

酚醛树脂改性纳米蒙脱土填充 PA6 的制备及性能研究

赖登旺¹ 杨 军² 王 进² 刘爱学² 谭美军¹

(1. 湖南工业大学包装新材料与技术重点实验室, 株洲 412000;

2. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 株洲 412000)

摘要 分别利用经十八烷基三甲基氯化铵(OTAC)、酚醛树脂(PF)表面改性的纳米蒙脱土(MMT)填充聚酰胺(PA)6, 研究了不同表面改性剂及其用量对PA6的力学性能、热性能和吸水性的影响。结果表明, 经OTAC改性的纳米MMT和经PF改性的纳米MMT对PA6的热性能改善效果有限, 但有利于提高PA6的刚性和降低吸水性。PF改性纳米MMT对PA6的改性效果优于OTAC改性纳米MMT, 当PF改性纳米MMT的质量分数为3%时, 材料的拉伸强度、弯曲强度和维卡软化温度分别比纯PA6提高了12.3%、58.8%和2%, 吸水率降低0.5%。

关键词 聚酰胺6 酚醛树脂 表面改性 热性能 吸水性 力学性能

聚酰胺(PA)具有优异的韧性、良好的耐磨性和自润滑性, 但是普通PA的刚性、耐热性、制品的尺寸稳定性不佳, 吸水性也较大。为了改善这些性能, 用蒙脱土(MMT)特别是有机MMT来改性PA6是近年来研究的热点^[1-5]。然而, 由于MMT的疏水性及其在聚合物体系中剥离的局限性, 使MMT在聚合物体系中很难分散均匀, 导致对聚合物体系的增强效果有限^[3]。笔者根据MMT的表面特征、片层结构及酚醛树脂(PF)分子刚性大、呈硬脆性等特点, 创新性地利用PF对MMT进行插层剥离和包覆, 采用熔融共混法制得PA6/PF包覆MMT复合材料, 研究了PF包覆MMT对该复合材料力学性能、热性能和吸水性的影响, 并与经十八烷基三甲基氯化铵(OTAC)改性纳米MMT所制PA6复合材料的性能进行对比。

1 实验部分

1.1 原材料

PA6: YH-800, 岳阳巴陵石化化工化纤有限公司;

OTAC改性纳米MMT: 江西固康新材料有限公司;

苯酚、甲醛: 分析纯, 市售。

1.2 仪器、设备

高速混合机: SJ-GH型, 青岛浩赛特塑料机械有限公司;

双螺杆挤出机: CTE-35型, 英国Malvern公司;

万能力学性能测试仪: JYW-17型, 深圳新三思材料检测有限公司;

冲击试验机: XJJ-50型, 深圳新三思材料检测

有限公司;

维卡软化温度测试仪: WKW-300型, 长春智能仪器设备有限公司。

1.3 试样制备

(1) PF改性MMT的制备

在避光和氮气保护下, 将甲醛和苯酚按一定比例混合, 再加入纳米MMT, 机械搅拌30 min, 升温至90~100℃后加入酸催化反应30 min, 再加碱中和。用去离子水和无水乙醇多次洗涤、过滤, 干燥、研磨、过筛得到PF改性MMT^[6]。

(2) 不同表面改性剂改性MMT填充PA6的制备

称取一定量OTAC改性纳米MMT或PF改性纳米MMT, 将其与纯PA6粒料分别按不同配比混合, 在100℃高速混合机中混合30 min。混合料于110℃真空干燥箱内干燥24 h后用双螺杆挤出机挤出造粒, 挤出温度控制在250~260℃。将粒料注塑制得标准试样。

1.4 性能测试

缺口冲击强度按GB/T 1043-2008测试;

拉伸性能按GB/T 1040-1992测试;

弯曲性能按GB/T 9341-2000测试;

维卡软化温度按GB/T 1633-2000测试;

吸水性按GB/T 1034-1998测试。

2 结果与讨论

2.1 不同表面改性剂改性纳米MMT对PA6力学性能的影响

图1示出不同表面改性剂改性纳米MMT对

PA6 力学性能的影响。从图 1 可以看出, 无论 OTAC 改性纳米 MMT 还是 PF 改性纳米 MMT 均使 PA6 的拉伸强度、弯曲强度大幅提高, 使断裂伸长率、缺口冲击强度显著下降。这是由于 MMT 经有机化表面处理后, 其与 PA6 能更好地紧密结合, 有利于成核结晶和强度的提高。但却使 PA6 分子链的柔顺性降低, 从而使材料的韧性下降。

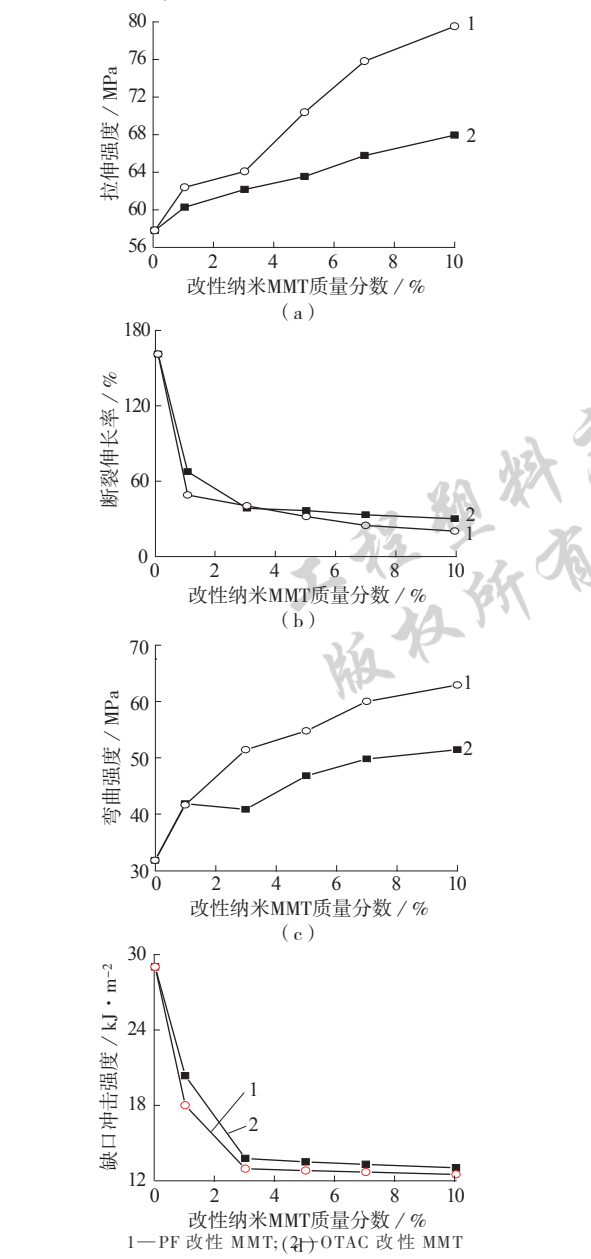


图 1 不同表面改性剂改性纳米 MMT 对 PA6 力学性能的影响

从图 1 还可看出, 不同表面改性剂改性 MMT 对 PA6 断裂伸长率、缺口冲击强度的影响程度相差不多, 而 PF 改性纳米 MMT 填充 PA6 的拉伸强度、弯

曲强度则比 OTAC 改性纳米 MMT 填充 PA6 要高。当改性 MMT 的质量分数为 10% 时, PF 改性纳米 MMT 填充 PA6 的拉伸强度达到 80 MPa, 而 OTAC 改性纳米 MMT 填充 PA6 仅为 67 MPa。当 PF 改性纳米 MMT 的质量分数为 3% 时, 其填充 PA6 的拉伸强度、弯曲强度分别比纯 PA6 提高 12.3%、58.8%。这是由于 PF 与 PA6 的结合力比偶联剂 OTAC 更强, 除了分子间氢键的作用力外, PF 的苯环与酰胺基之间可形成共轭体系, 而苯环的存在使分子链不能内旋转, 因此赋予 PA6 分子链很大的刚性。

2.2 不同表面改性剂改性纳米 MMT 对 PA6 热性能的影响

图 2 示出不同表面改性剂改性纳米 MMT 对 PA6 热性能的影响。从图 2 可以看出, OTAC 改性纳米 MMT 使 PA6 的维卡软化温度明显下降。这是因为纳米 MMT 的加入破坏了分子链的规整性和分子链间氢键的形成, 使 PA6 的结晶度降低, 从而使其热性能下降。而 PF 改性纳米 MMT 填充 PA6 的维卡软化温度在 PF 改性纳米 MMT 质量分数为 3% 时达到 192℃, 比纯 PA6 的维卡软化温度提高了 2%, 说明少量的 PF 改性纳米 MMT 有利于 PA6 的成核结晶。当 PF 改性纳米 MMT 质量分数大于 3% 时又阻碍了 PA6 的结晶, 从而使维卡软化温度下降。

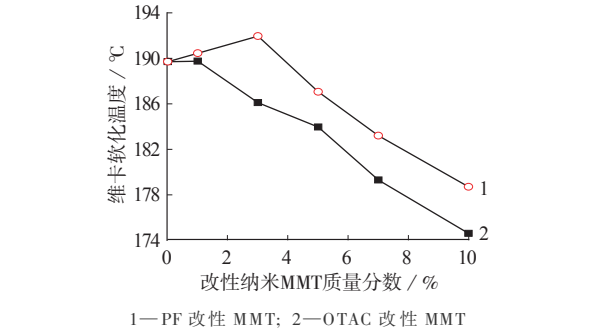


图 2 不同表面改性剂改性纳米 MMT 对 PA6 热性能的影响

2.3 不同表面改性剂改性纳米 MMT 对 PA6 吸水性的影响

图 3 示出不同表面改性剂改性纳米 MMT 对 PA6 吸水性的影响。从图 3 可以看出, 不同表面改性剂改性纳米 MMT 均可降低 PA6 的吸水率。这是由于纳米 MMT 的阻隔性使 PA6 亲水基团酰胺基的吸水性下降。但 OTAC 改性纳米 MMT 由于含有亲水的硅烷偶联剂, 使其填充 PA6 的吸水率降低到一定程度后趋于平衡。而 PF 改性纳米 MMT 则使 PA6 的吸水率几乎呈线性下降趋势。当 PF 改性纳米

MMT 的质量分数为 10% 时, PA6 的吸水率降低 1% 左右。当 PF 改性纳米 MMT 的质量分数为 3% 时, PA6 的吸水率降低 0.5%。这是由于 PF 改性纳米 MMT 中 MMT 的阻隔性和 PF 的憎水性使 PA6 的亲水基团很好地被阻隔, 部分 PA6 亲水基团可能和 PF 形成分子间作用而丧失了亲水性。

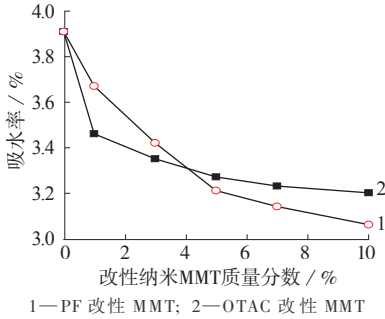


图 3 不同表面改性剂改性纳米 MMT 对 PA6 吸水性的影响

3 结语

(1) OTAC 改性纳米 MMT、PF 改性纳米 MMT 对 PA6 热性能的改善有限, 但有利于提高材料的刚性和降低吸水性。

(2) PF 改性纳米 MMT 对 PA6 的力学性能、热

性能及吸水性的改善效果优于 OTAC 改性纳米 MMT。

(3) PF 改性纳米 MMT 的质量分数为 3% 时, PA6 的综合性能最佳, 其拉伸强度、弯曲强度和维卡软化温度分别较纯 PA6 提高 12.3%、58.8% 和 2%, 吸水率降低 0.5%。

参考文献

- [1] 钟明强, 孙莉, 罗伟. PA6/蒙脱土熔融插层复合材料结构与性能[J]. 合成树脂和塑料, 2003, 20(3): 28-31.
- [2] 程晓春, 金叶玲. 利用蒙脱土制备尼龙纳米复合材料的研究进展[J]. 矿产综合利用, 2005(5): 27-30.
- [3] Xie Shaobo, Zhang Shimin, Liu Huiju, et al. Effects of processing history and annealing on polymorphic structure of nylon-6/montmorillonite nanocomposites[J]. Polymer, 2005, 46(14): 5417-5427.
- [4] Jang B N, Wilkie C A. The effect of clay on the thermal degradation of polyamide 6 in polyamide 6/clay nanocomposites[J]. Polymer, 2005, 46(10): 3264-3274.
- [5] 赵文聘, 黄平, 徐长旭, 等. 蒙脱土改性尼龙 6 复合材料的性能研究[J]. 塑料科技, 2003(6): 20-23.
- [6] 谭晓明, 徐同, 胡远强. 酯固化有机蒙脱土改性酚醛树脂粘剂及其用途: 中国, 101139508A[P]. 2007-03-12.

PREPARATION AND PROPERTIES OF PA6 FILLED WITH NANO-MMT MODIFIED BY PHENOLIC

Lai Dengwang¹, Yang Jun², Wang Jin², Liu Aixue², Tan Meijun¹

(1. Key Laboratory of New Material and Technology for Packaging, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412000, China;

2. Zhuzhou Times New Material Technology Co. Ltd., Zhuzhou 412000, China)

ABSTRACT Nano-montmorillonite (nano-MMT) particles modified by octadecyl trimethyl ammonium chloride (OTAC) and phenolic were filled into PA6. The effects of type and quantity of different surface modification agents on mechanical properties, thermal properties and water absorption of PA6 were studied. The results showed that OTAC nano-MMT and phenolic nano-MMT had little impact on the thermal performance of PA6, but they were help to improve rigidity of the system and reduce water absorption. Phenolic nano-MMT was better than OTAC nano-MMT to improve performance of PA6. When the content of phenolic nano-MMT was 3%, the tensile strength, bending strength and Vicat softening temperature of the system increased about 112.3%, 158.8% and 102%, and water absorption of specimen decreased about 0.5%.

KEYWORDS PA6, phenolic, surface modification, thermal performance, water absorption, mechanical property

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为作好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以便买卖双方有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在 5000 字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿! 投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址: 济南市 108 信箱杂志社(250031) 电话: 0531-85878057 传真: 0531-85947355 E-mail: epa@epa1973.com