

# PVC/蒙脱石(粘)土纳米复合材料 研究进展及其应用

闫平科, 高玉娟

(辽宁工程技术大学 资源与环境工程学院, 辽宁 阜新 123000)

**摘要:** 总结分析了 PVC/ 蒙脱石(粘)土纳米复合材料的研究进展, 并对其应用进行综述。采用熔融插层、悬浮聚合及乳液聚合等方法可以制备 PVC/ 蒙脱石(粘)土纳米复合材料, 并被应用到工程材料、阻隔性材料、功能性材料等领域。PVC/ 蒙脱石(粘)土纳米复合材料与传统的复合材料相比, 表现出了更优越的综合性能, 且比传统的复合材料轻, 具有高强度、高模量、高耐热性、低吸湿性、高尺寸稳定性、阻隔性能好, 性能全而超过了 PVC 树脂。PVC/ 蒙脱石(粘)土纳米复合材料不仅具有良好的加工性能, 与普通的玻璃纤维增强和矿物增强 PVC 相比, 具有密度低、耐磨性好、综合性能优等特性。

**关键词:** PVC; 蒙脱石(粘)土; 纳米复合材料; 性能; 应用

**中图分类号:** TQ325.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1672-6561(2007)01-0050-05

## Progress and Application in PVC/ Intercalated Montmorillonite Nanocomposites

YAN Ping-ke, GAO Yu-juan

(School of Resource and Environment Engineering, Liaoning Technical University, Fuxin 123000, Liaoning, China)

**Abstract** This paper is to summarize and analyze the progress in PVC/ intercalated Montmorillonite Nanocomposites and to surveys its application. PVC/ intercalated Montmorillonite can be prepared with the method of melting intercalation, suspension polymerization and emulsion polymerization. It can be used in engineering plastics, barrier material and functional material and the relevant field. PVC/ intercalated Montmorillonite Nanocomposites has better all round properties comparing with common composite material, and has higher strength, higher thermostability, lower hygroscopicity, higher size stability, better barrier property and better all-sided property than PVC resin. It has not only better processability but also lower density, better wear properties and all around properties than that of common fiber and mineral performance.

**Key words:** PVC; Montmorillonite; Nanocomposite; property; application

## 0 引言

纳米粒子具有表面效应与界面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应等, 所以, 由其制备的聚合物基无机纳米复合材料不仅密度小、强度高、韧性好, 而且还可提高聚合物的物理特性等, 因

而引起材料研究开发和生产者的高度关注和重视<sup>[1]</sup>。PVC 塑料刚度高、价格低, 是优良的工程结构材料, 其制品的用量呈逐年增加的趋势。因此, 研究和开发 PVC/ 无机纳米复合材料, 采用纳米技术对其进行高性能化改性, 全面提高其综合性能具有重要的理论意义和实际意义。MMT

收稿日期: 2006-03-10

基金项目: 辽宁省教育厅计划项目(202183383)

作者简介: 闫平科(1975-), 男, 陕西宝鸡人, 讲师, 博士研究生, 从事非金属矿物深加工研究。E-mail: yanpingke@sina.com

(Montmorillonite, 简称为 MMT) 是具层状结构的硅酸盐(两层硅氧四面体中间夹着一层铝氧八面体), 层间有可交换的阳离子。用 MMT 这种特殊的结构特点, 将 PVC 大分子链通过一定的方式插层进入 MMT 片层间, 可以制成 PVC/MMT 纳米复合材料。

## 1 研究概况

国内对 PVC/聚合物粘土纳米复合材料研究虽然时间很短, 但已取得很大进展<sup>[2]</sup>。同 PVC/纳米碳酸钙复合材料研究一起被视为代表聚氯乙烯领域最先进技术水平的课题。PVC/MMT 纳米复合材料可大幅度提高加工性能, 降低 PVC 生产成本, 是聚氯乙烯企业走出困境的优选产品。由某企业与高校联合研发的聚氯乙烯/层状硅酸盐纳米复合材料, 以 MMT 为主要原料, 添加适量的有机插层剂对其改性, 研制成性能优良的有机 MMT。应用插层技术将聚合物熔融插入有机 MMT 层间, 将 MMT 片层剥离出来, 纳米级的分散在高聚物相中, 研制成新型高性能建筑用硬聚氯乙烯层状硅酸盐纳米复合管材。该类管材具有拉伸强度高、纵向回缩率低、落锤冲击性能好等特性。经国家检测, 产品技术指标达到 Q/FJYT022-2001《建筑排水用硬聚氯乙烯/纳米层状硅酸盐复合管材》标准要求, 在国内同类产品中处于领先水平。

Marquette 大学的 Dongyan Wang<sup>[3]</sup> 等利用熔融共混法制备出 PVC/有机粘土纳米复合材料。通过 XRD 及 TEM 对复合材料的微观结构进行了表征, 发现有机粘土在树脂基体中能够部分插层和剥离。还研究了粘土、增塑剂含量、熔融塑化时间及退火时间对所制复合材料的微观结构、力学性能和热性能的影响。复合材料的拉伸强度随粘土含量的增加而增加。当粘土含量较少时, 复合材料的断裂伸长增加, 然而随着粘土含量的继续增加, 断裂伸长降低。从热失重结果发现: 有机土对材料的热稳定性提高有一定作用, 并且粘土的加入影响了 PVC 的降解过程。

罗艳红<sup>[4]</sup> 采用熔融插层法制备了聚氯乙烯/粘土纳米复合材料。实验结果表明, 随着粘土含量的增加, 材料的机械性能得以提高, 粘土含量继续增加, 性能则下降。加入粘土后, 材料的耐热性能以及耐增塑剂迁移性均有所提高。采用悬浮原位聚合制备的 PVC/无机粘土复合材料, 粘土分散相的

尺寸远远小于其起始尺寸(40 nm)。材料的热分解温度和维卡软点有一定提高。采用乳液聚合方法制备 ACR/粘土纳米复合材料冲击改性剂, 其中的粘土以单个片层分散于 ACR 中。该纳米复合材料可以用于改性 PVC。

游长江等<sup>[5-7]</sup> 采用乳液插层技术研究丁腈橡胶(MBR)/有机改性膨润土对 PVC 的增韧作用。结果表明, MBR 大分子可插层进入有机改性膨润土层间, 形成较均匀细致的分散, 其复合材料具有优异的力学性能。

胡海彦<sup>[8]</sup> 等采用熔融共混法和原位插层聚合制备 PVC/MMT 纳米复合材料。通过将原位插层法制备的聚氯乙烯粘土纳米复合材料与熔融插层法制备复合材料的结构性能对比发现, 原位插层法能够更大程度实现插层和剥离, 粘土片层分散状态以及复合材料的各项力学性能均要远远优于熔融体系。此外, 还研究了不同的有机插层剂对复合材料的插层效果及性能的影响。就 PVC/MMT 纳米复合体系而言, 原位插层法可以在较广泛的插层剂范围内实现插层。而插层剂的结构及粘土片层的表面极性会在较大程度上影响熔融体系的插层效果。

王平华等<sup>[9]</sup> 研究表明, 采用直接填充分散法, PVC 不能插层进入 MMT 层间, 但复合材料拉伸强度和冲击强度有一定提高。MMT 经 KH570 处理后, PVC 纳米复合材料的拉伸和冲击强度明显提高。经有机化处理的 MMT 与 PVC 可以进行熔融插层, 其纳米复合材料的力学性能较 PVC 显著提高。经过熔融插层改性 MMT 制备的 PVC 纳米复合材料管材具有拉伸强度高、落锤冲击性能良好和纵向收缩率低等特点。

刘青喜等<sup>[10]</sup> 采用悬浮法原位插层聚合制备了 PVC/MMT 纳米复合材料, 采用 XRD、SEM 和电子探针技术对复合材料进行了结构表征。结果表明, 所制得的 PVC/MMT 复合材料为剥离型纳米复合材料。

戈明亮等<sup>[11-12]</sup> 和万超瑛等<sup>[13-16]</sup> 的研究结果表明, 采用熔融插层法制备了 PVC/MMT 纳米复合材料, 其中 PVC/钠基 MMT( $\text{Na}^+$ -MMT) 具有部分插层和无序结构, 而 PVC/季铵盐改性 MMT(OMMT) 具有部分插层和部分剥离混合结构。较低 MMT 含量的复合材料具有好的综合力学性能和光学透明性, OMMT 用量大于 5% 后, 复合材料

的力学性能降低,热稳定性变差;增大混合扭矩不利于 PVC 插层,并且可能降低 PVC 的加工稳定性,导致 PVC/OMMT 在加工过程中发生变色现象。但 PVC 复合材料的热分解温度和热分解机理不受 MMT 和 OMMT 加入的影响。PVC 纳米复合材料的储能模量和玻璃化温度上升, $\beta$  松弛峰变宽。其力学性能与玻璃化转变温度成线性关系。随玻璃化转变温度降低,其力学性能提高;对复合材料进行热处理;OMMT 对 PVC 的热降解引起的力学性能下降具有一定的抑制作用。这说明在熔融共混方法制备 PVC 纳米复合材料时,OMMT 的热不稳定性对 PVC 体系的加工稳定性有不利影响,但在一定用量范围内仍能明显改善复合材料的热性能和力学性能。

Gong 等<sup>[17]</sup> 研究采用原位聚合的方法制备了 PVC/MMT 纳米复合材料,得到有机改性 MMT 对 PVC 的聚合没有明显影响的结论,而这种材料却具有剥离型纳米结构。

综上所述,采用不同的制备方法均可获得 PVC/MMT 纳米复合材料,但原位聚合和从溶液中插层法都受限制。这是因为不容易找到合适的单体,也不容易找到合适的聚合物-硅酸盐相溶剂。相比之下,熔融插层法由于加工方便而成为制备 PVC/MMT 纳米复合材料的研究热点。由于 PVC 与 MMT 是在分子水平上的复合,PVC 与 MMT 的界面作用较强,所以使复合材料具有卓越的力学性能,而且熔融插层复合法工艺操作简单,可以用传统的加工方法来制备,不使用化学溶剂,不会对环境产生污染,所以成为制备 PVC/MMT 纳米复合材料的一种重要方法。

与常规聚合物复合材料相比,PVC/MMT 纳米复合材料具有如下特点:

(1) 加入量少(3%~5%)即可使聚合物强度、刚度、韧性及阻隔性能得到明显提高,而且这种复合材料密度小。

(2) 由于聚合物分子进入层状无机纳米材料片层间,分子链段的运动受到了限制而显著提高了复合材料的耐热性及材料尺寸的稳定性。

(3) 力学性能有望优于纤维增强聚合物体系,因为片层硅酸盐可以在二维方向上起到增强作用,无需特殊的层压处理。

(4) 由于硅酸盐的平面取向,使聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料具有优异的阻隔性能,有可能取

代金属铂复合,且容易回收。

## 2 材料的制备

PVC/MMT 纳米复合材料的制备方法,主要有熔融插层法、乳液共混法及悬浮聚合法<sup>[18-27]</sup> 等。

### 2.1 熔融插层法

该方法是指聚合物在熔融状态下直接插层进入硅酸盐片层间,从而形成插层型或剥离型纳米复合材料,这一方法的发现促进了此类纳米复合材料的进一步发展。将插层复合技术应用于对聚氯乙烯的改性,旨在实现粘土的刚性和耐热性与聚氯乙烯的塑性和可加工性的结合,从而提高聚氯乙烯制品的综合性能。由于熔融插层法不采用溶剂,环保性好,并且生产工艺简单,因此具有很好的应用前景,但是这种方法对插层剂的选择和处理工艺要求较高。

### 2.2 乳液共混法

将有机 MMT 预先分散于水中,制成质量浓度为 5% 的粘土分散液。按计算比例与一定量 PVC 乳液混合后,在选定条件下处理一段时间,然后用饱和 NaCl 溶液在 85℃~90℃ 下破乳、过滤并用去离子水洗涤滤饼,至滤液用 0.1 mol 的  $n(\text{AgNO}_3)$  溶液检验无氯离子为止,烘干滤饼即得 PVC/MMT 复合粉料。

乳液聚合法是一种既简便又具环境友好性的纳米复合材料合成方法。MMT 容易吸水膨胀,并能在水中形成稳定的悬浮液。当 MMT 硅酸盐层间的吸附阳离子为钠离子时,MMT 的亲水性得到大大提高。钠离子 MMT( $\text{Na}^+$ -MMT)在乳液中的剥离吸附作用可用来实现非水溶性大分子对 MMT 的插层。

### 2.3 悬浮聚合法

悬浮聚合之前,把所需的粘土分散于水中一定时间,加入分散剂及其他助剂然后加入单体进行悬浮聚合,聚合结束即得 PVC/MMT 纳米复合粉料。

利用该方法制备的 PVC/MMT 纳米复合材料的性能优良,聚合物在硅酸盐片层间分散比较均匀,为较理想的纳米复合材料的制备方法。但该方法生产过程需要严格控制,同时由于生产中采用了分散剂及助剂,使得生产工艺复杂化,并且化学溶剂会对环境产生不利影响,从而使其应用受到了限制。

## 3 结构与性能特点分析

### 3.1 结构特点分析

根据 PVC/MMT 复合材料的微观结构,特别是聚合物分子链有没有插入 MMT 的硅酸盐片层间,可以把 PVC/MMT 复合材料分为普通微米级填充复合材料、插层型纳米复合材料和剥离型纳米复合材料 3 种类型<sup>[28]</sup>。

第 1 类复合材料中,聚合物分子链只是进入 MMT 颗粒之间,并没有插层进入硅酸盐片层之间,MMT 颗粒仍保持微米级尺寸,不算是纳米插层复合材料。第 2 类复合材料,聚合物不仅进入 MMT 颗粒,而且插入硅酸盐片层间,使 MMT 的片层间距明显扩大,但在近程上仍具有一定的有序性,仍保持原有的晶体结构。第 3 类复合材料,MMT 的硅酸盐片层完全被剥离,无规则地分散在聚合物基体中的是单层或多层的硅酸盐片层,实现真正的纳米复合。这 3 类复合材料中只有后两类才算是纳米复合材料,而且剥离型纳米复合材料比插层型具有更理想的性能。

### 3.2 性能特点分析

PVC/MMT 纳米复合材料的性能比相应的宏观或微米级复合材料(传统的无机填料改性聚合物)有非常显著地提高,甚至出现质的飞跃,表现出全新的性能或功能。

(1)相当高的强度、模量及韧性等优异的力学性能及在二维方向上特有的增强作用,使其力学性能有望优于纤维增强聚合物体系。

(2)优良地热稳定性、耐热性及尺寸稳定性。

(3)具有很好地阻燃性能。

(4)由于硅酸盐呈片层平面取向,因此其膜材有很高地阻隔性。

(5)对于结晶性聚合物,MMT 还影响了复合材料的结晶性能。

PVC 虽然价格低廉、应用广泛,但其韧性、稳定性差。采用无机纳米粒子对 PVC 进行改性后,不仅可以使 PVC 达到增强、增韧的目的,还会赋予 PVC 一些特殊性能(如高阻隔性、高导电性、高阻燃性、抑氧性、尺寸稳定性以及优良的光学性能等)。随着对 PVC/无机纳米复合材料体系基本理论的探索、专用纳米偶联剂的开发,纳米复合材料会进一步工业化,并广泛应用于高分子材料领域。

## 4 应用领域

优良的综合性能,成本较低,比常规填充复合物密度小、重量轻以及一些功能性作用等优点使 PVC/MMT 纳米复合材料具有崭新地应用前景<sup>[29]</sup>。

### 4.1 工程材料

PVC/MMT 纳米复合材料具有高耐热性、高强度、高模量和低膨胀系数,而密度仅为一般复合材料的 65%~75%,因此可广泛应用于航空、汽车、家电、电子等行业作为新型高性能工程塑料。目前,丰田汽车公司已成功地将 Nylon6/clay 与 PP/MMT 纳米复合材料应用于汽车上。另外,聚合物/MMT 纳米复合材料技术还可以使通用塑料高性能化,使产量大、成本低的 PVC 有望融入工程塑料应用领域<sup>[30]</sup>。

### 4.2 阻隔性材料

包装材料是 PVC/MMT 纳米复合材料阻隔性能的一大用途。PVC/MMT 纳米复合材料良好地阻隔性能,使其可用于高性能包装和保鲜膜,特别是食品包装方面<sup>[31]</sup>。这类材料具有良好地气体阻隔性能。

### 4.3 功能性材料

由于 PVC/MMT 纳米复合材料中的层状硅酸盐有很高的远红外反射系数 ( $R > 85$ ,  $\lambda = 5\,000 \sim 23\,000\text{ nm}$ ),是开发新一代啤酒瓶、饮料瓶及功能性纤维的理想材料。

随着研究的不断深入和对复合机理探索的不断深化,会有越来越多的 PVC/MMT 纳米复合材料应用于人类生产与生活方面,为人类提供性能优异的新材料。PVC/MMT 纳米复合技术的发展为聚合物材料的高性能化、功能化和工程化提供了有效途径。聚合物 MMT 纳米复合材料在汽车部件和包装材料等领域,拥有巨大的潜在市场。尽快将实验室技术产业化,使 PVC/MMT 纳米复合材料获得实际应用,是今后几年的发展方向。

## 5 结语

PVC/MMT 纳米复合材料与传统的复合材料相比,表现出了更优越的综合性能,且比传统的复合材料轻,具有高强度、高模量、高耐热性、低吸湿性、高尺寸稳定性、阻隔性能好,性能全而超过了 PVC 树脂。不仅具有良好地加工性能,与普通的玻

玻璃纤维增强和矿物增强 PVC 相比具有密度低、耐磨性好、综合性能优等特性。

虽然采用合适的插层改性技术,可以制备具有较好性能的 PVC/MMT 插层纳米复合材料,但该复合技术还存在着原材料价格昂贵和技术复杂等缺陷。降低生产成本、改进加工性能,发展价格低廉以及工艺简单的新型插层技术,特别是开发具有一定功能的插层纳米粘土,以获得最佳地使用效果,实现工业化生产,是 PVC/MMT 纳米复合技术未来的发展方向。

另外,目前 PVC/粘土插层纳米复合材料的改性机理也只是停留在定性阶段,如何利用合适的插层改性技术来控制 PVC/纳米复合材料的结构和形态,以获得需要的材料性能还有待研究。因此,目前利用该方法进行产品开发和应用研究的条件仍未完全成熟。应该相信,随着相关研究工作的深入和改性技术的发展,该复合改性技术必将在工业生产中得到广泛应用。

#### 参考文献:

- [1] 严海标,潘国元,丽华兴. PVC/无机纳米复合材料的研究进展及应用[J]. 聚氯乙烯, 2004(5): 1-3.
- [2] 王光辉,张玲. PVC/粘土纳米复合材料的研究进展[J]. 聚氯乙烯, 2003(5): 1-6.
- [3] Wang D Y, Parlow D, Yao Q, et al. PVC-Clay Nanocomposites: Preparation, Thermal and Mechanical Properties[J]. Journal of Vinyl and Additive Technology, 2001(4): 203-213.
- [4] 瞿雄伟,罗艳红,丁会利,等. 聚氯乙烯粘土熔融插层复合的研究[J]. 材料工程, 2002(4): 9-23.
- [5] 游长江,丁奎,郑增勇. NBR/有机改性膨润土复合材料的结构和性能及其对 PVC 的增韧作用[J]. 橡胶工业, 2003, 50(9): 517-521.
- [6] 游长江,章永化,郑增勇. 插层型 NBR/膨润土混杂材料对 PVC 增韧作用的研究[J]. 合成橡胶工业, 2003, 26(1): 43.
- [7] 郑增勇,丁超,贾德民. 插层型 NBR/膨润土混杂材料及其对 PVC 增韧作用的研究[J]. 广州化学, 2001, 26(4): 11-16.
- [8] 胡海彦. 原位插层法聚氯乙稀/粘土纳米复合材料的制备及性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2003.
- [9] 王平华,宋功品,徐国水,等. PVC/MMT 复合材料的制备与结构研究[J]. 中国塑料, 2003, 17(1): 35-38.
- [10] 刘青喜,周兴平,解孝林. 原位插层聚合制备 PVC/MMT 纳米复合材料[J]. 聚氯乙烯, 2002, 3(2): 11-13.
- [11] 戈明亮,徐卫兵. 聚氯乙烯/MMT 纳米复合材料的开发及研究[J]. 化工新型材料, 2002, 30(9): 20-29.
- [12] 戈明亮,姚日生,徐卫兵. 聚氯乙烯/MMT 纳米复合材料的制备与性能[J]. 现代塑料加工应用, 2001, 13(1): 11-14.
- [13] 万超瑛,乔秀颖,张勇,等. 聚氯乙烯/MMT 纳米复合材料

的结构与力学性能[J]. 上海交通大学学报: 自然科学版, 2003, 37(5): 636-639.

- [14] 万超瑛,张勇,张隐西. 聚氯乙烯/MMT 复合材料的结构与性能研究[J]. 中国塑料, 2003, 17(11): 39-43.
- [15] Wan C Y, Zhang Y. Effect of Different Clay Treatment on Morphology and Mechanical Properties of PVC-Clay Nanocomposites[J]. Polymer Testing, 2003, 22: 453-461.
- [16] Wan C Y, Zhang Y, Zhang Y X. Effect of Alkyl Quaternary Ammonium on Processing Discoloration of Melt-Intercalated PVC Montmorillonite Composites[J]. Polymer Testing, 2004, 23: 299-306.
- [17] Gong F L, Zhao C G, Feng M, et al. Synthesis and Characterization of PVC/Montmorillonite Nanocomposite [J]. Journal of Materials Science, 2004, 39: 293-294.
- [18] 付东升,朱光明. PVC 的共混改性研究进展[J]. 塑料科技, 2003(3): 60-64.
- [19] 余希林,宋国君,王俊霞,等. 插层法制备聚合物/粘土纳米复合材料及其应用进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(1): 32-35.
- [20] 姜俊青,张萍,赵树高. 插层法制备聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(1): 48-52.
- [21] 王新宇,漆宗能,王佛松. 聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料制备及应用[J]. 工程塑料应用, 1999, 27(2): 1-4.
- [22] 蔡长庚,朱立新,贾德民. 聚氯乙烯/粘土插层纳米复合材料研究进展[J]. 绝缘材料, 2004(5): 45-47.
- [23] 李钟,李强. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料制备原理[J]. 中国塑料, 2001, 15(6): 29-34.
- [24] 吴友平,刘力,余鼎声,等. 层状硅酸盐/聚合物纳米复合材料的研究现状与前景[J]. 合成橡胶工业, 2002, 25(2): 65-71.
- [25] Pinnavaia T J, Lan T, Wang Z, et al. Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites: Synthesis Properties, and Mechanism of Formation[J]. ACS Symposium Series, 1996, 622: 250.
- [26] Pinnavaia T J, Lan T, Kaviratna P D, et al. Clay-Reinforced Epoxy Nanocomposites: Synthesis, Properties and Mechanism of Formation[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 1995, 73: 117.
- [27] 陈光明,李强,漆宗能,等. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料研究进展[J]. 高分子通报, 1999(4): 1-10.
- [28] Lan T, Kaviratna P D, Pinnavaia T J. Mechanism of Clay Tactoid Exfoliation in Epoxy-Clay Nanocomposites[J]. Chem Mater, 1995, 7(11): 2-44.
- [29] 林卫平. 聚丙烯、聚氯乙烯/MMT 纳米复合材料的制备、结构与性能研究[D]. 杭州: 浙江工业大学, 2004.
- [30] 漆宗能,尚文宇. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [31] Vaia R A, Price G P N, Nguyen H T, et al. Polymer/Layered Silicate Nanocomposite as High Performance Ablative Materials[J]. Appl Clay Sci, 1999, 15(1): 67-92.