

聚丙烯/层状硅酸盐纳米复合材料的制备、结构和性能

谢少波^{1,2}, 张世民^{1*}

(1. 中国科学院化学研究所 分子科学中心 工程塑料国家重点实验室, 北京 100080;

2. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要:聚丙烯/层状硅酸盐纳米复合材料可通过丙烯单体插层聚合、聚丙烯溶液插层和聚丙烯熔融插层等方法制备, 得到插层型或剥离型纳米复合材料, 形成了与传统填充型聚合物复合材料不同的微观结构, 其机械性能、热性能、阻隔性能和流变性能等明显提高。由于聚丙烯的非极性及其层状硅酸盐纳米复合材料制备方法的特殊性, 该研究具有一定的理论价值。

关键词:黏土; 层状硅酸盐; 聚丙烯/层状硅酸盐纳米复合材料

1 概述

聚丙烯(PP)是一类应用广泛的通用型聚烯烃塑料, 且产量极大。为了提高聚丙烯在应用中的竞争力, 就必须使聚丙烯同时具有更高的尺寸稳定性、热变形温度、刚度、强度、阻隔性和低温冲击性能, 而同时还不降低其易加工性能, 因而采用熔融加工方法制备填充型的聚丙烯复合材料备受关注, 通常使用的填料包括微米尺寸的玻璃纤维、 CaCO_3 、 SiO_2 云母和滑石粉等。大的长径比或径厚比(即各向异性)的填料在树脂增强中特别有效, 而纳米技术的发展使得制备多种具有各向异性的纳米材料成为现实, 因此近年来采用纳米粒子增强增韧已经形成聚丙烯改性的热点课题。但由于纳米粒子巨大的表面积和强大的粒子间相互作用使得填料极易团聚结块难以分散, 难以直接将纳米粒子与聚丙烯基体形成纳米复合材料。最近几年, 人们又企图通过聚合或聚合物加工的方法原位生成均匀分散的具有高的长径比(或径厚比)和良好的界面粘接的各向异性纳米粒子来增强增韧聚合物材料, 广泛应用的无机填料是层状硅酸盐(layered silicate), 其结构单元的厚度约 0.95nm , 在形成的复合材料中纳米粒子的长径比可达到 $100\sim 1000$ ^[1]。目前研究较多并具有实际应用前景的层状硅酸盐是 2:1 型黏土矿物, 如蒙脱石(montmorillonite), 锂皂石(hectorite)和海泡石(sepiolite)等。从结构上看, 所形成的聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料有 2 种理想的微观结构: 插层型(intercalated); 剥离型或解离型(exfoliated or delaminated), 包括有序剥离型和无序剥离型。图 1 为典型的聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的结构示意图^[2]。

采用此方法形成的纳米复合材料具有传统复合材料无可比拟的优点。由于无机纳米粒子是原位形成的, 因而无机纳米相能够均匀分散, 有机/无机具有强界面结合和自组装, 材料具有更高的热变形温度、高强度、高刚度、低的气/液透过性和高的热阻隔性能。因此, 自从 1987 年日本丰田研究中心^[3]首先报道了聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的制备以来, 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料近些年来越来越成为科学研究和工商界关注的热点, 对此已有人作过综合评述^[2,4,5]。通常,

作者简介:谢少波(1971—), 博士生, 研究方向为有机-无机杂化纳米复合材料;

* 通讯联系人。

层状硅酸盐由于其含有极性的羟基基团($-OH$),只能与含有极性基团的聚合物进行复合;而对于不含极性基团的聚丙烯,一般认为硅酸盐片层在PP基体中的均匀分散是不可能实现的。但自从1996年Oya等^[6]第一次报道了聚丙烯/层状硅酸盐纳米复合材料的制备以来,有关聚丙烯/层状硅酸盐纳米复合材料的研究成为目前的研究热点,本文拟从制备、结构和性能等方面对近几年来的研究进展进行评述,以推动我国聚丙烯通用塑料的工程化进程。

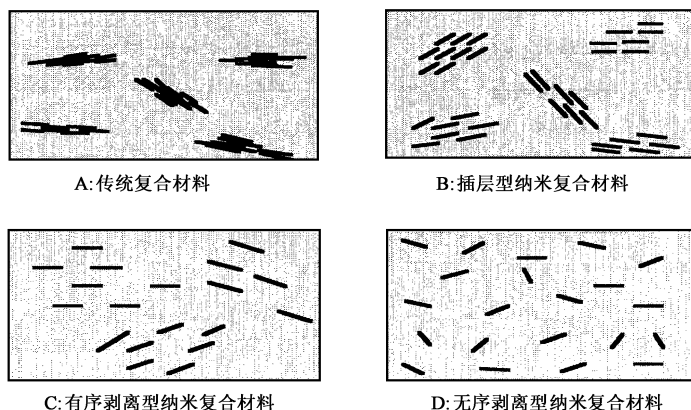


图1 聚合物/层状硅酸盐复合材料的结构示意图

2 聚丙烯/层状硅酸盐纳米复合材料的制备方法

聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的制备方法可分为单体插层聚合法、聚合物溶液插层法和聚合物熔融插层法^[4]。这3种方法都可用于制备PP/层状硅酸盐纳米复合材料。

2.1 单体插层聚合^[7~9]

插层聚合法是先将聚合物单体分散、插层进入层状硅酸盐片层中,然后原位聚合使硅酸盐片层与聚合物基体以纳米尺度相复合。采用该方法直接在无机填料表面聚合形成聚合物,无机填料粒子能够均匀分散,且无机填料与聚合物基体间的界面粘接状况也得到了很大的改善。对于乙烯、丙烯的插层聚合已有过报道^[10~13]。

典型的丙烯单体插层聚合的制备方法如下^[7~9]:钠蒙脱石用 C_{16-18} 烷基铵离子交换制得有机黏土,有机黏土与 $MgCl_2$ 研磨后与甲苯形成浆状物,再向浆状物中加入 $TiCl_4$ 反应,然后用正庚烷洗涤干燥得活性土。将丙烯单体、甲苯溶剂、 $AlEt_3$ 和外给电子体注入反应器,再加入活性土于 $70\sim 80^\circ C$ 反应,产物经乙醇终止,过滤、干燥即得粉状PP/蒙脱石纳米复合材料。

2.2 溶液插层^[6,14~18]

溶液插层是聚合物大分子链在溶液中借助于溶剂而插层进入硅酸盐片层间,再挥发除去溶剂而形成纳米复合材料的方法。

由于PP链上不含极性基团,不能直接与极性的黏土直接共混制备纳米复合材料,因此需要添加一种既含有极性基团又与PP有很好相容性的相容剂。正是基于这样的考虑,Oya等^[6,14]首次采用了溶液插层法:将双丙酮丙烯酸胺 $[CH_2=CHCONHC(CH_3)_2CH_2COCH_3]$,简称DAAM、引发剂和有机黏土在甲苯中混合,使DAAM聚合并插入黏土层间。形成的凝胶与马来酸酐改性聚丙烯(PP-g-

MA)在甲苯中混合之后再与PP共混。X射线衍射(XRD)分析显示,黏土尖锐的(001)面衍射峰的强度在复合材料中降低但并不消失,层间距无大的变化但片层厚度减小,说明黏土在复合材料中仍为堆积的层状结构。这种方法又称三步法^[18],聚合的DAAM有利于硅酸盐片层层间距的扩张。

Usuki等^[16]首次用聚烯烃远螯羟基齐聚物作相容剂,将有机黏土与远螯齐聚物在甲苯中进一步插层,得到的改性黏土与PP共混即得剥离型的纳米复合材料,透射电镜(TEM)和XRD证实了剥离的发生。极性远螯羟基与硅酸盐片层之间的氢键作用是导致黏土剥离的原因。

漆宗能等^[17]也用溶液法制备出了PP/层状硅酸盐纳米复合材料。刘晓辉等^[18]利用丙烯酰胺(AM)作桥联剂,采用原位接枝溶液插层法,将AM接枝到PP上并插层进入硅酸盐片层,形成了插层型纳米复合材料。

2.3 熔融插层^[1,19~35]

溶液插层法工艺复杂,需要合适的溶剂(如甲苯、二甲苯、三氯甲苯等)同时溶解PP和分散黏土。由于PP的溶解度较小,制备过程中溶剂用量很大,不易回收,对环境不利,因而近来人们纷纷将目光投向熔融插层法。熔融插层是聚合物在高于其软化点下加热,在静止或剪切力作用下直接插层进入硅酸盐片层间形成纳米复合材料的方法,剪切力有利于插层进行。聚合物熔融插层是最早由Vaia和Giannelis等首先采用^[36~38],他们对此进行的热力学分析^[37,39~40]表明该过程是焓驱动的,因而必须加强聚合物与黏土间的相互作用以补偿整个体系熵值的减少。

考虑到PP的非极性,要实现非极性的聚丙烯与强极性的黏土在纳米尺度上的复合,就必须增加二者的界面相容性。这可从两方面着手,一是增加PP的极性,对PP进行化学改性,在其分子链上引入极性基因^[19,26,30,32];二是尽量降低黏土的极性,通过加入相容剂来增加黏土与PP的相容性^[1,20~25,27~29,31,33~35]。

2.3.1 聚丙烯化学改性^[19,26,30,32] 在PP链上引入极性单元如丙烯酸胺、马来酸酐(MA)、丙烯酸等可增加PP的极性,增加PP与黏土的相互作用,有利于PP插层的进行。

Usuki等^[19]首先报道了用MA或羟基改性的PP齐聚物直接与十八胺改性蒙脱石熔融共混,得到插层型复合材料。研究表明,插层的完成要求齐聚物的极性基团与硅酸盐片层中的氧原子形成氢键,因而齐聚物分子链上必须包含足够的极性基团,齐聚物的酸值越高越有利于插层。不用齐聚物,而直接用PP-g-MA与有机黏土熔融共混也可制得剥离型复合材料^[20]。Lee等^[30]在PP-g-MA之外再添加聚氧乙烯(PEG)齐聚物作相容剂,极性PEG链能与黏土片层的亲水基团相互作用并插入黏土片层,但插层效果不如PP-g-MA。同时,PEG的末端羟基能与PP-g-MA中的酸酐基团熔融反应生成PP-g-MA接枝PEG链,从而能有效地插入黏土层间。

Manias等^[26]将0.5%(wt)的马来酸酐基团或羟基等极性基团引入PP链上(嵌段或无规接枝),使其与黏土有很好的相容性。这些功能化的PP衍生物既与PP本体有结构上的相似性,又与有机黏土有很好的混溶性,TEM分析表明材料中既有插层又有剥离存在。

刘晓辉等^[41]用一种新的共插层有机黏土,通过接枝-熔融插层复合法制备了插层型纳米材料。使用的共插层单体是甲基丙烯酸环氧丙酯,它一方面使黏土的层间距变得更大,另一方面其带有的不饱和基团在引发剂作用下又能与PP发生接枝反应。作者认为,PP链在黏土层间受限所损失的熵可由共插层单体导致层间距的进一步扩大以及接枝反应放出的反应热所弥补,提高了黏土片层在PP中的分散性。

2.3.2 相容剂的添加^[1,20~25,27~29,31,33~35] 将化学改性的PP作为相容剂或者使用其它相容剂来改善黏土与PP的相容性,不仅可制得插层型,而且可制得剥离型的纳米复合材料。

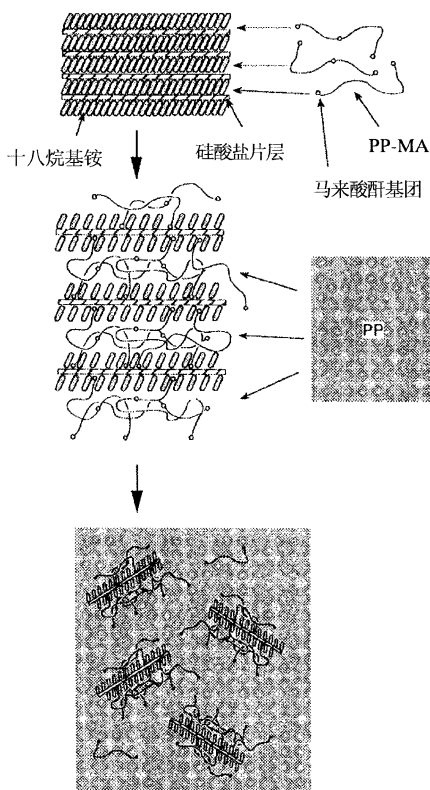


图2 在相容剂PP-g-MA的帮助下有机黏土在PP基体中的分散过程示意图

分必要的。在文献[35]中作者分别用C-18、C-13和2C-13的铵盐作插层剂,形成的都是插层结构,其中C-18铵盐最有利于插层的进行。

不用齐聚物,而直接用PP-g-MA与有机黏土熔融共混也可制得剥离型纳米复合材料^[22~25, 31, 32, 34, 35],或许是比用齐聚物更好的选择。图2为用PP-g-MA作相容剂,有机黏土在PP基体中的分散过程示意图^[20]。

通常,环氧与黏土典型的是形成剥离型黏土^[42],受此启发,Ishida^[27, 28]在PP和有机黏土之外再加入环氧单体作为膨胀剂,使黏土层间距增大,相互作用减弱,有助于PP进入黏土片层间。

3 聚丙烯/层状硅酸盐纳米复合材料的微观结构形态

Hindryckx等^[13]比较了插层聚合法和熔融插层法制备的纳米复合材料的拉伸断面与冲击断面形貌,在插层聚合型复合材料断面上有小的无机填料粒子连接在受力牵伸形成的聚合物细丝上;而熔融插层型复合材料则存在大于10 μ m的无机粒子聚集体,其冲击断面上看不到无机填料粒子存在,说明无机粒子与聚合物之间的粘接性能差。可见插层聚合法可提高聚合物与填料间的粘合性。

文献[39, 43, 44]研究了熔融插层纳米复合材料的微观形态发展。研究发现原料蒙脱石(MMT)团聚体由更小的长条状的初级粒子组成,初级粒子由单个蒙脱石片层有序地排列而成。初级粒子在团聚体中的位置和蒙脱石片层取向决定了聚合物分子链对蒙脱石片层空间的接近,也就决定

最先作为相容剂的是PP-g-MA齐聚物^[1, 20, 21, 29, 33]。Usuki等^[20]研究了PP、PP-g-MA齐聚物与有机黏土三组份体系的熔融共混,结果表明,PP-g-MA的酸值越高,与PP的混溶性越差,而酸值低的PP-g-MA制成的材料几乎剥离。作者认为在三组份体系中只有PP-g-MA能插入硅酸盐片层之中,插层的驱动力来自于马来酸酐基团(或其产生的羧基)与硅酸盐片层上的氧原子间的强氢键作用。然后,齐聚物插层后的黏土在强剪切场中与PP相接触,若PP-g-MA与PP的相容性好,二者能在分子水平上相互分散,就可发生黏土的剥离;若二者的混溶性不好,则可能发生相分离而不会剥离。以齐聚物作相容剂,其插层能力与基体树脂的相容性是一对矛盾的影响因素:一方面齐聚物上的极性基团数越多越有利于插层,另一方面极性基团数越多与PP的混溶性越差,因而应相互权衡才能获得分散均匀的纳米复合材料。结果表明,随着PP-g-MA/黏土用量比率的增大,黏土粒子变得越来越小,且分散更均一,说明PP-g-MA可提高黏土在PP基体中的分散性。Reichert^[33]以PP-g-MA齐聚物作相容剂,研究了插层剂烷基铵碳链长度 n 对插层的影响,结果表明 $n=4$ 时形成传统填充型的复合材料, $n=12, 16, 18$ 时则已有剥离存在,作者还用原子力显微镜研究了无机粒子的分散情况,为了完全剥离和提高单分散纳米粒子的稳定性,在黏土和PP界面间形成氢键以及共价键、疏水相互作用和离子键对于加工中应力的传递是十分必要的。

了初级粒子发生插层的先后。聚合物首先从初级粒子的边缘开始,在粒子表面有缺陷处首先进行熔体插层,逐步进入初级粒子内部,这样越靠近聚合物-初级粒子的边缘,片层的无序性和片层间距越大,因此复合材料表现了非均相的微结构。

对 PP/MMT 插层聚合的研究表明^[7],在插层聚合中初级粒子的剥离几乎是一步完成的。在插层聚合反应开始后,蒙脱石团聚体迅速分离成初级粒子,而插层聚合的过程主要是初级粒子不断解离成次级粒子和次级粒子的进一步剥离过程(次级粒子由 2~20 片的单个蒙脱石片层组成,其层间充满了 PP 链)。广角 X 射线衍射(WAXD)和 TEM 证明了剥离的存在,从 TEM 照片中可看出厚度为 1nm 左右的蒙脱石片层发生了扭曲、错位,不再具有均匀的层间距,从图 3^[7]可看出,蒙脱石以 2~10 个片层的聚集体的形式分散在 PP 基体中,片层间距约为 4nm。



图 3 PP/MMT 纳米复合材料的 TEM 照片

对 PP/MMT 纳米复合材料结晶的研究表明^[7,8],一方面蒙脱石片层的存在限制了 PP 球晶的生长;另一方面,蒙脱石的加入对 PP 有明显的成核作用,这使得大量晶核在有限

的空间里生长,造成球晶的挤压和碰撞,使完整的球晶难以形成。蒙脱石的加入对 PP 球晶形态有重要影响,PP 完整的球晶随蒙脱石加入逐渐变小和趋于扭曲甚至破碎。对等温结晶行为的研究表明,蒙脱石的加入提高了 PP 的结晶速率,而相对结晶度则略有下降。采用 Avrami 方程对结晶动力学的研究表明,Avrami 指数在 2.67~3.44 之间,表明了明显的异相成核作用,刘晓辉等^[41]的研究还表明,少量黏土的加入使 PP 的结晶温度得到了提高。

4 聚丙烯/层状硅酸盐纳米复合材料的性能

4.1 力学性能^[15,20~25,31,32]

由于层状硅酸盐可在二维方向上起到增强作用,其力学性能优于一维增强的纤维增强聚合物材料。Usuki 等^[20]的研究表明只加 5%(wt)的黏土,在玻璃化转变温度(T_g)到 90℃ 的范围内其动态储能模量(E')均比 PP 本体高,最高值比 PP 本体多出近 1 倍,并论证了这种增强效果来自于硅酸盐片层的均匀分散。同时,材料的拉伸模量上升、拉伸强度升高^[21~23]、屈服强度也得到提高, E' 也比传统的滑石粉填充 PP 提高不少。

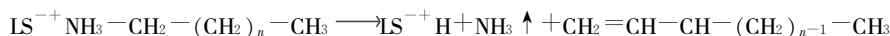
PP 的低温脆性使得其冲击强度特别是低温冲击强度低,限制了 PP 的应用范围。黏土填充制得的 PP 纳米复合材料,其冲击强度与黏土的加入量、相容剂的结构都有关系。低温冲击强度(5℃)只在低的黏土含量时才是最高的^[23],且比本体 PP 的提高很多。这是因为黏土含量低时,层状硅酸盐最易分散;而含量增加时黏土更容易团聚使 PP 的熔融插层变得困难。但是大量相容剂 PP-g-MA 的加入又是 PP 冲击强度降低的原因^[21,24,31]。

马继盛^[7,9]对动态力学性能的研究结果表明,在高于 T_g 的温度区域 E' 成倍增加,加入 8%(wt)的蒙脱石, E' 提高近 3 倍, T_g 较 PP 有一定程度的提高,且随蒙脱石含量升高,复合材料的 T_g 有下降的趋势。随蒙脱石含量增加,杨氏模量大幅度提高,含 2.5%(wt)蒙脱石时表现出了较高的拉伸强度和断裂伸长率。而刘晓辉^[41]的研究表明,PP/MMT 纳米材料的拉伸强度、拉伸模量都得到提

高,但冲击强度并无明显改善。黏土的加入降低了PP的 T_g ,且在黏土加入量大于3%(wt)时 T_g 随黏土量的增加而提高。层状硅酸盐可否对PP同时起到增强、增韧的作用还有待进一步的研究。

4.2 热性能及阻隔性能^[1,26,29,45]

随蒙脱石含量增加,PP/MMT的热变形温度(HDT)有大幅度提高。加入8%(wt)蒙脱石时HDT提高约40℃^[7]。PP的热降解主要是通过无规断链并随后自由基链转移过程发生的^[47],但并不产生支化和交联。Reichert等^[1]认为PP纳米材料HDT的提高应归功于分散在材料中的硅酸盐片层所形成的迷宫式结构阻碍了挥发性降解产物从PP基体向气相的扩散;另一方面,PP降解所产生的低分子烃类物质很容易插层进入片层从而也延迟了降解产物的释放。此外,纳米材料中PP的热氧化过程也大大地放慢了,这要归功于硅酸盐片层对O₂的物理阻隔作用,也归因于有机黏土热分解所产生的强酸基团的化学催化作用。烷基铵盐交换的有机黏土的热分解反应可用下式表示:



式中,LS代表层状硅酸盐,LS⁻⁺H代表LS上的H⁺(酸性)侧基。但有机黏土在加工温度下发生上述反应而放出部分有机基团,会使硅酸盐层间距变小^[29,34],降低有机黏土表面的疏水性而影响聚合物的插层。在纳米材料的热氧化过程中发现挥发性产物减少,炭产量很高,这可能是通过氧化脱氢反应-交联-炭化过程造成的,而有机黏土的热分解产物LS⁻⁺H作为了交联的催化剂。剥离型纳米材料燃烧过程中可在表面发生硅酸盐片层的烧蚀再组装,表面的PP分子与O₂接触生成的炭化层自组装形成了碳-硅酸盐纳米结构,形成了抗O₂渗入的物理阻隔层。Gilman等^[48]也证实了这种碳-硅酸盐炭化层对材料内部产生的绝缘和阻隔作用。

4.3 流变学特性^[3,25,34,35]

对PP/MMT纳米材料的线性、非线性流变学的研究产生了一系列有趣的结果^[35],这些结果有助于了解材料的熔融态结构。关于聚合物/黏土纳米材料的流变学研究,已有人对尼龙和聚苯乙烯/聚异戊二烯嵌段共聚物材料作过报道^[40,47,48]。

对PP/蒙脱石纳米复合材料的流变学研究表明^[35],当黏土含量大于2%(wt)时复合材料的线性粘弹模量(G' 、 G'')呈现明显的低频平台,如图4所示^[35],且储能模量对插层剂的化学结构十分敏感。通常PP熔融共混形成的是一个热力学不稳定结构^[49,50],一个热力学不稳定杂化体系最可能形成网络结构而不是宏观相分离,PP/MMT杂化纳米材料所显示的似固体的线性粘弹行为^[25]也是源自于这一网络结构。作者认为形成的杂化结构是一个非布朗(non-Brownian)结构,是由多层有序片晶团聚组成的粒子微区。插层剂的化学结构不同导致黏土的介观结构、短程有序性以及黏土与PP基体的表面相互作用不同,这种介观

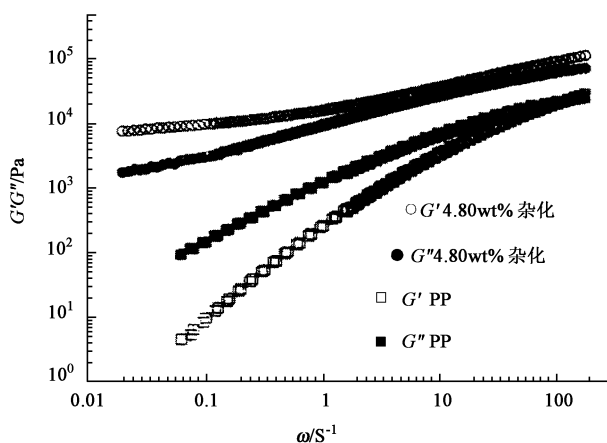


图4 含4.80%(wt)黏土的PP纳米材料与纯PP的储能模量 G' 及损耗模量 G'' 的对比曲线
(曲线来自于时温叠合,参考温度 $T=180^\circ\text{C}$)

结构上的微妙变化对WAXD产生的影响很小,但对流变学的影响却很大。流动反向研究表明(如

图 5 所示)^[35] 纳米材料存在应力超越(stress overshoot), 且对静止时间(rest time)有很大的依赖性, 随静止时间增加而增加, 作者认为这源自于多层微区间的吸引力相互作用。因为随静止时间的增加, 杂化网络结构的重建更完全, 从而表现出更高的应力超越。作者还研究了黏土含量对储能模量 G' 的影响, 结果表明这种影响趋于复杂化, 这是由于 PP-*g*-MA 使 PP 基体的粘度和粘弹性降低^[51,52], 而黏土则使其增强, 这两个相互矛盾的影响因素使得黏土含量的影响是非单调的。

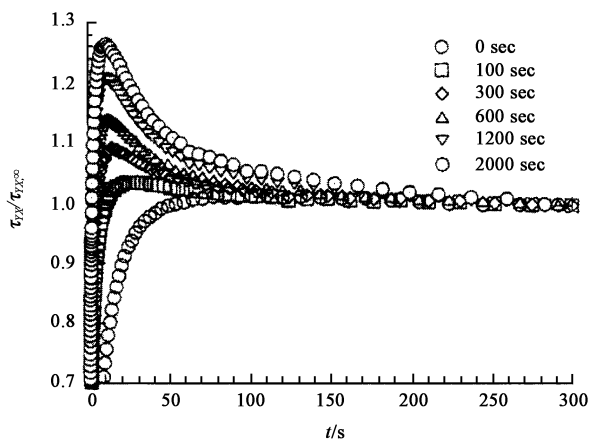


图 5 含 4.80%(wt)黏土的 PP 纳米材料的流动反向研究结果图

$T=180^{\circ}\text{C}$, 相容剂为 PP-*g*-MA: 初始剪切速率为 0.1s^{-1} , 持续 300s 后的静止时间为变量,

接下来在反方向施以恒定的剪切力, 剪切速率仍为 0.1s^{-1} 。

宏观的填充型聚合物复合材料在填料加入后粘度会极剧上升, 而聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料则可表现为剪切变稀行为^[3,39], 使形成的纳米复合材料容易熔融加工。PP/MMT 纳米复合材料也存在明显的剪切变稀现象, 且在低剪切速率下材料的稳态粘度随有机黏土含量增加而有一定的增加, 见图 6^[35]。

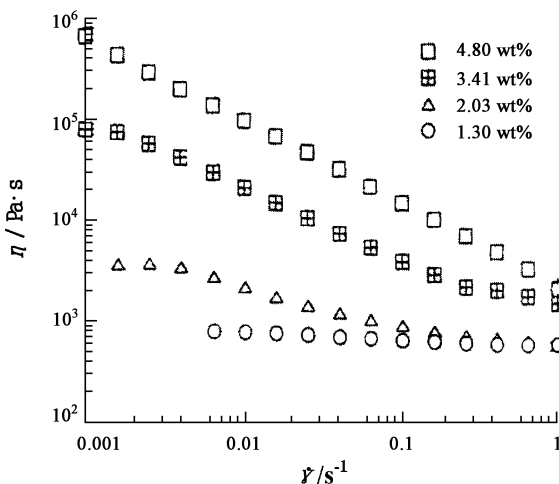


图 6 不同黏土含量 PP 纳米材料的稳态粘度对剪切速率的曲线图 ($T=180^{\circ}\text{C}$, 相容剂为 PP-*g*-MA)

晶粒边缘有少量剥离发生。

5 聚丙烯/层状硅酸盐纳米复合材料的理论研究

受 Kawasumi 等^[20]在体系中加入末端功能化 PP 的启发, Balazs^[50, 53~55]对聚合物的熔融插层进行了理论研究, 研究表明加入末端功能化聚合物有助于硅酸盐片层的分散。

Balazs^[53]将自洽场理论(SCF)和密度函数理论(DFT)相结合, 考查了包含有机黏土、非功能化聚合物及少量末端功能化聚合物链的混合物的相行为。结果表明, 末端基团能将功能化聚合物附着在黏土表面, 而链的其余部分则远离表面伸展, 为与其化学结构同一的聚合物基体提供了有利的混合焓和混合熵。此外, 粘附的长链能在空间上稳定硅酸盐片层, 并阻止黏土聚集。在文献[54]中, 作者还考虑了插层剂的影响, 当插层剂链长和(或)插层剂在硅酸盐表面的接枝密度增加时, 黏土与聚合物间的相容性提高, 在一定的黏土体积分数下就会形成剥离结构; 对短链插层剂分子, 插层不能进行, 且往往发生不相容。文献[55]用标度理论(scaling theory)研究了聚合物/层状硅酸盐的平衡相行为, 结果表明, 体系完全包含末端聚合物链时, 熔融混合形成了并非热力学稳定的插层体系。当末端官能团与硅酸盐表面相互作用能 ϵ 很高时, 体系倾向于形成剥离型纳米材料; 当 ϵ 相对较低时体系为不混溶混合物(特别在不加末端功能化聚合物时)。

参考文献:

- [1] Zanetti M, Camino G, Reichert P, et al. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22, 176.
- [2] LeBaron P C, Wang Z, Pinnavaia T J. *Applied Clay Science*, 1999, 15, 11.
- [3] Okada A, Kawasumi M, Kurauchi T, et al. *Polymer Preprints*, 1987, 28(2), 447.
- [4] 陈光明, 李强, 漆宗能, 等. *高分子通报*, 1999(4): 1.
- [5] Giannelis E P. *Appl Organometal Chemistry*, 1998, 12, 675.
- [6] Kurokawa Y, Yasuda H, Oya A. *J Mater Sci Lett*, 1996, 15, 1481.
- [7] 马继盛. 插层聚合制备聚丙烯/蒙脱土、聚氨脂/蒙脱土纳米复合材料的结构与性能. 北京: 中国科学院化学研究所, 2001.
- [8] 马继盛, 漆宗能, 李革, 等. *高分子学报*, 2001(5): 589.
- [9] 马继盛, 漆宗能, 张树范, 等. *高等学校化学学报*, 2001, 22, 1767.
- [10] Heinemann J, Reichert P, Thomann R, et al. *Macromol Rapid Commun*, 1999, 20, 423.
- [11] Bergman J S, Chen H, Giannelis E P, et al. *Chem Commun*, 1999, 21, 2179.
- [12] Hindryckx F, Dubois P, Jerome R, et al. *J Appl Polym Sci*, 1997, 64, 423.
- [13] Hindryckx F, Dubois P, Jerome R, et al. *J Appl Polym Sci*, 1997, 64, 439.
- [14] Kurokawa Y, Yasuda H, Kashiwagi M, et al. *J Mater Sci Lett*, 1996, 16, 1670.
- [15] Oya A, Kurokawa Y. *J Mater Sci*, 2000, 35, 1045.
- [16] Usuki A, Kato M, Okada A, et al. *J Appl Polym Sci*, 1997, 63, 137.
- [17] 漆宗能, 王胜杰, 周文友. 中国专利, CN 1247206A. 2000.
- [18] 刘晓辉, 范家起, 李强, 等. *高分子学报*, 2000, (5): 563.
- [19] Kato M, Usuki A, Okada A. *J Appl Polym Sci*, 1997, 66, 1781.
- [20] Kawasumi M, Hasegawa N, Kato M, et al. *Macromolecules*, 1997, 30, 6333.
- [21] Hasegawa N, Kawasumi M, Kato M. *J Appl Polym Sci*, 1998, 67, 87.
- [22] Hasegawa N, Okamoto H, Kato M, et al. *J Appl Polym Sci*, 2000, 78, 1918.
- [23] Zhang Q, Fu Q, Jiang L, et al. *Polym Int*, 2000, 49, 1561.
- [24] Reichert P, Nitz H, Klinken S, et al. *Polym Mater Sci Eng*, 2000, 82, 251.
- [25] Solomon M J, Almusallam A S, Seefeldt K F, et al. *Polym Mater Sci Eng*, 2000, 82, 263.
- [26] Manias E, Touny A, Wu L, et al. *Polym Mater Sci Eng*, 2000, 82, 282.

- [27] Ishida H·U·S·Patent 6271297, 2001.
- [28] Ishida H, Campbell S, Blackwell J·Chem Mater, 2000, 12; 1260.
- [29] Lee J W, Lin Y T, Park O Ok·Polymer Bulletin, 2000, 45; 191.
- [30] Lee S, Park J S, Lee H·Polym Mater Sci Eng, 2000, 83; 417.
- [31] Walter P, Mäder D, Reichert P, et al·J Macro Sci Pure Appl Chem, 1999, A36(11); 1613.
- [32] Hasegawa N, Okamoto H, Kawasumi M, et al·Macromol Mater Eng, 2000, 280/281; 76.
- [33] Reichert P, Nitz H, Klinke S, ·Macromol Mater Eng, 2000, 275; 8.
- [34] Galgali G, Ramesh C, Lele A·Macromolecules, 2001, 34; 852.
- [35] Solomon M J, Almusallam A S, Seefeldt K F, et al·Macromolecules, 2001, 34; 1864.
- [36] Giannelis E P·Adv Mater, 1996, 8; 29.
- [37] Vaia R A, Ishii H, Giannelis E P·Chem Mater, 1993, 5; 1695.
- [38] Vaia R A, Vasudevan S, Krawiec W, et al·Adv Mater, 1995, 7; 154.
- [39] Vaia R A, Jandt K D, Kramer E J, et al·Macromolecules, 1995, 28; 8080.
- [40] Krishnamoorti R, Vaia R A, Giannelis E P·Chem Mater, 1996, 8; 1728.
- [41] Liu X, Wu Q·Polymer, 2001, 42; 10013.
- [42] 柯毓才, 王玲, 漆宗能·高分子学报, 2000, (6); 768.
- [43] Giannelis E P, Krishnamoorti R, Manias E·Adv Polym Sci, 1999, 138; 107.
- [44] Vaia R A, Jandt K D, Kramer E J, et al·Chem Mater, 1996, 8; 2628.
- [45] Peterson J D, Vyazovkin S, Wight C A·Macromol Chem Phys, 2001, 202; 775.
- [46] Gilman J W, Jackson C L, Morgan A B, et al·Chem Mater, 2000, 12; 1866.
- [47] Krishnamoorti R, Giannelis E P·Macromolecules, 1997, 30; 4097.
- [48] Ren J, Silva A S, Krishnamoorti R·Macromolecules, 2000, 33; 3739.
- [49] Ginzburg V V, Balazs A C·Macromolecules, 1999, 32; 5681.
- [50] Balazs A C, Singh C, Zhulina E·Macromolecules, 1998, 31; 8370.
- [51] Li S, Jarvela P K, Jarvela P A·J Appl Polym Sci, 1999, 71; 1649.
- [52] Ho R M, Su A C, Wu C H, et al·Polymer, 1993, 34; 3264.
- [53] Ginzburg V V, Balazs A C·Adv Mater, 2000, 12; 1805.
- [54] Ginzburg V V, Singh C, Balazs A C·Macromolecules, 2000, 33; 1089.
- [55] Kuznetsov D V, Balazs A C·J Chem Phys, 2000, 112; 4365.

Preparation, Structure and Properties of Polypropylene/Layered Silicates Nanocomposites

XIE Shao-bo, ZHANG Shi-min

- (1. State Key Lab of Engineering Plastics, Center for Molecular Science,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080;
2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract: Polypropylene/layered silicates nanocomposites are reviewed. The nanocomposites can be prepared by monomer in-situ intercalative polymerization, polymer solution intercalation and polymer melt intercalation. There are intercalated and exfoliated microstructures in the nanocomposites, differing from conventional filled composites. These nanocomposites show enhanced mechanical, thermal, barrier and rheological properties. Because of nonpolarity in polypropylene and its particular process, this has aroused some theory researchers' interests.

Key words: Layered silicate; Polypropylene; Nanocomposites