

PE/MMT 纳米复合材料的研究进展

柴希娟 王木平

(昆明理工大学环境科学与工程学院,昆明 650093)

摘要 介绍蒙脱土(MMT)及其纳米复合材料的结构、特点及聚乙烯(PE)/MMT纳米复合材料的制备原理和方法,并对PE/MMT纳米复合材料的国内外研究进展进行了综述,指出今后PE/MMT纳米复合材料的研究重点是先对PE进行改性,以增加PE与MMT片层的粘接力。

关键词 聚乙烯 蒙脱土 纳米复合材料

聚烯烃/蒙脱土(MMT)纳米复合材料是近年来聚合物材料研究的新热点。由于复合材料中MMT的片层厚度通常仅为数十纳米,与聚合物基体之间存在较强的相互作用,因此,这种新型复合材料可以将无机物的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与聚合物的韧性、可加工性及介电性能结合起来^[1]。

在聚烯烃类聚合物中,聚乙烯(PE)是一种应用非常广泛的通用塑料,也是一种在通用塑料工程化研究中被优先考虑的材料。由于PE主链上不含极性基团和可反应性官能团,因此具有高极性的MMT很难直接以纳米尺度均匀分散其中。目前,PE/MMT纳米复合材料的研究进展较慢,所见报道或是复合效果较差或是复合方法较复杂,因此有关制备PE/MMT纳米复合材料的研究一直受到广泛关注。

1 MMT 的结构

MMT是层状硅酸盐中比较具有代表性的一种,它具有24层型层状硅酸盐晶体结构。每个单位晶胞由2层二维向排列的Si—O四面体中间夹带一层二维向排列的Al—O—OH八面体构成,两者之间通过共用氧原子连接,形成厚约1 nm、宽厚比约100~1000的有序准二维晶片。此两类片层的对称性相似,大小几乎相等。每个单位晶胞的表面积约为 $2 \times 0.515 \text{ nm} \times 0.890 \text{ nm}$,比表面积为 $700 \sim 800 \text{ m}^2/\text{g}$ ^[2],多个如此的晶片自发层叠堆积,形成MMT粒子。

由于MMT铝氧八面体上部分的三价铝被二价镁同晶置换,使层内表面具有负电荷,过剩的负电荷通过层间吸附的阳离子来补偿,如 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等^[3],它们很容易与无机或有机阳离子进行交换。有机阳离子交换后的MMT呈亲油性,层间距增大,能在与单体或聚合物熔体混合的过程中剥离为纳米尺度的片层结构,均匀分散在聚合物基体中,从而形成MMT纳米复合材料。

2 MMT 纳米复合材料的结构

根据MMT片层在聚合物中的分散状况,可以把MMT纳米复合材料分为普通型、插层型和剥离型3类^[4]。在普通型纳米复合材料中,MMT仍保持原有的聚集状态,聚合物基体没有插层到MMT的硅酸盐片层之间;在插层型纳米复合材料中,聚合物插层进入MMT的硅酸盐片层间,片层间距明显扩大,但片层仍然具有一定的远程有序性(一般为10~20

层);在剥离型纳米复合材料中,MMT的硅酸盐片层的规则排列被聚合物打乱,片层间相互作用力消失,无规则分散在聚合物基体中的是一片片的硅酸盐单元片层,此时MMT片层与聚合物实现了纳米尺度上的均匀混合^[3]。

3 PE/MMT 纳米复合材料的制备与性能

PE/MMT纳米复合材料的制备方法有单体插层聚合法、聚合物溶液插层法和聚合物熔融插层法3种,目前的研究主要集中在单体插层聚合法和聚合物熔融插层法。

3.1 单体插层聚合法

单体插层聚合法也称原位聚合插层法,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寸复合。

杨凤等^[5]利用 MgCl_2 在醇中溶解和MMT在醇中层间膨胀的特性,制备了 $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ 负载于MMT层间的MMT/ $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ 催化剂,并通过原位聚合制备了PE/MMT纳米复合材料。结果表明,MMT片层在乙烯聚合和链增长过程中发生了层间剥离,以单片层或几片层共存的形式无规分散于PE中。与分子量相近的纯PE相比,PE/MMT纳米复合材料的拉伸屈服强度、拉伸强度和拉伸弹性模量都有大幅度提高,当MMT的质量分数为6%时,拉伸强度提高56.25%。

赵海超等^[6]利用MMT片层上的羟基和PE分子链上的极性官能团负载茂金属催化剂,原位聚合制得PE/MMT纳米复合材料。纳米复合材料的储能模量较纯PE有较大幅度提高。MMT在PE基体中呈纳米级分散。同时,MMT对PE的 β 转变有较大影响,而对 α 转变的影响并不明显。

刘钦甫等^[7]以MMT/十六烷基三甲基溴化铵作为前驱物负载Ziegler-Natta催化剂,原位聚合制备了PE/MMT纳米复合材料。研究表明,MMT的片层结构被破坏,以纳米级均匀分散在PE基体中。MMT的质量分数约为3%时,纳米复合材料具有优良的综合性能,随着MMT含量的增加,纳米复合材料的熔点有所升高,结晶度呈降低的变化趋势。

Yang Feng等^[8]自制了催化活性良好的MMT/ $\text{MgCl}_2/\text{TiCl}_4$ 催化剂,并通过乙烯原位聚合得到剥离型PE/MMT纳米复合材料。其熔点、玻璃化转变温度与纯PE基本一致;

而拉伸强度提高,结晶度降低。

Kuo Shaowei 等^[9]用十六烷基氯化吡 α 盐对钠基 MMT 进行有机改性后,选用 $ZrCl_2$ 和茂金属作为乙烯原位聚合的催化剂制备了 PE/MMT 纳米复合材料。当有机 MMT(OMMT) 的质量分数低于 10% 时,形成剥离型 PE/MMT 纳米复合材料;超过 10% 时,形成插层型 PE/MMT 纳米复合材料。随着 OMMT 含量的增加,PE/MMT 纳米复合材料的聚合活性、熔融热和结晶焓降低,但结晶速率加快。

A. Sang young 等^[10]采用原位聚合插层法制备了 PE/OMMT 纳米复合材料。在催化剂和 OMMT 含量相同的情况下,延长聚合时间会降低 OMMT 在最终纳米复合材料中的含量。在聚合时间相同的情况下,纳米复合材料中 OMMT 的含量随 OMMT 起始含量的增加而增加。在其它条件不变的情况下,纳米复合材料中 OMMT 的含量随聚合温度的降低而降低,他们认为这是由于降低聚合温度会引起催化活性下降,使 PE 形成的支链数目减少所致。

S. Ray 等^[11]将 2,6-二[1-(2,6-二异丙基苯胺)-乙基]吡 α 离子引入到 MMT 片层间与不同比例的烷基铝共催化得到 PE/MMT 纳米复合材料。结果表明,具有催化活性的 MMT 含量对 MMT 的剥离起重要作用,且当其中 Al 比例较高时会有更多的 MMT 发生剥离。同时,剥离现象更多地发生在层间引入了催化剂的 MMT 中,而不是简单机械混入催化剂的 MMT 中。

Wang Wei 等^[12]通过原位聚合插层法制备了 PE/MMT 纳米复合材料和 PE/己烯/MMT 纳米复合材料。结果发现,在乙烯聚合的过程中均相聚合催化剂和异相聚合催化剂均表现出较高的活性,可赋予 PE 以很高的分子量。在乙烯和己烯共聚过程中异相聚合催化剂的活性虽低于均相聚合催化剂,但是二者均可达到成功共聚的效果,只是最终形成的共聚物的微观结构有所差别。

3.2 聚合物溶液插层法

聚合物溶液插层法是指将聚合物和 MMT 一起加入溶剂中,经过长时间搅拌使 MMT 以纳米尺度均匀分散于聚合物基体中,最后对产物进行分离、使溶剂挥发得到 MMT 纳米复合材料^[13]。解云川等^[14]采用此法制备了 PE/OMMT 纳米复合材料,研究了纳米复合材料的微观形态和 OMMT 含量对纳米复合材料结晶行为的影响。广角 X 射线衍射(WXRD)分析表明,OMMT 在 PE 基体中得到了较好的分散。在不同 OMMT 含量时,可呈现插层型和剥离型两种纳米复合材料,且其微观结构不是单一的形态,而是多种结构共存的复合形态。DSC 分析表明,在 OMMT 低含量的复合材料中,OMMT 对 PE 结晶过程的影响是诱导成核及阻碍分子链运动的协同效应;而在 OMMT 高含量时,OMMT 并不影响 PE 的晶形及晶胞尺寸,但对其表现结晶速率有较大影响。

中科院广州化学研究所^[15]发明了一种制备聚合物/剥离型 MMT 纳米复合材料的新方法,可用于制备 PE/MMT 纳米复合材料。该方法不使用水和其它有机溶剂,简化了生产

工艺,在常温下就可实现,大大降低了成本与能耗,且分散在聚合物中的 MMT 为剥离结构。

3.3 聚合物熔融插层法

聚合物熔融插层法是指首先将聚合物和 MMT 混合,然后加热到聚合物的熔点以上,在挤出机或混炼机中通过剪切力使两者混合均匀,插层剥离而得到纳米复合材料。

张广成等^[16]以马来酸酐接枝 PE(PE-g-MAH)为载体树脂制备纳米 MMT 母料,在双螺杆挤出机中制备了硅烷交联 PE/OMMT 纳米复合材料。研究了 OMMT 含量对纳米复合材料力学性能、热性能及交联度的影响。结果表明,纳米复合材料的力学性能得到了提高,拉伸强度最大提高了近 30%,断裂伸长率基本不变;维卡软化温度及热稳定性有一定提高;材料的交联度有所下降,但可以通过延长交联时间来加以弥补;硅烷接枝 PE 大分子能实现对 OMMT 的插层。

李霞等^[17]分别采用 PE-g-MAH 和离聚体为增容剂,采用一步共混熔融插层法和二步共混熔融插层法制备了 PE/OMMT 纳米复合材料。结果显示,采用 PE-g-MAH 作为增容剂可获得较好的插层效果,且一步共混和二步共混法的复合效果基本相同。

王传洋等^[18]采用两种不同口模厚度的窄缝流变仪研究了高密度 PE(HDPE)/MMT 纳米复合材料及其基体 HDPE 的流变性能。研究发现,HDPE/MMT 纳米复合材料及其基体 HDPE 均为假塑性流体,表现剪切粘度随剪切速率的升高而降低,呈现剪切变稀行为;HDPE/MMT 纳米复合材料对温度的敏感性比基体 HDPE 明显,熔体的非牛顿指数随温度的升高而上升,非牛顿性减弱;在 230℃ 和较低的剪切速率下,HDPE/MMT 纳米复合材料呈现出类牛顿流体行为。

翟红波等^[19]利用交联 PE 的特征,通过在与 MMT 的熔融复合过程中加入单体丙烯酸作增容剂,制得交联 PE/MMT 纳米复合材料。纳米复合材料的拉伸强度在增容剂质量分数为 2% 时达到最大值,冲击强度则随增容剂用量的增加呈下降趋势;PE 分子链进入 MMT 的片层间,但 MMT 仍保持着原有的有序结构,形成插层型纳米复合材料。

另外,王庆昭等^[20]采用熔融共混制备了具有一定流动性的超高分子量 PE(UHMWPE)/MMT 纳米复合材料,研究了材料的相结构和流变性能。杨红梅等^[21]采用(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)作增容剂制备了低密度 PE(LDPE)/MMT 纳米复合材料,研究了纳米复合材料的结构及稳态剪切流变行为。

T. G. Gopakumar 等^[22]以钠基 MMT、二甲基二烷基卤化铵改性的 OMMT、PE 及接枝率为 1% 的 PE-g-MAH 为原料,采用一步法制备了多种 MMT 纳米复合材料。结果表明,在 PE-g-MAH/OMMT 复合材料中,当 OMMT 的质量分数小于 10% 时,形成插层型和部分剥离型纳米复合材料,且 OMMT 的含量及其在基体中的分散状态对纳米复合材料的流变性能、热稳定性和力学性能影响较大。在这种 PE/OMMT 纳米复合材料中,OMMT 几乎全部以聚集状态存在。

Huaili 等^[23]研究了 PE/MMT 纳米复合材料的光催化降解性能,他们分别用十八烷基氯化氨、*p*-氨基苯酚、氯化铁对钠基 MMT 进行有机改性,改性后的有机 MMT 分别记为 OMMT、PMMT、Fe-MMT,然后将各种有机 MMT 与 PE 共混制得纳米复合材料。研究表明,除分散相为 OMMT 时得到的是插层型纳米复合材料之外,其它均形成普通型纳米复合材料。在紫外光照射下,各种 PE/MMT 纳米复合材料的光催化降解速度远大于纯 PE,而有机 MMT 在基体中的分散状态对光降解速率的影响很小。Zhao Chungui 等^[24]分别用十八烷基二甲基氯化铵和十八烷基二甲基铵对 MMT 进行有机改性,改性后的有机 MMT 分别记为 MMT₁、MMT₂,然后将其与 PE 一起进行熔融共混。研究发现,MMT₂ 在 PE 中的分散效果优于 MMT₁,分别形成部分剥离型和普通型纳米复合材料,且当有机 MMT 含量相同时,PE/MMT₂ 的强度和弹性模量明显高于 PE/MMT₁。当 MMT 的质量分数为 2% 时,PE/MMT₂ 的热稳定性最好;质量分数超过 10% 时,PE/MMT₂ 的最高分解温度开始低于纯 PE。

另外, Wang Shaofeng 等^[25]分别选用十六烷基三甲基溴化铵(C₁₆)和四丁基溴化铵(C₄)作增容剂,制得 HDPE/MMT 纳米复合材料。研究发现,当 C₁₆ 作增容剂时,MMT 的插层能力有一个极限。当 C₄ 作增容剂时,MMT 的片层间距增大显著,优于 C₁₆。Zhai Hongbo 等^[26]用 PE 和自制的 PE-g-MAH 为基体制备了 PE/OMMT 纳米复合材料和 PE-g-MAH/OMMT 纳米复合材料,其热分解温度和结晶温度均高于 PE。J. Morawiec 等^[27]采用 PE-g-MAH 作增容剂,用二步法制备了 PE/OMMT 纳米复合材料。研究表明,OMMT 粒子在复合材料中的分散状态取决于 PE-g-MAH 和 OMMT 的含量,且剥离型 PE/PE-g-MAH/OMMT 纳米复合材料的热稳定性优于 PE 和插层型 PE/OMMT 纳米复合材料。Zhang Jinguo 等^[28]先用自制的低聚物对 MMT 进行有机改性,然后将其与 PE 熔融共混制得 PE/OMMT 纳米复合材料,其热分解温度低于 PE,且当钠基 MMT 的质量分数为 5% 时,复合材料的阻燃性能和各项力学性能最优。A. Ranade 等^[29]制备了添加和不添加 PE-g-MAH 增容剂的 PE/MMT 纳米复合材料,研究了纳米复合材料吹塑膜的蠕变特性、分散状态及结晶行为。

4 结语

尽管 PE/MMT 纳米复合材料具有非常优异的性能,但还处于研究阶段。目前 PE/MMT 纳米复合材料的研究主要

集中在两方面:一是对 MMT 改性,包括层间距的扩大和增加与 PE 基体的相容性;二是对 PE 改性,主要是增加 PE 与 MMT 片层间的粘合力。目前对 MMT 的改性已经工业化,并且可以直接用于制备性能良好的纳米复合材料。而对 PE 的改性主要局限于用 MAH 和羟基接枝。在 PE/MMT 纳米复合材料的研究中,PE 的改性方法能否更易于工业化将是今后研究的重点。

参考文献

- 1 漆宗能,等.聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践.北京:化学工业出版社,2002.
- 2 孙维林,等.粘土的理化性能.北京:地质出版社,1992.
- 3 刘盘阁,等.塑料科技,2004(3):40
- 4 韩克清,等.合成技术及应用,2003,18(3):24
- 5 杨凤,等.高等学校化学学报,2003,24(4):711
- 6 赵海超,等.高分子材料科学与工程,2004,20(5):63
- 7 刘钦甫,等.硅酸盐学报,2004,32(11):1394
- 8 Yang Feng, et al. Appl Polym Sci, 2003, 89: 3 680
- 9 Kuo Shaowei, et al. Polymer, 2003, 44: 7 709
- 10 Sang young A, et al. Polymer, 2003, 44: 5 317
- 11 Ray S, et al. Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, 2005, 43: 304
- 12 Wang Wei, et al. European Polymer Journal, 2005, 41: 2 380
- 13 Tudor J, et al. Chem Commun, 1996, 41: 2 031
- 14 解云川,等.高分子材料科学与工程,2005,21(3):117
- 15 庞浩,等.热门使用专利技术,2004(9):39
- 16 张广成,等.材料工程,2003(11):3
- 17 李霞,等.哈尔滨理工大学学报,2003,8(2):90
- 18 王传洋,等.工程塑料应用,2003,31(3):43
- 19 翟红波,等.江苏化工,2004,32(2):23
- 20 王庆昭,等.工程塑料应用,2003,31(10):46
- 21 杨红梅,等.功能材料,2004,35(2):242
- 22 Gopakumar T G, et al. Polymer, 2002, 43: 5 483
- 23 Qin Huaili, et al. Polymer Degradation and Stability, 2003, 81: 497
- 24 Zhao Chungui, et al. Polymer Degradation and Stability, 2005, 87: 183
- 25 Wang Shaofeng, et al. Materials Letters, 2003, 57: 2 675
- 26 Zhai Hongbo, et al. European Polymer Journal, 2004, 40: 2 539
- 27 Morawiec J, et al. European Polymer Journal, 2005, 41: 1 115
- 28 Zhang Jinguo, et al. Thermochimica Acta, 2005, 430: 107
- 29 Ranade A, et al. Polymer, 2005, 46: 7 323

ADVANCE IN THE RESEARCH OF POLYETHYLENE/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITE

Chai Xijuan, Wang Muping

(Faculty of Environment Science and Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, China)

ABSTRACT The structure and characteristic of montmorillonite (MMT) and MMT nanocomposite were introduced, as well as the principles and methods for preparing polyethylene (PE) /MMT nanocomposite. The advance in the research of PE/MMT nanocomposite at home and abroad was summarized. The developing emphasis of PE/MMT nanocomposite was expected to strength the adhesive force between PE and MMT by modifying PE.

KEYWORDS polyethylene, montmorillonite, nanocomposite