

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.02.006

原位聚合制备尼龙 610 / 改性蒙脱土纳米复合材料的研究

张凯,李迎春,胡国胜

(中北大学高分子与生物工程研究所,太原 030051)

摘要:采用增塑剂 *N*-甲基苯磺酰胺对蒙脱土(MMT)进行改性,通过原位聚合法制备了尼龙(PA)610 / 改性 MMT 纳米复合材料。研究了改性 MMT 用量对 PA610 / 改性 MMT 纳米复合材料性能的影响。结果表明,当改性 MMT 的质量分数为 4% 时,纳米复合材料的冲击强度和拉伸强度达到最大值,断裂伸长率则随着改性 MMT 用量的增加而降低。扫描电子显微镜观察发现,改性 MMT 均匀分散在 PA610 基体中。

关键词:尼龙 610; 蒙脱土; 纳米复合材料; 原位聚合

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)02-0030-03

Research on Nylon 610 / Modified Montmorillonite Nanocomposites Prepared by In-Situ Polymerization

Zhang Kai, Li Yingchun, Hu Guosheng

(Institute of Macromolecules and Bioengineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Montmorillonite (MMT) was modified by using the plasticizer of *N*-methyl benzene sulfonamide, and then nylon (PA)610 / modified MMT nanocomposites were prepared by in-situ polymerization. The effects of modified MMT content on the properties of PA610 / modified MMT nanocomposites were studied. The results show that when the mass fraction of modified MMT is 4%, the impact strength and tensile strength of the nanocomposites reach maximum. Moreover, the elongation at break of the nanocomposites decrease with the increase of modified MMT content. The observation results of scanning electron microscopy show that the modified MMT disperse uniformly in the PA610 matrix.

Keywords: nylon 610; montmorillonite; nanocomposite; in-situ polymerization

尼龙(PA)具有优良的力学性能、耐磨性、耐酸碱性及自润滑性,被广泛用于汽车零部件及电器元件。但由于其分子结构中酰胺极性基团的存在,使其极易吸水,尺寸稳定性差,应用受到了很大限制。现有的PA增强手段大部分都是以牺牲韧性为代价,而采用蒙脱土(MMT)作为增强材料,在大幅提高PA强度的同时可基本保持其韧性,而且可以大幅度提高热变形温度和尺寸稳定性。相比其它非极性聚合物,PA分子链易进入改性MMT片层之间,因此PA/MMT纳米复合材料通常都采用熔体插层法制备^[1-2]。

近年来,PA的种类有了很大的扩展,长碳链PA610,11,12,1212等以及共聚PA/MMT纳米复合材料的研究均取得了一定进展^[3]。杜萍^[1]采用熔体插层法制备了PA610/MMT复合材料,复合材料的拉伸性能和弯曲性能均比纯PA610显著提高,增强效果明显超过了传统共混复合材料。

笔者采用原位聚合法制备了PA610/MMT纳米复合材料,使得其既具有硅酸盐组分提供的优异

的力学性能和热稳定性,又具有高分子材料密度小、可加工性好的特点^[4]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA610盐:自制;

钠基MMT:YH—V,浙江宇宏粘土化工有限公司;

N-甲基苯磺酰胺:苏州金忠化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

注塑机:TYD70型,北京宏远利方塑料机械有限公司;

冲击试验机:XC-2.75D型,承德精密试验机有限公司;

电子万能试验机:CMT6104型,深圳市新三思材料检测有限公司;

X射线衍射(XRD)仪:D/max-RB型,日本理学电机株式会社;

联系人:张凯,硕士,主要研究尼龙的合成与改性

收稿日期:2012-12-18

扫描电子显微镜 (SEM): SU1500 型, 日本日立公司。

1.3 改性 MMT 的制备

取 5.0 g 钠基 MMT, 放入装有 20 mL 蒸馏水的三口烧瓶中, 快速搅拌并缓慢升温到 70℃, 恒温。再称取 1.0 g *N*-甲基苯磺酰胺放入烧杯中, 加入 40 mL 蒸馏水, 搅拌, 直至将其充分溶解, 然后倒入三口烧瓶中, 反应 2 h 后, 过滤, 真空干燥, 粉碎, 得改性 MMT。

1.4 复合材料的制备

分别用粉碎机把一定配比的真空干燥的 PA610 盐和改性 MMT 粉末粉碎 (改性 MMT 质量分数分别为 PA610 盐的 0, 1%, 3%, 6%, 9%), 混合均匀, 然后装入干燥的二口烧瓶中, 封口待用。

将二口烧瓶在油浴锅中固定, 先抽真空再充氮气片刻, 重复六次, 然后再缓慢升温至 200℃, 恒温至 PA610 和改性 MMT 混合物完全熔融, 中间出现水蒸气时要抽真空, 然后升温至 240℃, 先恒温 1 h, 再抽真空 4 h, 使聚合反应完全; 之后关闭电源、氮气, 让其自然冷却。然后从二口烧瓶中取出聚合产物, 得 PA610 / 改性 MMT 纳米复合材料。

将制备的纳米复合材料造粒, 然后在 80℃ 下干燥 10 h, 注塑成标准测试试样。注塑机各段温度分别为 230, 240, 240, 230℃。

1.5 性能测试及表征

XRD 分析: X 射线波长 $\lambda=0.1542$ nm, 管电压为 40 kV, 管电流为 100 mA, 扫描速率为 4℃ / min, 扫描范围为 0.5°~40°;

SEM 观察: 在常温下, 用缺口冲击试验机将标准测试试样冲断后, 保持断面清洁, 对其断面进行喷金, 然后用 SEM 观察其断面形貌;

缺口冲击强度按 GB/T 1843—2008 测试;

拉伸强度按 GB/T 1040—2006 测试。

2 结果与讨论

2.1 MMT 改性前后的 XRD 分析

图 1 为 MMT 改性前后的 XRD 曲线。

由图 1 可知, 改性前的 MMT 在 $2\theta=5.8^\circ$ 有较大的衍射峰, 改性后的 MMT 的衍射峰在 3.8° , 根据 Bragg 方程: $2d\sin\theta=\lambda$, 可计算得 MMT 改性前后片层间的层间距 d 分别为 1.52, 2.3 nm, 说明经有机化处理, MMT 的层间距增大, 达到了改性 MMT 的目的, 使得 MMT 在聚合物中更易分散、插层和剥离。

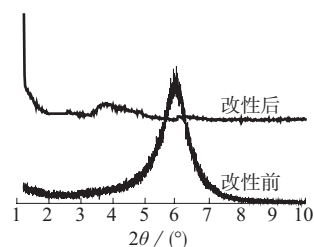


图 1 MMT 改性前后的 XRD 曲线

2.2 纳米复合材料的形态结构

图 2 为改性 MMT 质量分数为 3% 时, PA610 / 改性 MMT 纳米复合材料的冲击断面 SEM 照片。

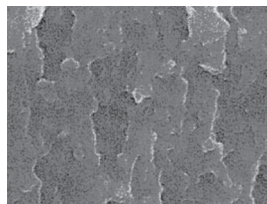


图 2 PA610 / 改性 MMT 纳米复合材料冲击断面 SEM 照片

由图 2 可以看出, 纳米复合材料的断面较为光滑, 同时没有明显的孔洞与变形, 也没有改性 MMT 片层团聚, 说明改性 MMT 在 PA610 基体中分散较为均匀, 并且与 PA610 的相容性较好。

2.3 纳米复合材料的冲击强度

图 3 为改性 MMT 用量对 PA610 / 改性 MMT 纳米复合材料缺口冲击强度的影响。

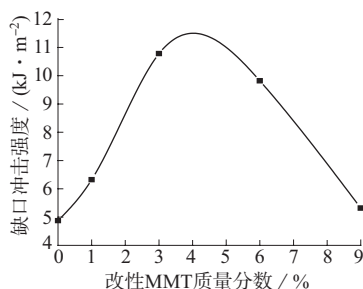


图 3 改性 MMT 用量对 PA610 / 改性 MMT 纳米复合材料缺口冲击强度的影响

由图 3 可以看出, 纳米复合材料的缺口冲击强度随着改性 MMT 用量的增加先增大后减小, 当改性 MMT 的质量分数为 4% 时达到最大值, 为纯 PA610 的 2.3 倍。产生这种现象的原因是改性 MMT 的用量较少时, 它能很好地分散在 PA610 基体中, 同时改性 MMT 与 PA610 大分子链端产生了较强的离子键作用, 形成链间的化学交联。另外, 吸附了高分子链的改性 MMT 片层能起到均匀分散载荷的作用, 当受到外力时, 改性 MMT 作为应力集中点能够产生银纹并带动 PA610 基体屈服一起抵抗外力, 从而起到增韧作用^[5]。当改性 MMT 的质量

分数超过4%后,改性 MMT 与 PA610 大分子链端产生的离子键增多,分子链的刚性增加,表现为缺口冲击强度降低。

2.4 纳米复合材料的拉伸性能

图4 改性 MMT 用量对 PA610 / 改性 MMT 纳米复合材料拉伸性能的影响。

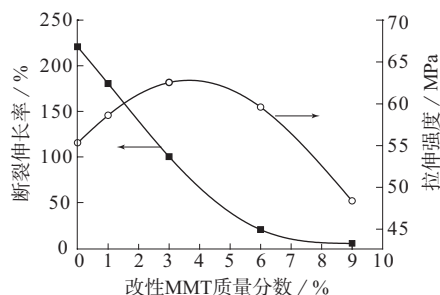


图4 改性 MMT 用量对 PA610 / 改性 MMT 纳米复合材料拉伸性能的影响

由图4可以看出,随着改性 MMT 用量的增加,拉伸强度先增加后降低,当改性 MMT 的质量分数为4%时,拉伸强度达到最大值;而断裂伸长率则随着改性 MMT 用量的增加一直降低。这是由于改性 MMT 片层的剥离情况影响纳米复合材料的强度,当改性 MMT 用量较低时,改性 MMT 片层可以被剥离分散于 PA610 基体中,由于 PA610 和改性 MMT 之间的“协同作用”,部分 PA610 的大分子链接枝到改性 MMT 片层上,分子之间产生较强的相互作用,而接枝了高分子链的改性 MMT 片层起到了均匀分散载荷和传递分子链所受应力的作用,因此当复合材料承受外界拉力作用时,拉力通过界面层被传递到改性 MMT 上,改性 MMT 片层承受了大部分拉力,使得纳米复合材料的拉伸强度上升。而随着改性 MMT 用量的继续增加,改性 MMT 团聚,使得改性 MMT 仅起到常规填料的作用,当受到外力作用时,改性 MMT 与 PA610 的结合处易发生应力集中,导致纳米复合材料在外力作用下发生断裂,使其拉伸强度下降^[6-7]。由于 PA610 大分子链接枝到改性 MMT 片层上,改性 MMT 片层限制了 PA610 大分子链的运动,使纳米复合材料的断裂伸长率下降。

3 结论

(1)XRD 分析表明,改性后的 MMT 的层间距比改性前增大。

(2)SEM 冲击断面照片说明,改性 MMT 均匀分散于 PA610 基体中。

(3)随着改性 MMT 用量的增加,纳米复合材料的冲击强度和拉伸强度先增大后减小,当改性 MMT 质量分数为4%时,达到最大值,而断裂伸长率则随着改性 MMT 质量分数的增加而降低。

参考文献

- [1] 杜萍. 尼龙 610 / 蒙脱土纳米复合材料的制备与表征 [D]. 郑州: 郑州大学, 2006.
Du Ping. Synthesis and characterization of polyamide 610 / montmorillonite nanocomposites [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2006.
- [2] 李兴田. 聚酰胺 6 纳米复合材料的新进展 [J]. 化学工业与工程技术, 2001, 22(2): 29-30.
Li Xingtian. New progress of nanometer compound material of polyamide 6 [J]. Journal of Chemical Industry & Engineering, 2001, 22 (2): 29-30.
- [3] 宋国君, 余希林. 三元尼龙 / 蒙脱土纳米复合材料制备及表征. 工程塑料应用 [J], 2003, 31(6): 5-7.
Song Guojun, She Xilin. Preparation and characterization of ternary nylon / montmorillonite nanocomposites [J]. Engineering Plastics Application, 2003, 31(6): 5-7.
- [4] Liu Xiaohui, Wu Qiuju, Berglund L A, et al. Polyamide 6-clay nanocomposites / polypropylene-grafted-maleic anhydride alloys [J]. Polymer, 2001, 42(19): 8 235-8 239.
- [5] 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 on nylon 11 / montmorillonite nanocomposite [J]. Engineering Plastics Applications, 2004, 32(6): 11-13.
- [6] Wu Zenggang, Zhou Chixing, Qi Rongrong, et al. Synthesis and characterization of nylon 1012/clay nanocomposite [J]. Applied Polymer Science, 2002, 83(11): 2 403-2 410.
- [7] 杨坡. 尼龙 611 / 蒙脱土纳米复合材料的制备、表征与性能研究 [D]. 太原: 中北大学, 2007.
Yang Po. Preparation, characterization and properties of nylon 611 / montmorillonite nanocomposites [D]. Taiyuan: North University of China, 2007.

环氧官能化聚合物扩链剂通过鉴定

山西省化工研究所承担的 KL-E 系列环氧官能化聚合物扩链剂开发项目, 不久前通过山西省科技厅组织的科技成果鉴定。KL-E 系列环氧官能化聚合物扩链剂包括 KL-E4300, 4370 和 4370B 三个品种, 分别由甲基丙烯酸缩水甘

油酯与苯乙烯及丙烯酸低碳醇酯等乙烯基单体, 通过溶液聚合和悬浮聚合工艺共聚合成, 广泛应用于聚乳酸等聚酯类生物降解塑料和聚对苯二甲酸丁二酯等缩聚类工程塑料的扩链改性, 可提高树脂的熔体强度、加工稳定性和力学性能。

(中化新网)