

PA6/PSAM/MMT 纳米复合材料制备与性能研究^{*}陈如意¹ 李跃文² 苏胜培¹

(1. 湖南师范大学化学化工学院, 长沙 410081; 2. 湖南科技职业学院高分子工程与技术系, 长沙 410118)

摘要 将聚(苯乙烯-丙烯酰胺)季铵盐(PSAM)修饰蒙脱土(MMT)与尼龙(PA)6熔融共混,制备了PA6/PSAM/MMT纳米复合材料。考察了在MMT含量相同的情况下不同丙烯酰胺含量的PSAM修饰MMT对纳米复合材料力学性能的影响,并通过热重分析、X射线衍射等方法对此种纳米复合材料进行了表征。结果表明,当PSAM中丙烯酰胺的质量分数为10%时,PA6/PSAM/MMT纳米复合材料的综合性能较好。

关键词 尼龙6 聚(苯乙烯-丙烯酰胺)季铵盐 蒙脱土 复合材料 共混

尼龙(PA)6作为一种目前产量较大的工程塑料具有优良的力学性能、耐热性、耐磨损性等,但因其极性高、易吸水、尺寸稳定性差,不宜在高温、潮湿、高负荷下长期使用,从而限制了其使用范围。因此,国内外通过共聚^[1-2]、共混^[3-6]、填充^[7]、增强^[8]、增韧^[9]、阻燃^[10]等方法对PA6进行了改性研究。其中PA6/蒙脱土(MMT)纳米复合材料就是最热门的研究课题之一。目前制备PA6/MMT纳米复合材料的方法主要分为原位聚合和熔融共混两种。原位聚合法是通过在己内酰胺聚合过程中加入有机化MMT来实现的。美国Honeywell公司、德国Bayer AG公司、日本Ube公司及我国台湾省尼洛纳米复合材料公司所生产的PA6/MMT纳米复合材料均采用该方法。该方法技术成熟,新产品已商业化,但缺点是生产工艺复杂,设备投资较大。熔融共混法是将MMT用有机改性剂进行处理后,与PA6进行熔融共混,MMT在PA6基体中可以充分剥离,达到纳米尺度分散。从目前的研究进展来看,熔融共混法制备PA6/MMT纳米复合材料是工业化应用研究的重点,且大多采用有机物改性MMT。该方法存在的突出问题是已商业化的用长链烷基季铵盐修饰的MMT不但与PA6相容性差,而且热稳定性低(分解温度约200℃)^[11]。而PA6的加工温度(约260℃)高,极易导致有机长链季铵盐修饰的MMT热降解,有机化MMT的降解将促使PA6的降解和变色,同时会导致有机化MMT在PA6中的分散和剥离难以实现^[12]。所以PA6/MMT纳米复合材料的工业化关键技术是制备出具有较高热稳定性且与PA6相容性好的有机化MMT。

笔者选择热稳定性好、不同丙烯酰胺(AM)含量的聚(苯乙烯-丙烯酰胺)季铵盐(PSAM)来修饰MMT并与PA6熔融共混,制备出PA6/PSAM/MMT

纳米复合材料,并考察了MMT含量一定时不同AM含量的PSAM修饰MMT对PA6纳米复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

PA6:通用级B101,中国石油化工有限公司巴陵分公司;

苯乙烯:长沙市瑞丰精细化学品有限公司;

丙烯酰胺:天津市科密欧化学试剂有限公司;

对氯甲基苯乙烯:江苏盐城市星晨化工有限公司;

偶氮二异丁腈:上海山浦化工有限公司;

四氢呋喃:湖南岳阳市云溪岳化总厂;

混合酚磷酸酯:自制;

甲醇:分析纯,上海陆都化学试剂厂;

钠基蒙脱土(Na-MMT):浙江丰虹粘土化工有限公司。

1.2 设备及仪器

电热真空干燥箱:ZK-82BB型,上海市实验仪器总厂;

双螺杆挤出机:SHJ-20型,南京杰恩特机电有限公司;

注塑机:GEK-80型,浙江金鹰塑料机械有限公司;

X射线衍射(XRD)仪:Y-2000型,丹东射线仪器(集团)股份有限公司;

热重(TG)分析仪:STA 409PC型,德国Netzsch公司;

微控电子万能试验机:WDW3020型,长春科新

^{*} 湖南师范大学潇湘学者启动资金资助课题(化050613)

收稿日期:2008-01-12

实验仪器有限公司;

电子冲击试验机: X CJ - 40 型, 河北承德精密试验机有限公司;

热变形、维卡软化点温度测定仪: RV - 300 系列, 承德精密试验机有限公司。

1.3 试样制备

(1) PSAM/MMT 的制备

以苯乙烯、AM、对氯甲基苯乙烯为单体, 偶氮二异丁腈为引发剂, 四氢呋 为溶剂, 通过自由基聚合制得不同 AM 含量的聚(苯乙烯 - 丙烯酰胺 - 对氯甲基苯乙烯)。而后将所得聚(苯乙烯 - 丙烯酰胺 - 对氯甲基苯乙烯) 与三甲胺反应制得相应的 PSAM, 并将其与 MMT 进行离子交换得到不同 AM 含量的 PSAM 修饰 MMT(PSAM/MMT) ^[13]。

(2) PA6 预处理

由于 PA6 的成型加工温度较高, 而在高温下 PA6 易水解, 因此在使用前必须对 PA6 进行预处理。采用电热真空干燥箱在 110℃下对 PA6 干燥 4 h。

(3) 纳米复合材料制备

在表 1 所列的 PA6/PSAM/MMT 纳米复合材料配方中加入少量甲醇先进行粗混合, 80℃下真空干燥 30 min, 去除甲醇后, 将预混物加入到双螺杆挤出机中按表 2 所列挤出工艺条件挤出造粒, 粒料在 105℃下真空干燥 2 h 后, 按表 3 所列注塑工艺条件注塑成标准试样, 记为 0[#]、1[#]、2[#]、3[#]试样。

表 1 纳米复合材料配方 g						
编号	组分	PA6	MMT	PSAM	混合酚磷酸酯	抗氧剂
0 [#]	PA6	800	0	0	2.4	2.4
1 [#]	PA6 /PSAM5 ¹⁾ /MMT	800	24	47.9	2.4	2.4
2 [#]	PA6 /PSAM10 ¹⁾ /MMT	800	24	59.9	2.4	2.4
3 [#]	PA6 /PSAM20 ¹⁾ /MMT	800	24	24.0	2.4	2.4

注: 1) “5、10、20”表示在 PSAM 中 AM 的质量分数分别为 5%、10%、20%。

表 2 挤出工艺条件								
温度设置/℃						喂料速率/ r · min ⁻¹	主机螺杆转 速/r · min ⁻¹	切粒速率/ r · min ⁻¹
一区	二区	三区	四区	五区	机头			
180	230	250	255	260	255	120	150	600

表 3 注塑工艺条件						
机筒温度/℃					注塑压力/ MPa	保压时间/ s
一段	二段	三段	四段	模温/℃		
220	230	240	245	100	15	60

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 16421 - 1996 测试, 试样类型

为 I 型, 拉伸速率为 20 mm/min;

弯曲性能按 GB/T 9341 - 2000 测试, 跨度 96 mm, 试验速率 2 mm/min;

缺口冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试, 试样类型为 I 型;

热变形温度按 GB/T 1634.1 - 2004/ISO 75 - 1: 2003 测试, 试样从多功能试样中部截取, 跨度 100 mm, 弯曲应力 1.83 MPa, 升温速率 100℃/h, 试样侧放;

XRD 测试采用衍射仪测定, 角度范围 3 ~10°/s, 扫描速度 0.02°/min;

TG 分析条件: 室温 ~800℃, 升温速率 20℃/min, 取样量 15 mg 左右, 氮气气氛。

2 结果与讨论

2.1 PA6/PSAM/MMT 纳米复合材料的热变形温度

PA6 及其纳米复合材料的热变形温度如表 4 所示。由表 4 可知, 随着 PSAM 中 AM 含量的增加, 纳米复合材料的热变形温度增加。当 AM 的质量分数分别为 5%、10%、20% 时, 其热变形温度分别比 PA6 提高了 14.5%、16.4%、16.7%。

表 4 PA6 及其纳米复合材料的热变形温度 ℃				
0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	
153.2	175.4	178.4	178.8	

2.2 PA6/PSAM/MMT 纳米复合材料的力学性能

图 1 是 PA6 及其纳米复合材料调湿前后的拉伸弹性模量。从图 1 可以看出, 在 PA6 中加入有机化 MMT 后, 纳米复合材料的拉伸弹性模量增大, 当 PSAM 中 AM 的质量分数为 10% 时, 纳米复合材料的拉伸弹性模量最大, 比 PA6 提高了 41%; 但经调湿处理后, 其拉伸弹性模量的提高不受 AM 含量的影响。

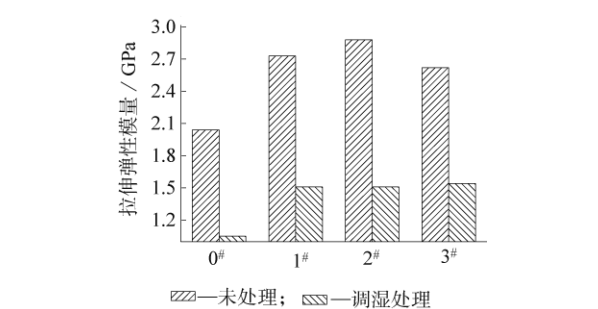


图 1 PA6 及其纳米复合材料调湿前后的拉伸弹性模量

图 2 是 PA6 及其纳米复合材料调湿前后的拉伸强度。从图 2 可看出, 当 PSAM 中 AM 的质量分数分别为 5%、10%、20% 时, 纳米复合材料的拉伸

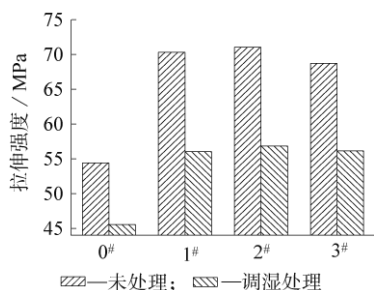


图2 PA6及其纳米复合材料调湿前后的拉伸强度

强度分别比 PA6 增加 26.1%、30.5%、29.1%。经调湿处理后,3 种不同 AM 含量的 PA6/PSAM/MMT 纳米复合材料的拉伸强度提高趋势趋于平缓。

图3为PA6及其纳米复合材料调湿前后的屈服强度。从图3可以看出,当PSAM中AM的质量分数分别为5%、10%、20%时,纳米复合材料的屈服强度分别比PA6增加33.4%、36.3%、23.5%。经调湿处理后,3种不同AM含量的PA6/PSAM/MMT纳米复合材料的屈服强度基本保持不变。

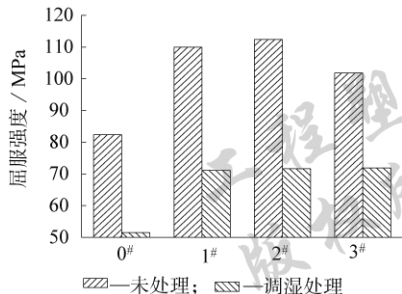


图3 PA6及其纳米复合材料调湿前后的屈服强度

图4是PA6及其纳米复合材料调湿前后的缺口冲击强度。从图4可以看出,随着PSAM中AM含量的增加,纳米复合材料的缺口冲击强度下降。当AM的质量分数为20%时,其纳米复合材料调湿和未调湿处理时的缺口冲击强度分别比PA6下降60%和34%。

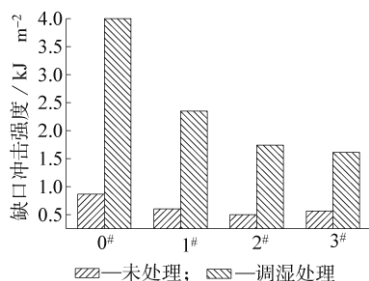


图4 PA6及其纳米复合材料调湿前后的缺口冲击强度

图5为PA6及其纳米复合材料调湿前后的断裂伸长率。从图5可以看出,随着PSAM的加入,其断裂伸长率下降较快。

从图1~图5可以看出,与PA6相比,PA6/

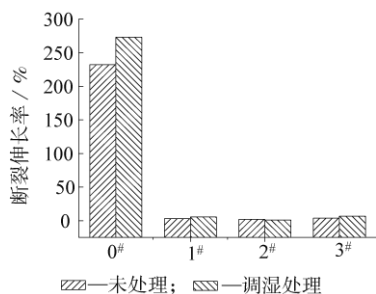


图5 PA6及其纳米复合材料调湿前后的断裂伸长率

PSAM/MMT纳米复合材料的拉伸弹性模量、拉伸强度、屈服强度均增加,当PSAM中AM的质量分数为10%(即2#试样)时,其增量最大。但经调湿处理后,其增量与AM的含量无关。这主要是因为MMT片层与PA6有较强的相互作用,在承受外力作用时,能够起到转移应力的作用,从而提高纳米复合材料的力学性能。同时,由于AM能与PA6基体形成氢键,与PA6具有较好的相容性,从而使得MMT在PA6中能更好地分散,所以,当PSAM中AM含量增加时,其力学性能相应提高。经调湿处理后,水分子破坏了纳米复合材料的氢键,从而使得纳米复合材料的力学性能随AM的含量变化不大。但由于MMT片层及AM与PA6分子间的强的相互作用,限制了其分子链的运动,从而降低了纳米复合材料的断裂伸长率和缺口冲击强度。

2.3 PA6/PSAM/MMT 纳米复合材料的 TG 分析

图6~图8为PA6及其纳米复合材料的TG、DTG、DTA曲线。从图6可看出,PA6/PSAM/MMT纳米复合材料的TG曲线趋于平缓。而其DTG(见图7)曲线和DTA(见图8)曲线对应降解温度随着AM含量的增加而升高,这主要是由于AM与PA6形成氢键,提高了有机化MMT与PA6基体的相容性,使得MMT在基体中分散得更均匀,这种MMT片层更好地起到了阻隔作用,降解温度升高。具体热失重数据见表5。

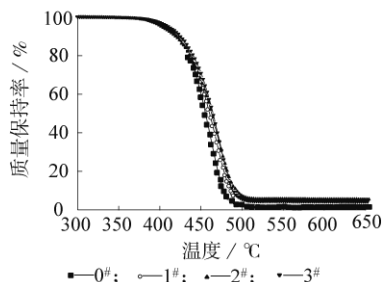


图6 PA6及其纳米复合材料的TG曲线

2.4 PA6/PSAM/MMT 纳米复合材料的 XRD 分析

图9为Na-MMT、PA6及其纳米复合材料的

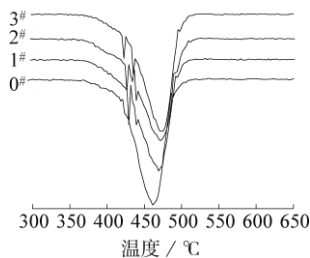


图 7 PA6 及其纳米复合材料的 DTG 曲线

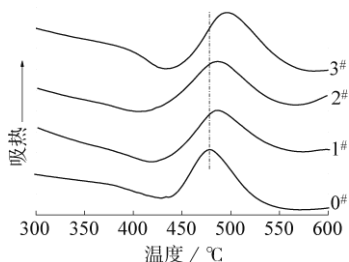
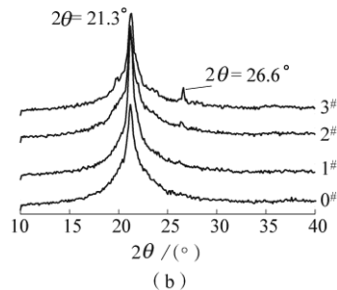
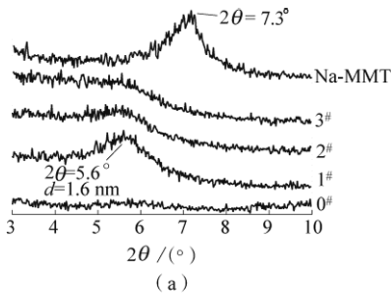


图 8 PA6 及其纳米复合材料的 DTA 曲线

表 5 PA6 及其纳米复合材料的热失重数据

项 目	0#	1#	2#	3#
失重 5% 温度 / °C	406	406	403	411
失重 10% 温度 / °C	421	421	420	425
失重 50% 温度 / °C	454	461	463	464
残余量 / %	1.1	4.8	5.4	4.1

XRD 谱图。从图 9a 可以看出, 未进行有机化处理的 Na-MMT 在 $2\theta=7.3^\circ$ 有衍射峰, 由 Bragg 方程可算出对应的层间距 $d_{0.01}=1.2\text{ nm}$ 。当 PSAM 中 AM 的质量分数为 5% 时, 可以看到 $2\theta=5.6^\circ$, 有衍射峰, 这可能是由于加工温度过高, 有机修饰部分降解所致。但随着 AM 含量的增加, 该衍射峰依次减小,



a— 2θ 为 $3\sim 10^\circ$; b— 2θ 为 $10\sim 40^\circ$

图 9 Na-MMT、PA6 及其纳米复合材料的 XRD 谱图

这是由于 AM 的增加改善了 MMT 与 PA6 的相容性, 使得 MMT 均匀分散, 层间距增大的缘故。同时, 随着 AM 含量的增加, 纳米复合材料的晶型也发生变化(图 9b), PA6 在 $2\theta=21.3^\circ$ 处有强的 001 衍射峰(γ晶型), 当 AM 的质量分数为 20% 时, 可明显看到 $2\theta=26.6^\circ$ 处有一未知衍射峰。同时, $2\theta=21.3^\circ$ 处的衍射峰变宽, 形成少量的 α 晶型。这主要是因为 AM 的存在使得 PA6/MMT 纳米复合材料分子间氢键增加, γ 晶型向 α 晶型转变。

4 结论

PSAM 的加入能增加 MMT 与 PA6 的相容性, 从而使 PA6/MMT 纳米复合材料的力学性能提高。当 PSAM 中 AM 的质量分数为 10% 时, 其 PA6 纳米复合材料的拉伸弹性模量、拉伸强度、屈服强度分别比 PA6 提高 41%、30.5%、36.3%。同时, 随着 AM 含量的增加, PA6/MMT 纳米复合材料由 γ 晶型向 α 晶型转变。

参考文献

[1] Ma J, Feng Y X, Xu J. Effect of compatibilizing agent and in situ fibril on the morphology, interface and mechanical properties of EPDM /nylon copolymer blends [J]. Polymer, 2002, 43 (3): 937 – 945.

[2] Okamoto M. Recent advances in polymer/layered silicate nanocomposites: An overview from science to technology [J]. Mater Sci Tech, 2006, 22 (7): 756 – 779.

[3] Hasegawa N, Okamoto H, Kato M, et al. Nylon 6 /Na-montmorillonite nanocomposites prepared by compounding nylon 6 with Na-montmorillonite slurry [J]. Polymer, 2003, 44 (10): 2 933 – 2 937.

[4] 李跃文, 苏胜培, 陈如意, 等. 尼龙 6 /纳米钛合金复合材料的性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2006, 34 (7): 5 – 8.

[5] 李跃文, 邱德跃, 陈如意, 等. 插层剂对尼龙 6 /蒙脱土纳米复合材料性能的影响 [J]. 塑料科技, 2006, 34 (6): 26 – 29.

[6] 李跃文, 苏胜培, 刘燕, 等. 尼龙 6 /纳米钛合金复合材料的制备及结构 [J]. 塑料, 2006, 35 (5): 20 – 23.

[7] Feng Meng, Gong Fangling, Zhao Chungui, et al. The β-crystalline form of isotactic polypropylene in blends of isotactic polypropylene and polyamide 6 /clay nanocomposites [J]. J Polym Sci, Part B: Polym Physics, 2004, 42 (18): 3 428 – 3 438.

[8] Chiu F C, Lai S M, Chen Y L, et al. Investigation on the polyamide 6 /organoclay nanocomposites with or without a maleated polyolefin elastomer as a toughener [J]. Polymer, 2005, 46 (25): 11 600 – 11 609.

[9] Ahn Y C, Paul D R. Rubber toughening of nylon 6 nanocomposites [J]. Polymer, 2006, 47 (8): 2 830 – 2 838.

[10] Dong W F, Zhang X H, Liu Y Q, et al. Flame retardant nanocomposites of polyamide 6 /clay /silicone rubber with high toughness and good flowability [J]. Polymer, 2006, 47 (19): 6 874 – 6 879.

- [11] Xie W, Gao Z, Pan W, et al. Thermal degradation chemistry of alkyl quaternary ammonium montmorillonite [J]. Chem Mater, 2001, 13 (9) : 2979 - 2990.
- [12] Su Shengpei, Wikie C A. The thermal degradation of nanocomposites that contain an oligomeric ammonium cation on the clay [J]. Polym Degrad Stab, 2004, 83 (2) : 347 - 362.
- [13] Chen ruyi, Peng Fubing, Su Shengpei. Synthesis and characterization of novel swelling tunable oligomeric poly(styrene-co-acrylamide) modified clays[J]. J Appl Polym Sci, 2008, 108 (4) : 2712 - 2717.

PREPARATION AND PROPERTIES OF PA6/PSAM/MMT NANOCOMPOSITES

Chen Ruyi¹, Li Yuewen², Su Shengpei¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, China;

2. Department of Polymer Engineering and Technology, Hunan Vocational College of Science and Technology, Changsha 410118, China)

ABSTRACT PA6/PSAM/MMT nanocomposites were prepared by melt blending of poly(styrene-co-acrylamide) quaternary ammonium salts modified clays with nylon 6. The mechanical properties of PA6/PSAM/MMT nanocomposites prepared from MMT modified by PSAM with different contents of acrylamide units were studied. Nylon 6 and its composites were characterized by thermo gravimetric analysis and X ray diffraction. The results showed that the comprehensive properties were good when the content of acrylamide units in PSAM was 10%.

KEYWORDS nylon 6, PSAM, MMT, composite, blending

北京星贝达化工材料有限公司

(重庆、上海、广州也设仓库,供现货)

阻燃剂:十溴二苯乙烷、聚溴化苯乙烯(适于尼龙、聚酯,热稳定性好,不析出)、聚碳酸酯阻燃剂 BC - 58/52(适于 PC、PBT、PC/ABS 合金,热稳定性好)、十溴二苯醚、四溴双酚 A、溴化环氧、DP - 45、磷酸三苯酯、三氧化二锑、锑酸钠

PVC 热稳定剂:环保 Ca - Zn 稳定剂、Ba - Zn 稳定剂、Pb - Ba 稳定剂

润滑剂:阿克苏诺贝尔油酸酰胺、芥酸酰胺、EBS 等

抗氧剂:抗氧剂 1010、1076、1098、168、DSTDP、DLTP、TBM - 6 (300)、330、TNPP

增韧剂和相容剂:MBS E - 920、聚酯增韧剂 ST - 2000、尼龙增韧剂 ST - 4100A(超低温下增韧)、G - PP、G - PE、G - POE、聚烯烃弹性体 POE、SEBS、SIS 等

铝合金门窗尼龙隔热条、PA66 回料、玻璃纤维等

北京:上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 电话:010 - 82895069 82895072

重庆:西部塑料原料市场 A 区 8 号 电话:023 - 65250828 65258828 传真:023 - 65258828

上海湖盟公司:021 - 62164991 51272622 广州:020 - 82309869 82308865

高效纳米成核剂

●属稀土类纳米材料,能在较高温下诱导高分子结晶,晶核的生成速度快,晶核细小。

●提高高分子材料的综合性能,使材料的韧性、抗冲击性、拉伸强度、耐高低温性、耐磨性、气密封性等得到较大提高;脱模快,提高加工效率。

●产品具有用量少、脱模快、效率高、效果好、无毒无味的优点(仅用 0.1% ~0.5%),将给用户带来高质量的产品和良好的经济效益。

●适用于结晶型高分子材料,如 PA6、PET、PBT、PP、PLA、POM 等。

免费样品 欢迎试用

广东惠州瑞尔化学科技有限公司

电话:0752 - 3619845, 13902628056 传真:0752 - 3619845, 2533855 <http://www.rare-chem.com>