

PA6/有机累托石纳米复合材料的结构与力学性能^{*}

余希锋 马晓燕 宋春莹

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710129)

摘要 采用两种自制有机累托石、两种已商业化的有机蒙脱土分别和尼龙(PA)6经双螺杆挤出机熔融挤出制备PA6/有机粘土复合材料。利用X射线衍射(XRD)分析了有机粘土在复合材料中的解离情况和聚合物的晶型,利用偏光显微镜分析了粘土对PA6结晶形貌的影响,并分析了复合材料的综合力学性能。结果表明,四种有机粘土与PA6均可形成剥离型纳米复合材料,粘土有利于PA6的 γ 晶型生长,细化了PA6的球晶;不同有机粘土复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量都有增加,缺口冲击强度都有下降;四种有机粘土改性复合材料性能相比,自制有机累托石对PA6力学性能的改性效果优于两种有机蒙脱土。

关键词 尼龙6 有机粘土 纳米复合材料 晶型 力学性能

尼龙(PA)因具有优良的物理性能及力学性能而广泛应用于机械工程、汽车零部件、纺织、电器、体育用品等各个领域。但是,作为结构材料,人们对PA的强度、耐热性、尺寸稳定性等提出更高的要求。所以,PA改性就成为这一领域的研究热点。

玻璃纤维、无机填料增强PA是常用的改性方法。但纤维、无机填料在添加量高的情况下才能满足性能要求,较高的添加量会导致熔体流动性差、加工困难。自日本丰田汽车公司首次用改性蒙脱土增强PA以来,采用天然纳米硅酸盐粘土增强改性PA的研究引起了国内外学者的广泛兴趣^[1-5]。有机改性纳米粘土在添加量5%时就可使PA强度达到纤维添加量为30%时的强度。这是因为纳米粘土在熔融过程中可以解离成单个具有一定长径比的无机片层结构,分散在聚合物中的无机片层与聚合物之间可形成强烈的界面作用,从而大大提高聚合物强度。国外研究表明,有机蒙脱土质量分数仅为3.2%时复合材料的模量与纯PA6相比提高了35%左右,拉伸强度提高了18%左右^[1-3]。在我国,关于有机粘土改性聚合物的研究也很多^[4-5],但工业化应用的不多。这主要是因为国内品质优良的蒙脱土矿较少,有机矿物表面性能不能满足聚合物改性需要,粘土在聚合物中不能得到充分解离,改性复合材料性能提高幅度不明显。

累托石是具有与蒙脱土结构相似的硅酸盐片层结构的天然粘土,这种粘土具有较高阳离子交换量和较大的层间距(2 nm),我国已探明储量较丰富。针对PA的结构特点,笔者选用自制的两种有机累托石与PA6熔融共混,并同时选取两种国内外已商品化的用于改性PA的有机蒙脱土作为对比,制备

了纳米复合材料,研究了四种纳米复合材料的微观结构,分析了力学性能的差异。

1 实验部分

1.1 原材料

PA6切片:MF800,江苏瑞美福实业(高分子聚合)有限公司;

有机累托石:自制,制备方法参见文献^[6],采用的累托石原材料为湖北钟祥名流累托石开发有限公司生产,阳离子交换量为90 mmol/100 g,根据改性剂的结构,分别将合成的有机累托石命名为OREC1、OREC2,其中OREC2改性剂的烷基链较长;

有机蒙脱土:美国南方粘土公司产的SCPX 1137型有机蒙脱土,浙江丰虹粘土化工有限公司产的DK-5型有机蒙脱土(层间距为1.5 nm);

其它试剂:均为化学纯,市售。

1.2 仪器和设备

双螺杆挤出机:SHJ-20型,南京杰恩特机电有限公司;

注塑机:128MKⅢ型,香港震雄机器厂;

X射线衍射(XRD)仪:D/MAX-3C型,日本理学株式会社;

偏光显微镜:XPT-7型,南京江南光电(集团)股份有限公司;

拉伸试验机:UTM6000型,深圳三思纵横科技股份有限公司;

简支梁塑料摆锤冲击试验机:PTM1200型,深圳三思纵横科技股份有限公司。

^{*} 陕西省自然科学基金重点项目(2009JZ004)、西北工业大学创新基金(2010KJ0204)

1.3 PA6/有机粘土纳米复合材料的制备

将 PA6 在真空烘箱内于 120℃ 下处理 12 h, 然后将其与四种有机粘土混合均匀, 其中有机粘土的质量分数为 3%, 用双螺杆挤出机熔融挤出, 并用切割机造粒。挤出机自加料段到机头温度依次为 185、200、230、245、250、255、260、260、270℃, 螺杆转速为 100 r/min。制备的四种纳米复合材料分别标记为: PA6/OREC1、PA6/OREC2、PA6/DK5 和 PA6/I137。

为了更为确切评价粘土在纳米复合材料中的作用, 分别取少量已干燥的纳米复合材料粒料置于陶瓷坩埚内, 在马弗炉中, 900℃ 下焚烧 45 min, 称量剩余残渣, 并据此计算纯粘土在纳米复合材料中的确切含量。

将上述制得的纳米复合材料粒料置于真空烘箱内于 80℃ 下处理 12 h, 并用注塑机注塑成相关测试试样, 备用。注射温度为 250℃, 注塑压力为 70%。做缺口冲击的试样在万能实验制样机上铣出缺口。

1.4 性能表征

XRD 分析: CuK α 辐射, 管电压/管电流为 30 kV/30 mA, 扫描速率为 2°/min, 衍射束石墨晶体单色器, 扫描范围 2°~50°;

偏光显微镜分析: 将复合材料熔融压片, 观察试样;

缺口冲击强度按 GB/T 2571-1995 测试;

拉伸性能按 GB/T 2570-1995 测试。

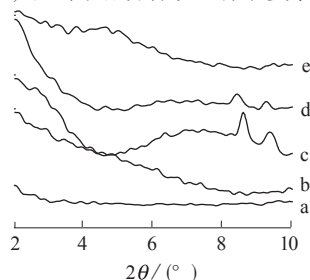
2 结果与讨论

2.1 有机粘土在 PA6 中的解离

累托石和蒙脱土都是间层结构硅酸盐粘土矿物, 天然累托石的层间距一般为 2 nm, 完全剥离的累托石粘土片层厚度为 2 nm 左右。有机粘土和 PA6 在双螺杆挤出机上熔融共混, 可以在热和剪切力作用下使 PA6 熔体进入粘土片层间, 扩大粘土的层间距, 甚至剥离粘土片层, 形成插层型或剥离型纳米复合材料, 粘土在聚合物中的插层或解离情况可以采用小角度 XRD 分析表征。图 1 为四种 PA6/有机粘土纳米复合材料和 PA6 的小角度 XRD 曲线。

相比于纯 PA6 和之前所做的两种有机累托石的 XRD 曲线^[6], 四种复合材料中的粘土均不存在明显的(001) 面衍射峰, 表明粘土片层的衍射角已降至 2°以下。根据 Bragg 方程: $2d\sin\theta = \lambda$ 可算出粘土片层间距。四种粘土的硅酸盐片层的距离将增加到 4.41 nm 以上, 说明在熔融共混过程中, PA6 大分子

进入到硅酸盐片层之间。由此可见四种有机硅酸盐粘土通过熔融共混可以解离成为纳米尺寸而分散在 PA6 基体中, 最终形成剥离型纳米复合材料。

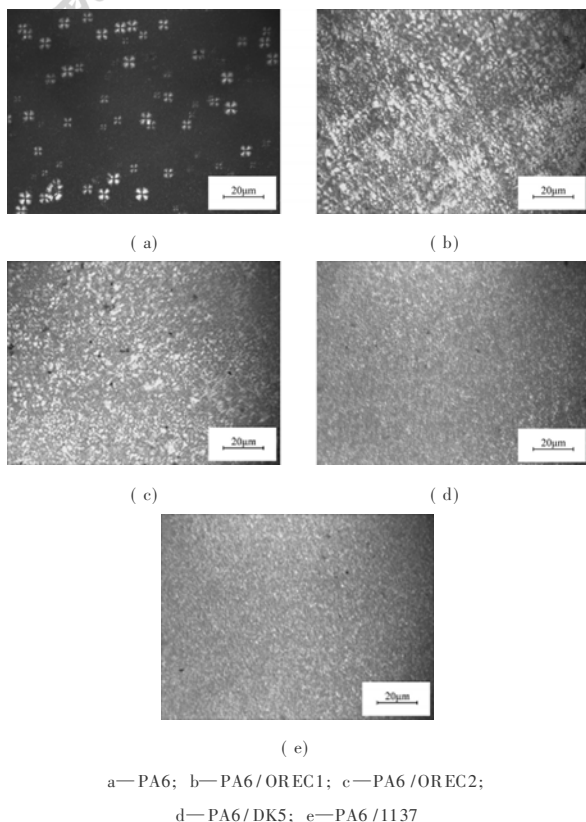


a—PA6; b—PA6/OREC1; c—PA6/OREC2;
d—PA6/DK5; e—PA6/I137

图 1 PA6 及 PA6/有机粘土复合材料的 X 射线衍射图

2.2 有机粘土对 PA6 结晶形貌的影响

图 2 为复合材料和 PA6 的偏光显微镜照片。由图 2 可以看出, PA6 的偏光显微镜照片有明显的黑十字消光图案, 说明在实验条件下 PA6 能够生成球晶, 且结晶尺寸比较大。四种复合材料的偏光照片黑十字消光图案不显著, 说明分散在基体中的纳米粘土在聚合物中起到异相成核作用, 引发 PA6 形成较多的结晶点, 但又限制球晶的生长, 所以形成的球晶尺寸比较小。



a—PA6; b—PA6/OREC1; c—PA6/OREC2;
d—PA6/DK5; e—PA6/I137

图 2 PA6 及 PA6/有机粘土复合材料偏光显微镜照片

2.3 有机粘土对 PA6 晶型的影响

PA6 在不同条件下可以形成 α (单斜晶系)晶型和 γ (六方晶系)晶型^[7-8]。在广角 XRD 图谱中, α 晶型会在 20°和 23.5°左右出现两个衍射峰, γ 晶型会在 21°左右出现一个衍射峰。 α 晶型的分子链是完全伸展的, 亚甲基链段和酰胺基团在同一个平面内, 分子链之间由氢键链接, 形成平面片层。而 γ 晶型分子链间的氢键方向是接近垂直碳链平面的, 相互连接的链形成打褶的片层。

图 3 为四种复合材料和纯 PA6 在 10°~50°的 XRD 谱图。有机累托石在这一范围内无明显的衍射峰出现^[6]。纯 PA6 在 21.14°处出现一个比较宽的衍射峰, 说明纯 PA6 在注射条件下结晶主要形成的是 γ 晶型, 但同时还存在一定的 α 晶型。四种复合材料在该角度处的衍射峰变窄, 说明纳米粘土可以诱发 PA6 形成比较完整的 γ 晶型。

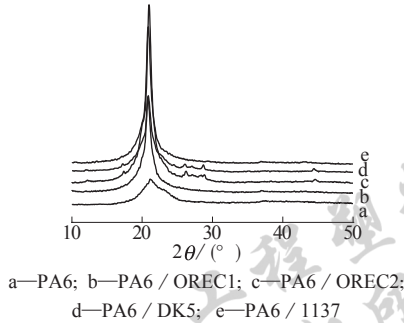


图3 PA6 及 PA6/有机粘土复合材料的 WXR D 图

根据 Scherrer 方程可求出微晶尺寸 (D_{hkl}):

$$D_{hkl} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \tag{1}$$

式中: K 为常数, λ 为入射光波波长, β 为半峰宽, θ 为衍射角。

相关结果见表 1。

表 1 PA6 及 PA6/有机粘土复合材料的 WAXD 数据

项目	PA6	PA6 / OREC1	PA6 / OREC2	PA6/DK5	PA6 / I137
2 θ / (°)	21.14	20.98	20.86	20.86	20.84
β / (°)	4	0.92	1.88	1.26	1.72
D_{hkl} / nm	2.20	11.10	4.76	7.54	5.26

由表 1 可以看出, 有机粘土使得 PA6 的微晶尺寸发生很大改变。四种复合材料的微晶尺寸比 PA6 都大, 其中以 PA6/OREC1 的最大, 为 11.10 nm, 微晶尺寸的改变归因于聚合物链和硅酸盐片层之间的束缚作用。另外, 图 3 中的两种有机累托石改性复合材料均在 17、26、28、44.5°左右出现四个小峰。这四个峰不属于 PA6 常见晶型的衍射峰, 其中 17°

和 28°左右的峰是由于有机粘土导致 PA6 异相成核, 从而在聚合物基体中产生新的有序结构所致^[9-10], 另外两种衍射峰并未见文献报道, 是未知峰, 这说明有机累托石对 PA6 的结晶影响比较复杂, 有待进一步研究。

2.4 PA6/有机粘土纳米复合材料的力学性能

纳米复合材料的力学性能与纳米粒子在聚合物中分散的形貌、聚合物的结晶性等有关。解离的粘土片层在添加量很少的情况下就可以大幅度提高聚合物的强度^[11-12]。表 2 示出 PA6 及 PA6/有机粘土复合材料的力学性能。为了能准确分析粘土添加量对复合材料性能的影响, 笔者还分析了纳米复合材料中粘土的有效含量。即纳米复合材料在 900℃ 下焚烧 45 min, 利用焚烧残渣的质量分数 (% Clay_{ash}) 可以计算复合材料中粘土的有效含量^[1]:

$$\% \text{ Clay} = \frac{\% \text{ Clay}_{\text{ash}}}{0.935} \tag{2}$$

由表 2 可以看出, 四种纳米复合材料的粘土有效含量基本一致。

表 2 PA6 及 PA6/有机粘土复合材料的力学性能

材料	粘土有效含量 / %	拉伸强度 / MPa	拉伸弹性模量 / GPa	断裂伸长率 / %	缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²
PA6	0	74.15	2.71	14.31	13.08
PA6/OREC1	2.6	91.24	3.81	6.56	10.32
PA6/OREC2	2.3	86.73	4.11	1.81	8.77
PA6/DK5	2.3	87.67	3.65	4.16	5.78
PA6/I137	2.5	87.64	3.39	2.09	4.81

表 2 中纳米复合材料的拉伸强度与拉伸弹性模量与纯 PA6 相比均有不同程度的增加。拉伸强度方面, PA6/OREC1 提高最多为 91.24 MPa, 增幅达 17.5%, PA6/OREC2 为 86.73 MPa, 提高了 11.69%, PA6/DK5 的拉伸强度为 87.67 MPa, 提高了 12.90%, PA6/I137 为 87.64 MPa, 提高了 12.87%。拉伸弹性模量方面, PA6/OREC1 的拉伸弹性模量为 3.81 GPa, 比 PA6 提高了 40.59%, PA6/OREC2 为 4.11 GPa, 提高了 51.66%, PA6/DK5 为 3.65 GPa, 提高了 34.69%, PA6/I137 为 3.39 GPa, 提高了 25.09%。

如上述, 无机粘土在聚合物基体中的分散和剥离情况对复合材料的力学性能产生重要影响。小角度 XRD 分析表明, 四种有机粘土在 PA6 中均是以解离的形式存在, 解离粘土片层与 PA6 基体有较大的接触面积, 可形成强的界面相互作用, 这会使复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量得到提高。

四种复合材料的拉伸性能存在差异, 主要是粘土的结构影响所致。笔者之前做的自制有机累托石和国产有机蒙脱土的透射电镜结果表明, 有机累托石的片层比国产的蒙脱土规整, 在乙醇溶液中的分散好, 长径比大^[13], 在相同含量的情况下, 有机累托石与基体产生的界面相互作用要比有机蒙脱土大, 从而使有机累托石改性复合材料的拉伸性能优于有机蒙脱土改性复合材料。国外已经商业化的有机蒙脱土也具有分散好、片层规整、长径比大等优点, 但选用不同的改性剂和改性方法会对最终粘土的分散、粘土与聚合物之间的界面作用产生不同的影响, 进而影响到复合材料的力学性能。

从表 2 还可以看出, PA6/OREC1 的断裂伸长率为 6.56%, PA6/OREC2 为 1.81%, PA6/DK5 为 4.16%, PA6/1137 为 2.09%, 即纳米复合材料的拉伸断裂伸长率都有不同程度的下降。笔者认为, PA6 中聚酰胺分子的长链部分为柔性链段, 在拉伸过程中, 长链先伸展而产生形变, 同时粘土与分子间强的界面相互作用限制了分子链段的运动, 致使复合材料的断裂伸长率相比于纯 PA6 有所下降。在一些相关文献^[3,14]中也有类似规律的报道。

复合材料的缺口冲击强度分别是 PA6/OREC1 为 10.32 kJ/m², 比 PA6 下降了 21.1%, PA6/OREC2 为 8.77 kJ/m², 下降了 33.0%, PA6/DK5 为 5.78 kJ/m², 下降了 55.8%, PA6/1137 为 4.81 kJ/m², 下降了 63.2%。冲击强度下降的原因首先与上述断裂伸长率下降的原因相似, 也是由于纳米粘土片层表面的活性羟基或活性氧与 PA6 大分子上的酰胺基团之间强的氢键作用所致, 这种强的界面氢键相互作用使得复合材料中的分子链刚性增加, 表现为缺口冲击强度降低。

另外, 一般认为, 对于结晶性聚合物, 结晶性能对聚合物的力学性能影响比较大。结晶比较完整、微晶尺寸大的聚合物具有较强的刚性, 但同时具有较低的韧性; 较小微晶尺寸会赋予材料较好的韧性, 但又使其强度下降^[15]。由表 1 计算的聚合物微晶尺寸可以得知, 有机粘土的加入导致了 PA6 γ 晶型结晶完整性的提高, 也就是说, 粘土诱导的结晶性能改变也是导致复合材料刚性提高、韧性下降的原因之一。

据以上力学性能还可以发现, 自制的两种有机累托石改性纳米复合材料的强度和韧性优于用美国南方粘土公司和浙江丰虹公司的有机蒙脱石改性

PA6 的性能, 且比国外文献中用同种方法制备的纳米复合材料力学性能好。这对丰富我国有机纳米粘土种类、加快我国纳米粘土改性聚合物复合材料的工程化应用具有重要意义。

3 结论

(1) 有机粘土可通过熔融共混法与 PA6 制得剥离型纳米复合材料。

(2) 累托石作为改性剂和蒙脱土一样对 PA6 的结晶行为有一定影响, 粘土纳米片层是 PA6 γ 晶型的成核剂, 但纳米片层的存在又限制 PA6 球晶的形成。

(3) 四种复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量比纯 PA6 提高很多, 但缺口冲击强度有所下降。自制有机累托石改性复合材料的综合力学性能优于两种有机蒙脱土改性复合材料。

参考文献

- [1] Fornes T D, Hunter D L, Paul D R. Effect of sodium montmorillonite source on nylon-6/clay nanocomposites [J]. *Macromolecules*, 2004, 45(7): 2321-2331.
- [2] Fornes T D, Paul D R. Structure and properties of nanocomposites based on nylon-11 and -12 compared with those based on nylon-6 [J]. *Macromolecules*, 2004, 37(20): 7698-7709.
- [3] Shah R K, Paul D R. Nylon 6 nanocomposites prepared by melt mixing masterbatch process [J]. *Polymer*, 2004, 45(20): 2991-3000.
- [4] 刘平生, 李利, 周宁琳, 等. 蒙脱土/聚丙烯酸高吸水性树脂的合成 [J]. *复合材料学报*, 2006, 23(3): 44-48.
- [5] 严伟, 秦舒浩, 于杰, 等. 有机蒙脱土对 ABS/PA6 共混形态结构与力学性能的影响 [J]. *复合材料学报*, 2010, 27(1): 37-42.
- [6] 马晓燕, 鹿海军, 梁国正, 等. 累托石/聚丙烯插层纳米复合材料制备与性能 [J]. *高分子学报*, 2004, 47(1): 88-92.
- [7] Arimoto H, Ishibashi M. Crystal structure of the γ -form of nylon 6 [J]. *Journal of Polymer Science*, 1965, 3(1): 317-326.
- [8] Bradbury E W, Brown L. The structure of the gamma form of poly-caproamide (Nylon-6) [J]. *Polymer*, 1965, 6(9): 465-472.
- [9] Zhao Zhudi, Zheng Weitao, Yu Wenxue, et al. Unusual Crystallization Behavior in Nylon-6 and Nylon-6/Montmorillonite Nanocomposite Films [J]. *Macromol Rapid Commun*, 2004, 25(14): 1340-1344.
- [10] Zhao Zhudi, Wei Tao, Tian Hong, et al. Crystallization Behaviors of Secondly Quenched Nylon-6 [J]. *Mater Lett*, 2007, 61(3): 925-928.
- [11] Camila A R, Fabio C B, Telma R D, et al. Natural Rubber-clay nanocomposites: Mechanical and structural properties [J]. *Polymer*, 2010, 51(16): 3644-3652.
- [12] Amanda M D L, Larissa F M, Osanildo D P, et al. Mechanical properties of nylon-6/brazilian clay nanocomposites [J]. *Journal*

of Alloys and Compounds, 2010, 95(2) : 596 - 597.

[13] 谭洪生, 谢侃, 刘文华, 等. 抗冲共聚聚丙烯的结晶与相形态

[J]. 高分子学报, 2006, 49(9) : 1 106 - 1 111.

[14] Chavarria F, Paul D R. Morphology and properties of thermoplas-

tic polyurethane nanocomposites: Effect of organoclay structure

[J]. Polymer, 2006, 47(22) : 7 760 - 7 773.

[15] 马晓燕, 梁国正, 鹿海军. 聚合物/天然硅酸盐粘土纳米复合材料 [M]. 北京: 科学出版社, 2009: 43 - 44.

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF PA6/ORGANIC RECTORITES NANOCOMPOSITES

She Xifeng, Ma Xiaoyan, Song Chunying

(Department of Applied Chemistry, School of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi ' an 710129, China)

ABSTRACT PA6/organic clay nanocomposites were prepared through melt processing method by twin screw extruder with two kinds of laboratory made organic rectorites and two kinds of commercial organic montmorillonites. The dissociation of organic clay in PA6 matrix and the crystal form of the composites were investigated by X-ray diffraction; the effects of organic clay on the crystal morphology of PA6 were characterized by polarizing microscope. In addition, their comprehensive mechanical properties were also examined. The results indicated that the exfoliated nanocomposites were formed in PA6/clay systems successfully; the clays were beneficial to the growth of PA6 γ -crystal form, the incorporation of clays made the size of PA6 spherulite decrease. Moreover, their tensile strength and modulus increased while their break and notched izod impact strength decreased. To sum up, the comparison of comprehensive results demonstrated that the laboratory-made organic-modified rectorites were better than commercial organic modified montmorillonites in ameliorating the mechanical properties of PA6.

KEYWORDS PA6, organic clay, nanocomposites, crystal form, mechanical properties

塑管行业“十二五”锁定技术创新

中国塑料加工工业协会塑料管道专业委员会秘书长王占杰日前表示,我国的塑料管道产业“十二五”结构调整和发展重点是,进一步加大产品创新力度,适应市场需求,重点开发、生产新材料类塑料管道、改性与复合类塑料管道、环境友好型塑料管道、新型塑料管道系统。

据王占杰介绍,目前,我国已建立了以聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯(PE)和聚丙烯(PP)材料为主的塑料管道产业,PVC、PE和PP通用塑料仍是最大的品种。2010年,塑料管道总产量达到840.2万t,同比增长37.1%。PVC管道约占总量的55%,目前仍是主导产品;PE管道约占总量的30%;PP管道约占总量的10%。同时一些新材料的管道技术也有了较大的进步,塑料与塑料、塑料与金属复合材料管道发展很快,交联聚乙烯(PE-X)、超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)、耐热聚乙烯(PE-RT)、改性聚氯乙烯(PVC-M)等材料用量也有很大的增加。在产品结构上,实壁管、波纹管、肋筋管、缠绕管、芯层发泡管、内螺旋管等结构的管材均有生产应用。

王占杰表示,“十二五”时期是我国塑料管道产业转型升级的关键时期,塑料管道行业要进一步加大产品创新力度,适应市场需求,重点开发、生产新材料类塑料管道、改性与复合类塑料管道、环境友好型塑料管道、新型塑料管道系统。同时要使塑料管道在卫生、环保、节能、防火、抗菌、保温、阻氧、增强、抗震、降噪节能等性能方面得到改进与提高。通过改性方式提高塑料管材的综合性能,如改性复合材料和定向改性(取向)材料等,进一步的实现塑料管道应用领域的扩展。还要在在管件、阀门、检查井等产品上加强研发、推广力度,完善产品配套技术。

(色母粒网)

赢创高性能聚合物亮相上海复合材料展

在9月于上海举办的2011中国国际复合材料工业技术展览会上,赢创工业集团展示了应用于电子、风能、医疗、汽车制造、航空航天、运动器械等领域的一系列前沿高性能聚合物产品和解决方案。这些优质创新产品和解决方案能减少对能源的消耗,从而降低二氧化碳排放量。

赢创展示的产品包括能让雷达波束无障碍穿行的天线雷达罩材料ROHACELLHF,这种材料还可以用于从手机微型天线到大型船用和基站天线结构的众多领域;令风机设施更加坚固耐用的ROHACELLIG,一直被用于制造风机叶片大梁和外壳,与市场上其他用于风能设备的聚合物泡沫材料相比,具有良好的力学性能和温度性能,以及抗蠕变和耐高温性能,而且使用寿命更长;用于制造高科技运动器械的ROHACELL泡沫材料具有很好的热成型和抗压缩蠕变性能,可以缩短制造周期。

(中化报)

普利司通湖北新建聚氨酯泡沫工厂

普利司通公司近日称,公司将在湖北武汉新建汽车坐垫聚氨酯泡沫工厂,武汉工厂将由成立于2010年12月的普利斯通(武汉)化工制品有限公司运营。现在新建工作尚处于筹备期,工厂大规模投产初定于2012年4月。公司预计将投资1100万美元新建工厂、安装设备以及试车工作。新工厂的建立还会进一步推动30万t汽车装置扩大产能。这是第二套专门生产汽车聚氨酯泡沫工厂,第一家生产相同产品的装置建于广州。

由于中长期内中国市场汽车销量持续看好,这将推动用于汽车坐垫聚氨酯泡沫产品需求。普利司通公司通过加强对中国的供货,将提高其向潜力市场快速供货能力。(工塑)