埃洛石纳米管增强聚合物复合材料研究进展

孙攀^①, 刘国明^①, 吕冬^②, 董侠^①, 吴景深^②, 王笃金^{①*}

① 中国科学院化学研究所工程塑料重点实验室, 北京分子科学国家实验室, 北京 100190;

② 香港科技大学机械及航空航天工程学系, 香港

* E-mail: djwang@iccas.ac.cn

收稿日期: 2014-08-01; 接受日期: 2014-10-12

港澳台科技合作专项(编号: 2012DFH50110)资助项目

摘要 埃洛石纳米管(HNTs)是一种天然无机纳米管, 和高岭土有相似的化学组成. 由于 HNTs 储量丰富, 价格便宜, 且具有高模量和大长径比的优势, 被科研人员广泛应用于增强和增韧高分子材料的工作中. 本文介绍了 HNTs 的结构特征及表面化学特性, 并从提高 HNTs 在基体中的分散及与基体界面结合的角度, 探讨了对 HNTs 进行表面改性的方法. 总结了近十年来 HNTs 作为增强填料在各种高分子材料中的应用, 包括热固性树脂、聚酰胺、聚烯烃和橡胶等. 重点关注了所制备复合材料的力学性能, 并对聚合物/HNTs 复合材料的研究前景进行了展望.

关键词

埃洛石纳米管
复合材料
力学性能
分散
增韧

1 引言

聚合物基纳米复合材料是当前材料科学基础研究和应用开发的热点. 纳米材料尺度效应和比表面积效应, 可能在低掺杂量的情况下大大改善材料的力学性能、电学性能或者磁学性能. 目前在聚合物纳米复合材料方面广泛研究的纳米粒子包括碳纳米管(CNTs)、纳米碳酸钙(CaCO_3)、蒙脱土(MMT)等. CNTs 具有高强高模、大长径比和良好的导电导热性, 和聚合物复合后能够提高聚合物的强度、模量和导电性等^[1-3]. 然而CNTs的成本相对较高, 批量制备尚存在困难, 且复合材料加工过程中存在CNTs分散不均、与基体界面结合差等问题, 限制了大规模应用^[4-6]. 纳米 CaCO_3 具有大的比表面积和高的表面能, 可以增加与基体的接触面积, 利于提高材料的刚度, 同时降低材料的成本^[7,8]. 但是 CaCO_3 颗粒间极易团聚, 与

聚合物界面相容性差, 往往导致材料冲击韧性降低^[9]. MMT 是一种片层状天然矿物, 在自然界中储量丰富, 成本低廉. 然而大量的研究表明, 若想得到性能优异的复合材料, MMT 须以剥离状态均匀分散于聚合物基体中^[10,11], 而插层和剥离紧密堆叠的 MMT 过程比较复杂^[12].

埃洛石纳米管(halloysite nano-tubes, HNTs)是一种天然管状纳米材料, 它来源丰富, 价格便宜, 加工方便. 近年来, 聚合物/HNTs 复合材料受到越来越广泛的关注.

2 HNTs 及其改性

2.1 HNTs 的性质

埃洛石(halloysite)是一种天然硅酸盐矿物, 主要以纳米管形态存在于自然界中. HNTs 的尺寸依产地

引用格式: 孙攀, 刘国明, 吕冬, 等. 埃洛石纳米管增强聚合物复合材料研究进展. 中国科学: 技术科学, 2015, 45: 602-616

Sun P, Liu G M, Lv D, et al. Recent advances in halloysite nanotubes reinforced polymer composites (in Chinese). Sci Sin Tech, 2015, 45: 602-616, doi: 10.1360/N092014-00274

不同而有差异, 一般内径 10~50 nm, 外径 50~200 nm, 长度 100~2000 nm(图 1(a)). 埃洛石的经验化学式是 $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, $n=2$ 和 0 分别代表含水 HNTs 和无水 HNTs(片层间距分别为 10 和 7 Å), 含水 HNTs 受热会发生不可逆的脱水过程, 变为无水 HNTs. 图 1(b)为含水 HNTs 的晶体结构, 纳米管一般是由 15~20 个铝硅酸盐片层卷绕而成^[14], 片层是由外层硅氧四面体和内层铝氧八面体规则排布而成, 片层中间是结晶水分子. 管壁的腔体和管的端部都存在铝羟基($\text{Al}-\text{OH}$); 而管的外表面主要是硅氧($\text{Si}-\text{O}$)键, 只有很少硅羟基($\text{Si}-\text{OH}$). 由于 HNTs 具有管状结构和极性表面, 它能够不经表面修饰就可较好分散在极性聚合物中(如环氧树脂(EP)、聚酰胺(PA)等)^[15~17]. 相对而言, HNTs 因其笔直纳米管形貌, 可以比其他纳米粒子(如 CNTs 和 MMT 等)更容易在聚合物基体中均匀分散. 据报道, 单根 HNTs 的弹性模量约 130 GPa^[18], 且具有一定的韧性, 因此是一种潜在的增强增韧高分子材料的优质纳米填料^[17,19].

2.2 HNTs 的改性

聚合物纳米复合材料的力学性能主要取决于两个方面: 纳米粒子在基体中的分散状态; 纳米粒子与基体的界面结合^[4,20]. 常用的剪切混合虽然在一定程度上使得 HNTs 趋于均匀分散, 但难以实现 HNTs 与聚合物基体, 特别是与非极性聚合物之间良好的界面结合. 事实上, 即使在 HNTs 与极性聚合物混合时, 也不可避免的出现 5~10 μm 的团聚体^[19]. 为了提高 HNTs 在基体中的分散, 改善其与基体的相容性, 以便使应力载荷从基体能有效传递到纳米粒子, 往往

需要对 HNTs 进行适当的表面改性. HNTs 表面具有少量羟基基团, 为接枝改性提供可能. 在纳米复合材料中, 应用最多的是对 HNTs 外表面和边缘处的改性.

接枝硅烷偶联剂是对 HNTs 最常见的化学改性方法. 硅烷偶联剂可以在界面处通过物理或化学键合作用, 改善聚合物对纳米粒子的润湿作用, 以实现 HNTs 和基体之间良好的界面结合. 通常情况下, 偶联剂改性在热固性树脂和橡胶体系中的应用较多. 适用于纳米复合材料的偶联剂, 取决于偶联剂所带官能团与基体的反应性. 例如: EP/HNTs 复合体系, 可选用含氨基、环氧基的硅烷偶联剂^[21]; 硫化天然橡胶/HNTs 体系选用含硫烷基的硅烷偶联剂^[22]; 含不饱和基团的硅烷偶联剂在过氧化物引发下产生自由基, 易接枝到三元乙丙橡胶(EPDM)^[23]. 接枝聚合物到 HNTs 表面是另一种改性方法. 如通过原位自由基聚合可以在 HNTs 表面接枝 PMMA^[24]. 采用等离子体处理、微波辐射等物理手段, 可以在 HNTs 的表面接枝低聚物或聚合物, 达到增加 HNTs 和基体间的相互作用的目的^[25,26]. 这些表面接枝聚合物的方法已经成功应用到热塑性树脂和橡胶基复合材料中.

HNTs 外表面的羟基密度不高, 接枝改性效果有时并不理想. 此时可以通过氢键作用、电子转移作用等非共价键方式对 HNTs 进行表面改性. 研究发现, HNTs 粒子之间聚集的原因是范德华力和氢键等次价键作用, 且 HNTs 尺寸越小团聚越严重^[17,27]. 某些和 HNTs 具有强相互作用的化学物质可以抑制 HNTs 之间的团聚. 三聚氰胺、山梨酸盐、离子液体等物质可以和 HNTs 表面产生氢键作用, 进而在聚合物基体中

图 1 (a) HNTs 的透射电子显微镜(TEM)照片; (b) 含水 HNTs 的结晶结构及管壁结构^[13]

构筑有机/无机杂化网络。氢键网络可以促进 HNTs 在聚合物基体中的分散, 同时在受应变时引起聚合物基体分子链的受限运动, 从而提高复合材料的韧性和强度^[28,29]。利用苯并噁唑、苯并噻唑和苯并噻吩等有机共轭分子与 HNTs 之间的电子转移作用, 可提高 HNTs 与聚丙烯基体之间的界面相容性^[30-32]。这些含孤对电子原子团(如 N, O, S 等原子)的有机分子, 可与 HNTs 中含空轨道的金属元素(铝、铁、过渡金属等)结合产生强相互作用。另外, 小分子插层剂醋酸钾和一些表面活性剂, 可以中和表面电荷、降低表面能, 减弱 HNTs 粒子之间的相互作用, 使得 HNTs 在基体中分散更加均匀^[27,33]。

3 聚合物/HNTs 复合体系的力学性能

埃洛石的分离和提纯方法较为简单: 将原石置于溶有分散剂的水中, 经离心分离后过筛干燥即获得高纯度的纳米管。由于 HNTs 表面为极性, 含有少量羟基, 有团聚的趋势。但由于其为管状结构, 具有一定的长径比, 不容易形成紧密堆叠。HNTs 与聚合物的相容性较好, 可以通过机械混合、原位聚合等方法与聚合物复合。近年来 HNTs 引起了学者的高度重视, 在热固性和热塑性聚合物以及橡胶中均开展了许多研究。

3.1 热固性树脂/HNTs 复合体系的力学性能

EP 韧性差, 如何对其增韧是当前研究的一个研究热点。Ye 等人^[34]制备了高抗冲的 EP/HNTs 纳米复合材料。当加入 2.3 wt% 的 HNTs 后, EP 的冲击强度提高

了 4 倍多。形态研究表明, 复合材料中存在 HNTs 富集相(不超过 50 μm)和 EP 富集相。HNTs 富集相各纳米管间的空隙中充满 EP, 其在承受应力时会产生的大量微裂纹。部分 HNTs 纳米管会起到“桥联”作用, 阻止裂纹的进一步发展, 如图 2 所示。Alamri 和 Low^[35,36]将少量 HNTs 通过高速剪切设备直接混入 EP 中, 发现加入 1 wt% 的 HNTs 后, EP/HNTs 体系的冲击韧性、断裂韧性、弯曲强度和弯曲模量分别比纯 EP 增加 23.4%, 56.5%, 20.8% 和 72.8%。样品在室温水浴浸泡, 水的塑化作用使得 EP/HNTs 体系的强度降低, 韧性提高。Deng 等人^[37]制备了高 HNTs 含量的 EP/HNTs 复合物, 重点研究了 HNTs 团聚体对复合体系断裂韧性的影响。结果表明, 当加入 10 wt% 的 HNTs 后, EP 的平面应变应力强度因子(K_{IC})和应变能释放率(G_{IC})分别增加了 50% 和 127%。他们认为, 断裂韧性的增加与两相结构的形成有关, HNTs 团聚体诱发了周围环氧基体的塑性形变, 并且引起裂纹的偏折及桥联。他们同时也指出, 团聚体尺寸过大会导致样品提前断裂, 使得强度降低。

EP 基体中加入 HNTs 量越多, 团聚体的尺寸越大, 而过大的团聚体会使得材料过早失效。为了减小高含量 HNTs 体系中的团聚体尺寸, 研究人员尝试通过改进物理混合方法或化学改性方法来实现。Deng 等人^[27]分别用醋酸钾、十六烷基-三甲基氯化铵(CTAC)和 N-氨乙基-3-氨丙基三甲氧基硅烷(Z-6020)处理 HNTs, 并结合球磨分散制备纳米复合材料。当 EP 中加入 10 wt% 的醋酸钾改性 HNTs 后, 复合材料的 K_{IC} 相比纯 EP 增加了 51.1%, 但和加入同质量分数的未改性 HNTs 相比, K_{IC} 没有增加。CTAC 或 Z-6020

图 2 EP/HNTs 复合材料断面的扫描电子显微镜(SEM)照片

(a) 裂纹尖端区域; (b) 纳米管桥联^[34]

对 HNTs 的处理, 虽然可以增加环氧和 HNTs 之间的界面作用, 但同时也会促进 HNTs 的团聚(不超过 10 μm), 造成材料的断裂韧性比加入相同含量未改性 HNTs 还低. 改性 HNTs 对 EP 的拉伸强度和拉伸模量影响不大, 特别是 CTAC 改性的 HNTs, 强度甚至有所降低. 球磨处理会改善 HNTs 在 EP 中的分散, 但材料的断裂韧性和拉伸性能总体上与机械混合相差不大. Tang 等人^[38]用苯磷酸(PPA)对 HNTs 进行插层处理, 制得埃洛石纳米片. 纳米片与基体树脂有更大的接触面积, 且在 EP 中分散更加均匀. 加入 10 wt% 埃洛石纳米片, 复合材料的 K_{IC} 相比纯 EP 增加了 78.3%, 这比 HNTs 增韧更加有效. 而复合材料的拉伸强度基本不变, 拉伸模量也增加不多. 他们认为, 除了 HNTs 团聚体周围引发大量塑性形变、裂纹的偏折和桥联外, 埃洛石纳米片片层间诱发的微裂纹也会导致断裂韧性增大, 这跟 MMT 增韧 EP 的机理相似^[39]. 他们发现, 未改性 HNTs 经过球磨处理后可以均匀分散在树脂基体中, 改性 HNTs 经过球磨处理后形成几个片层堆叠的结构, 这两种结构形态均有利于提高复合体系的断裂韧性^[40]. 利用氰酸酯既能和 HNTs 表面羟基反应又能固化 EP 的特性, Liu 等人^[21]将 γ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷(Z-6040)改性 HNTs 与 EP/氰酸酯共固化体系复合, 发现改性 HNTs 和树脂之间的界面反应使得 HNTs 能均匀分散在 EP 中. 当加入 8 wt% 的改性 HNTs 后, 弯曲强度比纯 EP 体系增加 128%; 而加入 12 wt% 的改性 HNTs 后, 弯曲强度会有一定程度降低. 弯曲模量随着改性 HNTs 的增加而稍有增大. 作者认为这是由于过多改性 HNTs 加入基体后, 会聚集成微米级尺寸的团聚. 此团聚并不能起

到诱发周围塑性形变和引起裂纹偏折的作用, 反而成为材料的弱区.

HNTs 经过表面化学处理, 改善了与 EP 的界面相互作用, 相对于强度, 韧性提高更加明显^[27]. 除了以上小分子改性, HNTs 外表面接枝或包覆大分子链是另一种改性途径. Zhang 等人^[41]以氨基丙基三乙氧基硅烷(APTES)改性 HNTs 为反应活性中心, 通过 Michael 加成反应和酰胺化反应制备了超支化聚酰胺-胺(PAMAM)接枝改性的 HNTs(HNTs-G3.0). 力学研究表明, 当分别加入 1 wt% 的 HNTs 和 HNTs-G3.0 后, EP 的断裂韧性(K_{IC})由 1.1 增加为 2.55 和 3.03 $\text{MPa m}^{1/2}$; 冲击强度由 7.37 增加为 31.12 和 81.92 kJ/m^2 . 作者认为, 接枝 PAMAM 上胺基与 EP 界面反应是性能提高的主要原因. Legocka 等人^[42]使用树脂增黏剂对 HNTs 进行表面改性, 树脂基体和改性体系之间有强的界面相互作用. 当加入 3 wt% 松香改性 HNTs(HUC-HNTs)后, 冲击强度由纯树脂的 2 增加到 12 kJ/m^2 , 实现了类似橡胶的增韧效果. 而弯曲模量和弯曲强度只是稍有增加. 以上对 HNTs 的表面处理, 对力学性能特别是冲击强度有明显增强效果, 主要是接枝或包覆物与基体之间强的界面相互作用所致. 同时, 具有一定韧性的有机层沉积到 HNTs 表面, 能进一步提高 HNTs 在 EP 中的分散.

表 1 和图 3 总结了 EP/HNTs 复合材料的力学性能. 可以看出, HNTs 对 EP 的冲击强度和断裂韧性的增强效果比对拉伸强度更加显著. 除了界面相互作用, HNTs 在 EP 中的分散及团聚体的尺寸对力学性能有至关重要的影响. 一种观点认为 HNTs 团聚体对提高 EP 复合体系的韧性有利^[34,37]; 另一种观点认为

表 1 EP/HNTs 纳米复合材料的力学性能

制备方法	HNTs 产地	最大用量(wt%)	处理方式	性能变化 ¹⁾
溶液混合	新西兰	2.3	无	413%(IS), 变化不大(FS, FM) ^[34]
高速剪切混合	新西兰	5	无	56.5%(K_{IC}), 23.4%(IS), 20.8%(FS), 72.8%(FM) ^[35]
溶液混合	新西兰	10	无	50%(K_{IC}), 增加(TS, TM, FS, FM), 降低(EB) ^[37]
机械混合、球磨	新西兰	20	醋酸钾, CTAC, Z-6020 改性	51%(K_{IC}), 变化不大(TS, TM, EB) ^[27]
机械混合	澳大利亚	10	PPA 插层	78.3%(K_{IC}) ^[38]
球磨	澳大利亚	10	PPA 插层	79.3%(K_{IC}) ^[40]
搅拌	中国湖北	12	Z-6040 改性	128%(FS) ^[21]
球磨	中国湖北	10	PAMAM 接枝	1012%(IS), 175%(K_{IC}) ^[41]
搅拌	波兰	5	松香改性	500%(IS), 50%(FS) ^[42]

1) IS, 冲击强度; FS, 弯曲强度; FM, 弯曲模量; TS, 拉伸强度; TM, 拉伸模量; K_{IC} , 应力强度因子; EB, 断裂伸长率

图3 (网络版彩图)EP中加入HNTs量-韧性变化的关系图
[27], 醋酸钾改性HNTs; [38], PPA插层改性HNTs; [41], PAMAM接枝改性HNTs

HNTs 团聚体是断裂引发的弱区, 应尽量避免^[21]. 实际上, 一定尺寸(10~50 μm)HNTs 团聚体的存在对 EP 增韧是有利的, 比小尺寸(小于 5 μm)团聚体能更好地引起裂纹偏折, 阻止裂纹进一步扩展. HNTs 趋于单分散更利于提高EP的强度. 而更多过大尺寸(超过 50 μm)的 HNTs 团聚体对 EP 增强和增韧均是不利的.

不饱和聚酯是复合材料三大基体树脂之一, 在玻璃钢工业中应用最为普遍. 和 EP 一样, 不饱和聚酯也存在固化物脆性大的缺陷. Albdiry 等人^[43]对比研究了乙烯基三甲氧基硅烷改性 HNTs 和未改性 HNTs 对不饱和聚酯抗冲击性能的影响, 发现加入改性 HNTs 的不饱和聚酯冲击强度比加入未改性 HNTs 的稍大. 随 HNTs 含量的增加, 材料的冲击强度先增加后降低, 在 5 wt%左右出现峰值. 其他力学性能, 如断裂韧性、拉伸和弯曲性能也有类似的变化趋势^[44]. SEM 断面观察显示, 未改性HNTs在裂纹尖端形成微孔结构阻止裂纹的扩展, 而过多 HNTs 加入形成团聚体, 导致塑性区尺寸减小. 含改性 HNTs 的树脂体系, 基体与改性 HNTs 之间更强的界面结合, 除了微孔结构可以阻止裂纹扩展, 韧性提高主要依赖于基体发生剪切屈服.

乙烯基树脂秉承了 EP 的高强度、高刚度、抗疲劳、耐化学腐蚀等优良特性, 同时固化性和成型性方面更为出色, 兼具 EP 和不饱和聚酯的优点. Alhuthali 和 Low^[45]对乙烯基树脂/HNTs 复合体系的力学性能进行研究. 当加入 5 wt%的 HNTs 后, 复合材料的冲击强度、断裂韧性、弯曲强度和模量分别比乙烯基树

脂增加了 73%, 44.4%, 19.3%和 34.5%. 他们认为, HNTs 富集相周围引起的基体塑性变形和裂纹偏折是韧性提高的主要原因.

3.2 PA/HNTs 复合体系的力学性能

PA 存在分子间氢键, 力学性能优良, 且具有耐油、耐磨、易于加工成型等优点. HNTs 同 PA 相容性好, 可以直接通过熔融混合制备 PA/HNTs 复合材料^[15]. 郭宝春等人^[46]通过熔融挤出制得 PA6/HNTs 纳米复合材料. HNTs 在 PA6 中分散均匀, 且与 PA6 界面结合力较强, 使得 HNTs 可以有效负载和传递载荷. 复合材料的弯曲性能随着 HNTs 含量的增加而提高. 当加入 11.5 wt%的 HNTs 后, PA6 的弯曲强度和弯曲模量分别增加了 23.2%和 68.1%. 复合材料的拉伸强度和冲击强度随 HNTs 含量的增加稍有增加. 他们将力学性能的提高归因于 PA6 和 HNTs 之间的氢键以及 HNTs 在 PA6 中的取向分布. Hedicke-Höchstötter 等人^[47]研究表明: 随着 HNTs 含量增加, PA6/HNTs 复合材料的屈服应力和拉伸模量逐渐增大. 加入 2 wt%的 HNTs, PA6 的断裂应变增加了 88.3%; 而加入 5 wt%的 HNTs, 断裂应变降低. 形貌观察发现, 较低含量 HNTs 起到裂纹桥联作用, 而较高含量 HNTs 会出现大的团聚体. Handge 等人^[48]也发现随着 HNTs 含量的增加, PA6 的拉伸模量和屈服应力增加. 而断裂伸长率随着 HNTs 加入量的增加而降低. 他们还考察了 PA6 分子量的影响, 发现 HNTs 对低分子量的 PA6 增强效果更显著. Prashantha 等人^[49]的结果也说明, 随着 HNTs 加入量的增加, PA6 的屈服应力、拉伸模量、冲击强度均有增加. 比较特殊的是, PA6 的断裂伸长率随着 HNTs 加入量的增加基本不变. 这与通常拉伸强度和模量增加而断裂伸长率降低的变化不一致. 加入 4 wt%的 HNTs 后, 复合材料基本断裂功(EWF)增加了 38%.

Guo 等人^[50]进一步用 3-(甲基丙烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷(MAPTS)对 HNTs 进行表面改性, 改性 HNTs 和 PA6 经熔融挤出制得复合材料. 含 9 wt%改性 HNTs 的复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量比纯 PA6 分别增加了 21%, 29%和 56%. 随着改性 HNTs 含量的增加, 体系的冲击强度变化不大. 作者认为 MAPTS 降低了 HNTs 之间的氢键作用, 改善了 HNTs 在 PA6 中的分散. 同时, MAPTS 中的甲基丙烯酰氧可以和 PA6 中的氨基发生 Michael 加成, 增加了

HNTs 和 PA6 间的界面结合. Riza Erdogan 等人^[51]通过控制 APTES 的起始浓度和醇水体系 pH 值, 得到最佳改性产物. 当加入 5 wt% 的改性 HNTs 后, PA6 的弯曲强度和弯曲模量分别增加 41% 和 51%, 拉伸强度和拉伸模量分别增加 21% 和 45%. 相较于未改性 HNTs, 改性 HNTs 对 PA6 的增强效果更显著. 作者认为, 改性 HNTs 增强作用源于一定数量的 Al-O-Si 键, 有利于传递载荷, 并限制分子链的运动.

HNTs 也可改善其它除 PA6 以外 PA 的力学性能. Prashantha 等人^[52]采用母料稀释技术制备了 PA11/HNTs 复合材料. 随着 HNTs 含量的增加, PA11 的拉伸强度和拉伸模量逐渐增大. 当加入 4 wt% 的 HNTs 后, 复合材料的拉伸强度和拉伸模量分别比纯 PA11 增加了 20% 和 46.7%. 作者认为, 强度和模量增加源于 HNTs 在基体中好的分散以及强的界面结合. 需要注意的是, HNTs 加入后, PA11 的断裂伸长率基本不变, 这与 PA6/HNTs 复合材料相似. Lecouvet 等人^[53]用水辅助挤出制备了 PA12/HNTs 纳米复合材料. 水注射改善了 HNTs 在体系中的分散, 在高 HNTs 含量 (16 wt%) 时更加明显. 材料的拉伸模量和屈服应力随着 HNTs 含量的增加而增大. 随着 HNTs 含量的增加, PA12/HNTs 复合体系的断裂伸长率逐渐降低.

HNTs 对 PA 的力学性能的影响如表 2 和图 4 所示. 在 PA6 中加入较低含量 HNTs, 拉伸强度和模量逐渐增加, 而断裂伸长率基本保持不变甚至略有增加. 这得益于 HNTs 在 PA6 中良好的分散、与 PA6 好的界面结合、HNTs 能阻止裂纹扩展及诱导 PA6 结晶等效应^[49]. 随着 HNTs 含量的进一步增加, 材料的伸长率逐渐降低. 对于含改性 HNTs 的 PA 材料, 改性参数的控制对获得优异的力学性能十分重要, 一定数量的 Al-O-Si 键的形成可以促成应力载荷的转移

及限制基体的链运动, 实现增强的目的^[51]. 同时, PA 和改性 HNTs 间氢键、共价键的形成, 亦利于载荷更好地传递.

3.3 聚烯烃/HNTs 复合体系的力学性能

聚烯烃和无机纳米粒子之间极性差异较大, 造成聚烯烃和纳米粒子之间的相容性较差. 常见的增容改性方法包括偶联剂改性, 原位加入一些氢键配体或接枝聚烯烃^[54]等. Du 等人^[55]用马来酸酐接枝聚丙烯 (PP-g-MAH) 为载体, 使氨基化的 HNTs 与 PP-g-MAH 进行酰胺化反应, 得到接枝有聚丙烯链段的改性 HNTs (g-HNTs). 当加入 9.1 wt% 的 g-HNTs 后, 复合材料的弯曲强度、弯曲模量、冲击强度和拉伸强度分别比纯 PP 增加了 32.3%, 73%, 33.9% 和 4.5%. 而相同含量 HNTs 加入后, 复合材料力学性能相比纯 PP 增加不多. 研究表明: g-HNTs 比纯 HNTs 极性更低, 在聚丙烯中形成微米级团聚体. g-HNTs 间由 PP 分子链连接, 使得 PP/g-HNTs 间有较强的界面结合, 应力能很好的传递到 g-HNTs 团聚体.

Du 等人^[28]制备了聚丙烯/HNTs/三聚氰胺复合材料, 三聚氰胺和 HNTs 通过氢键作用形成无机增强网络. 随着氢键配体三聚氰胺的加入, 材料的弯曲强度和模量有较大程度的增加, 拉伸强度基本不变, 而冲击强度逐渐降低. 他们认为 HNTs 间的桥联结构一旦形成, 界面处的链运动受到抑制, 材料表现出更高的刚性. 无机网络结构的形成, 利于载荷的传递. 同时基体分子链运动受限, 使得冲击断裂能量不能有效的耗散^[56]. 其他带有氢键官能团的物质, 如氰尿酸三聚氰胺、三聚硫氰酸、二苯胍、异氰尿酸酯、 β 环糊精等, 加入 PP/HNTs 体系中, 同三聚氰胺对体系力学性能影响相似. 在聚合物基体中通过氢键构筑杂化

表 2 PA/HNTs 纳米复合材料的力学性能

基体	制备方法	HNTs 产地	最大用量(wt%)	处理方式	性能变化
PA6	熔融挤出	中国湖北	11.5	无	23.8%(IS), 23.2%(FS), 68.1%(FM) ^[46]
PA6	熔融挤出	新西兰	5	无	88.3%(EB), 增大(TS, TM) ^[47]
PA6	熔融挤出	新西兰	30	无	降低(EB), 增大(TS, TM) ^[48]
PA6	熔融挤出	美国	6	PA 母粒稀释(含 30 wt% HNTs)	33.3%(IS), 30.3%(TS), 增大(TM), 变化不大(EB) ^[49]
PA6	熔融挤出	中国湖北	9	MAPTS 改性	21%(TS), 29%(FS), 56%(FM) ^[50]
PA6	熔融挤出	美国	5	APTES 改性	21%(TS), 45%(TM), 41%(FS), 51%(FM) ^[51]
PA11	熔融挤出	美国	6	PA 母粒稀释	20%(TS), 46.7%(TM) ^[52]
PA12	水辅助挤出	美国	16	无	增大(TS, TM), 减小(EB) ^[53]

图4 (网络版彩图) PA6中加入HNTs量-强度变化的关系图
[50], MAPTS 改性 HNTs; [51], APTES 改性 HNTs

网络, 实现对聚合物的增强是一条方便、有效的途径。

Liu 等人^[31]利用 2,5-二(苯并噁唑-2-基)噻吩(BBT)和 HNTs 间的电子转移作用, 将具有成核能力的 BBT 作为 PP/HNTs 复合材料的界面改性剂。BBT 的加入对 PP/HNTs 复合材料有增强作用。当加入 7.1 wt% 的 BBT 后, PP/HNTs 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量分别增加了 22%, 33% 和 59%。冲击强度随 BBT 加入量的增加而降低。作者发现, 部分 BBT 附着 HNTs 可形成微纤, 而 BBT 分子对 PP 有成核能力, 导致 PP 有较高的结晶度, 从而使得拉伸和弯曲性能改善。2,2-(4,4-二苯乙烯基)双苯并噁唑(EPB)也可以和 HNTs 产生电子转移^[30]。随着 EPB 加入, PP/HNTs 复合材料的弯曲强度和弯曲模量增大, 在 EPB 含量 2.3 wt% 时有最大值。而 PP/HNTs 复合材料随着 EPB 加入, 拉伸强度变化不大, 冲击强度逐渐降低。低含量 EPB 能吸附到 HNTs 上形成 HNTs 团聚体(几十微米), 此团聚体和均匀分散的 HNTs 共同起到增强作用。加入更多的 EPB(超过 5.1 wt%), 体系中存在大量 EPB 和少量 HNTs 形成的微米级棒状团聚结构, 这种结构是应力集中点。同时发现, 团聚体的作用和测试速度有很大关系。低速弯曲测试时, 裂纹尖端穿过一个 HNTs 团聚体, 终止于另一个团聚体, 吸收大量的断裂能, 使得弯曲强度和弯曲模量增大。而高速冲击测试时, 团聚体作为应力集中点, 使得抗冲击性能降低。Liu 等人^[32]发现 N-环己基-2-苯并噁唑次磺酰胺(CBS)升温过程中产生的苯并噁唑硫化物自由基, 可以和 PP 链自由基反应生成苯并噁唑硫化接枝 PP。接

枝 PP 上的苯并噁唑和 HNTs 通过电子转移可形成强的界面作用。PP 的拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量随着 CBS 加入量的增加先升高后降低。少量 CBS 加入, 能够提高 HNTs 在基体中的分散, 改善界面结合。高含量 CBS(超过 5.1 wt%)加入, CBS 产生的自由基相互偶合成棒状的有机共轭分子 2,2'-苯并噁唑硫(MBTS), MBTS 分子加工过程中在热和剪切作用下和少量 HNTs 形成微纤结构。微纤结构和 HNTs 团聚体都是应力集中点, 使得拉伸和弯曲强度降低。冲击强度随着 CBS 含量增加而逐渐降低, 这可能是由于 PP 和 HNTs 之间过度交联所致。

Ning 等人^[57]将甲基牛脂基双(2-羟乙基)季铵盐(MT2EtOH)溶液改性的 HNTs 和 PP 进行熔融混合。复合材料的拉伸强度和 PP 相比基本无变化, 而冲击强度稍有增加。Prashantha 等人^[33]在 PP 中加入 HNTs 和季铵盐改性 HNTs 后, 材料的拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度等均有提高, 且延展性损失不大。当加入 6 wt% 的改性 HNTs 时, 复合材料的强度和模量达到最大值。改性 HNTs 对 PP 的增强增韧效果优于未改性的 HNTs。

HNTs 及改性 HNTs 对聚丙烯的力学性能的影响如表 3 和图 5 所示。随着 HNTs 改性剂含量的增加, PP/HNTs 复合材料的拉伸强度的变化不大, 而弯曲性能获得了显著改善。通过氢键和电子转移作用, HNTs 和 PP 之间形成强的界面作用, 随着改性剂的增加, PP/HNTs 复合材料的冲击强度逐渐降低。而 HNTs 经过接枝改性和季铵盐改性后, 能更好地提高 PP/HNTs 复合材料的冲击强度。同时, 加工过程中导致 HNTs 自身长径比降低, 以及 HNTs 引入后导致 PP 结晶度和球晶尺寸的变化, 都能对聚丙烯的力学性能造成很大影响。

Jia 等人^[58]通过熔融挤出制备了一系列 LLDPE/HNTs 复合材料。随着 HNTs 含量的增加, LLDPE 的拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量均有一定程度的增加, 而冲击强度逐渐降低。加入相容剂 PE 接枝物(LLDPE 和马来酸酐、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸丁酯共聚物), LLDPE 和 HNTs 之间的界面黏合增强, 拉伸、弯曲和抗冲性能均比未加相容剂的体系更加优异。Du 等人^[56]用三聚氰胺作为 HDPE 和 HNTs 之间的界面改性剂, 氢键使得体系中的 HNTs 间连接成无机网络结构。随着 HNTs 加入量增加, HDPE 的拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量逐渐增大, 冲击强度逐渐降低。作者将力

表 3 聚丙烯/HNTs 纳米复合体系的力学性能

制备方法	HNTs 产地	最大用量(wt%)	处理方式	性能变化
熔融挤出	新西兰	9.1	PP-g-MAH 接枝改性	33.9%(IS), 变化不大(TS), 32.2%(FS), 73%(FM) ^[55]
熔融挤出	中国湖北	23	三聚氰胺等改性(氢键)	减小(IS), 变化不大(TS), 32.9%(FS), 106%(FM) ^[56]
熔融挤出	中国湖北	23	BBT 改性	随 BBT 加入而减小(IS), 增大(TS), 46.9%(FS), 127.5%(FM) ^[31]
熔融挤出	中国湖北	23	EPB 改性	随 EPB 加入而减小(IS), 变化不大(TS), 62.2%(FS), 116.5%(FM) ^[30]
熔融挤出	中国湖北	23	CBS 改性	随 CBS 加入而减小(IS), 变化不大(TS), 44.4%(FS), 128.1%(FM) ^[32]
熔融挤出	中国贵州	10	MT2EtOH 溶液表面处理	26.9%(IS), 变化不大(TS) ^[57]
熔融挤出	美国	8	季铵盐改性、母粒稀释	77%(IS), 35%(TS), 40%(TM), 23%(FS), 48%(FM), 减小(EB) ^[33]

图 5 (网络版彩图)PP 中加入 HNTs 量-韧性和强度变化的关系图

[55], g-HNTs; [56], 三聚氰胺(2.8 wt%)改性; [31], BBT(7.1 wt%)改性; [30], EPB(2.3 wt%)改性; [32], CBS(2.3 wt%)改性; [57], MT2EtOH 溶液改性 HNTs; [33], 季铵盐改性 HNTs

学性能的变化归因于无机网络结构自身刚性及对分子链运动的限制作用。Liu 等人^[24,59,60]对比分析了 HNTs, γ -甲基丙烯酰氧基三甲氧基硅烷(MPS)改性 HNTs, PMMA 接枝 HNTs 对 PVC 力学性能的影响。PVC/PMMA 接枝 HNTs 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度最大, PVC/HNTs 最小, 但均比纯 PVC 要大。Liu 等人^[61]采用原位悬浮聚合制备 PVC/HNTs 复合材料, HNTs 均匀分散在 PVC 中。加入少量 HNTs(不超过 4 wt%), PVC 的拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量和冲击强度随 HNTs 的量增加而增大, 但数值低于熔融共混法制备的 PVC/HNTs 复合材料。

3.4 橡胶/HNTs 复合体系的力学性能

纳米粒子填充橡胶中可以起到增强的作用, 同

时能改善橡胶的耐热性和耐磨性。在炭黑补强占主导地位的局面下, 寻找价格低廉的新型纳米增强剂成为橡胶领域的重要研究方向。HNTs 独特结构特性有望提高橡胶的综合性能, 有望作为新型白色填料部分代替炭黑。HNTs 表面活性较弱, 不能与橡胶分子链产生大量有效缠结。要得到高性能橡胶/HNTs 纳米复合材料, 需要对 HNTs 表面改性或预处理。

EPDM 因其优异的耐氧化、抗臭氧及抗侵蚀性能, 户外应用广泛。Ismail 等人^[62]用双辊开炼机制备了 EPDM/HNTs 纳米复合材料。当加入 47.6 wt% 的 HNTs 后, 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率和定伸应力(M100)相比 EPDM 增加了 874%, 306%和 179.4%。形态研究发现, HNTs 在基体中分散均匀, EPDM 可以部分或完全浸入管腔中, 高含量 HNTs 之间会形成相互连接的 Zig-Zag 结构, 避免了团聚的出现。他们认为 Zig-Zag 结构的出现是 EPDM 拉伸强度随 HNTs 加入量增加而增大的主要原因。Pasbakhsh 等人^[63]将马来酸酐接枝三元乙丙橡胶(MAH-g-EPDM)作为界面相容剂加入 EPDM/HNTs 复合材料。低含量 HNTs 时, MAH-g-EPDM 与 HNTs 的氢键作用占主导地位, HNTs 的增强作用明显。高含量 HNTs(47.6 wt%), 较少的 MAH-g-EPDM 不足以和 HNTs 发生强相互作用, 以致形成含 EPDM 富集相和 HNTs 富集相的两相结构。作者认为两相结构是高含量 HNTs 拉伸强度和断裂伸长率降低的主要原因。Lee 等人^[64]直接将 MAH-g-EPDM 与少量 HNTs(0~9.1 wt%)密炼, 制得 EPDM/HNTs 复合材料。随着 HNTs 含量增加, 复合材料的拉伸强度和拉伸模量逐渐增大, 断裂伸长率基本不变。Pasbakhsh 等人^[23]对比分析了 MPS 改性 HNTs 和未改性 HNTs 对 EPDM 拉伸性能的影响。随着填料加入量增加, 两种复合材料的拉伸强度、拉伸模量和断

裂伸长率均逐渐增大. EPDM/改性 HNTs 的拉伸强度和拉伸模量略高于 EPDM/未改性 HNTs, 而断裂伸长率稍小. 进一步研究表明, 改性 HNTs 在 EPDM 中分散更加均匀, MPS 一定程度上渗入 HNTs 腔体, 并与表面的 Si-O 有强相互作用. 对于已加入其他填料(如棕榈灰)的 EPDM, 利用 HNTs 与填料之间产生氢键等相互作用, 可以更好的提高 EPDM 的力学性能^[65].

丁苯橡胶(SBR)是用量最大的通用橡胶之一, 具有较好的耐磨性、耐热性和耐老化性能, 但其生胶强度低. 为拓宽 SBR 的应用范围, 需要对其进行增强改性. Du 等^[66]用双辊开炼将共凝聚法得到的羧基丁苯橡胶(xSBR)和 HNTs 混合制得复合材料. 随着 HNTs 加入, 复合材料拉伸强度和拉伸模量显著增加, 断裂伸长率降低. 他们认为, 共凝聚过程有效阻止了 HNTs 的团聚, 且 xSBR 和 HNTs 之间存在氢键作用, 共凝聚和氢键是 HNTs 能够增强 xSBR 的主要原因. 有机羧酸既能和 HNTs 产生氢键作用, 同时又能和橡胶中常用的活化剂和补强剂(ZnO 或 MgO)作用, 进一步促进橡胶硫化及对橡胶进行补强. Guo 等人^[67]将甲基丙烯酸(MAA)直接混入 SBR/HNTs 复合体系中, 发现当加入 7.6 wt% 的 MAA 时力学性能最佳, 复合材料的拉伸强度可以增加 3~4 倍. 低含量 MMA 有利于提高模量, 高含量 MMA 能更有效增加断裂伸长率. 研究表明: MAA 一方面可通过接枝/氢键作用连接 SBR 和 HNTs; 另一方面与 ZnO 作用原位形成甲基丙烯酸锌(ZDMA), 而 ZDMA 通过接枝/络合作用使得 SBR 和 HNTs 间有强的界面结合. MAA 和 ZDMA 均可以提高 HNTs 在 SBR 中的分散, 有助于力学性能的提高. Guo 等人^[29]同样发现山梨酸(SA)的引入与 MAA 对 SBR/HNTs 力学性能的影响相似, 当加入 7.6 wt% 的 SA 后, 复合材料的拉伸强度增加 4~5 倍. 研究发现 SA 通过共聚/氢键作用连接 SBR 和 HNTs, 并显著改善 HNTs 在 SBR 中的分散. Guo 等人^[68]发现离子液体 1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐([BMim]PF₆)和 HNTs 之间有氢键作用, [BMim]PF₆吸附在 HNTs 上形成改性 HNTs. SBR 中加入相同含量的 HNTs 和改性 HNTs, 改性 HNTs 体系比未改性 HNTs 体系的拉伸强度高, 而拉伸模量要低. 他们认为, 填料在橡胶中分散越差, 团聚体包容的橡胶越多, 使得橡胶中有效填料体积增加, 模量增大. Lei 等人^[69]对比研究了巯基离子液体 1-甲基咪唑-巯基丙酸丁酯(MimMP)和双(1-甲基咪唑)巯基琥珀酸盐(BMimMS)对 SBR/HNTs 复

合材料力学性能的影响. SBR/HNTs 中加入 1.95 wt% 的 MimMP 和 BMimMS, 拉伸强度分别提高了 70% 和 109%, 定伸应力(M300)均提高了 110%, 断裂伸长率稍有降低. 作者认为, 引入 BMimMS 的 SBR/HNTs 有更强的界面结合, 对复合材料的增强作用更明显. 因为 BMimMS 的 Gemini 结构使其可与 HNTs 外表面 Si-O 发生氢键作用, 而 MimMP 主要是和内表面 Al-OH 产生氢键作用. 离子液体的引入不仅能改善 HNTs 在 SBR 中的分散, 巯基的引入能促进硫化, 增加交联密度. Raman 等人^[70]使用二乙氧基二甲基硅烷(DMS)或双-[3-(三乙氧基硅)丙基]-四硫化物(Si69)改性 HNTs, 探讨 HNTs 的不同处理对溶聚丁苯橡胶(SSBR)力学性能的影响. DMS 改性 HNTs 对 SSBR 拉伸强度、拉伸模量和断裂伸长率的提高优于 HNTs 和 Si69 改性 HNTs. Si69 可以增强填料和基体间的相互作用, 能进一步提高 SSBR/DMS 改性 HNTs 和 SSBR/HNTs 的力学性能.

天然橡胶(NR)因其易于硫化、优良的弹性和较小的蠕变等性能, 在化学工业中得到了广泛的应用. 但 NR 的硬度、拉伸强度等力学性能不能满足应用要求, 因此往往需要加入填料增强改性. 郭宝春等人^[71]用胶乳-悬浮液共沉法制备了 NR/HNTs 复合材料. HNTs 在 NR 中分散较好, 且可促进 NR 的硫化反应. 力学研究表明: 随着 HNTs 含量的增加, 复合材料的 M300、拉伸强度和撕裂强度逐渐增大, 而断裂伸长率逐渐减小. Ismail 等人^[72]分别用机械混合和溶液混合两种方法制备了 NR/HNTs 复合材料, 各力学性能指标也出现了相同的变化趋势. 当加入 15.2 wt% 的 HNTs 后, NR 的拉伸强度和 M300 分别增加了 22% 和 30%. 溶液混合法制备复合材料的拉伸强度和拉伸模量比机械混合法要高, 这可能是因为 HNTs 使用溶液混合分散更均匀. Rooj 等人^[22]将 Si69 加入 NR/HNTs, 使得 HNTs 和 NR 以共价键连接, 同时提高了橡胶的交联密度. 与未加 Si69 的 NR/HNTs 复合材料相比, 定伸应力 M300 增加, 拉伸强度稍有降低, 断裂伸长率显著降低.

HNTs 及改性 HNTs 对三种橡胶的力学性能的影响如表 4 和图 6 所示. HNTs 能够在橡胶中比较均匀分散, 且能对 EPDM, SBR 和 NR 产生补强效应. HNTs 的表面改性或加入界面改性剂能很好的增强 HNTs 与橡胶间的界面结合, 尤其对 EPDM 和 SBR 的增强作用更加明显. 但 HNTs 的加工性能与综合性能

表 4 橡胶/HNTs 纳米复合体系的力学性能

基体	制备方法	HNTs 产地	最大用量(wt%)	处理方式	性能变化
EPDM	开炼	新西兰	47.6	无	874%(TS), 179.4%(M100), 306%(EB) ^[62]
EPDM	开炼	新西兰	47.6	MAH-g-EPDM 改性	764%(TS), 334%(M100), 134%(EB) ^[63]
EPDM	密炼	美国	9.1	无	30.4%(TS), 52.6%(M100), 变化不大(EB) ^[64]
EPDM	开炼	新西兰	21.4	MPS 改性	264.4%(TS), 58.9%(M100), 134%(EB) ^[23]
xSBR	共凝聚法、开炼	中国湖北	21.3	无	53%(TS), 266%(M100), 减小(EB) ^[66]
SBR	开炼	中国湖北	26.9	MAA(7.6 wt%)改性	341%(TS), 150%(M300), 增大(EB) ^[67]
SBR	开炼	中国湖北	26.9	SA(7.6 wt%)改性	408%(TS), 200%(M300) ^[29]
SBR	开炼	中国湖北	35.2	[BMim]PF ₆	300~400%(TS), 稍有增加(M300) ^[68]
SBR	开炼	中国湖北	26.5	MimMP&BMimMS(1.95%)	70%&109%(TS), 增加(M300) ^[69]
SSBR	密炼	德国	26.1	DMS 和 Si69 改性	228%(TS), 246%(M300) ^[70]
NR	胶乳-悬浮液共沉	中国湖北	21.1	无	21%(TS), 328%(M300), 降低(EB) ^[71]
NR	开炼	德国	7.9	Si69 改性	7%(TS), 94.6%(M300), 降低(EB) ^[22]
NR	开炼、溶液混合	新西兰	26.3	无	22%(TS), 30%(M300), 降低(EB) ^[72]

图 6 (网络版彩图)橡胶中加入 HNTs 量与拉伸强度变化的关系图

[63], MAH-g-EPDM 改性 HNTs; [23], MPS 改性 HNTs; [68], [BMim]PF₆改性; [70], DMS 和 Si69 改性 HNTs, [22]Si69 改性 HNTs

仍和常规炭黑填充的橡胶材料有一定差距, 原因可能是 HNTs 表面活性较弱, 在橡胶中不能与橡胶分子链发生大量有效缠结, 这就限制了其补强效果. 同时, HNTs 在橡胶中一般添加较多, 与多数橡胶的相容性有待提高, 会导致在橡胶加工中粘辊^[73]. 以上这些问题的解决都需要对 HNTs 进行表面改性或添加界面改性剂, 以获得更好的界面黏结. 另外, 橡胶加工中

添加剂种类较多, 如何将 HNTs 与其他成分配合也是增强橡胶的重要方面.

3.5 其他聚合物/HNTs 复合体系的力学性能

Lin 等人^[74]通过乳液聚合制备了高抗冲的聚苯乙烯(PS)/HNTs 复合材料. 十二烷基硫酸钠(SDS)既是乳化剂, 又是 HNTs 在水中良好的分散剂. 当加入 5 wt%的 HNTs 后, PS/HNTs 的冲击强度比纯 PS 增加了 300%. 结合 SEM 断面观察结果, 他们认为纳米管端部处的大量微裂纹及裂纹的桥联、PS 韧带的塑性变形等是韧性提高的主要原因.

Wei 等人^[75]通过自由基聚合制备了 PMMA/HNTs 复合材料. 当加入 5 wt%的 HNTs 后, 复合材料的拉伸强度由 20 增加到 29 MPa. 弯曲强度随着 HNTs 加入量的增大而降低, 而弯曲模量基本不变. 当加入 10 wt%的 HNTs 后, 材料的弯曲强度则由 41 降低到 27 MPa.

聚羟基丁酸/羟基戊酸共聚酯(PHBV)是一种生物相容性和降解性能优异的热塑性聚酯, 但其热稳定性不足、脆性大的缺点限制了其应用. Carli 等人^[76]用熔融挤出制备了 PHBV/HNTs 复合材料. 随着 HNTs 加入量的增加, 复合材料的拉伸强度、拉伸模量和断裂伸长率逐渐增大, 而冲击强度变化不大. HNTs 自身高模量及其与 PHBV 良好的界面作用是 HNTs 能增强 PHBV 的主要原因. 而 HNTs 的脱黏和

微空穴的形成增加了断裂能的耗散, 是能够保持 PHBV 冲击强度的重要原因. 为了进一步提高 PHBV 与 HNTs 之间的界面结合, Carli 等人^[77]考察了 4 种不同的硅烷偶联剂-APTES, 甲氨基丙基三甲氧基硅烷 (MAPTMS), γ -缩水甘油醚丙基三甲氧基硅烷 (GOPTMS) 与正辛基三乙氧基硅烷 (OTES) 对 PHBV/HNTs 复合材料力学性能的影响. 结果表明: 复合材料的力学性能与偶联剂所带基团有很大的关系. 加入 3 wt% 的 GOPTMS 和 OTES 改性 HNTs 后, PHBV 的断裂伸长率均增加了 194%, 断裂韧性也有较大增加, 而模量和冲击强度值变化不大. 加入 3 wt% 的 APTES 和 MAPTMS 改性 HNTs 后, 断裂伸长率和韧性变化不大, 冲击强度和模量降低较多. PHBV 中加入改性 HNTs, 复合材料的力学性能指标均比 PHBV/HNTs 低, 尤其是 APTES 和 MAPTMS 改性 HNTs. 作者认为这主要是由于改性 HNTs 的氨基基团和 PHBV 强的相互作用限制了分子链的运动, 导致材料的延展性降低. 而 GOPTMS 和 OTES 改性 HNTs 上的基团与 PHBV 的相互作用较弱, 尽管有团聚体的出现, 力学性能也有所提高.

Liu 等人^[78]通过熔融挤出制备聚乳酸 (PLA)/HNTs 复合材料. 当加入 23.1 wt% 的 HNTs 后, PLA 的拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量增加 34%, 25% 和 116%. 加入 28.6 wt% 的 HNTs 后, PLA 的拉伸和弯曲性能开始下降. 作者认为 HNTs 和 PLA 之间有氢键作用, 且 HNTs 在 PLA 中均匀分散且有一定的取向, 改善了 PLA 的拉伸和弯曲性能. 但加入 HNTs 过多, PLA 和 HNTs 间界面作用变差, 团聚体成为应力集中点. 同时, 较低含量 HNTs (低于 16.7 wt%) 也可以改善 PLA 的韧性, 过多 HNTs 同样使得韧性变差. Wu 等人^[79]的研究也表明: 随着 HNTs 含量增加, PLA 的拉伸模量、弯曲模量和弯曲强度均增大, 拉伸强度基本不变. 作者认为, 均匀分散的 HNTs 增强效应导致模量增加, 而 HNT 和 PLA 较差的界面作用使得拉伸强度无明显增加. Murariu 等人^[80]研究了 MAPTS 改性 HNTs 和未改性 HNTs 对 PLA 力学性能的影响. 随着未改性 HNTs 的含量增加, PLA 的拉伸强度和拉伸模量逐渐增大, 在 6 wt% 时达到最大值. 过多未改性 HNTs 加入形成团聚, 导致拉伸性能变差. 而改性 HNTs 能在保证 PLA 拉伸性能的基础上, 可以进一步提高 PLA 的冲击强度. Luo 等人^[26]用微波辐射法将左

旋聚乳酸 (PLLA) 接枝到 HNTs 上制得 g-HNTs, 然后加入到 PLLA 基体中. 改性 HNTs 可在 PLLA 中分散更均匀, 且与基体的相容性更好. 因此, 同 PLLA 和 PLLA/HNTs 体系相比, PLLA/改性 HNTs 体系有更高的拉伸强度和拉伸模量.

4 总结与展望

HNTs 是一种新型天然无机纳米管材料, 具有来源丰富、价格便宜、易于加工等特点, 在改善聚合物纳米复合材料的力学性能方面有着广阔的应用前景. 目前的研究结果表明, HNTs 对热固性树脂的增韧效果比增强效果更显著, 但是 HNTs 经偶联剂和表面活性剂改性后并不能进一步增韧环氧. HNTs 对 PA 材料的强度和韧性只有小幅度提升, 但是, 经过偶联剂改性后的 HNTs 能进一步提高 PA 的强度和模量. HNTs 对聚烯烃材料的拉伸强度影响不大, 但会提高其弯曲强度. 通过氢键和电子转移作用改性的 HNTs 会使聚烯烃的冲击强度降低, 而表面活性剂处理的 HNTs 能提高其抗冲性能. 橡胶材料的拉伸强度和模量随着 HNTs 增加而逐渐增大, EPDM 和 SBR 增加更加明显. HNTs 加入可以显著增加 EPDM 的断裂伸长率, 而天然橡胶和 SBR 加入 HNTs 后伸长率降低.

虽然 HNTs 改性聚合物领域已经取得不少成果, 但依然还需要在以下几个方面进行发展和完善. 第一, 进一步搞清 HNTs 团聚体如何影响不同聚合物体系的力学性能, 以及如何控制团聚体的大小和数量; 第二, 如何在加工改性过程中尽可能保留 HNTs 的大长径比, 以及如何促进聚合物基体渗入纳米管内腔, 进一步发挥其增强增韧作用; 第三, 通过计算机模拟 HNTs 和改性 HNTs 与聚合物界面的相互作用, 深化对 HNTs 增韧增强聚合物的理论认识; 第四, 研究新的加工成型方法 (原位聚合法、聚合物接枝法、层层自组装法、静电纺丝法等) 在 HNTs 增强聚合物中的应用; 第五, 选择合适的表面改性方法, 使得 HNTs 与基体相容性进一步增强, 并揭示改性后 HNTs 与聚合物基体之间的相互作用机理. 综上所述, 通过对 HNTs 聚合物纳米复合材料的研究, 将进一步丰富我们对聚合物纳米复合材料结构与性能的认识. 同时, 此研究可指导工业界开发性能优异的纳米复合材料产品, 实现其在汽车工业、航空航天等领域的工业化应用.

参考文献

- 1 Wang J, Fang Z, Gu A, et al. Effect of amino-functionalization of multi-walled carbon nanotubes on the dispersion with epoxy resin matrix. *J Appl Polym Sci*, 2006, 100: 97–104
- 2 Qian D, Dickey E C, Andrews R, et al. Load transfer and deformation mechanisms in carbon nanotube-polystyrene composites. *Appl Phys Lett*, 2000, 76: 2868–2870
- 3 Dasari A, Yu Z Z, Mai Y W. Electrically conductive and super-tough polyamide-based nanocomposites. *Polymer*, 2009, 50: 4112–4121
- 4 Zhu J, Kim J, Peng H, et al. Improving the dispersion and integration of single-walled carbon nanotubes in epoxy composites through functionalization. *Nano Lett*, 2003, 3: 1107–1113
- 5 Sahoo N G, Rana S, Cho J W, et al. Polymer nanocomposites based on functionalized carbon nanotubes. *Prog Polym Sci*, 2010, 35: 837–867
- 6 Pandey G, Thostenson E T. Carbon nanotube-based multifunctional polymer nanocomposites. *Polym Rev*, 2012, 52: 355–416
- 7 Chan C M, Wu J, Li J X, et al. Polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. *Polymer*, 2002, 43: 2981–2992
- 8 Lin Y, Chen H, Chan C M, et al. The toughening mechanism of polypropylene/calcium carbonate nanocomposites. *Polymer*, 2010, 51: 3277–3284
- 9 Lin Y, Chen H, Chan C M, et al. High impact toughness polypropylene/CaCO₃ nanocomposites and the toughening mechanism. *Macromolecules*, 2008, 41: 9204–9213
- 10 Chen B, Evans J R G, Greenwell H C, et al. A critical appraisal of polymer-clay nanocomposites. *Chem Soc Rev*, 2008, 37: 568–594
- 11 Zaman I, Le Q H, Kuan H C, et al. Interface-tuned epoxy/clay nanocomposites. *Polymer*, 2011, 52: 497–504
- 12 Sinha Ray S, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: A review from preparation to processing. *Prog Polym Sci*, 2003, 28: 1539–1641
- 13 Yuan P, Southon P D, Liu Z W, et al. Functionalization of halloysite clay nanotubes by grafting with gamma-aminopropyltriethoxysilane. *J Phys Chem C*, 2008, 112: 15742–15751
- 14 Joussein E, Petit S, Churchman J, et al. Halloysite clay minerals—A review. *Clay Miner*, 2005, 40: 383–426
- 15 Du M, Guo B, Jia D. Newly emerging applications of halloysite nanotubes: A review. *Polym Int*, 2010, 59: 574–582
- 16 伍巍, 吴鹏君, 何丁, 等. 埃洛石纳米管在分子纳米复合材料中的应用进展. *化工进展*, 2011, 30: 2647–2657
- 17 Abdullayev E, Lvov Y. Halloysite clay nanotubes as a ceramic “skeleton” for functional biopolymer composites with sustained drug release. *J Mater Chem B*. 2013, 1: 2894–2903
- 18 Lu D, Chen H, Wu J, et al. Direct measurements of the Young's modulus of a single halloysite nanotube using a transmission electron microscope with a bending stage. *J Nanosci Nanotechnol*, 2011, 11: 7789–7793
- 19 Lvov Y, Abdullayev E. Functional polymer-clay nanotube composites with sustained release of chemical agents. *Prog Polym Sci*, 2013, 38: 1690–1719
- 20 Crosby A J, Lee J Y. Polymer nanocomposites: The “nano” effect on mechanical properties. *Polym Rev*, 2007, 47: 217–229
- 21 Liu M, Guo B, Du M, et al. Natural inorganic nanotubes reinforced epoxy resin nanocomposites. *J Polym Res*, 2008, 15: 205–212
- 22 Rooj S, Das A, Thakur V, et al. Preparation and properties of natural nanocomposites based on natural rubber and naturally occurring halloysite nanotubes. *Mater Des*, 2010, 31: 2151–2156
- 23 Pasbakhsh P, Ismail H, Fauzi M, et al. EPDM/modified halloysite nanocomposites. *Appl Clay Sci*, 2010, 48: 405–413
- 24 Liu C, Luo Y, Jia Z, et al. Enhancement of mechanical properties of poly (vinyl chloride) with polymethyl methacrylate-grafted halloysite nanotube. *Express Polym Lett*, 2011, 5: 591–603
- 25 Shamsi M H, Luqman M, Basarir F, et al. Plasma-modified halloysite nanocomposites: Effect of plasma modification on the structure and dynamic mechanical properties of halloysite-polystyrene nanocomposites. *Polym Int*, 2010, 59: 1492–1498
- 26 Luo B H, Hsu C E, Li J H, et al. Nano-composite of poly(L-lactide) and halloysite nanotubes surface-grafted with L-lactide oligomer under microwave irradiation. *J Biomed Nanotechnol*, 2013, 9: 649–658
- 27 Deng S, Zhang J, Ye L. Halloysite-epoxy nanocomposites with improved particle dispersion through ball mill homogenisation and chemical treatments. *Compos Sci Technol*, 2009, 69: 2497–2505
- 28 Du M, Guo B, Liu M, Jia D. Formation of reinforcing inorganic network in polymer via hydrogen bonding self-assembly process. *Polym J*, 2007, 39: 208–212
- 29 Guo B, Chen F, Lei Y, et al. Styrene-butadiene rubber/halloysite nanotubes nanocomposites modified by sorbic acid. *Appl Surf Sci*, 2009, 255: 7329–7336
- 30 Liu M, Guo B, Du M, et al. The Role of Interactions between halloysite nanotubes and 2,2[prime]-(1,2-Ethenediyl-di-4,1-phenylene)

- bisbenzoxazole in halloysite reinforced polypropylene composites. *Polym J*, 2008, 40: 1087–1093
- 31 Liu M, Guo B, Zou Q, et al. Interactions between halloysite nanotubes and 2,5-bis (2-benzoxazolyl) thiophene and their effects on reinforcement of polypropylene/halloysite nanocomposites. *Nanotechnology*, 2008, 19: 205709
- 32 Liu M, Guo B, Lei Y, et al. Benzothiazole sulfide compatibilized polypropylene/halloysite nanotubes composites. *Appl Surf Sci*, 2009, 255: 4961–4969
- 33 Prashantha K, Lacrampe M, Krawczak P. Processing and characterization of halloysite nanotubes filled polypropylene nanocomposites based on a masterbatch route: Effect of halloysites treatment on structural and mechanical properties. *Express Polym Lett*, 2011, 5: 295–307
- 34 Ye Y, Chen H, Wu J, et al. High impact strength epoxy nanocomposites with natural nanotubes. *Polymer*, 2007, 48: 6426–6433
- 35 Alamri H, Low I M. Microstructural, mechanical, and thermal characteristics of recycled cellulose fiber-halloysite-epoxy hybrid nanocomposites. *Polym Compos*, 2012, 33: 589–600
- 36 Alamri H, Low I M. Effect of water absorption on the mechanical properties of nano-filler reinforced epoxy nanocomposites. *Mater Des*, 2012, 42: 214–222
- 37 Deng S, Zhang J, Ye L, et al. Toughening epoxies with halloysite nanotubes. *Polymer*, 2008, 49: 5119–5127
- 38 Tang Y, Deng S, Ye L, et al. Effects of unfolded and intercalated halloysites on mechanical properties of halloysite-epoxy nanocomposites. *Compos Part A*, 2011, 42: 345–354
- 39 Wang K, Chen L, Wu J S, et al. Epoxy nanocomposites with highly exfoliated clay: Mechanical properties and fracture mechanisms. *Macromolecules*, 2005, 38: 788–800
- 40 Tang Y, Ye L, Deng S, et al. Influences of processing methods and chemical treatments on fracture toughness of halloysite-epoxy composites. *Mater Des*, 2012, 42: 471–477
- 41 Zhang J, Zhang D, Zhang A, et al. Dendritic polyamidoamine-grafted halloysite nanotubes for fabricating toughened epoxy composites. *Iran Polym J*, 2013, 22: 1–10
- 42 Legocka I, Wierzbicka E, Al-Zahari T, Osawaru O. Modified halloysite as a filler for epoxy resins. *Pol J Chem Tech*, 2011, 13: 47–52
- 43 Albdiry M, Ku H, Yousif B. Impact fracture behaviour of silane-treated halloysite nanotubes-reinforced unsaturated polyester. *Eng Fail Anal*, 2013, 35: 718–725
- 44 Albdiry M T, Yousif B F. Role of silanized halloysite nanotubes on structural, mechanical properties and fracture toughness of thermoset nanocomposites. *Mater Des*, 2014, 57: 279–288
- 45 Alhuthali A, Low I M. Mechanical and fracture properties of halloysite nanotube reinforced vinyl-ester nanocomposites. *J Appl Polym Sci*, 2013, 130: 1716–1725
- 46 郭宝春, 邹全亮, 类延达, 等. 尼龙 6/埃洛石纳米管纳米复合材料的制备与性能. *化工新型材料*, 2008, 36: 32–34
- 47 Hedicke-Höchstötter K, Lim G T, Altstädt V. Novel polyamide nanocomposites based on silicate nanotubes of the mineral halloysite. *Compos Sci Technol*, 2009, 69: 330–334
- 48 Handge U A, Hedicke-Höchstötter K, Altstädt V. Composites of polyamide 6 and silicate nanotubes of the mineral halloysite: Influence of molecular weight on thermal, mechanical and rheological properties. *Polymer*, 2010, 51: 2690–2699
- 49 Prashantha K, Schmitt H, Lacrampe M, et al. Mechanical behaviour and essential work of fracture of halloysite nanotubes filled polyamide 6 nanocomposites. *Compos Sci Technol*, 2011, 71: 1859–1866
- 50 Guo B, Zou Q, Lei Y, et al. Structure and performance of polyamide 6/halloysite nanotubes nanocomposites. *Polym J*, 2009, 41: 835–842
- 51 Riza Erdogan A, Kaygusuz I, Kaynak C. Influences of aminosilanization of halloysite nanotubes on the mechanical properties of polyamide-6 nanocomposites. *Polym Compos*, 2014, 35: 1350–1361
- 52 Prashantha K, Lacrampe M F, Krawczak P. Highly dispersed polyamide-11/halloysite nanocomposites: Thermal, rheological, optical, dielectric, and mechanical properties. *J Appl Polym Sci*, 2013, 130: 313–321
- 53 Lecouvet B, Sclavons M, Bourbigot S, et al. Towards scalable production of polyamide 12/halloysite nanocomposites via water-assisted extrusion: mechanical modeling, thermal and fire properties. *Polym Advan Technol*, 2014, 25: 137–151
- 54 Lertwimolnun W, Vergnes B. Influence of compatibilizer and processing conditions on the dispersion of nanoclay in a polypropylene matrix. *Polymer*, 2005, 46: 3462–3471
- 55 Du M, Guo B, Liu M, et al. Preparation and characterization of polypropylene grafted halloysite and their compatibility effect to polypropylene/halloysite composite. *Polym J*, 2006, 38: 1198–1204
- 56 Du M, Guo B, Liu M, et al. Reinforcing thermoplastics with hydrogen bonding bridged inorganics. *Physica B*, 2010, 405: 655–662
- 57 Ning N Y, Yin Q J, Luo F, et al. Crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene/halloysite composites. *Polymer*, 2007, 48: 7374–7384

- 58 Jia Z, Luo Y, Guo B, et al. Reinforcing and flame-retardant effects of halloysite nanotubes on LLDPE. *Polym-Plast Technol*, 2009, 48: 607–613
- 59 Liu C, Luo Y, Jia Z, et al. Structure and properties of poly (vinyl chloride)/halloysite nanotubes nanocomposites. *J Macromol Sci B*, 2012, 51: 968–981
- 60 刘聪, 罗远芳, 贾志欣, 等. PVC/改性埃洛石纳米管纳米复合材料的制备与性能. *华南理工大学学报*, 2011, 39: 71–76
- 61 Liu C, Luo Y, Jia Z, Li S, Huang D, Jia D. Particle configuration and properties of poly (vinyl chloride)/halloysite nanotubes nanocomposites via in situ suspension polymerization. *Polym Compos*, 2014, 35: 856–863
- 62 Ismail H, Pasbakhsh P, Fauzi M N A, et al. Morphological, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites. *Polym Test*, 2008, 27: 841–850
- 63 Pasbakhsh P, Ismail H, Fauzi M N A, et al. Influence of maleic anhydride grafted ethylene propylene diene monomer (MAH-g-EPDM) on the properties of EPDM nanocomposites reinforced by halloysite nanotubes. *Polym Test*, 2009, 28: 548–559
- 64 Lee K, Chang Y W, Kim S W. Ethylene-propylene-diene terpolymer/halloysite nanocomposites: Thermal, mechanical properties, and foam processing. *J Appl Polym Sci*, 2013, 131: 40307
- 65 Ismail H, Shaari S M. Curing characteristics, tensile properties and morphology of palm ash/halloysite nanotubes/ethylene-propylene-diene monomer (EPDM) hybrid composites. *Polym Test*, 2010, 29: 872–878
- 66 Du M, Guo B, Lei Y, et al. Carboxylated butadiene-styrene rubber/halloysite nanotube nanocomposites: Interfacial interaction and performance. *Polymer*, 2008, 49: 4871–4876
- 67 Guo B, Lei Y, Chen F, et al. Styrene-butadiene rubber/halloysite nanotubes nanocomposites modified by methacrylic acid. *Appl Surf Sci*, 2008, 255: 2715–2722
- 68 Guo B, Liu X, Zhou W Y, et al. Adsorption of ionic liquid onto halloysite nanotubes: Mechanism and reinforcement of the modified clay to rubber. *J Macromol Sci B*, 2010, 49: 1029–1043
- 69 Lei Y, Tang Z, Zhu L, et al. Functional thiol ionic liquids as novel interfacial modifiers in SBR/HNTs composites. *Polymer*, 2011, 52: 1337–1344
- 70 Raman V S, Rooj S, Das A, et al. Reinforcement of solution styrene butadiene rubber by silane functionalized halloysite nanotubes. *J Macromol Sci Part A*, 2013, 50: 1091–1106
- 71 郭宝春, 类延达, 邹全亮, 等. 胶乳-悬浮液共沉法天然橡胶/埃洛石纳米管复合材料的结构与性能. *合成橡胶工业*, 2009, 32: 131–134
- 72 Ismail H, Salleh S Z, Ahmad Z. Properties of halloysite nanotubes-filled natural rubber prepared using different mixing methods. *Mater Des*, 2013, 50: 790–797
- 73 刘明贤. 具有新型界面结构的聚合物-埃洛石纳米复合材料. 博士学位论文. 广州: 华南理工大学, 2010
- 74 Lin Y, Ng K M, Chan C M, et al. High-impact polystyrene/halloysite nanocomposites prepared by emulsion polymerization using sodium dodecyl sulfate as surfactant. *J Colloid Interface Sci*, 2011, 358: 423–429
- 75 Wei W, Abdullayev E, Hollister A, et al. Clay nanotube/poly (methyl methacrylate) bone cement composites with sustained antibiotic release. *Macromol Mater Eng*, 2012, 297: 645–653
- 76 Carli L N, Crespo J S, Mauler R S. PHBV nanocomposites based on organomodified montmorillonite and halloysite: The effect of clay type on the morphology and thermal and mechanical properties. *Composites Part A*, 2011, 42: 1601–1608
- 77 Carli L N, Daitx T S, Soares G V, et al. The effects of silane coupling agents on the properties of PHBV/halloysite nanocomposites. *Appl Clay Sci*, 2014, 87: 311–319
- 78 Liu M, Zhang Y, Zhou C. Nanocomposites of halloysite and polylactide. *Appl Clay Sci*, 2013, 75–76: 52–59
- 79 Wu W, Cao X, Zhang Y, et al. Polylactide/halloysite nanotube nanocomposites: Thermal, mechanical properties, and foam processing. *J Appl Polym Sci*, 2013, 130: 443–452
- 80 Murariu M, Dechief A L, Paint Y, et al. Polylactide (PLA)-halloysite nanocomposites: Production, morphology and key-properties. *J Polym Environ*, 2012, 20: 932–943

Recent advances in halloysite nanotubes reinforced polymer composites

SUN Pan¹, LIU GuoMing¹, LV Dong², DONG Xia¹, WU JingShen² & WANG DuJin¹

¹ *Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;*

² *Department of Mechanical and Aerospace Engineering, The Hong Kong University of Science and Technology, Hong Kong, China*

Halloysite nanotubes (HNTs) are naturally occurring inorganic nanotubes, which have similar chemical constitution with Kaolinite. Due to their abundance and low cost, combined with superior elastic modulus and high aspect ratio, HNTs have been widely employed to reinforce and toughen polymer materials. In this review, we briefly summarize the structural characteristics and surface chemical properties of HNTs. Moreover, to improve HNTs dispersion and increase the interfacial interaction between HNTs and polymers, covalent or non-covalent surface functionalization methods for HNTs are utilized. Most importantly, the research progress in the past decade on HNTs reinforced polymer materials which include thermosetting resins, polyamides, polyolefins and rubbers are carefully shown and discussed in detail. Finally, the scientific trends of HNTs/Polymer nanocomposites are proposed.

halloysite nanotubes, composites, mechanical properties, dispersion, toughening

doi: 10.1360/N092014-00274