

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2017.03.011

尼龙 12 / OMMT 纳米复合粉末的制备及性能^{*}彭梦飞¹, 汪艳^{1,2}

(1. 武汉工程大学材料科学与工程学院, 武汉 430073; 2. 广东银禧科技股份有限公司, 广东东莞 523000)

摘要: 利用十八烷基三甲基溴化铵 (OTAB) 对蒙脱土 (MMT) 进行有机改性, 并通过溶液插层法制备尼龙 12 / 有机蒙脱土 (PA12 / OMMT) 纳米复合粉末。利用 X 射线衍射、傅立叶变换红外光谱、扫描电子显微镜等手段对改性后的 MMT 及 PA12 / OMMT 纳米复合粉末的结构和微观形貌进行表征, 并将复合粉末热压成型制成标准件, 测试其力学性能和热性能。结果表明, 经过有机改性, MMT 的层间距由 1.24 nm 增加到了 2.13 nm, 且改性后的 MMT 能均匀地分散在 PA12 基体中, PA12 / OMMT 纳米复合粉末的成型件在拉伸强度、弯曲强度、冲击强度和热性能方面都优于纯 PA12 粉末。PA12 / OMMT 纳米复合粉末为选择性激光烧结技术 (SLS) 提供了一种性能良好的粉末材料。

关键词: 尼龙 12; 蒙脱土; 纳米复合材料; 选择性激光烧结

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2017)03-0050-04

Preparation and Performance of PA12 / OMMT Nanocomposites

Peng Mengfei¹, Wang Yan^{1,2}

(1. School of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China;

2. Guangdong Silver Age Sci & Tech Co. Ltd., Dongguan 523000, China)

Abstract: Octadecyl trimethyl ammonium bromide (OTAB) was used as organic intercalating cations to modify montmorillonite (MMT). The polyamides (PA)12 / OMMT nanocomposites were prepared by the way of solution intercalation. The morphology of MMT and PA12 / OMMT nanocomposites was characterized by XRD, FTIR, SEM, and their mechanical and thermal properties were also studied. The results show that the basal spacing of the MMT increases from 1.24 nm to 2.13 nm, and the OMMT is homogeneously dispersed in the PA12 matrix, and the mechanical properties such as the tensile strength, flexural strength, impact strength and the thermal property of the PA12 / OMMT nanocomposites are better than those of pure PA12. PA12 / OMMT nanocomposite is a good material for selective laser sintering (SLS).

Keywords: polyamides 12; montmorillonite; nanocomposite; selective laser sintering

尼龙 (PA) 12 是一种半结晶性聚合物, 其具有良好的力学性能和耐磨性, 热稳定性好, 熔融黏度低, 而且在尼龙产品中, PA12 的熔融温度最低, 吸水率和成型收缩率都较小, 是当前选择性激光烧结技术 (SLS) 制备塑料功能件的最好材料, 并占据了目前 SLS 材料市场的 95% 以上^[1-3]。而为了满足不同的塑料功能件性能的需求, 需要制备出不同种类的 PA 复合粉末材料, 使其成型件在性能方面较纯 PA 粉末更加突出。目前, 较常用的 PA 粉末复合改性的方法是将玻璃微珠、碳化硅、铝粉等微米级无机填料与纯 PA 粉末物理共混, 这些微米级的无机填料的加入会使 PA 的强度、模量和硬度等得到提高, 但是其韧性却大幅下降^[4-7]。

而高分子和纳米填料混合后形成复合材料很好地解决了上述问题, 只需少量的纳米填料就可以使材料的力学性能、热性能等得到提高, 而冲击性

能不下降^[8-11], 因此高分子纳米复合材料是理想的 SLS 成型材料。层状硅酸盐粘土因具有独特的纳米片层结构, 经过有机处理后, 可以制备出性能良好的聚合物 / 纳米复合材料。蒙脱土 (MMT) 就是典型的层状硅酸盐型矿物, 其片层间具有可交换的水合阳离子, 利用此特点, 采用十八烷基三甲基溴化铵 (OTAB) 对 MMT 进行有机改性, 使 MMT 层间距增大, 制备出有机蒙脱土 (OMMT)^[12-13], 这样就能使高分子链插层进入 MMT 片层内从而形成纳米复合材料。笔者通过溶液插层法制备 PA12 / OMMT 纳米复合粉末^[14-17], 该方法是将 PA12 和 OMMT 加入高压反应釜内, 在高温高压的条件下, 使 PA12 溶解于乙醇溶剂, 然后在降温过程中, PA12 结晶析出并插

^{*} 广东省引进创新创业团队计划项目 (2013C071)

联系人: 汪艳, 教授, 主要从事 3D 打印高分子材料研究

收稿日期: 2016-12-14

层进入 OMMT 片层内,最终制备出 PA12 / OMMT 纳米复合粉末。利用 X 射线衍射 (XRD)、傅立叶变换红外光谱 (FTIR)、扫描电子显微镜 (SEM) 等手段对复合粉末进行表征,并将复合粉末热压成型制成标准试样,然后测试其力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA12 : 德国赛股份有限公司;

MMT : 浙江丰虹黏土化工有限公司;

OTAB : 分析纯,国药集团化学试剂有限公司;

乙醇: 分析纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要设备和仪器

高压反应釜: CJ(K)-1 型,威海新元化工机械有限公司;

热压机: R-3221 型,启恩科技发展有限公司;

真空干燥箱: DZ-IBC 型,天津泰斯特仪器有限公司;

电子式万能试验机: GP-TS2000S 型,中国深圳高品检测设备有限公司;

冲击试验机: XJU-22 型,承德试验机有限责任公司;

热变形维卡试验机: ZWK 1302-A 型,美特斯工业系统(中国)有限公司;

XRD 仪: D8 ADVANCE 型,德国 Bruker 公司;

FTIR 仪: IMPACT-420 型,美国 Nicolet 公司;

SEM : JSM-5510LV 型,日本 JEOL 公司。

1.3 纳米复合粉末的制备

(1) OMMT 制备。

将 20 g MMT 和 500 mL 去离子水混合,置于 80℃ 水浴锅内,高速搅拌 60 min ; 取 6 g 的 OTAB 溶于去离子水中,并滴加浓盐酸,形成质子化溶液; 再将上述质子化溶液逐滴加入 MMT 的水溶液中,在 80℃ 水浴恒温下高速搅拌 2~3 h ; 搅拌结束后,将上述溶液抽滤,并用去离子水清洗,重复这一步骤直至用 0.1 mol/L 的硝酸银溶液未能检测出 Br⁻ 的存在为止; 将抽滤后得到的 OMMT 置于 80℃ 的真空干燥箱内干燥 6 h, 然后置于球磨机中球磨 10~20 min, 最后经 74 μm 分样筛得到粒径小于 75 μm 的 OMMT 粉末。

(2) PA12 / OMMT 纳米复合粉末的制备。

取制备好的 OMMT 1.5 g 加入到 100 mL 乙醇溶剂中,高速搅拌 60 min, 使 OMMT 充分分散在乙醇溶剂中; 称取 50 g PA12, 与上述溶剂一起加入高

压反应釜内,在高速搅拌下升温至 145℃, 保持该温度 30 min 后,自然降温至常温,得到混合溶液; 将混合溶液抽滤后置于 80℃ 的真空干燥箱内 6 h, 然后球磨 10~20 min, 最后经 74 μm 的分样筛得到粒径小于 75 μm 的 PA12 / OMMT 纳米复合粉末。

(3) PA12 / OMMT 纳米复合粉末试样的制备。

利用热压机将 PA12 / OMMT 纳米复合粉末加工制成标准试样。热压机加热到 190℃ 后将复合粉末加入到热压机中预热 5 min, 预热结束后加压至 10 MPa, 保压 10 min, 保压结束后开启冷却水冷却至室温并减压至常压, 取出标准试样。

1.4 性能表征

采用 XRD 测定 MMT 改性前后片层结构层间距的变化, 测试条件为 Cu 靶, K_α 射线, 管电压 40 kV, 电流 70 mA, 扫描速度 2(°)/min ;

采用 FTIR 测定 MMT 改性前后的基团变化, 测试前用溴化钾压片法制样;

采用 SEM 观察粉末的形貌和试样的冲击断面形貌;

拉伸强度按照 GB/T 1040-1992 测试, 拉伸速率 50 mm/min ;

弯曲强度按照 GB/T 9431-2000 测试, 测试速率 2 mm/min ;

冲击强度按照 GB/T 1043-1993 测试;

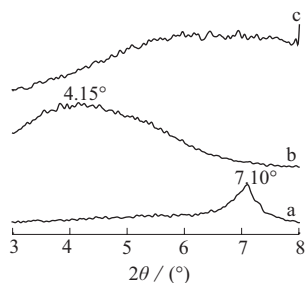
维卡软化温度按照 GB/T 1633-2000 测试。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 MMT, OMMT, PA / OMMT 纳米复合粉末的 XRD 图。由图 1 中 a 曲线可知, MMT 在 $2\theta=7.10^\circ$ 时有较大的衍射峰, 由图 1 中 b 曲线可知, OMMT 的衍射峰在 4.15° 处, 根据 Bragg 方程 $2d\sin\theta=n\lambda$ (d 为 MMT 纳米片层的平均层间距, θ 为半衍射角, λ 为入射线波长, n 为衍射级数) 可以算出, 经过有机处理后, MMT 的层间距由 1.24 nm 增加到了 2.13 nm, 说明 OTAB 插层进 MMT 片层内, 增大了 MMT 片层的层间距, 这有利于反应时 PA12 的插入。由图 1c 所示, PA12 / OMMT 纳米复合粉末在 $2\theta=1.5^\circ\sim 8.0^\circ$ 范围内没有出现明显的特征峰, 这可能是因为 PA12 分子链已经成功地插层进入 OMMT 片层内, 但是由于插层后的 OMMT 片层的层间距很大, 以致 2θ 变得很小, 在 XRD 的扫描范围内看不出明显的特征峰; 或者是由于 PA12 分子链插层后, 导致 OMMT 片层的层间距过大, 以致破

坏了 OMMT 片层间原有的范德华力,使得 OMMT 的片层离解,并以单片状分散在 PA12 基体内,形成剥离型的纳米复合材料,由于 OMMT 是无规分散在 PA12 基体中的,所以 PA12 / OMMT 纳米复合粉末在 XRD 图谱中没有出现明显的特征衍射峰。



a—未经处理的 MMT 粉末; b—OMMT 粉末;
c—PA12 / OMMT 纳米复合粉末

图1 MMT, OMMT, PA / OMMT 纳米复合粉末的 XRD 图

2.2 FTIR 分析

图2是 MMT, OMMT 的 FTIR 检测结果。由图2可知,经过 OTAB 有机处理后,MMT 在 2924 、 2852 、 1468 cm^{-1} 处出现了新的吸收峰, 2924 cm^{-1} 和 2852 cm^{-1} 处的吸收峰分别为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的伸缩振动峰, 1468 cm^{-1} 处为 $-\text{CH}_3$ 和 $-\text{CH}_2-$ 的弯曲振动峰,这些吸收峰是 OTAB 的特征吸收峰,表明 OTAB 成功地插入了 MMT 的片层内;图2中 1038 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}$ 的伸缩振动峰, $800 \sim 400$ cm^{-1} 为 MMT 中硅氧四面体和铝氧八面体的内部振动, 3448 cm^{-1} 为 $-\text{OH}$ 的伸缩振动峰,表明试样中含微量水分。

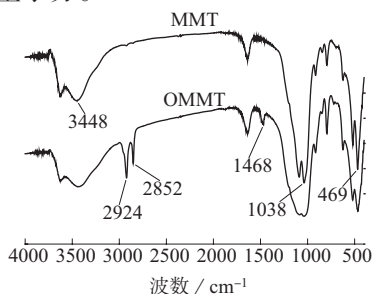


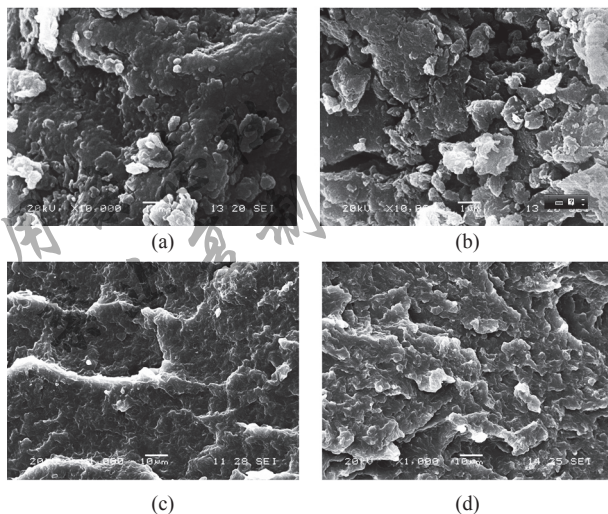
图2 MMT 和 OMMT 的 FTIR 图

2.3 SEM 分析

图3为 MMT, OMMT, PA12 和 PA12 / OMMT 纳米复合粉末材料的 SEM 照片。

从图3a,图3b可以看出,未经处理的 MMT 孔隙少,结构规整致密,表面颗粒边缘较圆润,而经过有机处理后的 MMT 孔隙变多并增大,结构变得疏松,颗粒边缘变得粗糙,这可能是因为经过有机处理后,OTAB 插层进入 MMT 片层内,增大了 MMT

片层的层间距,从而导致 MMT 结构疏松多孔。从图3c,图3d可以看出,图中发白处可能是冲击过程中由于应力集中而导致的应力发白现象,图3c中 PA12 的冲击断面发白处较为集中和连续,而图3d中 PA12 / OMMT 纳米复合粉末的冲击断面发白的地方较为分散且不明显,这可能是因为 MMT 在 PA12 基体中均匀分散后导致在冲击过程中应力被分散的缘故;而且从图3c,图3d还可以看出,PA12 的断面微观结构较致密,孔隙也较少,而 PA12 / OMMT 纳米复合粉末的断面微观结构较疏松,孔隙也有所增加,这也进一步说明了有机处理后的 MMT 能均匀地分散在 PA12 基体内。



a—未经处理的 MMT 粉末; b—OMMT 粉末;
c—PA12; d—PA12 / OMMT 纳米复合粉末

图3 MMT, OMMT, PA12 和 PA12 / OMMT 纳米复合粉末的 SEM 照片

2.4 PA12 / OMMT 纳米复合粉末的力学性能和热性能分析

表1示出 PA12 和 OMMT 含量为 3% 的 PA12 / OMMT 纳米复合粉末的力学性能和热性能。

表1 PA12, PA12 / OMMT 纳米复合粉末的力学性能和热性能

项目	PA12	PA12 / OMMT
拉伸强度 / MPa	43.6	48.5
弯曲强度 / MPa	46.8	53.7
弯曲弹性模量 / GPa	1.72	1.90
冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	6.72	6.88
维卡软化温度 / $^{\circ}\text{C}$	143.0	159.0

由表1可以看出,与纯 PA12 相比,PA12 / OMMT 纳米复合粉末的拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量、冲击强度和维卡软化温度都有不同程度的提高,其中拉伸强度提高了 11.2%,弯曲强度

提高了 14.7%, 弯曲弹性模量提高了 10.5%, 维卡软化温度提高了 11.2%, 冲击强度提高了 2.4%。说明 MMT 加入 PA12 基体后能使 PA12 的力学性能和热性能都有较大提高, 而冲击强度却不降低。

3 结论

(1) MMT 经过 OTAB 有机处理后, MMT 片层的层间距由 1.24 nm 增加到了 2.13 nm, 且 MMT 表面结构变得疏松, 孔隙变大, 说明 OTAB 插层进入 MMT 片层内, 增大了 MMT 片层的层间距, 这将有利于反应中 PA12 的插入。

(2) 通过溶液插层法成功地制备了 PA12 / OMMT 纳米复合粉末。经过 XRD, FTIR 及 SEM 测试表明, 在反应过程中 PA12 分子链成功插入了 OMMT 片层内, 并致使 OMMT 片层离解后均匀分散在 PA12 基体内, 形成了纳米复合材料。

(3) PA12 / OMMT 纳米复合粉末的拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量和热性能较纯 PA12 有较大的提高, 而且其冲击韧性也有小幅增加, 说明 PA12 / OMMT 纳米复合粉末是一种性能良好的高分子纳米复合材料。

参考文献

- [1] 史玉升, 闫春泽, 魏青松, 等. 选择性激光烧结 3D 打印用高分子复合材料[J]. 中国科学: 信息科学, 2015, 45(2): 204-211.
Shi Yusheng, Yan Chunze, Wei Qingsong, et al. Polymer based composites for selective laser sintering 3D printing technology[J]. Scientia Sinica Informationis, 2015, 45(2): 204-211.
- [2] Gibson I, Rosen D, Stucker B. Additive manufacturing technologies: 3D printing, rapid prototyping, and direct digital manufacturing[M]. USA: Springer, 2014.
- [3] Kumar S. Selective laser sintering: A qualitative and objective approach[J]. JOM, 2003, 55(10): 43-47.
- [4] Ulrich M, Caze C, Laroche P. Morphological studies of glass-microbead - filled polyamide 66-polypropylene blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 67(2): 201-208.
- [5] Mousa A A, Pham D T, Shwe S P, et al. Pre-processing studies for selective laser sintering of glass beads-filled polyamide 12 composites[J]. International Journal of Rapid Manufacturing, 2014, 4(1): 28-48.
- [6] Kumar S S, Kanagaraj G. Evaluation of mechanical properties and characterization of silicon carbide-reinforced polyamide 6 polymer composites and their engineering applications[J]. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, 2016, 21(5): 378-386.
- [7] Mazzoli A, Moriconi G, Pauri M G. Characterization of an aluminum-filled polyamide powder for applications in selective laser sintering[J]. Materials & Design, 2007, 28(3): 993-1 000.
- [8] Wang Zhe, Du Xiaohui, Song Rongjun, et al. Chemical effects of cationic surfactant and anionic surfactant used in organically modified montmorillonites on degradation and fire retardancy of polyamide 12 nanocomposites[J]. Polymer, 2007, 48(25): 7 301-7 308.
- [9] Zhou Qi, Wang Kean, Loo Leslie S. Investigation of surface properties of plasma-modified polyamide 6 and polyamide 6 / layered silicate nanocomposites[J]. Journal of materials science, 2011, 46(9): 3 084-3 093.
- [10] 汪艳, 史玉升, 黄树槐. 激光烧结制备尼龙 12 / 累托石纳米复合材料[J]. 高分子学报, 2005(5): 683-686.
Wang Yan, Shi Yusheng, Huang Shuhuai. Preparation of PA12 / rectorite nanocomposites by selective laser sintering[J]. Acta Polymerica Sinica, 2005(5): 683-686.
- [11] Chatterjee S, Nüesch F A, Chu B T. Comparing carbon nanotubes and graphene nanoplatelets as reinforcements in polyamide 12 composites[J]. Nanotechnology, 2011, 22(27): 2 593-2 598.
- [12] 谢友利, 张猛, 周永红. 蒙脱土的有机改性研究进展[J]. 化工进展, 2012, 31(4): 844-851.
Xie Youli, Zhang Meng, Zhou Yonghong. Progress in the organic modification of montmorillonite[J]. Chemical Industry & Engineering Progress, 2012, 31(4): 844-851.
- [13] 陈花, 李迎军, 周元林, 等. 钠基蒙脱土的有机改性及表征[J]. 武汉理工大学学报, 2016, 38(3): 36-40.
Chen Hua, Li Yingjun, Zhou Yuanlin, et al. Organic modification and characterization of Na-montmorillonite[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2016, 38(3): 36-40.
- [14] Yan Chunze, Shi Yusheng, Yang Jinsong, et al. An organically modified montmorillonites / nylon-12 composite powder for selective laser sintering[J]. Rapid Prototyp Journal, 2011, 17(1): 28-36.
- [15] 李红尽. 尼龙 6 / 纳米蒙脱土复合材料制备及性能研究[J]. 合成纤维工业, 2013, 36(2): 34-37.
Li Hongjin. Preparation and properties of nylon 6 / nano-montmorillonite composite[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2013, 36(2): 34-37.
- [16] 李风起. 有机改性蒙脱土制备聚酰胺 6 / 蒙脱土复合材料[J]. 应用化工, 2012, 41(4): 646-648.
Li Fengqi. Preparation of polyamide 6 / MMT composites from organic modification montmorillonite[J]. Applied Chemical Industry, 2012, 41(4): 646-648.
- [17] 李迎春, 胡国胜, 朱华, 等. 尼龙 11 / 蒙脱土纳米复合材料的研究[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(6): 11-13.
Li Yingchun, Hu Guosheng, Zhu Hua, et al. Study of nylon 11 / montmorillonite nanocomposite[J]. Engineering Plastics Application, 2004, 32(6): 11-13.