

阻隔性尼龙611/有机蒙脱土纳米复合材料的研究

胡国胜 杨云峰 陈 利 张现军

(中北大学高分子与生物工程研究所,太原 030051)

摘要 以11-氨基十一酸对蒙脱土(MMT)进行有机化改性,采用原位聚合法制备了尼龙611/有机蒙脱土(OMMT)纳米复合材料。通过傅立叶变换红外光谱仪研究了OMMT及尼龙611/OMMT纳米复合材料的化学结构,使用扫描电子显微镜观察了纳米复合材料的形貌。详细考察了OMMT含量对尼龙611/OMMT纳米复合材料阻隔性能和力学性能的影响,探讨了OMMT的阻隔机理。结果表明,MMT经有机化改性后,其片层在尼龙基体中分散均匀,并与尼龙基体发生键合作用,使尼龙611分子的内聚力增强,分子链堆积程度提高,极大地提高了阻隔性能;OMMT质量分数为3%时,材料的拉伸强度达到最大值,但在常温、低温下冲击强度略有下降。

关键词 尼龙611 蒙脱土 阻隔性能 原位聚合

共聚尼龙611具有耐磨、强韧、耐腐蚀、自润滑、易染色等优点,被广泛应用于机械、包装、管道及储油容器等领域^[1-3]。尼龙中含有强极性的酰胺基,具有很强的亲水性,对水分子、有机低分子等物质的阻隔性较差,随着环保要求的日益提高,近年来对尼龙材料的阻渗、防漏要求日益严格,高阻隔性尼龙的研究得到迅速发展^[4]。

蒙脱土(MMT)因其片层间连接作用力较弱(弱的偶极力)、单体易于进入片层间而导致片层解离、片层纵横比大、价格便宜等优点,具有很强的纳米尺寸效应和良好的阻隔性,成为制备新型阻隔性材料——纳米复合阻隔性材料的研究热点^[5-7]。

笔者采用原位聚合法制备了尼龙611/有机蒙脱土(OMMT)纳米复合材料,通过对其吸水性和吸油值的分析,研究了该纳米复合材料的阻隔性能。

1 实验部分

1.1 原材料

11-氨基十一酸:纯度大于96%,中北大学高分子与生物工程研究所;

己内酰胺:工业级,石家庄化纤有限公司;

钠基MMT:YH-V,浙江宇宏粘土化工有限公司。

1.2 仪器与设备

机械式拉伸试验机:LJ-10000N型,承德试验机厂;

悬臂梁冲击试验机:XC-2.75D型,承德精密试验机有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):438VP型,英国LEO公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪:FTIR-8400S

型,日本岛津制作所。

1.3 试样制备

(1) MMT的有机化处理

首先清除MMT所吸附的有机杂质。将MMT分散于水中,浸泡24 h,溶胀后通过水煮清除表层的有机杂质,抽滤、烘干。

取20 g水煮、干燥后的MMT,通过强烈搅拌分散于1 000 mL、80℃的蒸馏水中,然后将24 mmol 11-氨基十一酸和2.4 mL浓盐酸溶于热蒸馏水中,趁热将其倒入MMT水悬浮液中,强烈搅拌3 h,得白色沉淀,过滤,真空干燥,粉碎,过75 μm筛后,得到OMMT。

(2) 尼龙6预聚物及尼龙611的制备

在水存在的条件下,以己内酰胺为原料,采用本体熔融聚合的方法,用高压聚合釜制备出尼龙6预聚物(数均相对分子质量 $M_n=380$)。

将尼龙6预聚物、11-氨基十一酸、去离子水按一定质量配比混合均匀装入高压聚合釜中,在反应前用高纯氮气置换出釜内氧气。采用熔融聚合的方法制得尼龙611。

(3) 尼龙611/OMMT纳米复合材料试样制备

将OMMT、尼龙6预聚物、11-氨基十一酸、蒸馏水按一定质量配比混合均匀装入高压反应釜中,以制备尼龙611的工艺制备OMMT质量分数分别为1%、3%、5%、8%的尼龙611/OMMT纳米复合材料,并制得试样。

1.4 性能测试

(1) 力学性能:拉伸性能按GB/T 1040-1992

测试;常温、低温(−40℃,2 h)冲击性能按 GB/T 1843-1996 测试。

(2) 微观形貌分析:将尼龙 611/OMMT 纳米复合材料破碎、干燥,用 SEM 观察其断面形貌并拍照。

(3) FTIR 分析:将尼龙 611/OMMT 纳米复合材料磨成粉末,经 KBr 压片,利用 FTIR 仪测得材料的 FTIR 谱图。

(4) 吸水率:按 GB/T 1034-1998(等效于 ISO 62-1980)测试。将试样裁切成边长为(50±1) mm 的正方形(试样厚度小于 25 mm),放入(50±2)℃ 的烘箱中干燥(24±1) h,在干燥器中冷却至室温进行称量,记为 m_1 ;再将试样浸于(23±0.5)℃ 的蒸馏水中,浸水(24±1) h 后取出并用清洁、干燥的滤纸迅速擦去试样表面的水,再次称量,记为 m_2 。按(1) 式计算吸水率 W_m :

$$W_m = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \times 100\% \quad (1)$$

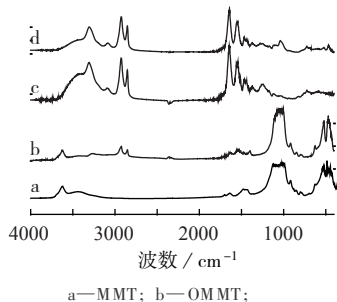
(5) 吸油值^[8]测定:将挤出物用模具压制成 1.5 cm×2.5 cm×2.5 cm 的薄板,在 60℃ 下干燥 15 h,称其质量,记为 W_1 ;将试样在 60℃ 的二甲苯中浸 15 h 后取出并用清洁、干燥的滤纸迅速擦去试样表面的二甲苯,快速称量,记为 W_2 ,再在 80℃ 下干燥 20 h 后称量,记为 W_3 。并按式(2) 计算吸油值:

$$\text{吸油值} = \frac{W_2 - W_3}{W_1} \times 100\% \quad (2)$$

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为 MMT、OMMT、尼龙 611 及尼龙 611/OMMT 纳米复合材料的 FTIR 谱图。



a—MMT; b—OMMT;

c—尼龙 611; d—尼龙 611/OMMT 纳米复合材料

图 1 几种材料的 FTIR 谱图

由图 1 可以看出,在 OMMT 的 FTIR 谱图中,出现了新的吸收峰:2933 cm⁻¹ 和 2856 cm⁻¹ 处为 CH₂ 的伸缩振动峰,3300 cm⁻¹ 处为 NH 的伸缩振动峰,说明 11-氨基十一酸已进入到 MMT 的片层之间;在尼龙 611、尼龙 611/OMMT 纳米复合材料的 FTIR 谱

图中,都具有聚酰胺的特征峰:3303.8 cm⁻¹ 处为氢键的伸缩振动峰,在 1643、1544.8、721.3、563 cm⁻¹ 处分别有酰胺 I、酰胺 II、酰胺 V、酰胺 VI 的特征峰;此外,在尼龙 611/OMMT 纳米复合材料的 FTIR 谱图中,在 1033、516、466 cm⁻¹ 处出现了 OMMT 的特征吸收峰,且较 MMT FTIR 谱图中的 1037 cm⁻¹ 吸收峰发生了偏移,说明 OMMT 已经进入到尼龙基体中并与尼龙基体发生了键合作用。

2.2 SEM 分析

图 2 为尼龙 611/OMMT 纳米复合材料冲击断面的 SEM 照片。由图 2 可以看出,其断面较为光滑,同时没有明显的孔洞与变形,也没有 OMMT 片层团聚,说明 OMMT 在尼龙 611 基体中分布较为均匀,并且与尼龙 611 分子链之间有较强的相互作用力。

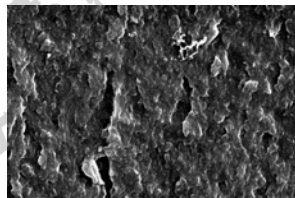


图 2 尼龙 611/OMMT 纳米复合材料冲击断面的 SEM 照片

图 3 为尼龙 611 与 MMT 复合物冲击断面的 SEM 照片。由图 3 可以看出,其断面上有明显的较大孔洞,说明 MMT 在尼龙 611 基体中有比较明显的团聚,并且与尼龙之间的相互作用力较小。显然,MMT 用 11-氨基十一酸改性后,其与尼龙 611 的相容性增强,并且其端基有可能与尼龙 611 端基发生反应,进一步增强了 MMT 与尼龙 611 基体之间的相互作用。

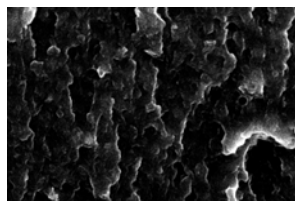


图 3 尼龙 611 与 MMT 复合物冲击断面的 SEM 照片

2.3 尼龙 611/OMMT 纳米复合材料的阻隔性能

高分子材料对低分子气体和液体的屏蔽能力称为材料的阻隔性^[5],实际应用中最为考虑的是材料对 H₂O、CO₂、O₂、油类等低分子物的阻隔性。图 4、图 5 分别为不同 OMMT 含量的尼龙 611/OMMT 纳米复合材料的吸水率和吸油值曲线。由图 4、图 5 可以看出,尼龙 611 的吸水率为 0.31%,吸油值为 0.48%。随着 OMMT 含量的增加,尼龙 611/OMMT

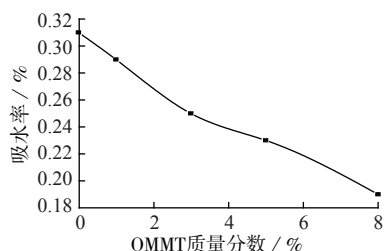


图4 不同 OMMT 含量的尼龙 611/OMMT 纳米复合材料的吸水率曲线

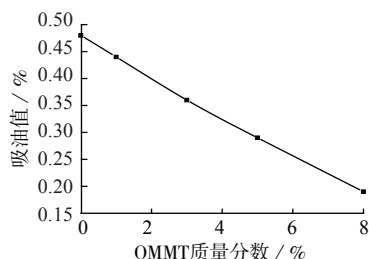


图5 不同 OMMT 含量的尼龙 611/OMMT 纳米复合材料的吸油值曲线

纳米复合材料的吸水率和吸油值明显下降,当 OMMT 质量分数为 8% 时,复合材料的吸水率只有 0.19%,吸油值仅为 0.20%,阻隔性能明显提高。

聚合物的阻隔性一般由如下几个因素决定:①聚合物的内聚力;②聚合物的聚集态;③聚合物的表面极性^[9]。当 OMMT 分散于尼龙 611 基体中时,尼龙分子插入 OMMT 的片层间,由于 OMMT 片层为层状纳米粒子,其表面积效应、量子尺寸效应、宏观量子隧道效应等限制了尼龙的链段运动,增强了分子链之间的相互作用,使尼龙的内聚力增强,分子链堆积程度提高,极大地提高了尼龙 611 的阻隔性能。

同时,OMMT 片层均匀分散在尼龙 611 中,高纵横比的片层交错分布(见图 2),而硅酸盐片层对于水分子及有机低分子等是不可渗透的,即成为低分子扩散的“屏障”,增加了低分子渗透路径,使得插层复合材料的阻隔性有了很大提高(见图 6^[4])。

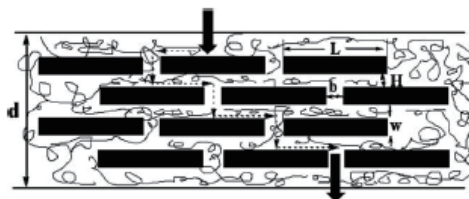


图6 分散于树脂基体的 OMMT 片层结构模型图
(箭头方向为低分子渗透过复合材料的路径)

2.4 尼龙 611/OMMT 纳米复合材料的拉伸性能

不同 OMMT 含量的尼龙 611/OMMT 纳米复合材料的拉伸性能如图 7 所示。从图 7 可以看出,随着 OMMT 含量的增加,拉伸强度先增加后降低,当

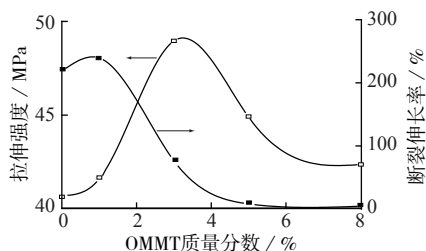


图7 OMMT 含量与尼龙 611/OMMT 纳米复合材料的拉伸性能的关系曲线

OMMT 质量分数为 3% 时,拉伸强度达到最大值;断裂伸长率也呈先增加后降低趋势,当 OMMT 质量分数为 1% 时,断裂伸长率达到最大值。由于 MMT 片层的剥离情况影响复合材料的强度^[10],当 OMMT 含量较低(质量分数不高于 3%) 时,OMMT 片层可以被剥离而分散于基体中,这时由于尼龙 611 和 OMMT 之间“协同作用”的结果^[11],部分尼龙 611 大分子链接枝到 OMMT 硅酸盐片层上,并与其分子之间产生了较强相互作用,这种作用不仅限制了尼龙大分子链的运动,同时还起到分散、传递分子链所受应力的作用,使得纳米复合材料的拉伸强度上升,但同时也使得其断裂伸长率下降。OMMT 含量越高,这种影响也越大。当 OMMT 含量较高(质量分数高于 3%) 时,所制备的纳米复合材料可能形成了插层结构,这时 OMMT 片层只有很少一部分能与尼龙 611 分子之间发生强的相互作用;随着 OMMT 含量的进一步增加,OMMT 仅起到了常规填料的作用。这时 OMMT 与基体的结合处是材料中应力最集中、缺陷最多的地方,使得材料易于在外力作用下发生断裂,同时也是拉伸强度和断裂伸长率下降的原因。

2.5 尼龙 611/OMMT 纳米复合材料的冲击性能

尼龙 611/OMMT 纳米复合材料的常温 and 低温冲击强度分别如图 8、图 9 所示。由图 8、图 9 可以看出,随着 OMMT 含量的增加,尼龙 611/OMMT 纳米复合材料的冲击强度有所下降,但下降不多。OMMT 作为一种硬质硅酸盐,一般说来,刚性无机填料的加入意味着冲击强度会有很大的减弱,但是对于尼龙 611/OMMT 纳米复合材料,OMMT 的加入并未使冲击强度降低很多。这是由于在复合材料中,当 OMMT 的含量较小时,OMMT 能很好地分散于尼龙 611 中,并与尼龙 611 大分子链产生较强的相互作用。当受到外力作用时,OMMT 作为应力集中点能够产生银纹并带动尼龙 611 基体屈服,共同消耗冲击能量,从而起到增韧的作用。但如果 OMMT 与尼龙 611 大分子链段之间的相互作用过强,OMMT

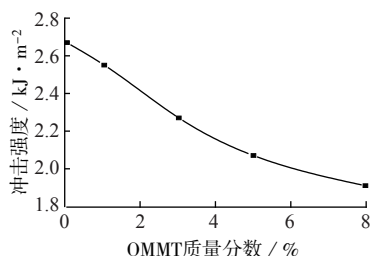


图8 OMMT 含量与尼龙 611/OMMT 纳米复合材料
常温冲击强度的关系曲线

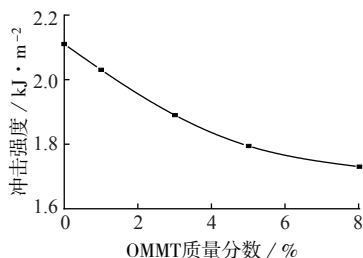


图9 OMMT 含量与尼龙 611/OMMT 纳米复合材料
低温冲击强度的关系曲线

片层会“束缚”尼龙 611 大分子链段并使其刚性增加, 表现为冲击强度降低。OMMT 的加入并未使材料的冲击强度下降很多, 这也是填料达到纳米尺度分散所特有的性能。

3 结论

以 11-氨基十一酸对 MMT 进行有机化改性, 采用原位聚合法制备了尼龙 611/OMMT 纳米复合材料, OMMT 片层在尼龙 611 基体中分散均匀, 并与尼龙 611 分子链之间发生较强的键合作用, 使尼龙 611/OMMT 纳米复合材料的吸水率、吸油值随 OMMT 含量的增加而大幅下降, 阻隔性能明显提高; 拉

伸强度和断裂伸率先增加后降低, 当 OMMT 质量分数为 3% 时, 拉伸强度达到最大值; 常温、低温时的冲击强度有所下降, 但下降不多。

参考文献

- [1] Zhang X, Xie T, Yang G. Isothermal crystallization and melting behaviors of nylon 11/nylon 66 alloys by in situ polymerization[J]. Polymer, 2006, 47: 2 116 – 2 126.
- [2] Liu T, Lim K P, Tjiu W C, et al. Preparation and characterization of nylon 11/organoclay nanocomposites[J]. Polymer, 2004, 44: 3 529 – 3 535.
- [3] 李迎春, 胡国胜, 王志强, 等. 尼龙 11/MMT 纳米复合材料流变性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(3): 152 – 154.
- [4] Xu B, Zheng Q, Song Y, et al. Calculating barrier properties of polymer/clay nanocomposites: Effects of clay layers[J]. Polymer, 2006, 47: 2 904 – 2 910.
- [5] Lpez-Manhado M A, Arroyo M, Herrero B. Vulcanization kinetics of nature-organically nanocomposites[J]. Polymer, 2003, 44: 2 441 – 2 453.
- [6] 刘立民, 乔放, 朱晓光, 等. 熔体插层制备尼龙 6/MMT 纳米复合材料的性能表征[J]. 高分子学报, 1998(3): 304 – 310.
- [7] 丁国芳, 王建华, 黄奕刚, 等. 插层复合法制备聚合物纳米复合材料的研究进展[J]. 弹性体, 2004, 25(8): 53 – 56.
- [8] 黄锐. 塑料工程手册[M]. 北京: 机械工业出版社, 2000.
- [9] Liu X, Wu Q. Non-isothermal crystallization behaviors of polyamide 6/clay nanocomposites[J]. Euro Polym J, 2002, 38: 1 383 – 1 389.
- [10] Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, et al. One-pot synthesis of nylon 6-clay hybrid[J]. J Polym Sci (Part A): Polym Chem, 1993, 31: 1 755 – 1 758.
- [11] Wu Zenggang, Zhou Chixing, Qi Rongrong, et al. Synthesis and characterization of nylon 1012/clay nanocomposite[J]. J Appl Polym Sci, 2002, 83: 2 403 – 2 410.

STUDY ON BARRIER NYLON 611/ORGANIC MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITE

Hu Guosheng, Yang Yunfeng, Chen Li, Zhang Xianjun

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

ABSTRACT The montmorillonite (MMT) was organic modified by 11-amino-undecanoic, then nylon 611/organic montmorillonite (OMMT) nanocomposite was prepared by in situ polymerization. The chemical structure of OMMT and its nylon 611 nanocomposite were investigated by infrared spectrometry (IR), and the morphologies of nanocomposite were examined by scanned electron microscope (SEM). The effects of OMMT content on the barrier properties and mechanical properties of the nanocomposite were studied in details, and the barrier mechanism of OMMT was investigated. The results indicated that the organo-modified MMT dispersed in nylon matrix uniformly, and bonding with nylon matrix, so that the cohesion of nylon 611 molecules were strengthened, the accumulation lever of the molecule chains increased, and the barrier properties were greatly improved. When the content of OMMT was 3%, the tensile strength achieved the maximum, but the normal temperature impact strength and low temperature impact strength decreased slightly.

KEYWORDS nylon 611, montmorillonite, barrier property, in situ polymerization

2008 年 8 月我国聚酯切片产量继续回落

据国家统计局最新数据显示, 2008 年 8 月我国聚酯切片产量继续回落, 较 7 月减少 1.95 万 t, 环比下降 2.44% 至

78.10 万 t, 同比降幅则达到 11.24%。

2008 年 1 ~ 8 月我国累计生产聚酯切片 699.44 万 t, 仅较去年同期增加 4 万 t, 环比增长 0.61%。(中聚网)