的相

容性好。这与 A. Usuki 等得出的结论是一致的。此外，用 C18-Mc 的杂化材料比用 C18-Mt 的储能模量高，这是因为 Mc 比 Mt 的刚性好。PP-g-MA-1001 和 C18-Mc 联用会有最好的增强效果，在 80 °C 时，其相对储能模量是纯 PP 的两倍，是 PP/PP-g-MA 的 2.4 倍。

后来，N. Hasegawa 等先将 PP-g-MA 与有机化蒙脱土 C18-Mt 以不同比例在双螺杆挤出机中熔融共混制得 C18-Mt/PP-g-MA 母粒，然后将该母粒和 PP 共混制得 PP 蒙脱土杂化材料。结果表明，部分硅酸盐片层在 PP 基体中已经达到了纳米尺度上的分散。当 PP-g-MA 与 C18-Mt 的比例增加时，分散相粒子变得更小和分散得更均匀；这表明 PP-g-MA 改善了蒙脱土在 PP 基体中的分散性。所得的 PP 杂化材料的动态储能模量在低于 130 °C 时比纯 PP 的都高。例如，在 80 °C 时，含有 5wt% C18-M 和 22wt% PP-g-MA 的 PP 杂化材料的动态储能模量是纯 PP 的 1.8 倍。并且认为蒙脱土在树脂基体中的分散性提高，则蒙脱土的增强效应越显著。

由于官能化的聚丙烯齐聚物（如 PP-g-MA，PP-OH）对于制备聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料至关重要，M. Kato 等选用了三种 PP 齐聚物（PP-g-MA-1010，酸值 = 52mgKOH/g；PP-g-MA-110TS，酸值 = 7mgKOH/g；PP-OH-1210，OH 值 = 54mgKOH/g）来研究他们对蒙脱土的插层行为和插层能力。结果表明，这些齐聚物的插层能力似乎不受其分子量和官能化基团的种类的影响，而只与其极性官能团的含量有关。具有高酸值的 PP-g-MA-1010 和 PP-OH-1210 能够插入蒙脱土的片层之间，而低酸值的 PP-g-MA-110TS 则不能插入。通过计算发现，要使官能化的聚丙烯齐聚物具有强的插层能力，则大约每 25 个 PP 单体单元须有一个极性基团(carboxyl group or hydroxyl group)。

最近，N. Hasegawa 等通过熔体共混法制备了马来酸酐改性的 PP/蒙脱土杂化材料。在这些杂化材料中，蒙脱土的硅酸盐片层剥离，以单片层形态分散在树脂基体中。与基体树脂相比，含 5% 蒙脱土杂化材料的拉伸模量在 25 °C 时提高了 0.9 倍，拉伸强度提高了 20%；动态储能模量在 60 °C 时提高了 1.5 倍。但与未改性 PP 相比，机械性能却有所下降。H. N. Pham 等用熔体挤出法制备了马来酸酐改性的 PP/蒙脱土纳米复合材料（PPCN），着重研究了该复合材料的形态结构。它们发现有三种结构层次：一是位于蒙脱土层间（2~3nm）受限的 PP-g-MA 分子链；二是 7~15nm 厚的 PP-g-MA 片晶；三是直径为 10 μ m 的无序球晶。另外，由于由分散的蒙脱土粒子形成的狭窄空间和 PP 分子链插入硅酸盐片层间，导致了 γ -晶相的产生。

1.2.2 国内研究进展

在国内，也有一些研究者在研究开发 PP/蒙脱土纳米复合材料，大都采用易于工业化生产的熔体插层法。陈中华、龚克成等用十六烷基溴化铵嵌入到具有层状结构的膨润土片层中，经与聚丙烯熔融共混制备了 PP/改性膨润土插层复合材料，研究了复合材料的结构特征和结晶行为。结果表明，膨润土片层是以比较均匀的状态分散在 PP 基体中的，片层厚度约为 20~40nm，并且具有网状分布的特征。在研究膨润土对 PP 结晶行为的影响后发现：未改性膨润土和改性膨润土都不是 PP 的 β 晶成核剂，在 PP 结晶的过程中未参与异相成核作用；随着改性膨润土含量的增加，PP 的结晶度具有下降的趋势；另外，改性膨润土含量的变化对 PP 微晶尺寸的影响没有明显的规律，但还是可以证明膨润土未参与 PP 的结晶作用。复合材料的缺口冲击强度得到大幅度地提高，而拉伸强度则基本保

持不变。例如，当改性膨润土含量为 1% 时，缺口冲击强度比纯 PP 提高了近 4 倍，而拉伸强度只降低了 13.04%。

刘晓辉、范家起等用原位接枝插层法成功地制备了聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料 (PPMNC)。采用 X 射线衍射研究了复合材料中蒙脱土硅酸盐片层间距，发现硅酸盐片层间距从 1.94nm 升至 4nm 左右；同时研究了 PPMNC 的动态力学性能，结果表明：PPMNC 的动态储能模量明显高于聚丙烯的，尤其在 $T > T_g$ 高温段，甚至可以达到聚丙烯基体的两倍。它们所采用的方法虽然不完全具备实用性，但提出了一种可能性：选择适当的单体作为桥联剂，完全可以在熔融状态下直接制备 PPMNC。

于建、沈鸿等用直接注射法制备了聚丙烯/蒙脱土复合材料，考察了其结构和性能方面的特征。结果表明：蒙脱土可以在插层剂（以酯环化合物为主的复合物）存在的条件下被插层，且其硅酸盐片层间距的变化完全取决于插层剂对蒙脱土的溶剂化作用，而和熔融混炼中热和机械能的作用无关；插层剂虽不能使非极性的 PP 分子本身对蒙脱土产生插层作用，但有助于使其易于分散在蒙脱土颗粒之间，使 PP/蒙脱土复合体系中作为复合分散相的蒙脱土形成两种结构层次：第一种结构层次是被分散在 PP 树脂中的蒙脱土颗粒，第二种结构层次是处于蒙脱土颗粒中被插层剂等间隔地隔离开的硅酸盐片层；复合体系的冲击强度和硅酸盐片层间距之间有良好的相关性，插层剂添加量增加，可以使 PP/蒙脱土复合体系实现较好的增韧效果，但其拉伸强度将有一定程度的下降。

徐卫兵、戈明亮等用熔体插层法制备了聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料，通过 XRD 和 DSC 等手段研究了其结构和结晶行为。结果表明，通过熔体插层法，聚丙烯可以插层进入蒙脱土的片层间形成纳米复合材料；在蒙脱土含量为 3% 时，复合材料的冲击强度大幅度提高，但拉伸强度略有下降；有机蒙脱土的加入对聚丙烯的结晶行为有一定的影响，导致结晶温度提高，结晶度略有上升，起到了异相成核剂的作用。这与陈中华、龚克成等的研究结果不一致。

邹志明、章永化等研究了改性蒙脱土对聚丙烯的抗紫外老化作用。结果表明，添加少量的有机蒙脱土可以使聚丙烯的模量、冲击强度和耐紫外老化性能明显提高。

1.3 插层聚合、聚合物溶液插层和熔体插层法相结合

Y. Kurokawa 等将插层聚合、聚合物溶液插层和熔体插层相结合制备了 PP/绿土杂化材料，其基本思想在于：将蒙脱土均匀分散在另外一种有较大极性且和 PP 亲和性好的树脂中，再与 PP 共混。他们的实验过程大致可以分为三步：（1）将疏水绿土 SAN、单体 DAAM 和引发剂 AIBN 分别溶解在甲苯中，然后混合进行插层聚合，得到插层复合物 SPD；（2）将 PP 接枝马来酸酐(m-PP)溶解在甲苯中，然后和 SPD 混合，m-PP 进行插层复合，得到 SPD/m-PP 插层复合母料；（3）将 PP 与 SPD/m-PP 熔体共混得到 SPD/ SPD/m-PP/ PP 复合材料。结果表明，在 SPD/m-PP/ PP 复合材料中，蒙脱土片层被很好地剥离，并均匀分散在基体树脂中。后来，他们选用经过有机化处理的天然蒙脱土 MAN，采用与上述相同的工艺过程制备了 MAN/m-PP/PP 复合材料。X 射线衍射 (XRD) 结果表明在 MAN、MAN/m-PP 和 MAN/m-PP/PP 中，MAN 蒙脱土的层间距并没有发生明显的变化，但是用 Scherrer 方程计算得到的晶体厚度却依次大幅度减小，表明蒙脱土原始的堆积结构剥离成了更薄的片层。与纯 PP 相比，MAN/m-PP/PP 的机械性能有大幅度的提高，热变形温度提高了 10℃；在相同的含量下，MAN/m-PP/PP 的机械性能比 Talc/PP 的更好。但是，这种制备方法过程过于复杂，难以工业化应用。

后来，A. Oya 等研究了控制 PP/蒙脱土纳米复合材料机械性能的两个因素：一是聚合产生的少量聚二乙酰酮丙烯 胺 (DAAM)；二是蒙脱土的种类。他们采用了两种工艺路线：路线 (1) 与 Y. Kurokawa 等人采用的完全相同；路线 (2) 与前一种相比只是没有 DAAM 聚合插层这一步。选用了三种蒙脱土：疏水褐土 (HC)、疏水蒙脱土 (MM) 和疏水云母 (MC)。研究结果表明：采用工艺路线 (1)，即使有 DAAM 聚合物存在于纳米复合材料中，也不一定会使堆积的蒙脱土片层更好地剥离；而且，采用两种工艺路线制备的纳米杂化材料几乎具有相同的物理机械性能。因此，DAAM 聚合物对纳米复合材料不会产生实质性的影响。此外，MC 和 MM 对复合材料具有更好的增强效果，尽管它们在所得的杂化材料中分散得不及 HC 均匀。这是因为 HC 的刚性不及 MC 和 MM 的好。还有另外一个可能的原因是：复合材料中的 MC 和 MM 的径后厚比较 HC 的大 (具有较大长径比 (aspect ratio) 的矿物填料对复合材料有更好的增强效果)；但作者从所得的实验结果无法证实这一点。

2. 流变性能研究

由于聚合物/蒙脱土纳米复合材料特殊的形态结构，最近也引起了聚物流变学研究者的广泛兴趣，期望从流变学的角度来理解其形态结构的特殊性。一般而言，聚合物/蒙脱土纳米复合材料的结构可以用 XRD 和 TEM 进行分析。其中，TEM 照片提供了一种直接观察从而定性理解其微观结构的方法，而广角 X 射线衍射 (WAXD) 成为一种确定蒙脱土中周期性排列的硅酸盐片层间距的手段。然而，当蒙脱土处于剥离状态时，其片层的周期性排列消失，再加上 WAXD 弱的衍射峰强度和低的衍射峰分辨率等缺陷，它就不能提供确定的微观结构方面的信息，特别是对于蒙脱土含量很少的复合体系，其缺点表现得更为明显。而流变性能测试则提供了一种评价纳米粒子在聚合物基体中分散状态的有力手段，因为粒状悬浮液的流变性质对分散相的结构、粒子大小、形状和表面特性敏感。

鉴于此，G. Galgali 等将蠕变测试和 WAXD 相结合来监控聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料在杂化过程中其微观结构的微妙变化，提供了一种特别有效的用于从微观结构理解聚合物层状硅酸盐杂化材料反常的流变特性本质的解析方法。它们发现聚合物层状硅酸盐纳米复合材料表现出一种固状流变响应 (solidlike rheological response)，包括在高剪切应力下出现表观屈服 (apparent yielding) 和粘度对蒙脱土含量的强依赖性等。固状流变响应与纳米复合材料的精细结构无关，即是说无论聚合物分子链在蒙脱土片层中是链端受限固定的 (end-tethered) 还是熔体插层的 (melt intercalated)，都会有固状流变响应。这种层状硅酸盐纳米复合材料的典型流变响应根源于硅酸盐片层间的摩擦相互作用，而不是在片层间的受限聚合物分子链的活动性减弱的缘故。特别的是粘度大幅度上升并不是由于分子链受限而产生的高粘流活化能垒。此外，纳米复合材料的蠕变行为对其微观结构的变化非常敏感。蠕变实验和 XRD 结果表明在退火过程中，蒙脱土晶体边缘的硅酸盐片层可能被剥离进入基体中；当有增容剂时，蒙脱土片层剥离的可能性更大；被剥离的片层能将不同的硅酸盐晶体桥联起来形成逾渗网络 (percolating network)，强烈地阻碍变形。

近来，J. S. Michael 等研究了聚丙烯/蒙脱土杂化材料的线性和非线性流变特性，获得了关于该复合材料微观结构方面的信息。在小振幅振荡剪切试验中发现：在有限的应变范围内出现线性流变行为；该杂化材料的储能模量相对于纯聚丙烯显著提高了，特

别是在低频下的提高幅度更大；当蒙脱土含量超过 2.0wt% 时，在低频下的动态模量出现一个平台。在非线性测试中发现流变响应对所施加的变形极其敏感；在回流（flow reversal）试验中应力上冲值（overshoot）对静置时间（rest time）敏感表明即使在静态下杂化材料的结构也在发展变化，这与 G. Galgali 等的研究结果一致；而且，应力上冲的无量纲值与蒙脱土的含量成线性比例。他们根据所得的流变特性推断出该杂化材料的结构为由多片层微区形成的弱聚集的网络，该网络在流动时破裂，而在静态时重新建立；由有序的多片层组成的亚微观粒状微区是导致非线性形变的主要结构，是非布朗的（non-Brownian）和不等轴的；而且，这些微区之间的相互吸引导致了静态下的结构发展和剪切停止后结构网络的重新形成。

3. 结语

聚合物/无机纳米复合材料将无机物的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与聚合物的韧性、易加工性等完美的结合起来，性能优异，可广泛地应用于各个领域。而聚丙烯的工程化一直是材料科学家们致力解决的问题。就增韧而言，广泛采用的是以橡胶或者热塑性弹性体为增韧剂来提高聚丙烯的韧性，但韧性的提高是与其刚性和强度的下降为代价的；如果以常规无机填料进行增强，则其韧性下降。如果使用无机纳米粒子来改性，则能起到既增强又增韧的目的，还可赋予其它一些重要性能，如抗紫外老化、阻燃性和阻隔性提高等。聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料便是聚丙烯工程化的一条重要的途径，已经成为国内外的研究热点之一，也取得了一些研究成果。但是，大都集中在制备方法、形态结构和宏观物理机械性能的研究，对于聚丙烯插层的热力学和动力学研究和聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料在外力作用下的形变和增强机理尚未涉足，而且对于蒙脱土的加入对聚丙烯分子链的运动及结晶行为的影响等研究得都不深入；而且，有些研究结果之间还存在着不一致性，也还没有成功的应用实例。相信随着众多研究者的参与，对聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料的形成机制、微观结构和流变特性等方面都会得到更深入的理解，从而开创一条聚丙烯工程化的新途径