

PA6/蒙脱土纳米复合材料的力学性能研究

李 丹 李冬升

(江苏大学材料科学与工程学院,镇江 212013)

摘要 利用未改性蒙脱土和两种季胺盐改性蒙脱土与尼龙(PA)6混合,成功制备得到了不同结构的PA6/蒙脱土纳米复合材料。X射线衍射图谱和力学性能分析表明,季胺盐改性剂可以插入蒙脱土片层之间,使蒙脱土片层扩张,层间距增大。与PA6相比,制备得到的三种纳米复合材料的力学性能都有不同程度的提高。改性蒙脱土与PA6表现出良好的相容性,呈现出剥离型纳米复合结构。

关键词 PA6 蒙脱土 纳米复合材料 改性

尼龙(PA)6具有高强、耐油、减震等诸多优良性能,在汽车、电气设备、机械部件、交通器材、纺织等领域得到了广泛的应用。随着汽车小型化、电子电气设备高性能化、机械设备轻量化进程的加快,对PA6的性能提出了更高的要求,特别是作为结构材料,需要对其强度、耐热性和耐寒性等方面进行进一步的改善。

许多无机材料,如玻璃纤维、滑石、碳酸钙、粘土等都可以作为填料或增强剂来提高高分子材料的性能。性能提高的程度通常取决于填充量、填料在基体中的分散度和取向度、填料/基体界面情况等^[1-4]。近年来,随着纳米技术的发展,利用纳米填料来制备聚合物纳米复合材料在提高材料已有性能及赋予材料新性能方面具有独特的优势,引起了研究者越来越多的兴趣。丰田公司研究人员首次成功制备了PA6/粘土纳米复合材料,研究证明,与纯PA6相比,纳米增强粒子可以大大提高PA6的力学性能^[5-6]。因此,利用纳米粒子对PA进行复合改性,探讨PA/纳米粒子复合材料结构变化对性能的影响,对于提高材料总体性能,拓展材料的应用范围具有重要意义。

利用纳米蒙脱土对PA进行改性是纳米复合材料制备研究中的热门课题之一,但目前的研究结果比较分散,许多研究仅对复合材料的性能进行测试和表征,没有从纳米蒙脱土在聚合物基体中的分散状态,基体和增强体的结合情况等结构因素出发对复合材料的性能变化进行深入分析。笔者将未经处理的纳米蒙脱土,或两种季胺盐(十六烷基三甲基氯化铵、氯烃基二甲基苯甲胺)改性纳米蒙脱土分别与PA6混合制得不同结构的复合材料,通过X射线衍射对纳米蒙脱土在PA6基体中的分散状态进行

了测试和分析,在此基础上,利用力学性能测试、断口形貌检测和热变形温度测试,研究了纳米蒙脱土粒子对PA6性能的影响,对季胺盐类改性剂对纳米复合材料性能的促进作用进行了探讨。

1 实验部分

1.1 原材料

PA6:河北保定博野化工厂;

蒙脱土:中科院化冶所;

十六烷基三甲基氯化铵、氯烃基二甲基苯甲胺:阿拉丁试剂公司。

1.2 仪器、设备

双螺杆挤出机:TSSJ-25型,晨光塑料机械研究所;

注塑机:PS40SE5ASE型,日本日精树脂株式会社;

X射线衍射(XRD)仪:RigakuD/MAX 2500V型,日本日立电气公司;

扫描电子显微镜(SEM):S570型,日本日立电气公司;

拉伸试验机:LDS-50型,承德市德盛检测设备有限公司;

热变形温度测定仪:XRW-300型,承德市德盛检测设备有限公司。

1.3 试样制备

利用两种季胺盐(十六烷基三甲基氯化铵,氯烃基二甲基苯甲胺)对蒙脱土的改性参照文献[7]中所述步骤进行。

所有的原料首先在80℃下鼓风干燥1h,然后真空干燥24h。将质量分数3%的蒙脱土与PA6

混合料在双螺杆挤出机中熔融挤出造粒后,注塑成标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040—1992 测试,拉伸速度为 5 mm/min ;

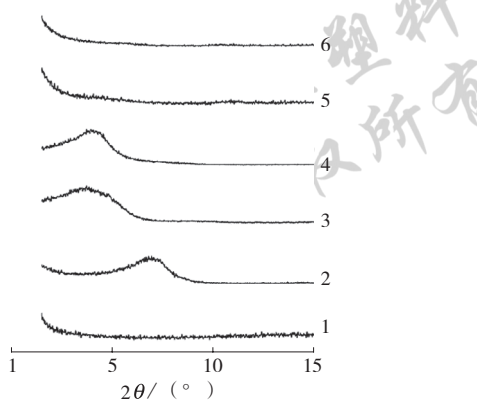
热变形温度按照 GB/T 1634—2004 测试。

2 结果与讨论

2.1 纳米复合材料的 XRD 分析

聚合物/蒙脱土纳米复合材料具有插层型和剥离型两种结构。对于插层型纳米复合材料,聚合物在复合过程中可以插入蒙脱土片层间,由于片层间存在较强的范德华力,使其仍保持原来的层状有序结构,但层间距离增大。对于剥离型纳米复合材料,其有序的层状结构被完全破坏,纳米尺寸的片层结构被均匀地分散在聚合物基体中。采用 XRD 方法可检测、区分两种不同结构类型的纳米复合材料。

图 1 示出蒙脱土、季胺盐改性蒙脱土、纯 PA6 和 PA6/蒙脱土纳米复合材料的 XRD 谱图。



1—PA6 ; 2—未处理蒙脱土; 3—氯烷基二甲基苯甲胺改性蒙脱土; 4—十六烷基三甲基氯化铵改性蒙脱土; 5—PA6/ 氯烷基二甲基苯甲胺改性蒙脱土复合材料; 6—PA6/ 十六烷基三甲基氯化铵改性蒙脱土复合材料

图 1 未处理蒙脱土、季胺盐改性蒙脱土、纯 PA6 及 PA6/蒙脱土复合材料的 XRD 谱图

根据衍射谱图中的特征峰位置,利用 Bragg 方程,能够得到蒙脱土片层间的距离。由图 1 结果经计算可以得出,未改性蒙脱土片层的层间距为 1.25 nm。而两种季胺盐改性蒙脱土的层间距分别达到 21.7 nm (十六烷基三甲基氯化铵)和 23.65 nm (氯烷基二甲基苯甲胺)。这表明,季胺盐已插入蒙脱土片层之间,使片层之间的距离增大。而在 PA6/蒙脱土纳米复合材料的衍射图谱中,蒙脱土的特征峰消失,说明蒙脱土的层状有序结构被破坏,形成了具有剥离型结构的纳米复合材料,这与 E.M.Araújo 等

[7-8] 的研究结果是一致的。这也说明两种季胺盐可以有效地对蒙脱土进行改性,使其转变为亲油性,从而可以与聚合物基体良好共混。

2.2 纳米复合材料的力学性能

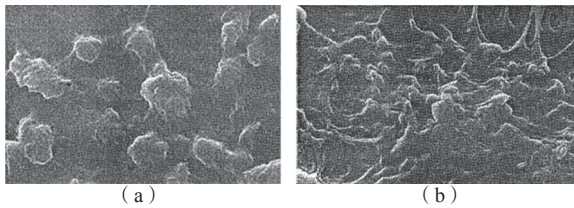
表 1 列出纯 PA6 及其与蒙脱土形成的纳米复合材料的力学性能。从表 1 可以看出,不论是否经过季胺盐改性,纳米蒙脱土的加入都可以使 PA6 的拉伸弹性模量和拉伸强度得到较大幅度的提高,并降低了材料的断裂伸长率。其中,未改性蒙脱土的加入,使 PA6 的拉伸弹性模量增加了 19%,拉伸强度提高了 9%,而断裂伸长率降低了 28%。而季胺盐对蒙脱土的表面改性可以使复合材料的拉伸弹性模量和拉伸强度得到进一步的增强,如氯烷基二甲基苯甲胺改性使材料的拉伸弹性模量和拉伸强度分别提高了 33%、12%,而十六烷基三甲基氯化铵改性使材料的拉伸弹性模量和拉伸强度分别提高了 24%、12%。这说明季胺盐对蒙脱土的改性使蒙脱土呈剥离型结构后,尺寸减小,表面积增大,蒙脱土与 PA6 分子间产生较强的相互作用,使蒙脱土能更好地分散在 PA6 基体中,起到均匀分布外来载荷的作用,实现了提高 PA6 刚性和强度的效果。

表 1 PA6 及其纳米复合材料的力学性能

材料	拉伸弹性模量 / GPa	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
PA6	2.1 ± 0.10	64.97 ± 0.56	16.06 ± 0.60
PA6/ 蒙脱土复合材料	2.5 ± 0.04	70.52 ± 0.90	11.53 ± 0.40
PA6/ 氯烷基二甲基苯甲胺改性蒙脱土复合材料	2.8 ± 0.13	73.06 ± 1.24	12.66 ± 0.07
PA6/ 十六烷基三甲基氯化铵改性蒙脱土复合材料	2.6 ± 0.20	73.18 ± 0.24	11.02 ± 0.70

2.3 纳米复合材料的断口形貌测试

图 2 为 PA/蒙脱土纳米复合材料拉伸断口形貌的 SEM 照片。



a—PA6/ 十六烷基三甲基氯化铵改性蒙脱土复合材料;

b—PA6/ 氯烷基二甲基苯甲胺改性蒙脱土复合材料

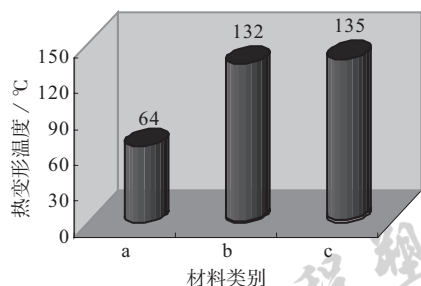
图 2 PA6/蒙脱土纳米复合材料断口的 SEM 照片

图 2 中亮色区域为蒙脱土分散相,黑色区域为 PA6 基体。从图 2 可以看出,蒙脱土是以部分剥离

的多片层聚集体形态均匀地分散在 PA6 基体中,层间距大大增加,蒙脱土与基体间不存在明显界面,PA6 的极性基团和蒙脱土片层表面极性基团之间存在较强的相互作用。特别是图 2b 中,复合材料的拉伸断面呈河流状,有明显的牵引痕迹,说明复合材料在断裂过程中发生了较大的塑性变形。由此可见,当 PA6/蒙脱土纳米复合材料受到外力作用时,纳米蒙脱土片层作为应力集中点耗散部分能量,同时纳米蒙脱土带动基体产生屈服而耗散了更多的能量,从而使复合材料的强度得到提高。

2.4 纳米复合材料的热变形温度

图 3 示出纳米蒙脱土对 PA6 热变形温度的影响。



a—纯 PA6 ; b—PA6/ 氯烷基二甲苯基甲胺改性蒙脱土复合材料;
c—PA6/ 十六烷基三甲基氯化铵改性蒙脱土复合材料

图 3 PA6/蒙脱土纳米复合材料的热变形温度

从图 3 可以看出,蒙脱土的加入可以大大改善 PA6 的热稳定性。纯 PA6 的热变形温度仅为 64℃,而加入 3% 的纳米蒙脱土以后,热变形温度达到 135℃左右,从而可以大大扩大 PA6 的应用范围。而两种季胺盐对蒙脱土的处理效果从热变形温度方面来说,区别不明显。蒙脱土的加入使 PA6 热变形温度提高的原因,一方面是由于蒙脱土本身的高热稳定性;但考虑到蒙脱土的加入量仅为 3%,所以热变形温度的大幅提高更多的应该是由蒙脱土片层

与 PA6 大分子链的相互作用,起到了类似于物理交联的效果所致。

3 结论

(1) 季胺盐分子插入蒙脱土片层之间,使片层间的间距增大。XRD 图谱证实了纳米复合材料的剥离型结构。

(2) PA6/蒙脱土纳米复合材料具有比 PA6 更为优良的力学性能。

(3) 纳米蒙脱土的加入可以使 PA6 的热稳定性得到显著提高,从而能够扩大 PA6 的应用范围。

参考文献

- [1] Thompson R B, Ginzburg W, Matsen M W. Predicting the mesophases of copolymer-nanoparticle composites [J]. Science, 2001, 292: 2469-2472.
- [2] Makoto K, Arimitsu U, Naoki H. Development and applications of polyolefin-and rubber-clay nanocomposites [J]. Polym J, 2011, 43: 583-593.
- [3] Burnside S D, Giannelis E P. Synthesis and properties of new poly (dimethylsiloxane) nanocomposites [J]. Chem. Mater, 1995 (7): 1597-1600.
- [4] Gurarslan A, Tonelli A E. Single-component polymer composites [J]. Macromolecules, 2011, 44: 3856-3861.
- [5] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, et al. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid [J]. J Mater Res, 1993 (8): 1185-1189.
- [6] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, et al. Sorption of water in nylon 6-clay hybrid [J]. J Appl Polym Sci, 1993, 49: 1259-1264.
- [7] Barbosa R, Araújo E M, Melo T J A, et al. Comparison of flammability behavior of polyethylene / brazilian clay nanocomposites and polyethylene / flame retardants [J]. Mater Lett, 2007, 61 : 2575-2578.
- [8] Araújo E M, Barbosa R, Morais C R S, et al. Effects of organoclays on the thermal processing of pe / clay nanocomposites [J]. J Therm Anal Calorim, 2007, 90 : 841-848.

MECHANICAL PROPERTIES OF NYLON 6/MONTMORILLONOID NANOCOMPOSITES

Li Dan, Li Dongsheng

(School of Material Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China)

ABSTRACT Nanocomposites of nylon 6 with montmorillonite clay, untreated and treated with two different quaternary ammonium salts were obtained. The results of mechanical properties and X-ray diffraction of nanocomposites indicated that the quaternary ammonium salts were intercalated between the layers of clay, causing an expansion of the interlayer spacing. The obtained nanocomposites showed better mechanical properties when compared to nylon 6. Apparently the treated clay were compatible with the polymer matrix and presented an exfoliated nanocomposite structure.

KEYWORDS nylon 6, montmorillonoid, nanocomposite, modification