

尼龙纳米复合材料在包装上应用分析

徐强, 郭杰

(河南质量工程职业学院, 河南平顶山 467000)

摘要: 主要针对尼龙纳米复合材料, 探讨了其开发、市场发展、制备方式及相关特性等, 并以尼龙6和MXD6尼龙纳米复合材料为例, 进一步阐述了其在阻隔性包装方面的具体应用。

关键词: 尼龙纳米复合材料; 包装; 尼龙6; MXD6尼龙

中图分类号: TB383.1; TB484 **文献标志码:** B **文章编号:** 1003-6490(2020)09-0043-02

Application Analysis of Nylon Nanocomposites in Packaging

Xu Qiang, Guo Jie

Abstract: In this paper, the development, market development, preparation methods and related characteristics of nylon nanocomposites were discussed. Taking nylon 6 and MXD6 Nylon Nanocomposites as examples, their specific application in barrier packaging was further elaborated.

Key words: nylon nanocomposite; packaging; nylon 6; MXD6 nylon

在当前的科学界和工业界内, 聚合物纳米复合材料都引起了广泛关注, 它作为一种新型材料, 对于基础树脂的性能具有良好的改进作用, 其基体为聚合物, 且其中具有较一般尺寸小的纳米超微细填料, 填充量也相对较少。作为第一个工业化聚合物纳米复合材料, 尼龙纳米复合材料的应用较为广泛, 其发展前景也相对较好。自美国在1950年对尼龙纳米复合材料报道之后, 人们也已花费了很多年的时间来研究尼龙纳米复合材料^[1]。尼龙黏土复合物即NCH作为最早的工业化纳米复合材料, 是由日本丰田及宇部兴产公司共同研发的, 主要将钢材及无机填充聚丙烯替换掉, 来为丰田汽车的定时器套及发动机装饰外壳进行改良。

1 尼龙纳米复合材料的开发和市场应用前景

1.1 开发工作

相比于其他种类的复合材料, 尼龙纳米复合材料具有多种应用优势及良好的发展前景, 可广泛应用于多个领域, 因此, 当前越来越多的国家都投入到对尼龙纳米复合材料的研究、开发及推广工作中来。美国具有超过400家的研究机构及公司投入其中, 其经费也达到34多亿, 因此其纳米复合材料技术也遥遥领先于世界其他国家, 欧洲及日本也分别具有多于175家或100家的公司参与到研究、开发及应用尼龙纳米复合材料中来。自NCH被研发成功之后, 纳米复合材料的研究进程也取得了进一步突破, 有较多的学术会议及相关论文被提出, 如美国化学会刊登的《Nano Letters》^[2]。

1.2 市场发展前景

2008年前, 纳米复合材料市场在世界上的发展速率逐年递增, 并于2008年取得了2.5亿美元的市场量, 预计纳米复合材料也更多地被用于食品及饮料工业的软硬包装上。相关报道指出^[3], 未来几年, 聚合物纳米复合材料在世界上的需求增长率也将进一步提升, 其消费量也逐年递增。纳米复合材料将在多个行业及市场被广泛应用, 如航空工业、包装工业、汽车工业及阻燃材料、织物和耐磨材料等。

2 制备尼龙纳米复合材料的方法及相关特性

2.1 尼龙纳米复合材料的制备

2.1.1 插层复合法

聚合物纳米复合材料主要有插层复合法、熔融共混法、原位复合法等几种制备方式。其中, 插层复合法、熔融配混法在工业上是最为重要的制备方法。熔融配混法也可称为聚合物插层法, 其与插层复合法合称为插层复合法。

插层复合法的使用机理及流程为: 在刚性黏土的片层之间, 插入聚合物分子链或聚合物单体, 然后使用熔融插层或聚合方式, 扩大黏土相邻片层之间的距离, 或者使其解离并在

聚合物基体中均匀分散开。插层复合法可依据插层复合流程, 分为插层聚合法和聚合物插层法两大类, 也即在制备聚合物纳米复合材料时, 分别于黏土片层之间插入单体或者高分子。

层状硅酸盐在使用插层剂或处于聚合过程中时, 会被剥离为一些基本单元, 并在聚合物基体树脂中均匀分散, 该单元的厚度约为1nm, 长和宽均为30~100nm。插层聚合法可使用少量黏土, 就得到纳米复合材料, 插层复合法在使用时, 则需对黏土表面进行处理, 使其在有机离子的作用下变为疏水性材料, 从而使其与聚合物具有较好的相容性。

在纳米复合材料的制备方面, 美国黏土产品公司及Akron大学对于熔融配混方式进行了详细报道, 最终得出, 合理的配混工艺及对纳米复合材料表面所选取的化学处理方式, 将会影响到该实验结果。此外, 也得出在聚合物母体树脂中采取中等剪切强度, 可以更好地将纳米粒子分散开, 并取得较好的分层效果。相比于插层聚合法, 为了获得相同的改性效果, 熔融配混法对于纳米黏土的需求量更大, 其优势为与其他的增强材料具有并用性, 对于树脂等材料的性能具有拓宽性。

2.1.2 原位聚合法

原位聚合法的具体工艺流程为: 将纳米黏土采用表面活性剂进行官能化, 然后将己内酰胺单体加入其中, 当己内酰胺发生聚合变为尼龙6时, 纳米黏土就会在其中分散开, 不需要消耗能量, 也不用经过熔融配混过程。采取该方式, 纳米粒子不会出现团聚, 且只需一半的黏土, 因此相比于熔融配混法, 原位聚合法制备的产品性能更加良好。

2.2 尼龙纳米复合材料的特性

2.2.1 超微细分散纳米粒子具有较好的改性效果

纳米黏土粒子的表面积较大, 为100~1000m²/g, 主要由于其结构为片状, 其长度和宽度远远大于其厚度, 因此, 当加入较少的纳米粒子时, 相比于其他的增强材料如玻纤和滑石等, 也依然具有更好的改性效果。在聚合物中, 纳米级尺寸填料的分散超微细, 聚合物与填料之间具有较大的作用力, 具有高达100的长度厚度比值。因此, 当使材料具有较好的刚性和阻隔性及较小的吸水性时, 仅仅使用少量的纳米黏土粒子即可。可通过以下几种方式改性聚合物的母体树脂, 如将离子导电性、阻燃性、耐磨耗性及化学性和透明性提高, 将热膨胀系数和水蒸气及氧的透过率降低等。

相比于玻纤及一般无机填料的添加量, 纳米粒子明显较低, 因此, 得到的材料密度具有较小的变化, 导致最终制备的产品具有较大的竞争力^[4]。

2.2.2 改进材料阻隔性机理及效果

在聚合物基体树脂中, 纳米黏土粒子可均匀分散, 且纳米粒子的长度和宽度与其厚度的比值较大, 因此尼龙纳米复合材料可较好地阻隔烃类化合物气体及O₂和CO₂。对气体分子的通过路线进行延长可得到类似“迷宫”图案, 即被动阻隔。当增大复合材料中的黏土含量, 或长与厚的比值时, 就会得

收稿日期: 2020-06-07

作者简介: 徐强(1987—), 男, 河南信阳人, 助教, 主要从事化学化工教学、职业教育工作。

到较低的气体透过率,且当单层黏土的长度增加时,其数值降低。在工业化包装及其他应用方面,将气体透过率降低来提升其阻隔性,是纳米复合材料的应用重点。在包装工业中,材料的透明性至关重要,它可增强包装物品的可视性,激发顾客在购买欲望。一般填料在使用时,会将薄膜透明度大大降低,而NCH中具有较少的填料,且粒子尺寸为纳米级,对于其包装的透明性影响不大。此外,尼龙纳米复合材料还具有可回收性等优点,使废包装材料大大降低,从而更好地解决各种环境问题。

3 尼龙纳米复合材料的开发及其在包装上的应用概况

3.1 尼龙6纳米复合材料

相比于添加无机填料重量为20%~30%的尼龙6配混料,美国RTP公司采取熔融配混法对于尼龙6纳米复合材料的制备,具有2%~8%的有机黏土,且性能更为优良,具有较低的氧透过率和较高的透明性。当提高纳米黏土的含量时,尼龙6纳米复合材料的阻隔性低于未改性的尼龙6。该阻隔作用为被动阻隔性,当前正在对被动-主动组合阻隔系统进行研发,在被动阻隔中,片状纳米黏土具有挡板作用,而在主动阻隔中,则需运用由美国公司提供的尼龙6专用吸氧剂,相比于纯尼龙6,带有吸氧剂的尼龙6纳米复合材料,具有相对较低的氧透过率,数值几乎为0,且该尼龙纳米复合材料用于包装时,可大大延长食物的保质期。

此外,与EVOH(乙烯/乙醇聚合物)阻隔性材料相比,尼龙的熔融温度较高,接近于PET的加工成型温度,因此,可在容器的阻隔性芯层及PET瓶材料中使用,带有吸氧剂的尼龙6纳米复合材料位于相邻的PET之间,重量较轻,且与其具有较好的黏接性。此外,该尼龙纳米复合材料易于分层回收,是一种相对较好的阻隔包装系统,还可被用于包装运动饮料或者果汁等。

相比于原尼龙6,德国研发的尼龙6纳米复合材料即Durethan KU2-2601,具有相对较低的氧透过率,可用于医用及防腐保护膜等,其薄膜刚性、光泽及透明性相对较高,同时也进一步改良了薄膜抗粘连性。

3.2 MXD6尼龙纳米复合材料

MXD6尼龙即聚己二酰间苯二甲胺,作为一种阻隔性树脂,其阻隔性能较好,可对食品进行保香,阻隔性能不受湿度影响,对于烃类气体及O₂和CO₂具有持久不变的阻隔性能,不同于EVOH,在高湿度条件下,MXD6尼龙的阻隔性下降趋势较小。

MXD6尼龙纳米复合材料是由美国的化工公司研发的,其商品名为Imperm,采取的制备原料为改性有机蒙脱土和

MXD6尼龙,并借助熔融配混法方式制备^[5]。MXD6尼龙纳米复合材料含有3%~5%的蒙脱土含量,相比于原有的基础树脂MXD6尼龙,透明性相似,对于水汽及O₂和CO₂的阻隔性大大降低,类似于未增强材料的光学性能。

在MXD6尼龙纳米复合材料及PET之间,不用粘连层,对于PET瓶也可进行再次回收使用,可在473ml的啤酒瓶使用,结构为三层,即PET/Imperm/PET,厚度为总瓶厚的1/10。啤酒具有7个月28.5个星期的保质期。MXD6尼龙纳米复合材料具有较高的阻隔性,可用于包装一次性碳酸软饮料及啤酒等。相关报道得出,在使用MXD6尼龙纳米复合材料包装,并对其采取 γ -射线消毒后,可具有3a的保质期,因此多在军队的粮食储存系统中运用。

4 结语

综上,复合材料在当今时代发展迅速,而纳米复合材料作为一种前沿产品,发展更为惊人,聚合物纳米复合材料也于20世纪90年代登上历史舞台,并取得了突破性进展。作为在实际应用中最频繁的产品,尼龙纳米复合材料获得了人们的青睐,主要以尼龙6和MXD6尼龙纳米复合材料最为突出,为尼龙的使用创新了领域。在制备尼龙纳米复合材料时,插层复合法是一种相对较好且有效的方法,可综合提升材料的整体性能。此外,相比于传统的填充复合材料,尼龙纳米复合材料具有多种良好性能,可用于组成多种容器及薄膜,还具有较好的回收性,为人们关心的环境问题作出了巨大贡献。相信伴随着科学技术的进一步发展,在不久的将来,尼龙纳米复合材料将被越来越多的应用于包装领域。

参考文献

- [1] 廖声涛,何文涛,向宇姝,等.无卤阻燃尼龙纳米复合材料微观结构对流变行为及阻燃性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2018,34(4):75-81.
- [2] 何依谣,张萍,高德.纳米复合材料在食品包装中的应用及研究现状[J].化工新型材料,2018,46(1):196-199.
- [3] 周欣艳,孙来,沈沉,等.填充纳米ZnO的单体浇铸尼龙复合材料的抗菌性能及表征[J].东华大学学报:自然科学版,2019,45(1):70-77.
- [4] 张宏祥,徐翔民.尼龙66/MWGF复合材料的力学性能研究[J].科技创新与应用,2018,(24):14-17.
- [5] 张育宁,姚瑞娟,王会平,等.有一定取向性的碳纤维增强尼龙6复合材料弹性模量的实验和理论研究[J].复合材料学报,2019,36(2):315-321.