

聚合物 / 层状硅酸盐纳米复合 材料阻燃性研究进展

Recent Progress on Flame Retardance of Polymer / Layered Silicate Nanocomposites

陈阁谷, 关莹, 亓宪明, 彭锋, 姚春丽, 孙润仓
(北京林业大学 林木生物质化学北京市重点实验室, 北京 100083)

CHEN Ge-gu, GUAN Ying, QI Xian-ming, PENG Feng,
YAO Chun-li, SUN Run-cang
(Beijing Key Laboratory of Lignocellulosic Chemistry, Beijing
Forestry University, Beijing 100083, China)

摘要: 根据层状硅酸盐(黏土)可增强聚合物纳米复合材料阻燃性能的研究进展, 本文综述了聚合物 / 层状硅酸盐纳米复合材料的制备方法, 指出熔融插层是一种高效可行、环境友好的制备方法; 从硅酸盐在纳米复合材料中产生的阻碍效应、自由基诱导效应, 网状结构三个方面详细讨论了层状硅酸盐在纳米复合材料中的阻燃机理; 最后, 指出目前聚合物 / 层状硅酸盐纳米复合材料在阻燃研究中尚存在的问题, 并对其开发应用前景进行了展望。

关键词: 层状硅酸盐; 纳米复合材料; 阻燃; 蒙脱土

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.08.016

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)08-0104-09

Abstract: The preparation methods of polymer / layered silicate nanocomposites were summarized, based on the research progress on the flame retardance of layer silicate (clay) reinforced polymer nanocomposites. It is pointed out that melt intercalation is a highly effective and environmental friendly production method. The flame retardance mechanism of layered silicates in nanocomposites was discussed in details from three aspects, including barrier effect, network structure and radical trapping, which produced by silicates in nanocomposites. At last, it is pointed out that there are still problems existing in the current flame retardance research of polymer / layered silicate nanocomposites, and the future development of flame retarded polymer nanocomposites is prospected.

Key words: layered silicate; nanocomposite; flame retardance; montmorillonite

高聚物材料因具有一定强度、质轻、耐腐蚀、电绝缘、易于加工等优异的性能和低廉的价格而广泛应用于国民生产生活的各个领域, 然而大多数高聚物材料都有高可燃性, 其在燃烧过程中热释放速率大、火焰传播速率快, 且可能产生有毒气体, 对人们生命安全和环境保护造成威胁。因此, 降低聚合物引燃和燃烧性能具有重大意义^[1,2]。近年来, 以环境友好的方法制备高强度、高韧性、高抗氧化性和良好阻燃性的聚合物复合材料受到国内外研究者的青睐。有机 / 无机纳米复合材料(如聚合物 / 层状硅酸盐纳米复合材料)可制备轻质的运输载体, 高性能的包装材料和替代电子器件中沉重的刚性材料^[3-5]。

聚合物 / 层状硅酸盐纳米复合材料 (Polymer / Layered Silicate Nanocomposite, PLSN) 作为一种新

型复合材料, 具有良好的物理性能与阻燃性能, 是聚合物纳米复合材料的重要分支, 也是纳米复合材料科学领域的研究热点之一^[6]。该材料制备技术起源于 20 世纪 60 年代, 直至 90 年代才得以真正发展, 其主要源于两个重要发现: (1) Unitika 在 20 世纪 80 年代首次提出聚合物纳米复合材料的阻燃性能, 随后 Toyota 研究小组通过原位聚合法将尼龙-6 (PA6) 聚合并接枝于蒙脱土 (Montmorillonite, MMT) 片层表面, 成功制备出 PA6 / OMMT 纳米复合材料, 蒙脱土无机物的引入使该纳米复合材料的热力学性能显著提高^[7]; (2) Vaia 等^[8]发现, 将层状硅酸盐与聚合物熔融共混可制备出一种环境友好型人工纳米复合材料。随后工业应用激发了研究热潮, 多项研究表明^[9-12], 良好分散的纳米级层状无机填料可有效改善聚合物的多项性能。与普

通聚合物复合材料相比,黏土(蒙脱土)的加入,可有效提高剥离型 PLSN 的力学性能、热学性能、气体阻隔性能、平滑度、透明度以及独特的阻燃性能^[13-15]。随着人们环保和健康意识的日益增强,研究高效绿色阻燃剂和发展新颖的改性黏土的有机插层剂技术将具有巨大的市场潜力^[16-18]。本文主要根据 PLSN 在阻燃领域的研究进展,概述了 PLSN 的制备方法,着重从硅酸盐在纳米复合材料中产生的阻碍效应、自由基诱导捕获效应、网状结构三方面介绍了层状硅酸盐在纳米复合材料中的阻燃机理,指出目前纳米复合材料在阻燃研究中存在的问题。

1 层状硅酸盐的结构及与聚合物的复合形态

1.1 层状硅酸盐结构

层状硅酸盐是黏土矿物,层状络阴离子通过共用氧铝(镁)八面体相连,按连接方式的不同可分为单层结构和双层结构,单层结构如高岭石 $Al_2(Si_2O_5)(OH)_4$,双层结构如蒙脱土。蒙脱土是目前制备聚合物纳米复合材料应用最多的原料,其晶体结构为两层 Si-O 四面体和一层 Al-O 八面体结构,Si-O 四面体和 Al-O 八面体之间共用一个氧原子,由于铝氧八面体上的铝离子被镁离子,铁离子,锂离子同晶置换,产生负电性,所以通过层间吸附阳离子,主要有钠离子,钙离子,钾离子来补偿,达到电荷平衡(图 1^[1])。蒙脱土层厚大约 1nm,长径比超过 1000^[19,20]。层间阴离子通常被夹层的钠离子或钙离子所平衡,其存在于黏土层间而使蒙脱土呈现亲水的特性,从而不易均匀分散在有机聚合物中,可通过黏土表面改性剂改善^[21]。

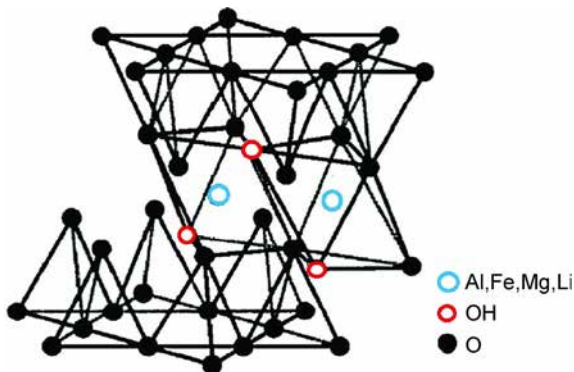


图 1 蒙脱土结构^[1]

Fig. 1 Structure of montmorillonite^[1]

1.2 层状硅酸盐与聚合物的复合形态

利用 X 射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)检测聚合物基中层状硅酸盐的分散水平。结

果表明:根据聚合物基体、黏土填充剂、有机表面活性剂性质和处理条件的不同,聚合物基体中黏土颗粒有三种存在形态^[22](图 2^[23]):(1)聚合物未能穿插进入硅酸盐层状结构形成微米复合材料,以相界面形式分散在基体中。若以相界面形式存在,PLSN 性质与传统微米复合材料性质相似,其物理性能改变不大;(2)聚合物穿插进入硅酸盐层状结构形成纳米复合材料,以插层形式存在。若以插层分散形式存在,纳米复合材料性质类似陶瓷材料;(3)层状硅酸盐剥落且均匀存在于聚合物中形成纳米复合材料。若层状硅酸盐均匀剥落分散于聚合物中,则两者结合更加紧密,其物理性质显著改变。因此,当黏土纳米级分散且聚合物插层进入黏土片层时,将显著影响聚合物性能^[24-26]。

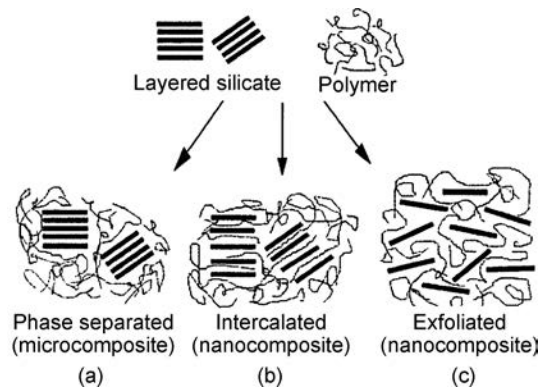


图 2 聚合物/层状硅酸盐存在结构^[23]

(a)相界面;(b)插层分散;(c)剥离分散

Fig. 2 Probable polymer/layered silicate structure^[23]

(a)phase separated;(b)intercalated;(c)exfoliated

2 聚合物/层状硅酸盐的制备方法

与传统纳米复合材料相比,PLSN 在制备方法上的独特之处在于插层复合技术。部分水溶性线性聚合物^[27](如聚乙烯醇)与层状硅酸盐通过吸附插层可直接制备纳米复合材料,利用其他聚合物和天然层状硅酸盐制备聚合物纳米复合材料则需两步:首先对层状硅酸盐进行改性,以利于有机单体或聚合物的插入;然后利用插层复合技术制备 PLSN。目前主要的插层复合技术包括溶液插层,原位聚合和熔融插层。

2.1 溶液插层

溶液插层法是首先采用一种溶剂处理硅酸盐,使其发生溶胀形成溶液,然后将高聚物溶解到溶液中,借助溶剂的作用使聚合物插层到硅酸盐片层间,制得 PLSN(图 3^[28])。溶液插层主要用于制备热固性纳米复合材料,在热塑性塑料中的应用则十分有限。利用

溶液插层法制备纳米复合材料工业化生产的缺点在于需要大量溶剂(如甲苯、氯仿、水),待插层结束后利用蒸发、真空干燥和沉淀等方法除去溶剂,溶剂用量是影响纳米复合材料产量和生产速度的重要因素。Mohsen等^[29]通过溶液插层方法将有机改性黏土和聚酰胺酰亚胺溶液混合,制备出含4%(质量分数,下同)和8%有机黏土的聚酰胺酰亚胺纳米复合材料(Poly(Amide-Imide)/Nanocomposites, PAIN)。研究结果表明,层状硅酸盐在聚合物基体中分散良好,材料的阻燃性显著提高。Paul等^[30]通过阳离子表面活性剂(十

六烷基溴化铵)改性锂藻土(Organically modified laponite, O-lap),使其易于与疏水性聚苯乙烯(Polystyrene, PS)混合,经溶液插层技术制备出PS/锂藻土纳米复合材料,结果发现,PS/锂藻土纳米复合材料的结构随有机改性锂藻土含量的变化而变化,当含量从2%增加到5%时,锂藻土以插层和剥落混合形态存在于复合材料中,锂藻土含量过高会使黏土在复合材料聚集成团;热重分析表明PS/锂藻土纳米复合材料热稳定性提高;差示扫描量热法表明,与PS复合材料相比,锂藻土的加入提高了其玻璃化转变温度(图4^[30])。

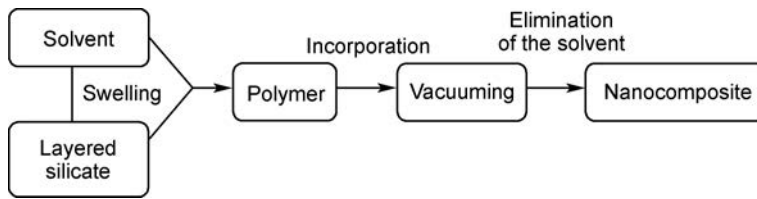


图3 聚合物溶液插层步骤流程图^[28]

Fig. 3 Flowchart describing the steps of polymer intercalation of solution^[28]

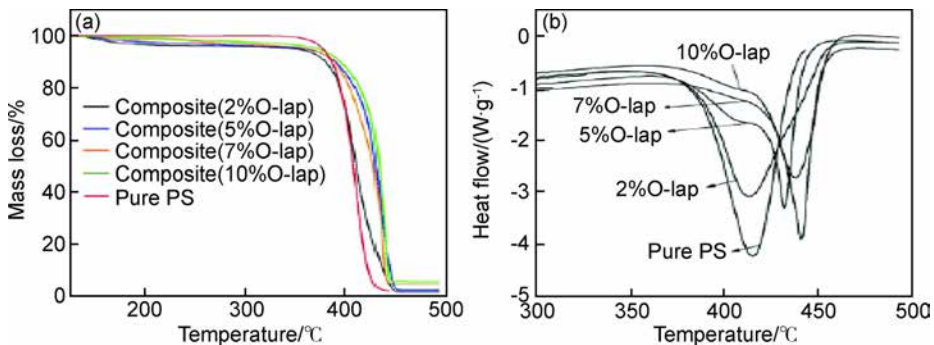


图4 PS随不同添加量改性锂藻土的TGA变化曲线(a)和DSC变化曲线(b)^[30]

Fig. 4 TGA thermograms(a) and DSC curves(b) of pure PS along with composites having different amounts of O-lap^[30]

2.2 原位聚合

原位聚合法是先将小分子单体分散到硅酸盐片层中,然后插层进入硅酸盐层进行原位聚合(图5)。原位聚合需满足两个条件:纳米粒子良好分散和单体发生聚合。利用原位聚合法可制备出分散良好聚合物/黏土纳米复合材料,其成因主要有两种:一是黏土剥离至未聚合的单体或溶剂中,然后进行单体聚合;二是聚合导致黏土膨胀,促使黏土片层分离,最终形成聚合物纳米复合材料。原位聚合使微米尺度和纳米尺度的粒子能在纳米复合材料中良好分散,其能否良好分散主要取决于聚合物与纳米粒子间的最终界面。若最终界面处于热力学不稳定态,则加工过程中可能发生形态转换^[31]。Kazim等^[32]采用原位插层聚合方法制备聚苯胺(Polyaniline, PANI)/钠蒙脱土纳米复合材料,将不同质量浓度的苯胺与钠-蒙脱土混合,使苯胺单体在

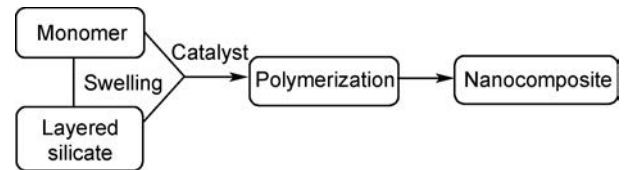


图5 原位聚合基本步骤^[28]

Fig. 5 Basic steps of *in-situ* polymerization^[28]

混合物中充分反应,研究发现,中等质量浓度的 PANI 纳米复合材料具有好的电导性,当 PANI 的量继续增加时,电导率反而会下降,热稳定性随着纳米复合材料的电导性增加而增加。Panupakorn等^[33]在催化剂钴茂金属/甲基铝氧烷作用下,采用原位聚合方法将两种纳米黏土(MMT和含有大量胺基基团的 MMT)与聚乙烯(Polyethylene, PE)和线性低密度聚乙烯(Linear Low-Density Polyethylene, LLDPE)复合,结果表明

黏土颗粒高度分散在聚合物基体中(图 6^[33]),聚合物热稳定性显著增强。此外,马继盛等^[34]利用单体加聚插层法在氮气保护的密闭反应容器中,将丙烯单体与甲苯溶剂等辅助化学药品混合,再与一定量的有机膨润土发生插层聚合,制备出聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料,透射电子显微镜(TEM)分析结果证明蒙脱土在形

成纳米复合材料过程中发生剥离。TGA 结果表明,随着蒙脱土含量的增加,PP/MMT 热分解温度和热变形温度大幅度提高。原位聚合可成功制备聚合物基硅酸盐纳米复合材料,尤其适用于热固性聚合物,但剥落相往往缺乏热力学稳定性,耗时,硅酸盐易于结块成团。

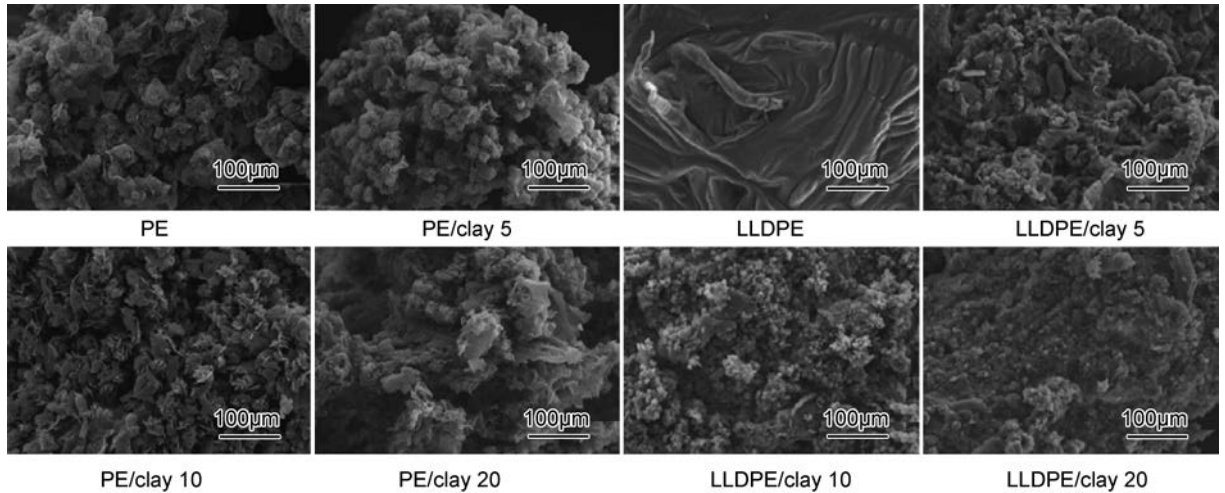


图 6 不同黏土含量下的 PE 和 LLDPE 采集样的 SEM 图^[33]

Fig. 6 SEM images of PE and LLDPE samples with different clay content^[33]

2.3 熔融插层

熔融插层法是一种环境友好型制备方法,是最广泛的制备纳米复合材料方法(图 7^[28])。熔融插层是在熔融温度条件下,将聚合物直接插入到层状硅酸盐片层内制备 PLSN。熔融插层的优点是使用设备均为普通塑料加工设备,如挤出机和混炼机,且不需要加入大量溶剂,减少了环境对其反应的影响,消除了主要溶剂与聚合物溶剂之间的相互影响,不会阻碍黏土的分散。主要参数包括两方面:一方面为加工条件,包括温度、螺旋桨速率、混合时间等;另一方面为黏土填充物的化学类型和表面活性剂类型^[35,36]。熔融插层方法可使层状硅酸盐良好插层在热塑性聚合物中,但此插层方法不适用于热固性聚合物。马思远等^[37]通过表面活性剂十六烷基三甲基氯化铵处理 MMT,利用熔融插层法制备出以插层结构为主的阻燃尼龙 6 (Polyamide 6, PA6) 复合材料。研究发现,单独使用有机蒙脱土 (Organic Montmorillonite, OMMT) 可有效提高 PA6 的拉伸强度,弯曲强度和弯曲模量,但当 OMMT 和常用阻燃剂并用时,会导致复合材料拉伸强度和弯曲强度的降低。Xiao 等^[38]通过熔融插层方法制备出聚丁烯对苯二酸酯 (Poly (Butylene Terephthalate), PBT)/黏土纳米复合材料,利用氯化十六烷基吡啶 (Cetylpyridinium Chloride, CPC) 作为聚合物/黏土反

应增溶剂,研究了增溶剂与黏土的相对比率对 PBT/黏土纳米复合材料的结构和性能的影响,1% CPC 加入到 3% MMT 中可诱导黏土良好分散,复合材料具有很好的热学性能和阻燃性能(图 8^[38])。Huang 等^[39]将有机改性的 MMT 和新型阻燃剂 (Diphenylmethanamine Spirocyclic Pentaerythritol Bisphosphonate, PSPD) 加入到低密度聚乙烯 (Low-Density Polyethylene, LDPE) 中,通过熔融聚合制备出 LDPE/PSPD/OMMT 纳米复合材料。研究发现,与 LDPE 相比,LDPE/PSPD/OMMT 纳米复合材料的热释放速率峰值 (Peak of Heat Release Rate, PHRR) 降低了 51%,说明其阻燃性能显著提高。

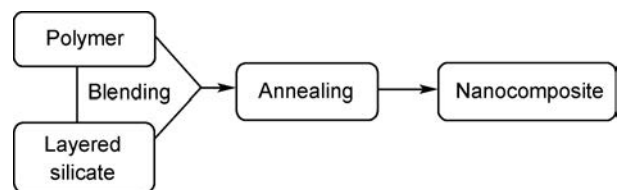


图 7 熔融插层基本步骤^[28]

Fig. 7 Basic steps of melt-intercalation method^[28]

除以上三种方法之外,还可利用模板合成法制备 PLSN,该方法是将一种包含有聚合物以及硅酸盐材料的胶体通过热处理的方式,使黏土颗粒包含在聚合

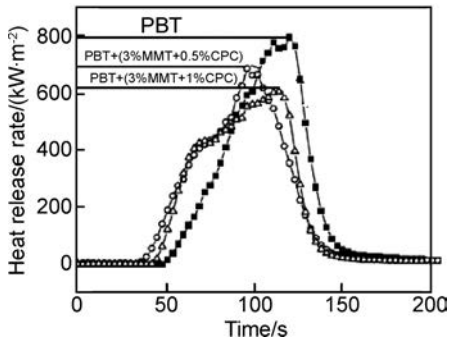


图8 不同含量 MMT 和 CPC 添加到 PBT 中的热释放速率曲线^[38]

Fig.8 Heat release rate curves of PBT with different content of MMT and CPC^[38]

物基体中形成 PLSN。

3 层状硅酸盐对聚合物阻燃作用的机理分析

大量研究表明,聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料具有阻燃性能^[40-43]。通过锥形量热仪测试热释放速率(Heat Release Rate, HRR)可表征 PLSN 的阻燃性。与聚合物基体相比,PLSN 的热释放速率 HRR 具有一个较低的峰值,这是由于 PLSN 中硅酸盐的存在,使燃烧的 HRR 迅速降低。质量损失率(Mass Loss Rate, MLR)是反映纳米复合材料是否具有较低 HRR 的主要参数,对 HRR 具有很好的指示作用。MLR 降低主要是由于在燃烧过程中聚合物高温分解,然后与残留的疏水性黏土在纳米复合材料表面形成了多层的含黏土炭层的结构。目前,PLSN 阻燃机理主要有阻碍效应、网状结构和自由基捕获机理。

3.1 阻碍效应机理

阻碍效应机理认为,硅酸盐强化了燃烧过程中产生的含碳炭层,创造了一种极好的物理阻碍,保护基体抵抗燃烧热并隔绝氧气,减缓聚合物在燃烧分解过程中易燃物的游离^[44-48]。Gilman^[49]通过比较 PA6 与 PA6/黏土(5%)纳米复合材料的 HRR 验证了阻碍效应机理。不论其基体是热固性还是热塑性,单体是剥落型还是插入型,这种阻燃机制均可解释释热速率最高峰 PHRR 的降低。Gilman 等^[50]深入研究了黏土炭层在聚苯乙烯(PS)/层状硅酸盐纳米复合材料不同分解阶段的现象。结果表明,随着 PLSN 燃烧温度的增加,PS 的逐渐分解和挥发引起层状硅酸盐瓦解,产生具有阻碍效应的黏土炭层。Lewin^[51,52]提出了相似的机制,认为黏土堆积在燃烧材料表面是由于硅酸盐比含碳聚合物的表面能低,而使硅酸盐移动到复合材料表面。黏土颗粒在温度和黏稠梯度的促使下,在熔融

状态下产生对流移动,从样品内部流向外部。硅酸盐从内部移动到表面可能是由于聚合物分解、黏土表面活性剂或黏土本身引起不均匀成核现象,并随后产生气泡,硅酸盐颗粒随着大量气泡的上升从内部移动到表面,强化了含碳炭层,进而起到了阻碍作用。研究表明该过程是一个复杂的动态过程,包括聚合物的断链、表面改性剂降解及气泡的迁移和破裂^[53]。

多项研究表明,聚合物/黏土纳米复合材料燃烧产生碳化物具有阻碍效应,而硅酸盐在碳化物形成过程中起催化剂作用^[54-56]。Vaia 等^[54]在 PA6/层状硅酸盐纳米复合材料,研究中发现,由于硅酸盐存在,碳化物产量增多,说明在燃烧形成碳化物的过程中,黏土颗粒起到催化作用。研究表明,黏土在聚合物中燃烧没有形成碳化物的趋势,例如在聚乙烯^[55]、聚丙烯^[56]、聚苯乙烯^[57]等复合材料中均未形成碳化物。Zanetti 等^[55]将有机改性的黏土与聚乙烯通过熔融插层方法制备聚合物纳米复合材料的研究发现,纳米复合材料在有氧化剂存在的热分解过程中,聚合物表面保护层的形成是 PE 的烧焦过程,是一种不成炭的聚合物。Bourbigot 等^[57]利用化学改性 MMT,通过本体聚合制备出聚苯乙烯(PS)/黏土纳米复合材料,在锥形热量仪中运用动力学分析模仿 PS 纳米复合材料燃烧反应,该材料的 PHRR 是未添加黏土 PS 的 50%,说明黏土对炭化具有促进作用,使聚合物/黏土纳米复合材料的降解降低,具有保护阻碍作用。

因此,PLSN 阻燃性的阻碍效应机理主要基于以下两点:一方面提高了其成炭性,另一方面是增加无机残留物。在两者的双重作用下能较好地阐释不同聚合物基纳米体系的阻燃作用。

3.2 网状结构及黏弹性增强机理

Kashiwagi 等^[58]对含碳炭层的形成过程做了深入研究,认为当纳米填充物的含量到达一个临界值时,会形成一个三维纳米填充网状结构,进而提出了网状结构及黏弹性增强机理。通过聚合物纳米复合材料的动态黏弹性测试可证实网状结构的存在,该网状结构可提高聚合物纳米复合材料的熔融黏弹性,并限制聚合物链的热移动。此外,网状结构可有效抑制易燃物蔓延和阻止氧气进入,从而提高纳米复合材料的阻燃性能。形成网状结构应具备的条件为最佳的纳米颗粒添加量以及良好分散^[59,60]。若纳米颗粒不能良好分散(图 9(a)^[59]),则会由于颗粒之间距离太大而不能形成有效的网状结构,其原因是形成的岛状区域之间暴露于热流下,使得聚合物链没有保护而迅速燃烧,最终形成相互分离的岛状结构燃烧物。若堆积的纳米颗粒超过了渗透阈值可形成网状结构(图 9(b)^[59]),能够有效

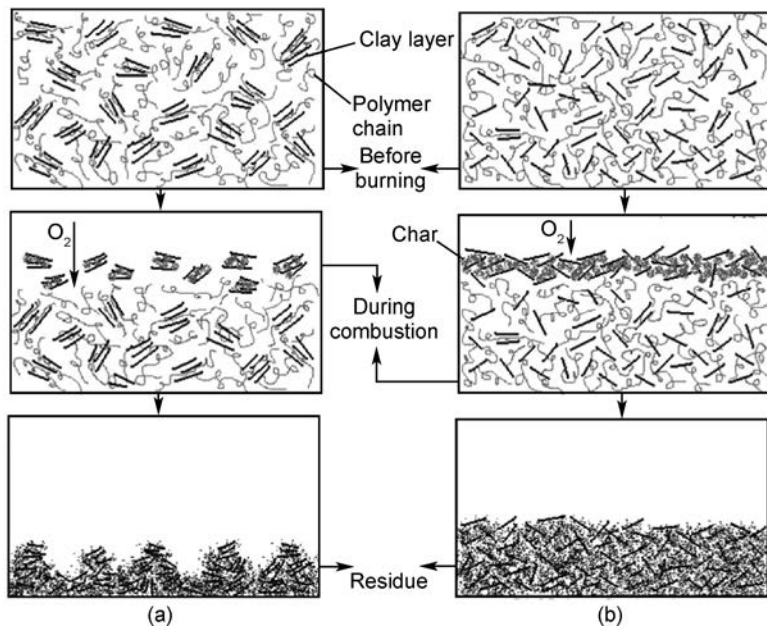


图 9 岛状结构(a)和网状结构(b)纳米复合材料阻燃性能影响示意图^[59]

Fig. 9 Schematic of the effect of isolated islands structure(a) and network structure(b) flame retardancy properties of nanocomposites^[59]

抑制聚合物链的移动且引起熔融黏弹性的显著增长,并最终形成厚度与规格一致的炭化层。Ma 等^[59]等通过熔融共混方法制备出 ABS-g-MAH/黏土纳米复合材料,经检测在 ABS-g-MAH/黏土纳米复合材料燃烧中形成黏土网状结构,该结构提高了熔融黏弹性并限制了聚合物链在燃烧过程中的流动,从而使纳米复合材料的阻燃性能显著提高。

3.3 自由基捕获机理

Zhu 等^[61]认为纳米复合材料中的 PHRR 降低是由于黏土中含顺磁杂质,在热分解过程中可诱导捕获自由基,阻止聚合物分解。Zaikov 等^[62]提出层状硅酸盐在纳米复合材料的阻燃机制是由于在高温下,聚合物链断裂成燃料碎片需要自由基的进攻,而无机添加剂路易斯酸位的吸附作用可捕获自由基,其作用犹如自由基清除剂,破坏了燃烧周期,进而起到阻燃的作用。Zhu 等^[61]还研究了聚苯乙烯/黏土和聚苯乙烯/石墨纳米复合材料中黏土和石墨增强聚合物热稳定性,发现在聚合物基体中出现顺磁性铁,诱导限制了自由基,从而增强复合材料的热稳定性能,利用 XRD、TEM、热重分析仪和锥形热量仪测定,证实了结构中鉄的存在显著提高聚合物/黏土纳米复合材料降解的初始温度。

综上所述,纳米分散黏土可有效降低体系的 PHRR 以达到良好的阻燃效果,此结论适用于如 PS、PA6、聚丙烯 (Polypropylene, PP)、PE 及聚甲基丙烯酸甲酯 (Poly (Methyl Methacrylate), PMMA) 等多数

热塑性塑料,但不同的基体中黏土的阻燃机理不尽相同。尽管有些情况下改性黏土比未改性黏土具有更好的性能,但迄今为止实验所涉及黏土都具有阻燃特性。研究表明^[22,59],无论裂解时形成了含碳炭层或仅有黏土炭层在发挥阻燃效能,聚合物中纳米片层的均相分布对聚合物熔融滴落至关重要。

4 结束语

随着科技的迅猛发展,人们对阻燃材料的性能要求越来越高。聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料不仅具有较高的热稳定性、耐磨性、力学性能及气体阻隔性能,并且无毒、环境友好,在改善材料阻燃性能的同时也降低阻燃剂用量。因此,PLSN 满足了新型阻燃材料的发展要求,降低了聚合物引燃和燃烧性。为了进一步提高 PLSN 的性能,拓展其在工业中的应用,仍存在一些问题亟待解决:

(1)提出的 PLSN 阻燃机理尚未系统解释,包括阻碍效应、自由基诱导效应、网状结构等。

(2)目前研究大多集中于黏土加入对聚合物阻燃性的影响,而忽视了黏土加入对聚合物其他性能(如力学性能、耐久性、经济效益等)的影响。

(3)目前黏土插层剂大多为长链烷基铵盐,其热稳定性差,从而限制了其在工程塑料行业中的应用。因此,发展新颖的改性黏土的有机插层剂是今后阻燃 PLSN 领域的研究重点。

(4)单一种类纳米粒子无法满足材料最终所需的全部性能。因此,在同一聚合物中使用多种不同纳米填料以制备多组分纳米复合材料是新的发展趋势。

随着研究的进一步深入,上述问题的解决将扩大聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的应用领域,降低聚合物引燃和燃烧性能,为该纳米复合材料的工业化、市场化和未来人类社会的防火安全做出贡献。

参考文献

[1] BEYER G. Nanocomposites: a new class of flame retardants for polymers[J]. *Plastics, Additives and Compounding*, 2002, 4(10): 22-28.

[2] LU S Y, HAMERTON I. Recent developments in the chemistry of halogen-free flame retardant polymers[J]. *Progress in Polymer Science*, 2002, 27(8): 1661-1712.

[3] WU C N, SAITO T, FUJISAWA S, et al. Ultrastrong and high gas-barrier nanocellulose/clay-layered [J]. *Biomacromolecules*, 2012, 13(6): 1927-1932.

[4] BAIRD A M, KERR F H, TOWNEND D J. Wave propagation in a viscoelastic medium containing fluid-filled microspheres[J]. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 1999, 105(3): 1527-1538.

[5] WALTHER A, BJURHAGER I, MALHO J M, et al. Large-area, lightweight and thick biomimetic composites with superior material properties via fast, economic, and green pathways[J]. *Nano Letters*, 2010, 10(8): 2742-2748.

[6] 王小英, 刘博, 汤玉峰, 等. 累托石/聚合物纳米复合材料的新进展[J]. *无机材料学报*, 2012, 27(2): 113-121.

WANG X Y, LIU B, TANG Y F, et al. The new progress of rectorite/polymer nanocomposites[J]. *Journal of Inorganic Materials*, 2012, 27(2): 113-121.

[7] KOJIMA Y, USUKI A, KAWASUMI M, et al. Synthesis of nylon 6-clay hybrid by montmorillonite intercalated with ϵ -caprolactam[J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 1993, 31(4): 983-986.

[8] VAIA R A, ISHII H, GIANNELIS E P. Synthesis and properties of two dimensional nanostructures by direct intercalation of polymer melts in layered silicates[J]. *Chemistry of Materials*, 1993, 5(12): 1694-1696.

[9] LEROUX F, BESSE J P. Polymer interleaved layered double hydroxide: a new emerging class of nanocomposites[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(10): 3507-3515.

[10] VAIA R A, JANDT K D, KRAMER E J, et al. Microstructural evolution of melt intercalated polymer-organically modified layered silicates nanocomposites [J]. *Chemistry of Materials*, 1996, 8(11): 2628-2635.

[11] VAIA R A, PRICE G, RUTH P N, et al. Polymer/layered silicate nanocomposites as high performance ablative materials[J]. *Applied Clay Science*, 1999, 15(1-2): 67-92.

[12] 赵姗姗, 李媛, 曹海雷, 等. 聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料的微波辅助制备与性能研究[J]. *材料工程*, 2012, (2): 5-8.

ZHAO S S, LI Y, CAO H L, et al. Preparation and character-

ization of PLA/MMT nanocomposites with microwave irradiation[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2012, (2): 5-8.

[13] 于宝刚, 唐凯. 阻燃纳米复合材料研究进展[J]. *塑料工业*, 2006, 34(增刊): 91-94.

YU B G, TANG K. Research progress of flame retarded nanocomposites[J]. *China Plastics Industry*, 2006, 34(Suppl): 91-94.

[14] 詹茂盛, 肖威, 李智. 酚醛树脂基蒙脱土纳米复合材料的力学性能与增强增韧机理[J]. *航空材料学报*, 2003, 23(1): 34-43.

ZHAN M S, XIAO W, LI Z. Mechanical properties and toughening mechanism of phenolic resin/montmorillonite nanocomposites[J]. *Acta Aeronautica et Astronautica Sinica*, 2003, 23(1): 34-43.

[15] LEBARON P C, WANG Z, PINNAVAIA T J. Polymer-layered silicate nanocomposites: an overview[J]. *Applied Clay Science*, 1999, 15(1): 11-29.

[16] ZHENG X X, WILKIE C A. Flame retardancy of polystyrene nanocomposites based on an oligomeric organically-modified clay containing phosphate[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2003, 81(3): 539-550.

[17] BOURBIGOT S, LE BRAS M. Fundamentals: flame retardant plastics[A]. TROITZSCH J. *Plastics Flammability Handbook: Principles, Regulation, Testing and Approval* [C]. Munich, Germany: Hanser Publishers, 2004. 134-148.

[18] KOTAKI M, WANG, K, TOH M L, et al. Electrically conductive epoxy/clay/vapor grown carbon fiber hybrids[J]. *Macromolecules*, 2006, 39(3): 908-911.

[19] BALA P, SAMANTARAY B K, SRIVASTAVA S K. Dehydration transformation in Ca-montmorillonite [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2000, 23(1): 61-67.

[20] PAUL D R, ROBESON L M. Polymer nanotechnology: nanocomposites[J]. *Polymer*, 2008, 49(15): 3187-3204.

[21] MEENAKSHI K S, SUDHAN E P, KUMAR S A, et al. Development of TGDDM based layered silicate nanocomposites for high performance applications[A]. PANDEY J K. *Handbook of Polymernanocomposites. Processing, Performance and Application-Volume A: Layered Silicates* [C]. Heideberg, Berlin: Springer, 2014. 329-339.

[22] PANDEY J K, REDDY K R, KUMAR A P, et al. An overview of the degrad ability of polymer nanocomposites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2005, 88(2): 234-250.

[23] ALEXANDRE M, DUBOIS P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials[J]. *Materials Science and Engineering*, 2000, 28(1-2): 1-63.

[24] 车晶, 秦凡, 杨荣杰. 聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料的原位聚合及表征[J]. *材料工程*, 2011, (1): 28-32.

CHE J, QIN F, YANG R J. Poly lactide/montmorillonite nanocomposites in-situ polymerization and characterization[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2011, (1): 28-32.

[25] ÇELIK M, ÖNAL M. Intercalated polyaniline/Na-montmorillonite nanocomposites via oxidative polymerization[J]. *Journal of Polymer Research*, 2007, 14(4): 313-317.

- [26] BOBER P, STEJSKAL J, ŠPÍRKOVÁ M, et al. Conducting polyaniline-montmorillonite composites [J]. *Synthetic Metals*, 2010, 160(23):2596-2604.
- [27] 何天白, 胡汉杰. 功能高分子与新技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001. 220-232.
- HE T B, HU H J. *Functional Polymers and New Technology* [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001. 220-232.
- [28] ALATEYAH A L, DHAKAL H N, ZHANG Z Y. Processing, properties, and applications of polymer nanocomposites based on layer silicates; a review [J]. *Advances in Polymer Technology*, 2013, 32(4):1-36.
- [29] MOHSEN H, SHABANIAN M, MADANI M. New thermally stable nanocomposites reinforced silicate nanoparticles containing phosphine oxide moiety based on poly (amide-imide): synthesis, characterization and flame retardancy study [J]. *Journal of Polymer Research*, 2013, 20(9):250-259.
- [30] PAUL P K, HUSSAIN S A, BHATTACHARJEE D, et al. Preparation of polystyrene-clay nanocomposite by solution intercalation technique [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2013, 36(3):361-366.
- [31] UTRACKI L A. *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites* [M]. Shrop Shire, England; Smithers Rapra Publishing, 2004. 496-496.
- [32] KAZIM S, AHMAD S, PFLEGER J, et al. Polyaniline-sodium montmorillonite clay nanocomposites: effect of clay concentration on thermal, structural, and electrical properties [J]. *Journal of Material Science*, 2012, 47(1):420-428.
- [33] PANUPAKORN P, CHAICHANA E, PRASERTHDAM P, et al. Polyethylene/clay nanocomposites produced by in situ polymerization with zirconocene/MAO catalyst [J]. *Journal of Nanomaterials*, 2013, (2):1-9.
- [34] 马继盛, 漆宗能, 张树范, 等. 插层聚合制备聚丙烯/蒙脱土纳米复合材料及其结构性能表征 [J]. *高校化学学报*, 2001, 22(10):158-161.
- MA J S, QIZ N, ZHANG S F, et al. Preparation and structure characterization of polypropylene/montmorillonite nanocomposites in intercalation polymerization method [J]. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2001, 22(10):158-161.
- [35] USUKI A, HASEGAWA N, KATO M. Polymer-clay nanocomposites [J]. *Advances in Polymer Science*, 2005, 179:135-195.
- [36] BENDAOUDI A, DUQUENSE S, JAMA C, et al. Effect of the processing conditions on the fire retardant and thermo-mechanical properties of PP-clay nanocomposites [A]. LE BRAS M, WILKIE C A, BOURBIGOT S. *Fire Retardancy of Polymers: New Applications of Mineral Fillers* [C]. Cambridge, UK: Royal Society of Chemistry, 2005. 114-125.
- [37] 马思远, 杨伟, 蒋舒, 等. 尼龙6/有机蒙脱土阻燃复合材料的结构与性能 [J]. *塑料工业*, 2007, 35(1):25-28.
- MA S Y, YANG W, JIANG S, et al. The structure and properties of nylon 6/organic montmorillonite flame retardant composites [J]. *China Plastics Industry*, 2007, 35(1):25-28.
- [38] XIAO J F, HU Y, KONG Q, et al. Poly (butylene terephthalate)/clay nanocomposites directly prepared from pristine montmorillonite (MMT) [J]. *Polymer Bulletin*, 2005, 54(4-5):271-278.
- [39] HUANG G, ZHU B, SHI H. Combination effect of organics modified montmorillonite with intumescent flame retardants on thermal stability and fire behavior of polyethylene nanocomposites [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2011, 121(3):1285-1291.
- [40] BEYER G. Flame retardancy of nanocomposites—from research to reality [J]. *Polymers & Polymer Composites*, 2005, 13(5):529-537.
- [41] BOURBIGOT S, DUQUESNE S, JAMA C. Polymer nanocomposites: how to reach low flammability? [J]. *Macromolecular Symposia*, 2006, 233(1):180-190.
- [42] BOURBIGOT S, DUQUESNE S. Fire retardant polymers: recent developments and opportunities [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2007, 17(22):2283-2300.
- [43] MORGAN A B. Flame retarded polymer layered silicate nanocomposites: a review of commercial and open literature systems [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2006, 17(4):206-217.
- [44] ZANETTI M, BRACCO P, COSTA L. Thermal degradation behavior of PE/clay nanocomposites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 85(1):657-665.
- [45] DU J, ZHU J, WILKIE C A, et al. An XPS investigation of thermal degradation and charring on PMMA clay nanocomposites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 77(3):377-381.
- [46] DU J, WANG J, SU S, et al. Additional XPS studies on the degradation of poly (methyl methacrylate) and polystyrene nanocomposites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 83(1):29-34.
- [47] WANG J, DU J, ZHU J, et al. An XPS study of the thermal degradation and flame retardant mechanism of polystyrene-clay nanocomposites [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2002, 77(2):249-252.
- [48] ZHANG R, HU Y, WANG S L. Synthesis of polyacrylamide/alpha-zirconium phosphate nanocomposite by in-situ intercalative polymerization and the characterization of its structure [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 2005, 26(11):2173-2175.
- [49] GILMAN J W. Flammability and thermal stability studies of polymer layered-silicate (clay) nanocomposites [J]. *Applied Clay Science*, 1999, 15(1-2):31-49.
- [50] GILMAN J W, HARRIS R H, SHIELDS J R, et al. A study of the flammability reduction mechanism of polystyrene-layered silicate nanocomposite: layered silicate reinforced carbonaceous char [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2006, 17(4):263-271.
- [51] LEWIN M. Reflections on migration of clay and structural changes in nanocomposites [J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2006, 17(9-10):758-763.
- [52] LEWIN M. Some comments on the modes of action of nanocom-

- posites in the flame retardancy of polymers[J]. *Fire and Materials*, 2003, 27(1):1-7.
- [53] KASHIWAGI T, HARRIS R H, ZHANG X, et al. Flame retardant mechanism of polyamide 6-clay nanocomposites[J]. *Polymer*, 2004, 45(3):881-891.
- [54] VAIA R A, PRICE G, RUTH P N, et al. Polymer layered silicate nanocomposites as high performance ablative materials[J]. *Applied Clay Science*, 1999, 15(1-2):67-92.
- [55] ZANETTI M, BRACCO P, COSTA L. Thermal degradation behavior of PE/clay nanocomposites[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 85(1):657-665.
- [56] ZANETTI M, CAMINO G, REICHERT P, et al. Thermal behaviour of poly(propylene) layered silicate nanocomposites[J]. *Macromolecular Rapid Communications*, 2001, 22(3):176-180.
- [57] BOURBIGOT S, GILMAN J W, WILKIE C A. Kinetic analysis of the thermal degradation of polystyrene-montmorillonite nanocomposite[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2004, 84(3):483-492.
- [58] KASHIWAGI T, DU F M, DOUGLAS J F, et al. Nanoparticle networks reduce the flammability of polymer nanocomposites[J]. *Nature Materials*, 2005, 4(12):928-933.
- [59] MA H, TONG L, XU Z, et al. Clay network in ABS-graft-MAH nanocomposites: rheology and flammability[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2007, 92(8):1439-1445.
- [60] MA H Y, TONG L F, GU A G, et al. Studies of ABS-graft-maleic anhydride/clay nanocomposites: morphologies, thermal stability and flammability properties[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2006, 91(12):2951-2959.
- [61] ZHU J, UHL F M, MORGAN A B, et al. Studies on the mechanism by which the formation of nanocomposites enhances thermal stability[J]. *Chemistry of Materials*, 2001, 13(12):4649-4654.
- [62] ZAIKOV G E, LOMAKIN S M. Ecological issue of polymer flame retardancy[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2002, 86(10):2449-2462.

基金项目:国家林业局公益行业专项面上项目资助(201404617); 国家自然科学基金项目资助(21406014); 教育部新世纪优秀人才计划资助项目(NCET-13-0670); 全国优秀博士学位论文作者基金资助(201458)

收稿日期:2014-09-28; **修订日期:**2015-04-08

通讯作者:彭锋(1979-),男,博士,副教授,主要从事生物质材料的研究,联系地址:北京市海淀区清华东路35号北京林业大学材料学院25号信箱(100083),E-mail:fengpeng@bjfu.edu.cn
