

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.01.027

海泡石物化改性及在热塑性聚合物中的应用

郑世浩¹, 刘勇^{1,2,3}, 耿鑫玺¹, 胡永炜¹

(1. 湖南科技大学资源环境与安全工程学院, 湖南湘潭 411201; 2. 湖南科技大学煤矿安全开采技术湖南省重点实验室, 湖南湘潭 411201; 3. 湖南科技大学南方煤矿瓦斯与顶板灾害预防控制安全生产重点实验室, 湖南湘潭 411201)

摘要: 海泡石是一种天然纤维状含水的镁硅酸盐黏土矿物, 具有较高的热稳定性、优异的力学性能以及含有丰富的镁、硅等非卤阻燃元素, 可作为一种环境友好型阻燃剂或者阻燃协效剂。但通常需要进行活化改性使其功能化才能更好分散于基体中, 以增强热塑性聚合物性能。介绍了天然海泡石的多种物化改性方法。综述了海泡石在热塑性聚合物(聚乙烯、聚丙烯、聚乙烯/醋酸乙烯共聚物等)中的应用研究现状, 着重论述了海泡石对热塑性聚合物阻燃性能的影响。最后, 总结了海泡石填充热塑性聚合物应用中常见的问题并提出了相应的解决方法, 进一步展望了未来海泡石增强热塑性聚合物性能的应用方向。

关键词: 海泡石; 物化改性; 阻燃; 热塑性聚合物; 复合材料

中图分类号: TB332 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)01-0170-07

Physicochemical modification of sepiolite and its application in thermoplastic polymers

ZHENG Shihao¹, LIU Yong^{1,2,3}, GENG Xinxi¹, HU Yongwei¹

(1. College of Resources, Environment and Safety Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China; 2. Hunan Provincial Key Laboratory of Coal Mine Safety Mining Technology, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China; 3. Key Laboratory of Safety Production of Gas and Roof Disaster Prevention and Control in Southern Coal Mine, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China)

Abstract : Sepiolite is a natural fiber like hydrous magnesium silicate clay mineral, having high thermal stability, excellent mechanical properties, and rich non halogen flame retardant elements such as magnesium and silicon. It can become an environmentally friendly flame retardant or synergistic agent. But it is usually necessary to activate and modify sepiolite to functionalize it in order to better dispersed in the matrix and enhance the properties of thermoplastic polymers. Various physical and chemical modification methods for natural sepiolite were introduced. The application and research status of sepiolite in thermoplastic polymers (polyethylene, polypropylene, polyethylene/vinyl acetate copolymer, etc.) were reviewed. The influence of sepiolite on the flame retardancy of thermoplastic polymers was emphatically discussed. In addition, common problems in the application of sepiolite filled thermoplastic polymers were summarized, and corresponding solutions were proposed. Finally, the future application directions of sepiolite reinforced thermoplastic polymer properties were further prospected.

Keywords : sepiolite ; physical and chemical modification ; flame retardant ; thermoplastic polymer ; composite material

热塑性聚合物, 一般是指具有线型或支链型结构的一类有机高分子聚合物, 在加热条件下能够反复软化或熔化, 冷凝硬化, 即聚合物在高温条件下处于软化或溶化状态时可以进行加压加工, 冷却后仍能保持原来加工成型的形状^[1]。其具有耐腐蚀、低密度、易加工等优点, 被广泛应用于人们生产生活的许多领域, 例如生活用品、交通运输、航空航

天、生物化工、建筑材料、电工电气等领域, 在社会发展和人民生活水平提高上起着非常重要的作用。据中国复合材料工业协会统计, 全球热塑性复合材料市场规模预计将从2020年的222亿美元增长到2025年的318亿美元, 复合年增长率为7.5%。然而, 市面上许多未添加阻燃成分的热塑性聚合物受限于力学强度低、热稳定性差、易燃烧等缺点, 且在

基金项目: 国家自然科学基金项目(52074118), 湖南省教育厅科学研究项目(21A0306)

通信作者: 刘勇, 副教授, 主要从事危化品道路运输安全、应急技术与管理、防火阻燃与消防工程工作

收稿日期: 2023-10-30

引用格式: 郑世浩, 刘勇, 耿鑫玺, 等. 海泡石物化改性及在热塑性聚合物中的应用[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(1): 170-176.

ZHENG Shihao, LIU Yong, GENG Xinxi, et al. Physicochemical modification of sepiolite and its application in thermoplastic polymers[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(1): 170-176.

发生火灾燃烧时,不仅释放出大量的热量和有毒烟雾,还会发生熔融、熔体流动、熔体滴落等现象,容易促进火势的蔓延^[2-3],威胁人们的生命财产安全。而且,其受热易软化、易点燃、烟雾大、力学性能差的特点限制了材料优势性能的发挥。因此,对于热塑性聚合物的阻燃以及力学性能开发就有着更高的要求。

有些天然黏土矿物具有粒径小、比表面积大、表面能高^[4]等优点,可以作为无机填料以增强热塑性聚合物材料阻燃抑烟、力学、热稳定性^[5-6],是当前复合材料研究的热点。常应用于各种聚合物中的天然黏土矿物有:凹凸棒、海泡石、埃洛石、蒙脱土(MMT)、高岭石、膨润土、坡缕石等^[7]。其中,海泡石是比较理想的环保型绿色黏土填料,应用领域非常广泛,化学式为 $Mg_8Si_{12}O_{30}(OH)_4(OH_2)_4 \cdot 8H_2O$ ^[8]。海泡石的晶体结构是由两层硅氧四面体之间夹一层镁氧八面体组成,为2:1构型,存在许多纳米级轴向孔和侧壁孔,管状贯穿通道截面积尺寸为0.37 nm×1.06 nm,理论表面积可达900 m²/g^[9-10]。海泡石在我国河北、河南、湖北、湖南等地区储量丰富,价格低廉且易获取。因优异的性能使其在阻燃性、吸附性、催化性等方面都优于其它大部分黏土矿物。

然而,天然海泡石由于杂质多、表面能高等特性与聚合物基体之间存在相互作用,加上本身纤维体互相胶结在一起,直接添加到热塑性聚合物中会出现分散困难,容易团聚的现象,从而难以与聚合物结合以增强复合材料性能。因此,对海泡石进行物化改性和提纯,是影响热塑性聚合物应用的关键因素。笔者介绍了海泡石常规的一些物理化学改性方法,讨论和总结了海泡石在多种热塑性聚合物基体中的应用优势,对海泡石阻燃热塑性聚合物复合材料相关研究做了具有一定价值的阐述。

1 海泡石的物化改性

目前国内外对于海泡石活化改性的方法有物理改性和化学改性。最常见的物理改性方法为热改性。化学方法包括了酸改性、表面活性剂改性、偶联剂改性、金属化合物改性、聚合物包覆改性等。

1.1 热改性

热改性方法一般采用水热处理、高温焙烧等。水热处理是将海泡石和纯净水按相应比例混合后放入高压反应釜内,在一定温度下加热搅拌,经过分离、干燥后得到超细化又易分离的海泡石。翟学良等^[11]采用水热法将海泡石与20倍重量水共混放入高压釜内,在温度393~493℃内进行搅拌制得样品,发现海泡石比表面积随着水热温度的升高而增加,并且酸活化速度明显加快,纤维长度逐渐减短,孔洞直径也发生了变化。

高温焙烧是通过逐渐升温使海泡石脱去沸石水、结合水、羟基水,同时内部结构发生相变的过程。徐应明等^[12]研究了不同焙烧温度对海泡石结构的影响,当焙烧温度在500℃以下时,只是失去孔道内吸附水分子;当焙烧温度在600℃以上时,孔道结构开始坍塌且失去结构水,相发生转

移,比表面积降低至少45%以上;当焙烧温度达到900℃时,海泡石被烧结,结构完全坍塌,比表面积降低达99%以上。因此,热改性方法需要特别注意温度的控制,适宜的温度能够较好地对海泡石进行物理改性,而温度控制不佳时,会造成海泡石结构坍塌,孔道堵塞,失去相应性能。

1.2 酸改性

酸改性是最常用的海泡石化学改性方法之一,能够有效除去海泡石原矿的许多杂质,如镁、钠、钾、钙等离子。常见的用于海泡石改性的无机酸有盐酸、硫酸、硝酸等。例如,张肖肖等^[13]实验了盐酸浓度和处理时间对海泡石改性效果的影响,发现用1.5mol/L的盐酸对海泡石酸活化8个小时,改性效果最好。随着盐酸浓度的增加,海泡石表面的Si—OH含量增加,Mg²⁺数量相应减少,原因是海泡石骨架中的Mg²⁺被HCl溶液中的H⁺取代,内部通道打开且杂质被有效去除,增加了比表面积和孔容容积。一般来说,盐酸的改性效果要优于硫酸^[14]。但是,硝酸活化效果可能更优,Lyu等^[15]采用盐酸、硫酸、硝酸活化海泡石,发现与盐酸和硫酸相比,经硝酸处理的海泡石表面出现了更多的硅醇基团。

有机酸也是酸改性的一种手段,有机酸的羧基官能团通过酯化反应能够接枝海泡石表面,使其具有亲油疏水性,由于聚合物与亲油性物质易相容,经改性得到的亲油性海泡石更好在聚合物基体中分散。Yang等^[16]采用不同碳链长度的饱和脂肪酸对海泡石进行改性,改性的海泡石纤维由原来团聚形态变得更易分散,吸油性能得到了提高。此外,其他用于改性海泡石的有机酸还有草酸、月桂酸、柠檬酸等。

1.3 表面活性剂改性

表面活性剂改性也是常用于化学改性海泡石的方法之一,其分子结构具有两亲性,一端为含有极性烃链的亲水基团,如羧酸、氨基、羟基等。另一端为非极性烃链的疏水基团,如8个碳原子上烃链^[17]。将活性剂插层到海泡石层间或吸附在表面,在不破坏晶体结构的同时,使海泡石与聚合物更有亲和性。另外,其吸附性能也会相应提升^[18]。

离子型改性剂作为最常用的表面活性剂类型,能够与海泡石进行离子交换,改变溶液的界面状态。成功应用于海泡石的离子改性剂有多烷基苯磺酸钠、多烷基三甲基溴化铵以及多烷基三甲基氯化铵等。例如,Yu等^[19]用十二烷基苯磺酸钠(SDBS)改性海泡石吸附孔雀石绿,一定条件下,当SDBS进入海泡石层间结构时,其层间间距被扩大,表面由亲水性逐渐转变为亲油性。为了能够使海泡石和乳化油滴有更好的相容性,Li等^[20]分别采用十四烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵和十八烷基三甲基溴化铵通过离子交换反应成功负载到了海泡石表面,得到有机-Sep(O-Sep)杂化物,其从高亲水性转变为疏水性。同时,随着表面活性剂烷基链长度的增加,O-Sep更加功能化。

1.4 硅烷偶联剂改性

硅烷偶联剂是一种新型有机改性剂,分子中具有水解基团和非水解基团,水解性有机基团包括甲氧基、乙氧基和氯

基等,水解后可产生硅羟基($\text{Si}-\text{OH}$),可与海泡石表面羟基($-\text{OH}$)发生醚化反应,进而有效地接枝到海泡石表面上,改善其界面性能;非水解有机基团,例如乙烯基、巯基和氨基等,可通过共价键或者静电引力的方式对重金属离子进行吸附结合^[21-22]。硅烷偶联剂不仅可以改善海泡石表面与聚合物之间的黏结作用,有效降低海泡石的团聚,还能在一定程度上扩大海泡石的层间距,减少层间作用力。

李计元等^[23]采用乙烯基三乙氧基硅烷对海泡石进行有机改性,经硅烷偶联剂改性后的海泡石纤维表面具有良好的修饰作用,由亲水状态转变为疏水状态,水接触角达 140° 以上,扫描电子显微镜可见纤维簇团聚体减少并解束。为了使聚丙烯(PP)与尼龙6(PA6)两种聚合物混溶,Wang等^[24]采用 γ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷(CG-570)对海泡石改性,获得的O-Sep可以作为不混溶聚合物间的相容剂,改善了PA6在PP基体中的分散性,同时也增强了PP/PA6/O-Sep纳米复合材料的热性能和力学性能。以上研究结果表明,经偶联剂改性的海泡石能与聚合物形成较好的界面结合。

1.5 金属化合物改性

将金属化合物负载在海泡石表面是一种较有效的改性方法,一般有溶胶-凝胶法、沉淀法、浸渍法。其中,沉淀法是目前多数研究人员采用的化学处理方法之一,将可溶性金属盐溶液和沉淀剂加入具有海泡石的溶液中,当溶液中离子浓度积超过沉淀化合物的溶度积时,沉淀析出从而负载在海泡石表面,这种不破坏海泡石晶体结构的改性方法,较好提高了其比表面积,增加了表面的活性吸附点位^[25]。金属化合物如氧化镁、氧化铁、氢氧化铝等还被用作填料型阻燃剂,与海泡石复合在聚合物中能够起到很好的阻燃作用。

Eren等^[26]采用化学沉淀法,以NaOH为沉淀剂,成功将氧化铁沉积到海泡石表面制备海泡石/氧化铁复合材料,与原海泡石相比,氧化铁包覆的海泡石 Mg^{2+} 含量降低,表面活性更高。Li等^[27]将 $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和海泡石为原料,以NaOH为沉淀剂,采用化学沉淀法制备海泡石/ Bi_2O_3 复合材料,当 Bi_2O_3 纳米粒子以25%质量分数高度分散在海泡石表面时,复合材料的比表面积比原来海泡石的比表面积多增加了 $4.461 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

1.6 聚合物包覆改性

采用聚合物包覆海泡石的化学改性方法,通常是在一定条件下借助聚合物和海泡石之间存在的强相互作用,使两种组分之间形成有效黏附或者将聚合物与海泡石分散体在溶剂中进行混合将海泡石包覆,进而在一定浓度下得到稳定的分散液,形成填料-有机复合改性材料。

Cheng等^[28]通过氧化聚合和小分子掺杂,将导电聚合物聚吡咯(PPy)包覆在海泡石表面,形成一维核壳聚吡咯/海泡石($\text{PPy}@\text{Sep}$)纳米纤维。实验表明,PPy均匀地包覆在海泡石表面,且PPy@Sep纳米纤维能很好地分散在聚偏氟乙烯(PVDF)基体中。Alan等^[29]用聚氨酯和聚乙烯醇对海泡石进行表面改性,两种聚合物能够在海泡石表面形成键合且均匀

覆盖在海泡石表面,改变了海泡石在某些特定浓度下作为稳定分散体的流动特性,实现了更好的相容性。同时,海泡石在高温下脱水时间延迟,结构热稳定性也得到了提高。

2 热塑性聚合物/改性海泡石复合材料

将改性海泡石填充在热塑性聚合物中,通常采用熔融共混法、溶液混合法和原位聚合方法来制备聚合物基纳米黏土复合材料^[30]。相比于纯热塑性聚合物,复合材料的各方面性能表现得更有优势,在许多材料领域都得到了广泛应用。

2.1 应用于聚乙烯(PE)

PE是通过乙烯加聚而成的聚合物,分子结构是只有C、H元素的甲基长链所组成,主要分为高密度聚乙烯(PE-HD)(在低温低压下聚合而成)和低密度聚乙烯(PE-LD)(在高温高压下聚合而成),两者相比,PE-HD强度高于PE-LD,但加工性相比较差^[31]。PE具有成本低、加工性好、耐冲击性高、耐化学性和电绝缘性能优异等优点^[32]。常用作薄膜、挤压涂层、注射成型、电线和电缆绝缘材料、黏合剂、管道、注塑产品、包装等^[33]。虽然PE有良好的力学性能,但其具有高可燃性,极限氧指数(LOI)较低,在燃烧过程中会滴落,容易导致火焰快速蔓延^[34]。因此,提高其阻燃性、热稳定性是非常有必要的。

Li等^[35]采用化学接枝法在海泡石表面引入膨胀型阻燃低聚物(PSPHD)得到阻燃改性海泡石纳米纤维(PSPHD-SEP),采用熔融共混法制备了改性海泡石/低密度聚乙烯(PSPHD-SEP/PE-LD)复合材料。结果表明,改性海泡石促进了复合材料成炭能力,在气相阻燃作用下降低了热释放速率,其LOI值提高到了21.3%,UL-94垂直燃烧测试为V-2等级,热稳定性和阻燃性都得到了提高。Gul等^[36]在线性低密度聚乙烯(PE-LLD)/氢氧化镁(MH)复合材料中加入不同量的海泡石后,发现海泡石与MH有协同阻燃作用,PE-LLD复合材料的LOI值最高可达36.5%,且复合材料的热稳定性和氧化诱导时间随着海泡石适当含量的增加而增加。Albayrak等^[37]将O-Sep作为协效剂,协同膨胀型阻燃剂聚磷酸铵(APP)/季戊四醇,降低了聚烯烃弹性体/PE-LLD化合物的热释放速率、总热释放速率和烟雾产生率,这归因于O-Sep和APP所组成的膨胀涂层形成了焦炭层,进而阻止热量和氧气传递到基体的内部并充当了材料的隔热层。

采用改性海泡石与阻燃剂对复合材料协同改性方法,与单纯阻燃剂改性方法相比,其残炭更加光滑且致密,表面裂缝和空洞更少,说明添加O-Sep黏土限制了复合材料表面的热量传递,提高了热稳定性。

2.2 应用于PP

PP为丙烯的高分子量聚合物,PP有等规立构、间规立构和无规立构之分。其中等规PP具有高分子量高结晶度,结晶度高达40%~70%之间。相较于间规和无规PP,其密度和强度更高,熔点能达到 $160\sim 170^\circ\text{C}$ ^[38]。PP具有优异的力学性能、易加工的优点,被广泛用于室内装潢、电器壳体、电线、地毯等建筑材料,以及膜包装、医疗、汽车、家用纺织品等。

然而,PP与大多数热塑性聚合物特性一样,易燃且燃烧的时候会产生熔融滴落,释放有毒烟雾和大量热量^[39-41]。因此提高PP的阻燃性和热稳定性是十分必要的。

许多学者研究了海泡石黏土和阻燃剂共用的PP体系,以此来更好提高其阻燃性能。Pappalardo等^[42]研究了商用膨胀型阻燃剂(ET)和O-Sep对PP的热解、可燃性和防火性能的影响,并通过熔融共混法制备了复合材料。氮气环境下,ET与海泡石或者O-Sep在提高材料热稳定方面没有显著差异;空气环境下,PP/ET、PP/海泡石或者PP/O-Sep体系热稳定性相比PP得到了提高,但不显著。经过UL-94测试,PP/12ET/0.5O-Sep体系达到了V-0,说明O-Sep相比于Sep与EP的协同作用更好,且在锥形量热仪测试下,该体系的热释放速率峰值(PHRR)和最大平均放热率值均比PP/15ET低,原因是加入O-Sep的PP复合材料燃烧后形成了致密的炭层,阻碍了热量的传递。

Zhang等^[43]为探讨O-Sep对提高PP防火安全性的影响,采用熔融共混法制备了PP、阻燃母粒(MB-FR、25%PP、50%十溴二苯醚、25%三氧化二锑)和O-Sep复合材料。研究表明,添加了4wt%O-Sep的PP/40wt%MB-FR复合材料,达到了UL-94测试V-0级,LOI值为24.3%,且复合材料的热释放速率、平均质量损失率、产烟率和烟温均有降低、热稳定性得到了提高。因此,O-Sep的加入可以降低溴化阻燃剂的用量,与其产生协同阻燃从而提高复合材料的防火性能。Kumar等^[44]将海泡石与乙二胺(EDA)在HCL溶液中接枝后,加入聚多巴胺(PDA)进行包覆海泡石反应,再进行磷酸化得到Sep-PDA-P和Sep-PDA-EDA-P,并用其对PP进行改性。研究发现,PP/5%Sep-PDA-P表现出起始和降解温度比纯PP高,且拉伸和弯曲强度提升70%。此外,海泡石的磷酸化显著提高了PP的LOI值。含有5%海泡石的PP/Sep-PDA-EDA-P纳米复合材料,其LOI值比纯PP提高了72%左右。

2.3 应用于乙烯/醋酸乙烯共聚物(EVAC)

EVAC是由乙烯和醋酸乙烯按不同比例聚合而成的热塑性高分子聚合物(醋酸乙烯含量<40%),其具有柔韧性好、耐应力开裂性、耐候性、耐冲击强度和易加工等特点,广泛应用于电线电缆、泡沫塑料制品、密封件、医用导管等领域^[45-46]。但是EVAC的LOI值较低,在燃烧过程中还具有热释放速率大、有熔融滴落和产生大量有毒烟雾等缺点,极大限制了其在许多领域的应用^[47-48]。因此,如何有效提高EVAC的阻燃性能,是热塑性聚合物阻燃研究领域的热点问题。

由于EVAC本质上是极性的,加入海泡石成为阻燃纳米复合材料是个较好的选择。Bidsorkhi等^[49]采用双螺杆挤出机熔融共混制备了醋酸乙烯含量为18%的EVAC/海泡石纳米复合材料。研究发现,海泡石不仅能均匀分散在复合材料中,还提高了其热降解温度和碳化残留物。随着海泡石(含量为1%~7%)的加入,复合材料的热稳定性和阻燃性也不断提高。由于EVAC对无机填料的包容性较好,此前有研究人

员将MH大量加入EVAC基体中,起到了较好的阻燃作用,但MH填料加入过多,会影响聚合物的力学性能。因此,Huang等^[50]研究了海泡石与MH在EVAC体系中的协同阻燃作用,只需加入少量海泡石填料,在不破坏EVAC力学性能的前提下,MH/海泡石/3%EVAC体系的热释放速率和质量损失速率都得到了降低,在一定程度上抑制了烟雾释放,材料的LOI上升到了33.6%,达到V-0级,而且复合材料的着火时间(TTI)从原来EVAC的715 s延长到了730 s。

为了探究不同海泡石含量提高EVAC/硼酸锌(ZB)复合材料的阻燃性能、抑烟性能和力学性能,胡红伟^[51]采用熔融共混制备了EVAC/海泡石阻燃复合材料,当添加12份海泡石时,复合材料的TTI提升至47 s、LOI值提升到21.2%、PHRR和总释放热分别降低至253.4 kW/m²和25.6 MJ/m²、总烟生产量降至0.14 m³、有焰最大比光密度最低值达到73.82,同时能够抑制烟雾的释放。另外,拉伸强度和断裂伸长率分别达到了9.3 MPa和543%,说明Sep协效ZB起到了较好的材料性能增强效果。Bidsorkhi等^[52]采用3-氨基丙基三甲氧基硅烷对海泡石进行改性,将其与EVAC熔融共混制得纳米复合材料,改性的海泡石在EVAC基体中分散性更好,添加改性或未改性海泡石的EVAC复合材料阻燃性和热稳定性都得到了改善。同时,海泡石充当了填料,在复合材料燃烧时产生了挥发性化合物的传质屏障,能够保护EVAC的羰基免受进一步降解。

2.4 应用于聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)

PMMA由甲基丙烯酸甲酯通过自由基聚合或阴离子聚合而成的聚合物,是一种透明、无色、高耐刮擦和高耐阳光暴露性的热塑性聚合物之一。PMMA具有优良的力学性能、光学性能和透射性能等,使它在室外环境下长期使用也可以保持较高的透明性,其玻璃化转变温度范围在100~130℃,因此,常被称作有机玻璃^[53]。其大量用于建筑透明材料、飞机和汽车风挡玻璃、航空舱盖、灯饰、医用透明器皿等。虽然PMMA被广泛应用,但是其LOI值仅为17%左右,说明其热稳定性差、易燃烧。PMMA燃烧性质同其他大部分热塑性聚合物一样,在燃烧时热释放速率快并且伴有滴落现象,燃烧后没有残炭生成^[54-55]。因此,改善PMMA材料的防火安全性能具有重要意义。

Vahabi等^[56]研究了三种矿物填料MMT、海泡石、氧化锆分别与APP协同对PMMA热降解和阻燃性能的影响。采用热分解燃烧流动量热仪等设备对复合材料的燃烧性能进行了表征。测量发现,与纯PMMA相比,分别加入了三种填料的PMMA复合材料都降低了PHRR值。其中,含有APP和海泡石的复合材料具有更好的防火阻燃性能。通过3D可视化分析,PMMA/APP/海泡石燃烧后的残炭物更加致密且孔隙更少,原因是海泡石相比于MMT在PMMA中有更好的分散性。

Huang等^[57]先用三甲基氢化牛脂胺对海泡石进行吸附改性后,采用熔融共混法制备了PMMA/有机改性海泡石纳

米复合材料。改性后的海泡石均匀分散在PMMA基体中,而且提高了其热稳定性,这可能是海泡石相当于交联剂,延缓了聚合物链的流动。同时,用Flynn-Wall-Ozawa法计算在氮气中多种升温速率下的表观活化能,结果表明,PMMA/有机改性海泡石复合材料在转化度 $\alpha=0.35\pm0.9$ 范围内的表观活化能比纯PMMA提高约20 kJ/mol。此前Lu^[58]也做了类似的研究,只不过采用了不是更经济的原位聚合法制备了PMMA/有机改性海泡石纳米复合材料,对海泡石用的改性剂是具有双键的乙烯基三乙氧基硅烷剂(VTS)。同样,接枝了VTS的海泡石,均匀分散在PMMA基体中,而且提高了复合材料的热稳定性。另外,海泡石也对PMMA的力学性能产生影响,添加一定量海泡石可以增强纳米和微米孔PMMA的压缩弹性模量和断裂韧性^[59]。

2.5 应用于PA

PA也称尼龙,由内酰胺开环聚合或者二元胺与二元酸缩聚制备,是大分子主链上含有重复酰胺基团(—CONH—)的一种热塑性聚合物,因其具有力学强度高、耐化学腐蚀性等特点而被广泛用于航空航天、汽车、纺织等领域^[60]。PA的种类较多,如短链PA6,PA66以及长链PA11,PA22等,相比于短链PA,长链PA具有更长的烷基链和低酰胺密度^[61-63]。PA分子结构中同样具有大量的碳、氢元素。因此,其具有高度易燃性,且燃烧时还会释放大烟雾、有毒气体,造成对人和环境的伤害。所以,有必要提升PA的阻燃性、热稳定性能以解决它带来的安全隐患。

Zhang等^[64]研究了海泡石作为增强剂对PA66/二乙基次磷酸铝(AlPi)复合材料阻燃和热降解行为的影响。结果发现,海泡石与AlPi有明显的协同阻燃效应,促进了材料在燃烧过程中形成了更致密、更均匀的炭层。当海泡石和AlPi的总含量为10%时,复合材料的LOI值达到了32.5%,UL-94测试为V-0级,有效提高了PA66材料在高温下的热稳定和残炭率。Garcia等^[65]先采用三甲基氢化牛油季铵对海泡石进行有机改性,再采用熔融共混法制备了海泡石基PA6纳米复合材料。发现当增加改性剂用量时,复合材料的弹性模量和热变形温度相比于纯PA6提高了2.5倍左右,这可能是改性程度增高,提高了海泡石在材料基体中的分散性。另外,海泡石相比其他纳米黏土,具有一定的优势,Vahabi等^[66]研究了海泡石、埃洛石、有机改性MMT分别与APP和二乙基次磷酸铝(OP)复配对PP/PP6热稳定性和阻燃性能的影响。研究发现,混有海泡石/APP成分的复合材料在燃烧后有大量烧焦和膨胀残留物,具备更好的防火性能。这种残留物的致密性比MMT/APP的致密程度高。

2.6 应用于聚氯乙烯(PVC)

PVC是由氯乙烯单体利用引发剂或在光和热的条件下利用自由基聚合而成的聚合物,是世界上产量第三大的热塑性聚合物,具有高刚度、耐化学腐蚀、成本低的特点。其分子中氯原子质量大于碳、氢原子而具备一定的阻燃作用,所以被广泛应用于建筑、电气电缆、交通运输等行业^[67]。但是,

PVC热稳定性差,燃烧时会产生烟雾、有毒气体,一般与各种助剂复配才能使用。尤其是被应用在建筑材料中时,威胁到人们的安全保障,对于PVC的阻燃及抑烟性能要求更高。因此,提高PVC的阻燃性能,防止火灾的发生是非常有必要的。

Turhan等^[68]采用溶液共混法制备了PVC/海泡石纳米复合材料,研究了多种改性海泡石对PVC基体热稳定性、光学行为、相互作用和形貌的影响,结果表明,有机改性、酸活化和煅烧工艺改性后的海泡石,提高了聚合物基体的热稳定性和其他性能,增加了残炭的形成。Siahaan等^[69]将邻苯二甲酸二辛酯(DOP)增塑PVC树脂与不同含量海泡石混合,通过热重分析表明,与不含填料的PVC树脂相比,总质量损失减少,残炭量增加,含海泡石的复合材料显示出了更好的热稳定性。

以上研究表明,海泡石作为一种纳米级无机填料能较好地改善热塑性聚合物阻燃性能、抑烟性能、力学性能等。对海泡石进行物化改性后,分散性更佳,能够更好地与聚合物形成界面结合,从而提高聚合物性能。同时,海泡石也能作为一种协效剂与其他阻燃剂联合作用,进一步对聚合物产生良好的增强效果。

3 结语

总结了常见的用于改性海泡石方法,这些方法使海泡石发生了一些结构化和功能化的改变,主要是有效改变了纳米粒子的分散性,为研究其他黏土矿物特性提供了较好的思路。另外,还概述了热塑性聚合物/海泡石纳米复合材料相较于传统聚合物复合材料性能上的提升,海泡石的加入不仅增强了聚合物的阻燃性、热稳定性、抑烟性等性能,而且还能与聚合物形成绿色清洁型、低烟、高效的阻燃纳米复合材料,符合未来市场对于这种高性能、高效益、多功能化复合材料的发展需求。因此,如何将海泡石高值化应用在热塑性聚合物中是一个可持续研究的热点,但存在一些问题,可能会限制海泡石的性能应用:

(1)即使改性海泡石有效提高了分散性,但海泡石与聚合物基体之间的界面作用以及海泡石表面效应、尺寸、形状、体积等不可控因素,难免会造成团聚现象,影响纳米复合材料的性能。因此,有必要开展精确的试验设计,尽量减少这些因素的影响。

(2)随着海泡石开发应用越来越广泛,单一的海泡石改性方法限制了其功能的发挥,不足以满足高性能复合材料的应用开发要求。因此,综合运用物理、化学、生物等多方面相结合的改性方法来提升海泡石各个方面的性能(如阻燃、吸附、催化、降解等)也是今后的一种研究趋势。

(3)大多数研究集中在海泡石对热塑性聚合物阻燃、力学等性能的影响效果,而缺乏对海泡石影响作用的机制研究。开展海泡石与热塑性聚合物阻燃/协同阻燃机制的研究,有助于深度了解两种物质之间的界面相互作用效应,探究降低热塑性聚合物的可燃性并减缓火焰蔓延的有效方法。

(4)随着人们对环保的意识逐渐加强,热塑性聚合物的降解问题也成为人们的关注重点。单一的海泡石填料对热塑性聚合物降解性能有限。采用一种或多种纳米填料去弥补海泡石填料的不足,来协同增强聚合物综合性能也是一种新的思路。

参考文献

- [1] DESIDERY L, LANOTTE M. Polymers and plastics: Types, properties, and manufacturing[M]//Plastic waste for sustainable asphalt roads. Woodhead Publishing, 2022:3–28.
- [2] ZHANG J, et al. Journal of Fire Sciences, 1996, 14(1):67–84.
- [3] ZHANG J, et al. Fire and Materials, 1997, 21(1):1–6.
- [4] 刘向峰,等.塑料科技, 2002(6):54–59.
LIU Xiangfeng, et al. Plastics Science and Technology, 2002(6): 54–59.
- [5] TELES F, et al. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2022, 163. DOI:10.1016/j.jaap.2022.105466.
- [6] FU L, et al. Nano Research, 2017, 10(8):2 782–2 799.
- [7] 解维闵,等.材料导报, 2021, 35(23):23 192–23 204.
XIE Weimin, et al. Materials Reports, 2021, 35(23):23 192–23 292.
- [8] DUMAN O, et al. Microporous and Mesoporous Materials, 2015, 210:176–184.1.
- [9] WALEZYK A, et al. Applied Clay Science, 2020, 195:105 740–105 727.
- [10] RUIZ-HITZKY E, et al. Advanced Functional Materials, 2016, 26 (41):7 394–7 405.
- [11] 翟学良,等.化学世界, 1998(3):14–17.
ZHAI Xueliang, et al. Chemical World, 1998(3):14–17.
- [12] 徐应明,等.环境科学, 2010, 31(6):1 560–1 567.
XU Yingming, et al. Environmental Science, 2010, 31(6):1 560–1 567.
- [13] 张肖肖,等.非金属矿, 2018, 41(1):49–52.
ZHANG Xiaoxiao, et al. Non-metallic Mines, 2018, 41(1):49–52.
- [14] 李思盈,等.应用化工, 2023, 52(3):726–729.
LI Siying, et al. Applied Chemical Industry, 2023, 52(3):726–729.
- [15] Lyu Y, et al. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2017, 426:15–23.
- [16] YANG M, et al. Applied Clay Science, 2023, 235. DOI:10.1016/j. clay.2023.106867.
- [17] 马玉. CTAB 改性海泡石的制备及其对刚果红和双酚 A 的吸附研究[D].湘潭:湘潭大学, 2017.
MA Yu. Preparation of CTAB modified sepiolite and its adsorption on congo red and bisphenol A[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2017.
- [18] ZHAO S, et al. Science of the Total Environment, 2017, 598: 619–627.
- [19] YU J, et al. International Journal of Environmental Research and Public Health, 2019, 16(18). DOI:10.3390/ijerph16183297.
- [20] LI Y, et al. Applied Clay Science, 2018, 157:227–236.
- [21] 代亚平. 有机改性蒙脱石对 Sr^{2+} 、 Co^{2+} 的吸附特性研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2013.
DAI Yaping. Study of Sr^{2+} 、 Co^{2+} adsorption on organo-montmorillonites[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2013.
- [22] 赵志刚,等.河北工业大学学报, 2017, 46(3):78–82.
ZHAO Zhigang, et al. Journal of Hebei University of Technology, 2017, 46(3):78–82.
- [23] 李计元,等.非金属矿, 2011, 34(5):27–29.
LI Jiyuan, et al. Non-metallic Mines, 2011, 34(5):27–29.
- [24] WANG K, et al. Journal of Polymer Research, 2020, 27:1–8.
- [25] 刘蕊蕊,等.材料导报, 2017, 31(9):152–157, 171.
LIU Ruirui, et al. Materials Reports, 2017, 31(9):152–157, 171.
- [26] EREN E, et al. Desalination, 2010, 262(1-3):43–49.
- [27] LI G S, et al. Materials Letters, 2016, 168:143–145.
- [28] CHEN S, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 145. DOI:10.1016/j.compositesa.2021.106384.
- [29] ALAN N, et al. Progress in Organic Coatings, 2014, 77(2):444–448.
- [30] 张焘,等.塑料, 2023, 52(1):139–145, 174.
ZHANG Tao, et al. Plastics, 2023, 52(1):139–145, 174.
- [31] RONCA S. Polyethylene[M]//Brydson's plastics materials. Butterworth-Heinemann, 2017:247–278.
- [32] SCARASCIA-MUGNOZZA G, et al. Journal of Agricultural Engineering, 2011, 42(3):15–28.
- [33] VASILE C, PASCU M. Practical guide to polyethylene[M]. iSmithers Rapra Publishing, 2005.
- [34] REZVANI G E, et al. Molecules, 2020, 25(21). DOI: 10.3390/ molecules.25215157.
- [35] LI W, et al. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2019, 138:1 011–1 019.
- [36] GUL R, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 121(5):2 772–2 777.
- [37] ALBAYRAK H O, et al. Iranian Polymer Journal, 2023, 32(1): 93–102.
- [38] CALHOUN A. Polypropylene[M]//Multilayer Flexible Packaging. William Andrew Publishing, 2016:35–45.
- [39] ZHAO W, et al. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2021, 145. DOI:10.1016/j.compositesa.2021.106382.
- [40] ZHANG S, et al. Progress in Polymer Science, 2003, 28(11): 1 517–1 538.
- [41] IDUMAH C I. et al. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2022, 35(12):2 665–2 704.
- [42] PAPPALARDO S, et al. European Polymer Journal, 2016, 76: 196–207.
- [43] ZHANG J, et al. Chinese Journal of Chemistry, 2015, 33(2): 285–291.
- [44] KUMAR A, et al. Polymer Degradation and Stability, 2022, 202. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2022.110005.
- [45] 宋恪淳,等.合成树脂及塑料, 2023, 40(1):71–77.
SONG Kechun, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2023, 40 (1):71–77.
- [46] WILSON R, et al. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116

- (37):20 002–20 014.
- [47] 高喜平,等.化工新型材料,2019,47(11):40–45.
GAO Xiping, et al. New Chemical Materials, 2019, 47(11):40–45.
- [48] HANIF M P M, et al. Polymer Bulletin, 2019, 76:4 803–4 826.
- [49] BIDSORKHI H C, et al. Polymer Testing, 2014, 37:117–122.
- [50] HUANG N H, et al. Express Polymer Letters, 2010, 4(4):227–233.
- [51] 胡红伟,等.塑料科技,2022,50(11):87–92.
HU Hongwei, et al. Plastics Science and Technology, 2022, 50 (11):87–92.
- [52] BIDSORKHI H C, et al. Polymer Composites, 2017, 38(7):1 302–1 310.
- [53] ALI U, et al. Polymer Reviews, 2015, 55(4):678–705.
- [54] 王东升.聚甲基丙烯酸甲酯纳米复合材料阻燃性能研究[D].长春:长春理工大学,2018.
WANG Dongsheng. Study on the flame retardancy of polymethyl methacrylate nanocomposites[D]. Changchun: Changchun University of Science and Technology, 2018.
- [55] YANG B, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2022, 139 (25). DOI:10.1002/app.52418.
- [56] VAHABI H, et al. Polymer Degradation and Stability, 2016, 124: 60–67.
- [57] HUANG N, et al. Journal of Macromolecular Science, PART B, 2013, 52(4):521–529.
- [58] LU P. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2011, 50 (15):1 541–1 545.
- [59] BERNARDO V, et al. Macromolecular Materials and Engineering, 2019, 304(7). DOI:10.1002/mame.201900041.
- [60] ZHANG J, et al. Chinese Journal of Chemistry, 2015, 33(2): 285–291.
- [61] YE X, et al. Composites Science and Technology, 2023, 233. DOI: 10.1016/j.compscitech.2022.109894.
- [62] 郭恒杰,等.工程塑料应用,2023,51(7):141–147.
GUO Hengjie, et al. Engineering Plastics Application, 2023, 51(7): 141–147.
- [63] SONG L, ZHU T, YUAN L, et al. Nature communications, 2019, 10(1). DOI:10.1038/s41467-019-09218-6.
- [64] ZHANG Z, et al. Polymer Degradation and Stability, 2015, 117: 66–74.
- [65] GARCIA, et al. Composites Science and Technology, 2010, 70(10): 1 429–1 436.
- [66] VAHABI H, et al. Polimery, 2013, 58(5):350–360.
- [67] AKOVALI G. Plastic materials: polyvinyl chloride (PVC) [M]// Toxicity of building materials. Woodhead Publishing, 2012:23–53.
- [68] TURHAN Y, et al. Advances in Polymer Technology, 2013, 32 (S1):E65-E82.
- [69] SIAHAAN U, et al. AIP Conference Proceedings. AIP Publishing, 2023, 2626(1). DOI:10.1063/5.0136124.

(上接第155页)

- [8] LI K, HUANG H X, JIANG G. Comparing the continuous chaotic and shear mixing-induced morphology development of polyblend and its nanocomposites[J]. Polym Plast Technol Eng, 2009, 48(9): 989–995.
- [9] LI S C, TAO L. Melt rheological and thermoresponsive shape memory properties of HDPE/PA6/POE-G-MAH blends[J]. Polym Plast Technol Eng, 2010, 49(2):218–222.
- [10] PESETSKII S S, KRIVOGUZ Y M, JURKOWSKI B. Structure and properties of polyamide 6 blends with low-density polyethylene grafted by itaconic acid and with neutralized carboxyl groups [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(3):1 702–1 708.
- [11] 王克俭,涂剑刚,王小黎.衣康酸接枝乙烯-1-辛烯共聚物的制备[J].高分子材料科学与工程,2011,27(10):46–48.
WANG Kejian, TU Jiangang, WANG Xiaoli. Preparation of itaconic acid-grafted ethylene-1-octene copolymer[J]. Polymeric Materials Science and Engineering, 2011, 27(10):46–48.
- [12] 蔡洪光,李海东,张春雨,等.熔融法制备POE-g-GMA及影响因素的研究[J].弹性体,2005(6):33–35.
CAI Hongguang, LI Haidong, ZHANG Chunyu, et al. Preparation and influence factors of POE-G-GMA by melt grafting method [J]. Elastomers, 2005(6):33–35.
- [13] PAN Y, WU G, MA H, et al. Improved compatibility of PET/HDPE blend by using GMA grafted thermoplastic elastomer[J]. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2020, 59(17):1 887–1 898.
- [14] LIU Xijun, GU Xiaohua, HOU Baoqing. Preparation of POE graft copolymer and its application of toughening modification for PA6 [J]. Polymer-Plastics Technology and Materials, 2013, 52(4): 344–351.
- [15] 王小黎.衣康酸接枝乙烯-1-辛烯共聚物增韧尼龙66的制备及性能研究[D].北京:北京化工大学,2011.
WANG Xiaoli. Preparation and property study of POE-ITA toughened nylon 66[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2011.
- [16] 朱文明,刘喜军,姜兆华,等.衣康酸——苯乙烯熔融接枝HDPE改性研究[J].齐齐哈尔大学学报,2006(5):10–15.
ZHU Wenming, LIU Xijun, JIANG Zhaozhua, et al. Study on modification of HDPE by melt graft itaconic acid-styrene[J]. Journal of Qiqihar University, 2006(5):10–15.
- [17] 梁全才,吕秀凤,张洪振,等. POE接枝GMA的制备及其增韧PA6的应用研究[J].化学推进剂与高分子材料,2010,8(4): 62–64.
LIANG Quancai, Lyu Xiufeng, ZHANG Hongzhen, et al. Preparation of POE-G-GMA and its application study on toughening PA6 [J]. Chemical Propellants and Polymeric Materials, 2010, 8(4): 62–64.