

聚乳酸/有机蒙脱土纳米复合材料研究进展^{*}

冉允喜 余晓容 申长雨

(郑州大学橡塑模具国家工程研究中心, 郑州 450002)

摘要 总结了近年来在聚乳酸/有机蒙脱土纳米复合材料的制备、结构与性能等方面的研究进展,并对今后的研究方向及应用前景进行了展望。

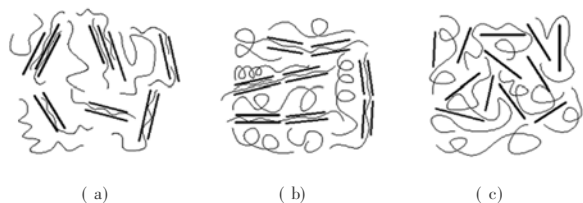
关键词 聚乳酸 蒙脱土 纳米复合材料 插层

聚乳酸(PLA)是一种以生物资源为原料而人工合成的生物降解高分子,它的突出特点是在自然界的可循环性^[1]。由于它具有良好的力学性能、热塑性、生物相容性,在医药领域得到了较好的应用,如药物微粒缓释胶囊、手术缝合线等。但是在耐用工业品领域的应用则相对较少,这主要是因为纯PLA树脂的合成成本高、耐热性差、冲击强度低、降解速率难于控制等不足限制了其作为工程塑料的应用^[1]。因此,降低PLA树脂的生产成本,并通过改性提高PLA的性能指标,成为PLA替代普通塑料需要解决的关键问题。

自S. Bandyopadhyay等^[2]成功制备了PLA/层状硅酸盐纳米复合材料以来,国内外很多研究小组开展了针对PLA/有机蒙脱土(OMMT)纳米复合材料的制备、表征及性能方面的研究工作。研究发现,添加极少量的OMMT就能显著提高PLA的力学性能、热稳定性、气体阻隔性、生物降解速率等性能。通常PLA/OMMT纳米复合材料的制备方法有溶液插层法、熔融插层法、原位插层聚合3种。笔者将从这3种制备方法出发,探讨其宏观性能与微观结构之间的关系,并对这3种制备方法进行了比较,展望了这种纳米复合材料的研究方向及应用前景。

1 PLA/OMMT纳米复合材料的结构

蒙脱土(MMT)是一种典型的层状硅酸盐矿物,其单层晶体厚度约为1 nm,直径约为100 nm,因此它拥有很高的宽高比。根据MMT片层与聚合物基体之间相互作用强度的不同,可将聚合物/OMMT纳米复合材料分为插层型、絮凝型和剥离型3类,其结构见图1。在这3种结构中,通常认为剥离型的聚合物/OMMT纳米复合材料具有最佳的综合性能^[3]。



a—插层型; b—絮凝型; c—剥离型

图1 聚合物/OMMT纳米复合材料的结构

2 溶液插层法制备PLA/OMMT纳米复合材料

溶液插层法是将PLA和OMMT共溶于有机溶剂中,PLA分子链借助溶剂的作用插入到MMT片层之间,然后通过挥发去除溶剂即得到PLA/OMMT纳米复合材料。该方法

常用的有机溶剂有二甲基乙酰胺、二氯甲烷、三氯甲烷等。

2.1 微观结构影响因素分析

N. Ogata等^[4]首先尝试通过溶液插层法制备PLA/MMT纳米复合材料,发现MMT只是以类晶团聚体的形式存在于PLA基体中,没有形成插层结构的复合材料。此后,不断有研究者尝试采用不同的改性剂改性MMT,制备PLA/OMMT并取得了成功。如J. H. Chang等^[5]使用十六烷基胺盐改性的OMMT制备PLA/OMMT纳米复合材料,得到了部分剥离结构的复合材料。V. Krikorian等^[6]使用3种商业OMMT(Cloisite30B、Cloisite25A、Cloisite15A)对PLA进行改性。X射线衍射(XRD)和透射电子显微镜(TEM)表征显示,Cloisite15A所制备的纳米复合材料是插层型,Cloisite25A所制备的是插层和剥离共存结构,Cloisite30B所制备的是剥离结构。最近,T. M. Wu等^[7]先使用十六烷基三甲基溴化铵改性MMT,再用壳聚糖对MMT进行二次改性,制得的二次改性OMMT的层间距(d_{001})达到4.17 nm,XRD和TEM显示该材料为完全剥离型。

还有一些学者研究OMMT含量对复合材料最终结构的影响,如S. I. Marras等^[8]研究发现,当OMMT含量(质量分数,下同)小于5%时,PLA/OMMT纳米复合材料是剥离型;当OMMT含量大于5%时,OMMT片层是以剥离和插层两种状态共存于PLA基体之中。后来,他们又研究发现^[9],OMMT片层在PLA基体中的分散程度随着OMMT所用有机改性剂浓度的增加而增加,当有机改性剂浓度大于等于1.0 CEC_{MMT}时,MMT片层在PLA基体中达到了部分剥离状态。最终他们发现,当有机改性剂浓度等于1.5 CEC_{MMT}时,MMT片层达到了最佳的剥离程度。

这些研究工作表明,在采用溶液插层法制备PLA/OMMT纳米复合材料时,MMT所用改性剂的种类、改性程度以及OMMT在PLA中的含量都会影响复合材料的微观结构。

2.2 微观结构与材料性能之间的关系

与纯PLA相比,使用溶液插层法制备的PLA/OMMT纳米复合材料表现出了相当优异的性能,主要包括热稳定性、力学强度、气体阻隔性和降解速率等。

^{*} 河南省科技厅项目(2011A430026)

收稿日期:2011-01-06

(1) 热性能

J. H. Chang 等^[5]研究发现,插层型的 PLA/OMMT 纳米复合材料的起始分解温度(质量损失 2% 时)较纯 PLA 有所降低。T. M. Wu 等^[7]研究发现,具有完全剥离型结构的 PLA/OMMT 纳米复合材料的 $T_{-5\%}$ (质量损失 5% 时的热分解温度)和 $T_{-50\%}$ (质量损失 50% 时的热分解温度)都随着 OMMT 含量的增加而提高(当 OMMT 含量为 6% 时,热稳定性最好, $T_{-5\%}$ 和 $T_{-50\%}$ 分别提高 40℃ 和 28℃)。S. I. Marras 等^[8]发现,与纯 PLA 相比,完全剥离结构的 PLA/OMMT 纳米复合材料的起始分解温度明显提高,而剥离和插层共存结构的则有所降低。

(2) 力学性能

V. Krikorian 等^[6]通过动态热机械分析实验(DMA)研究发现,50~90℃ 范围内,剥离型 PLA/OMMT 纳米复合材料的储能模量高于纯 PLA 和其它两种纳米复合材料。T. M. Wu 等^[7]研究发现,在 -20℃ 温度下,完全剥离型 PLA/OMMT 纳米复合材料的储能模量比纯 PLA 提高 70.3%。这些研究结果表明,OMMT 的加入能够有效地降低 PLA 基体的脆性,而完全剥离型的 PLA/OMMT 纳米复合材料的抗冲击性最优。

S. I. Marras 等^[8]通过力学实验发现,PLA/OMMT 纳米复合材料为剥离型结构时,复合材料的韧性和强度最好:与纯 PLA 相比,其断裂伸长率提高了约 6%,屈服强度提高了约 13%,断裂强度提高了约 25%;当复合材料为部分剥离型结构时,复合材料的弹性最好:与纯 PLA 相比,拉伸弹性模量提高了约 24%。

(3) 气体阻隔性

H. C. Koh 等^[10]发现,MMT 的加入明显增强了 PLA 基体的气体阻隔性:剥离型复合材料的 CO₂ 和 N₂ 阻隔性最佳,插层型复合材料的 O₂ 阻隔性最好。J. W. Rhima 等^[11]发现,插层型 PLA/OMMT 纳米复合材料的水蒸汽渗透率较纯 PLA 薄膜降低了约 36%。

(4) 降解性能

T. M. Wu 等^[7]在磷酸盐缓冲液(PBS)环境中,对 PLA/OMMT 纳米复合材料的降解性能进行了研究。他们发现,复合材料的平均分子数量 M_n 和平均分子量 M_w 都随着时间呈指数递减规律;当复合材料为完全剥离结构时,其降解速率低于纯 PLA;当复合材料为大部分剥离结构时,其降解速率较纯 PLA 提高约 47%。

由以上分析得知,在使用溶液插层法制备 PLA/OMMT 纳米复合材料过程中,MMT 所用改性剂的种类、MMT 改性程度以及 OMMT 在 PLA 中的含量等因素决定了复合材料的微观结构,而微观结构的不同又导致了复合材料宏观性能的差异。

3 熔融插层法制备 PLA/OMMT 纳米复合材料

熔融插层法是首先将 PLA 和 OMMT 在室温下混合均匀,然后将混合物加热到熔融温度以上,再利用剪切力作用

使得 PLA 分子链直接插入 OMMT 片层之间,从而得到 PLA/OMMT 纳米复合材料。

3.1 微观结构影响因素分析

S. S. Ray 等^[12]使用十八烷基胺改性 MMT,首次通过熔融法制备了插层型 PLA/OMMT 纳米复合材料。后来,他们使用二甲基双十八烷基铵(DMDOA)改性 MMT,得到了絮凝型结构的复合材料^[13]。此后,他们又使用十八烷基胺(ODA)和三甲基十八烷基铵盐改性 MMT^[14],制得了絮凝结构和插层结构的复合材料。G. X. Chen 等^[15]通过引入环氧基团对商业 OMMT - Cloisite25A 进行二次改性,制得了完全剥离结构的 PLA/OMMT 纳米复合材料。雷海芬^[16]使用稀土氧化物(La₂O₃)对 OMMT 进行二次改性,也制备了完全剥离结构的 PLA/OMMT 纳米复合材料。由此可见,PLA/OMMT 纳米复合材料的微观结构与 OMMT 所用的有机改性剂有着紧密的联系。

S. S. Ray 等^[13]研究了 OMMT 含量对 MMT 片层在 PLA 基体中分散程度的影响。他们发现,OMMT 含量为 4% 时,复合材料中有 4 个 MMT 片层堆叠在一起;OMMT 含量为 5% 时,有 5 个 MMT 片层堆叠在一起;OMMT 含量为 7% 时,有 6 个 MMT 片层堆叠在一起。此外,当 OMMT 含量为 4% 时,PLA 基体中的 MMT 片层层间距 d_{001} 最大(达到 3 nm)。G. X. Chen^[15]等研究发现,二次改性 MMT 时所用的环氧基团含量高时,能得到完全剥离结构的 PLA/OMMT 纳米复合材料;环氧基团含量低时,能得到部分剥离结构的复合材料;没有环氧基团时,仅能得到插层结构的复合材料。

P. H. Nam 等^[17]在不施加任何剪切力的情况下,将 PLA 和 OMMT 熔融混合,TEM 照片显示,OMMT 仍以类晶团聚体的形式存在于 PLA 基体之中。因此,他们认为,剪切力在熔融复合粘土与聚合物的过程中发挥了非常重要的作用。后来,T. Koyama 等^[18]研究发现,随着剪切应力的增加,MMT 片层在 PLA 基体中的分散程度也逐渐增大。

可见,在使用熔融插层法制备 PLA/OMMT 纳米复合材料的过程中,除了 MMT 所用有机改性剂的种类、OMMT 含量等因素外,剪切应力也会对复合材料的微观结构产生直接影响。

3.2 微观结构与材料性能之间的关系

与纯 PLA 相比,使用熔融插层法制备的 PLA/OMMT 纳米复合材料表现出了相当优异的性能,主要包括力学性能、热稳定性、气体阻隔性、降解速率等。在使用熔融插层法制备 PLA/OMMT 纳米复合材料过程中,MMT 所用改性剂的种类、OMMT 的含量以及剪切应力等因素决定了复合材料的微观结构,具有剥离结构的 PLA/OMMT 纳米复合材料的综合性能最佳。

E. Nieddu 等^[19]通过力学试验发现,与纯 PLA 相比,插层型 PLA/OMMT 纳米复合材料的拉伸弹性模量提高约 30%,应力峰值降低约 34%,断裂伸长率降低约 27%。S. S. Ray 等^[14]发现,与纯 PLA 相比,絮凝型 PLA/OMMT 纳米复

合材料的弯曲弹性模量提高了 16.9%, 弯曲强度提高了 53.5%, 断裂伸长率提高了约 68%。G. X. Chen 等^[15] 研究发现, 在高于 PLA 玻璃化转变温度的情况下 (65℃), 具有完全剥离结构的 PLA/OMMT 纳米复合材料的拉伸弹性模量、拉伸强度和断裂伸长率分别比纯 PLA 提高了 4.79%、20%、100%。雷海芬^[16] 研究发现, 具有完全剥离结构的 PLA/OMMT 纳米复合材料的拉伸强度、弯曲强度和无缺口冲击强度分别比纯 PLA 提高了 10.4%、19.0%、55.0%。

研究人员通过热重分析研究发现, 插层型 PLA/OMMT 纳米复合材料在空气环境和 N₂ 环境下的热稳定性有所不同。康宏亮等^[20] 研究发现, 在空气环境下, 复合材料的起始分解温度比纯 PLA 提高 22℃ 以上; N₂ 环境中, 则提高 14℃ 以上。E. Nieddu 等^[19] 研究发现, 空气环境下, 插层型 PLA/OMMT 复合材料的起始热分解温度 (质量损失 5% 时的温度) 较纯 PLA 提高 31℃, 质量损失最大时的温度较纯 PLA 提高 15℃; N₂ 环境下, 则分别提高 12℃ 和 3℃。由这些研究结果可以看出, PLA/OMMT 纳米复合材料的热稳定性比纯 PLA 有了显著的提高, 而且复合材料在有氧环境中的热稳定性好于 N₂ 环境。

S. S. Ray 等^[14] 研究发现, 与纯 PLA 相比, 絮凝型的 PLA/OMMT 纳米复合材料的 O₂ 透过率降低了约 14%; 插层型的则降低了约 11%。此外, 在堆肥条件下, 插层型复合材料的降解速率比纯 PLA 和絮凝型复合材料的要快。S. R. Chowdhury^[21] 研究发现, 部分剥离结构的 PLA/OMMT 纳米复合材料的 O₂ 阻隔性比纯 PLA 提高了约 45%。由此可以看出, 具有剥离结构的 PLA/OMMT 纳米复合材料的 O₂ 阻隔性最好, 而插层型复合材料的堆肥降解速率是最快的。

4 原位插层聚合法制备 PLA/OMMT 纳米复合材料

原位插层聚合法是先将 PLA 单体分散、插层进入 OMMT 片层之间, 然后引发原位聚合, 利用聚合时放出的大量热量, 来克服 OMMT 片层之间的库仑力, 从而使 OMMT 片层以纳米尺度分散于 PLA 基体之中。原位聚合工艺需要催化剂, 常用的催化剂有三异丙氧基铝、三乙基铝、异辛酸亚锡、氯化亚锡等。

4.1 微观结构影响因素分析

使用原位插层聚合法制备 PLA/OMMT 纳米复合材料时, 影响复合材料微观结构的因素较为复杂, 除了 MMT 所用有机改性剂的种类、OMMT 含量外, 催化体系、反应环境等因素也会对材料微观结构造成影响。

M. A. Paul 等^[22-23] 使用原位插层聚合法首次成功制备了剥离结构的 PLA/OMMT 纳米复合材料。他们认为, 不断生长的 PLA 分子链能够通过羟基直接嫁接到 OMMT 表面, 是获得剥离结构复合材料的关键因素。此外, 他们还考察了 OMMT 含量对复合材料微观结构的影响, 他们发现, 当 OMMT 含量较多时, 插层型复合材料内部的 OMMT 片层开始堆积在一起, 而剥离型复合材料则没有这种现象。后来, L. Urbanczyk 等^[24] 使用 Cloisite20A 和 Cloisite30B, 在超临界二

氧化碳中制备了 PLA/OMMT 纳米复合材料。Cloisite20A 所制备的复合材料为插层型结构, Cloisite30B 所制备的为剥离型结构。冯辉霞等^[25] 依次采用铜离子和十六烷基三甲基溴化铵对 MMT 改性, 他们发现, 当 OMMT 含量为 5% 和 7% 时, PLA/OMMT 纳米复合材料为完全剥离型的结构。

袁龙飞等^[26] 研究发现, 反应体系真空度、催化剂用量、反应温度、反应时间、OMMT 加入量都会对 PLA/OMMT 纳米复合材料的分子量产生影响。经过对比分析, 他们认为原位聚合反应最佳工艺条件为: 真空度 0.085 MPa, OMMT 含量 3%, 催化剂用量 0.5%, 反应温度 170℃, 反应时间 7 h。XRD 和 TEM 显示他们获得的是插层型 PLA/OMMT 纳米复合材料。

H. L. Cao 等^[27] 将微波技术引入到原位插层聚合工艺, 并成功制备了剥离和插层结构共存的 PLA/OMMT 纳米复合材料。他们发现, 当微波功率为 90 W、辐照时间为 10 min、催化剂和 OMMT 用量分别为 0.6% 和 1% 时, 复合材料的拉伸强度最大, 因此他们认为, 这些因素对 PLA 基体和 OMMT 片层之间的界面交互作用 (即 OMMT 在 PLA 基体中的分散程度) 产生了影响。

4.2 微观结构与材料性能之间的关系

M. A. Paul 等^[22-23] 通过热重分析研究发现, 具有剥离结构的 PLA/OMMT 纳米复合材料的热稳定性优于纯 PLA 和插层型复合材料, 在热失重 50% 时, 其热降解温度较纯 PLA 提高了约 30℃。他们还研究了 OMMT 含量对剥离型复合材料热稳定性的影响, 发现当 OMMT 处于较低含量 (1%、3%) 时, 复合材料的热稳定性最好。

L. Urbanczyk 等^[24] 通过力学性能实验研究发现, 与纯 PLA 相比, 剥离型 PLA/OMMT 纳米复合材料的弯曲弹性模量提高 20%, 冲击强度提高约 17%。由此可以看出, 具有剥离结构的 PLA/OMMT 纳米复合材料的刚度和韧性同时得到了提高。

使用原位插层聚合法制备 PLA/OMMT 纳米复合材料时, 影响复合材料内部结构的因素较为复杂, 不利于转化为工业化生产, 因此有关原位插层聚合法的研究显得相对较少。

5 结语

从目前的研究状况看, 3 种方法都能够获得剥离型的 PLA/OMMT 纳米复合材料, 其中, 熔融插层法具有生产效率高、不使用对环境有害的有机溶剂、方便加入添加剂等优点, 逐渐成为了重点研究的工艺路线^[28-29]。在制备 PLA/OMMT 纳米复合材料过程中, 如何通过选择合适的配方以及恰当的制备工艺来控制材料的微观结构, 并最终设计出适用于不同场合的纳米复合材料, 将是这种高性能绿色塑料走向多方位应用必须解决的问题之一。而目前将计算机模拟技术融入到此类纳米复合材料的开发之中, 已经成为纳米材料研究的热点方向之一^[30]。随着世界范围内 PLA 工业化进程的推进, PLA 的成本已有很大程度的降低, 这大大推动了 PLA

在日用品领域的应用^[31]。我们有理由相信,随着 PLA/OM-MT 纳米复合材料制备工艺的逐渐成熟,加上整个社会对环保的日益重视以及石油资源的逐渐枯竭,这种高性能的绿色纳米复合材料必将很快走进普通百姓的视野。

参考文献

- [1] 杨斌. 绿色塑料聚乳酸[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007.
- [2] Bandyopadhyay S, et al. Polym Mater Sci Eng, 1999, 81: 159 – 160.
- [3] Huang X, et al. Macromolecules, 2001, 34(10): 3255 – 3260.
- [4] Ogata N, et al. Polym Sci Polym Phys, 1997, 35(2): 389 – 396.
- [5] Chang J H, et al. Polymer, 2003, 44(13): 3715 – 3720.
- [6] Krikorian V, et al. Chem Mater, 2003, 15(22): 4317 – 4324.
- [7] Wu T M, et al. Polymer Degradation and Stability, 2006, 91(9): 2198 – 2204.
- [8] Marras S I, et al. European Polymer Journal, 2007, 43(6): 2191 – 2206.
- [9] Marras S I, et al. Polymer Engineering and Science, 2009, 49(6): 1206 – 1217.
- [10] Koh H C, et al. Desalination, 2008, 233(1–3): 201 – 209.
- [11] Rhima J W, et al. LWT – Food Science and Technology, 2009, 42(2): 612 – 617.
- [12] Ray S S, et al. Macromolecule, 2002, 35(8): 3104 – 3110.
- [13] Ray S S, et al. J Nanosci Nanotech, 2003, 3(6): 1 – 8.
- [14] Ray S S, et al. Macromol Rapid Commun, 2003, 24(14): 815 – 840.
- [15] Chen G X, et al. Macromol Rapid Commun, 2005, 26(3): 183 – 187.
- [16] 雷海芬. 可生物降解聚乳酸基纳米复合材料制备及性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2007.
- [17] Nam P H, et al. Polymer, 2005, 46(18): 7403 – 7409.
- [18] Koyama T, et al. Polymer Composites, 2009, 30(8): 1065 – 1073.
- [19] Nieddu E, et al. Reactive & Functional Polymers, 2009, 69(6): 371 – 379.
- [20] 康宏亮, 等. 应用化学, 2005, 22(3): 346 – 348.
- [21] Chowdhury S R. Polym Int, 2008, 57(12): 1326 – 1332.
- [22] Paul M A, et al. Macromolecular Rapid Communications, 2003, 24(9): 561 – 566.
- [23] Paul M A, et al. Macromolecular Chemistry and Physics, 2005, 206(4): 484 – 498.
- [24] Urbanczyk L, et al. European Polymer Journal, 2009, 45(3): 643 – 648.
- [25] 冯辉霞, 等. 塑料工业, 2009, 37(2): 43 – 46.
- [26] 袁龙飞, 等. 硅酸盐通报, 2009, 28(1): 102 – 107.
- [27] Cao H L, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 115(3): 1468 – 1473.
- [28] Ray S S, et al. Prog Polym Sci, 2003, 28(11): 1539 – 1641.
- [29] Ray S S, et al. Progress in Materials Science, 2005, 50(8): 962 – 1079.
- [30] Femeglia M, et al. Computers and Chemical Engineering, 2009, 33(10): 1701 – 1710.
- [31] 马靓. 包装工程, 2010(3): 119 – 123.

PROGRESS IN POLYLACTIDE/ORGANOMONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

Ran Yunxi, Yu Xiaorong, Shen Changyu

(National Engineering Research Center of Rubber and Plastic Mould, Zhengzhou University, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT An overview of the current status of polylactide/organomontmorillonite nanocomposite in terms of their development in the preparation, microstructure and properties was summarized. And the future challenges and engineering application of this nanocomposite were expected.

KEYWORDS polylactide, montmorillonite, nanocomposites, intercalation

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告,如读者需要查询更详细的资料或了解情况,请填好《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料,以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品,我社将帮助您联系,以保证产品质量,争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No. _____

读者姓名 _____ 单位 _____ 邮政编码 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ E-mail: _____

欲获得《工程塑料应用》_____年第_____期第_____页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够,请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031