

MC 尼龙 /OMMT 纳米复合材料的研制^{*}

谭寿再¹ 王玫瑰¹ 孙永红¹ 王 宁¹ 张 宏^{1,2}

(1. 广东轻工职业技术学院, 广州 510300; 2. 广州市本田摩托有限公司, 广州 510300)

摘要 采用正交试验方法研究了 MC 尼龙/有机蒙脱土 (OMMT) 纳米复合材料的配方, 测试了复合材料的力学及耐热性能, 探讨了 OMMT、催化剂 (NaOH) 和助催化剂 (TDI) 对复合材料性能的影响。结果表明, OMMT 对 MC 尼龙的聚合反应有阻聚作用, 少量 (1 ~2 份) 的 OMMT 可以提高复合材料的多数力学强度、硬度和维卡软化温度, 继续增加 OMMT 的用量则使复合材料的性能降低。以加权综合评分法优化的试验配方是: 己内酰胺 100 份、OMMT 2 份、NaOH 0.25 份、TDI 0.45 份。

关键词 蒙脱土 MC 尼龙 纳米复合材料 正交试验

MC 尼龙是在常压下通过将熔融的己内酰胺单体和碱性催化剂、活化剂等直接注入预热到一定温度的模具中进行快速聚合反应, 然后凝固而成的一种尼龙材料。它具有质量轻、力学性能好、自润滑、耐磨、抗震吸音、耐油、耐弱酸弱碱及一些有机溶剂、生产工艺简单、成本低、可以直接浇铸成型等优良的综合性能, 特别适合于生产大型、多品种和小批量的制品。因此, 在工业中大量地替代钢、铜、铝等金属材料制作轴瓦、轴套、齿轮、齿条、蜗轮、滑轮、织机梭子、螺旋桨、各种密封件等机械零部件。但 MC 尼龙也存在一些缺点, 如热稳定性和尺寸稳定性不高, 在高负荷下使用时自润滑性、耐磨损性不佳, 强度和刚度与金属相比还有较大的差距。因此, MC 尼龙的改性研究已成为目前研究的热点^[1~5]。

用纳米材料改性聚合物是近几年发展的一项新技术。与传统的增强、增韧改性材料相比, 纳米材料具有独特的小尺寸效应、表面效应等特性, 显示出许多常规材料不可能具有的性能, 因此这方面的研究也十分活跃^[6~8]。蒙脱土 (MMT) 是一种天然粘土矿物, 是典型的 2:1 型结晶体, 其单位晶胞由一个铝氧八面体夹在两个二氧化硅四面体中间构成, 靠共用氧原子形成层状结构。由于铝氧八面体夹层中的部分铝原子被低价原子取代, 片层带有负电荷, 过剩的负电荷靠吸附游离于层间的 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 等阳离子以保持电荷平衡, 因此容易与烷基季胺盐或其它有机阳离子进行交换反应生成有机蒙脱土 (OMMT)。聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料是目前新兴的一种复合材料, 制备方法主要有插层法、溶胶-凝胶法、共混法与原位分散聚合法等^[9]。

笔者采用原位聚合方法制备了 MC 尼龙/OMMT 纳米复合材料, 并按正交试验方法设计试验方

案优选试验配方。

1 实验部分

1.1 主要原料

己内酰胺: 工业级, 巨化集团公司;

甲苯二异氰酸酯 (TDI): 工业分装, 德国拜耳公司;

NaOH: 化学纯, 天津市化学试剂三厂;

OMMT: 北京鑫磊鑫科工贸有限公司;

硅烷偶联剂: KH-550, 康普顿曙光有机硅化工有限公司。

1.2 主要仪器、设备

电热恒温干燥箱: GF-2 型, 广州东方红医疗器械厂;

旋片式真空泵: 2X-4A 型, 广东真空设备厂;

万能制样机: 2HY-W 型, 河北省承德市试验机总厂;

电动塑料洛氏硬度计: XHRD-150 型, 山东莱州试验机总厂;

摆锤冲击试验机: ZBC-4B 型, 深圳新三思计量技术有限公司;

电子万能试验机: CMT-4204 型, 深圳新三思计量技术有限公司;

维卡软化点温度测定仪: ZWK-4 型, 深圳新三思计量技术有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): XL-30 FEG 型, 荷兰 Philips 公司。

1.3 正交试验设计

根据前期探索性试验的结果, 以催化剂 NaOH

^{*} 广东省科技工业攻关项目 (2004B10301031)

收稿日期: 2006-09-04

(A)、助催化剂 TDI(B)、OMMT(C) 作为主要影响因素,引入空列 D、E 用于方差分析,采用 $L_{16}(4^5)$ 正交表安排实验,试验因素和水平如表 1 所示。

表 1 试验因素与水平

水 平	因 素		
	A	B	C
1	0.15	0.40	1
2	0.20	0.45	2
3	0.25	0.50	3
4	0.30	0.55	4

1.4 试样制备

图 1 是制备 MC 尼龙/OMMT 纳米复合材料的实验装置。

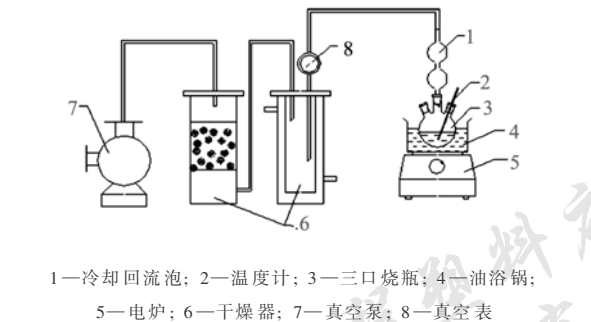


图 1 制备 MC 尼龙/OMMT 纳米复合材料的实验装置

按文献[10] 的处理方法,用 1.5% 硅烷偶联剂 KH-550 的乙醇溶液对 OMMT 进行表面处理,在真空干燥箱内烘干,研磨待用。把模具放入 170 ~ 175℃ 的烘箱中预热恒温;按配方称取己内酰胺单体装入三口烧瓶内,加热熔融;待温度升至 120℃ 左右

时,抽真空脱水;边搅拌边加入 OMMT,将料温控制在 128 ~135℃;10 min 后加入 NaOH,温度保持在 135 ~140℃,反应 25 min 左右;将 TDI 倒入反应单体中,摇动均匀,迅速倒入预热的模具中,放入 175℃ 烘箱内聚合,最后将聚合产物加工成试样。

1.5 性能测试与表征

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试,拉伸速率 50.0 mm/min;

弯曲性能按 GB/T 9341 - 2000 测试,弯曲速率 2.0 mm/min;

简支梁冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试,A 型缺口 I 型试样;

压缩强度按 GB/T 1041 - 1992 测试,加载速率 5.0 mm/min;

吸水率按 GB/T 1034 - 1986 测定,试样尺寸 (50 ±1) mm,沸水,浸渍 30 min;

维卡软化温度按 GB/T 1633 - 2000 测定,升温速率 12℃/6 min,负荷 49 N;

洛氏硬度按 GB/T 9342 - 1988 测定,载荷 980 N;

将冲击试样断面真空喷金后,用 SEM 观察结构形态并拍照,加速电压 15.0 kV。

2 结果与讨论

2.1 正交试验结果

正交试验安排与结果如表 2、表 3 所示,综合指标按文献[11] 计算。

表 2 正交试验方案与测试结果

试 验 号	水 平					拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	压缩强度 / MPa	硬 度 (洛氏)	热变形温度 / ℃	缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	断裂伸长率 / %	聚合时间 / min	综合指标
	A	B	C	D	E									
1	1	1	1	1	1	61.60	109.06	86.40	60.10	160.50	7.90	17.6	26.50	67.20
2	1	2	2	2	2	67.60	107.52	77.60	74.40	198.00	6.00	20.2	40.50	71.82
3	1	3	3	3	3	58.60	72.60	60.50	76.00	185.00	6.20	17.5	44.55	60.25
4	1	4	4	4	4	46.20	45.64	46.80	52.30	142.00	7.60	12.0	46.98	44.76
5	2	1	2	3	4	78.20	117.04	110.20	80.60	199.00	8.00	26.5	27.80	80.43
6	2	2	1	4	3	77.60	120.68	88.60	82.40	216.50	12.80	28.9	18.60	82.25
7	2	3	4	1	2	51.60	52.60	56.00	71.10	165.00	6.80	21.6	36.00	52.09
8	2	4	3	2	1	70.60	81.50	59.20	77.40	199.50	11.20	26.2	24.30	67.39
9	3	1	3	4	2	68.50	125.00	88.90	96.50	216.00	6.50	21.0	29.50	80.79
10	3	2	4	3	1	58.60	86.50	62.30	80.30	195.50	5.70	18.0	30.50	64.54
11	3	3	1	2	4	79.60	121.10	126.00	83.60	206.50	9.75	33.0	12.15	84.68
12	3	4	2	1	3	77.80	124.46	110.30	82.60	210.50	10.60	32.0	14.58	83.97
13	4	1	4	2	3	56.80	87.22	77.60	75.40	152.80	4.93	7.7	29.60	60.86
14	4	2	3	1	4	63.00	132.20	106.90	106.50	185.00	5.60	18.9	23.60	80.56
15	4	3	2	4	1	71.20	122.60	125.00	86.50	192.50	7.70	22.6	14.58	81.47
16	4	4	1	3	2	66.50	91.84	76.20	61.80	176.50	10.60	23.6	9.72	66.30

表 3 正交试验直观分析结果

因素	水平	拉伸强度/MPa	弯曲强度/MPa	压缩强度/MPa	硬度	热变形温度/℃	缺口冲击强度/kJ·m ⁻²	断裂伸长率/%
NaOH	k1	58.50	83.71	67.83	65.70	171.38	6.93	16.83
	k2	69.50	92.96	78.50	77.88	195.00	9.70	25.80
	k3	71.13	114.27	96.88	85.75	207.13	8.14	26.00
	k4	64.38	108.47	96.43	82.55	176.70	7.21	18.20
极差	R	12.63	30.56	29.05	20.05	35.75	2.78	9.18
TDI	k1	66.28	109.58	90.78	78.15	182.08	6.83	18.20
	k2	66.70	111.73	83.85	85.90	198.75	7.52	21.50
	k3	65.25	92.23	91.88	79.30	187.25	7.61	23.68
	k4	65.28	85.86	73.13	68.53	182.13	10.00	23.45
极差	R	1.45	25.87	18.75	17.38	16.68	3.17	5.48
OMMT	k1	71.33	110.67	94.30	71.98	190.00	10.26	25.78
	k2	73.70	117.91	105.78	81.03	200.00	8.08	25.33
	k3	65.18	102.83	78.88	89.10	196.38	7.38	20.90
	k4	53.30	67.99	60.68	69.78	163.83	6.26	14.83
极差	R	20.40	49.92	45.10	19.33	36.18	4.01	10.95

注: K1、K2、K3、K4 分别表示各因素在 1、2、3、4 水平的平均值。

2.2 OMMT 的阻聚影响

聚合时间是反映实验因素对聚合反应速度影响的主要指标。图 2 示出因素水平对聚合时间的影响。从图 2 可看出, 聚合反应时间随催化剂 NaOH 用量(水平)的增加而迅速减少, 随 OMMT 用量的增加而明显增加, 增加助催化剂 TDI 的用量则使聚合反应时间略有减少。由于 MC 尼龙的合成属于阴离子聚合反应, 链增长过程是通过活性单体(己内酰胺阴离子)与生长链端(N-酰胺链端)的反应, 阴离子的活性是链增长反应速率的决定因素。因此, 在反应体系中必须保持一定的碱性, 即 NaOH 浓度须在一定的范围内^[12,13]。在试验的反应体系中, 需要加入的 NaOH 用量比文献[14]介绍的多, 否则聚合反应不完全, 影响纳米复合材料的性能。这是因为 OMMT 消耗了一定量的 NaOH, 影响了聚合反应速度, 延长了反应时间, 对 MC 尼龙的聚合反应有阻聚作用。

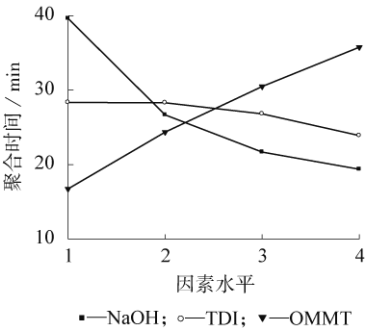


图 2 因素水平对聚合时间的影响

2.3 各因素对纳米复合材料性能的影响

(1) NaOH 用量的影响

图 3、图 4 示出各因素对纳米复合材料性能的影响。从图 3、图 4 可见, 纳米复合材料的性能随着

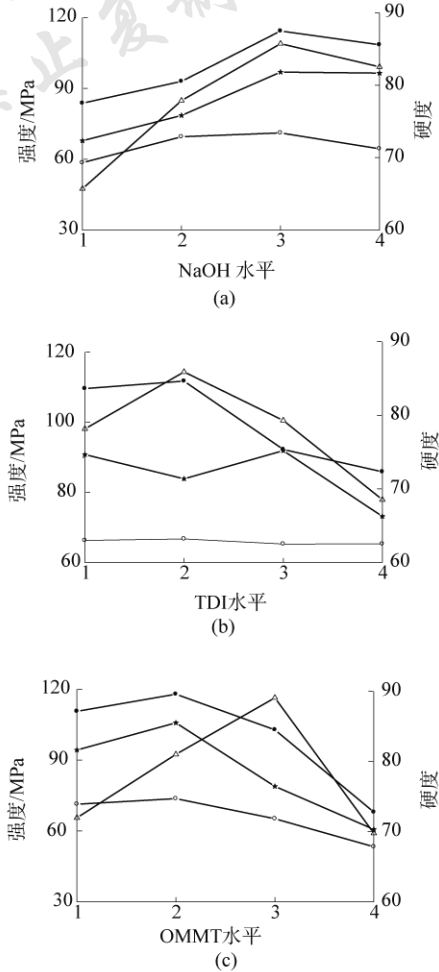
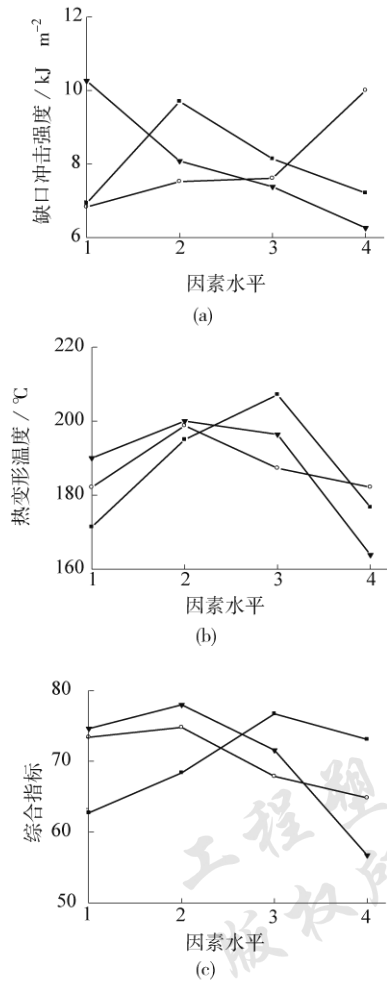


图 3 各因素对强度和硬度的影响



■—NaOH; ○—TDI; ▼—OMMT
a—冲击强度; b—热变形温度; c—综合指标

图4 各因素对缺口冲击强度、热变形温度和综合指标的影响

NaOH用量的增加而先提高后降低,在NaOH用量为0.25份(3水平)时,纳米复合材料的力学强度、硬度和热变形温度最高,用量为0.20份(2水平)时的缺口冲击强度最高。当NaOH用量超过0.25份时,各性能均有下降趋势。这是因为当体系中NaOH浓度高于0.20 mol/100 mol单体时,己内酰胺开环聚合速度显著降低,直至活性中心冻结,结晶度低,甚至没完全聚合,因此强度都较低^[12]。

(2) TDI 用量的影响

从图3b可见,TDI用量对纳米复合材料拉伸强度和压缩强度的影响不明显。TDI用量为0.45份(2水平)时,纳米复合材料的硬度和弯曲强度最大,然后随TDI用量的增加而降低。图4a显示,纳米复合材料的缺口冲击强度随助催化剂TDI用量的增加而提高。这是因为TDI主要是提供反应活性中心,TDI用量增加,反应活性点增多,形成的支链增多,MC尼龙的分子量降低,因此除了冲击强度外,材料

的其它力学性能都下降。

(3) OMMT 用量的影响

图3c显示,OMMT用量在2份(2水平)时,纳米复合材料的弯曲强度、压缩强度最高,当OMMT用量超过2份时,除硬度外,纳米复合材料的其它性能都有下降。由此可说明,少量(1~2份)的OMMT对纳米复合材料的力学性能和耐热性都有增强作用;当用量继续增加时,由于OMMT的阻聚作用,影响聚合反应进行,使聚合物的结晶和聚合度降低,同时OMMT用量增大,容易团聚,纳米复合材料的粘结性变差,OMMT由纳米的增强作用变成了无机材料的填充效应,因此造成性能降低。由图4a可看出,纳米复合材料的缺口冲击强度随OMMT用量增加几乎呈直线降低,说明OMMT对缺口十分敏感。

2.4 优化配方与性能

(1) 优化配方的确定

在多指标正交试验中,一般采用加权综合计分法优选试验配方。综合考虑纳米复合材料对各性能的要求,本实验以缺口冲击强度的权重占30%,拉伸强度、弯曲强度各占20%,压缩强度、硬度、热变形温度各占10%,按下式^[11]分别求取各次试验的综合指标:

$$Y_i = b_{i1}Y_{i1} + b_{i2}Y_{i2} + \cdots b_{ij}Y_{ij}$$

表4、表5是综合指标的极差分析和方差分析结果。由表4、表5可见,OMMT、NaOH和TDI对纳米复合材料的综合性能都有显著影响,影响最大的是OMMT,其次是NaOH,TDI影响最小。由图4c得出最佳配方是:己内酰胺 OMMT :NaOH :TDI =100 :2 :0.25 :0.45。

表 4 综合指标极差分析			
水平	NaOH	TDI	OMMT
K1	61.01	72.32	75.11
K2	70.54	74.79	79.42
K3	78.49	69.62	72.25
K4	72.30	65.60	55.56
R	17.49	9.19	23.86

表 5 综合指标方差分析				
方差来源	NaOH	TDI	OMMT	误差
SSj	628.81	185.80	1307.93	98.73
df	3.00	3.00	3.00	6.00
MSj	209.60	61.93	435.98	16.45
F	12.74	3.76	76.50	
F α	$F(0.05, 3, 6) = 4.76, F(0.01, 3, 4) = 9.78$			

(2) 优化配方的纳米复合材料性能

以优化配方制备纳米复合材料试样,测试其性

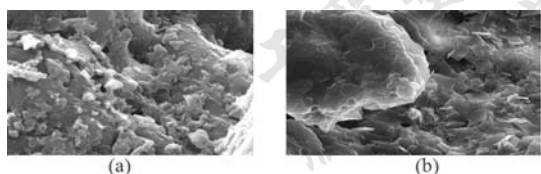
能, 并与未加入 OMMT 的空白试样进行对比, 结果见表 6。

表 6 优化配方纳米复合材料与空白试样性能比较

项 目	空白	优化
弯曲强度 / MPa	116	128
拉伸强度 / MPa	76.2	78.9
压缩强度 / MPa	86.5	114.6
断裂伸长率 / %	29.5	26.5
缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	12.8	10.5
硬度	76.5	98.6
吸水率 / %	0.54	0.42
软化点 / $^{\circ}\text{C}$	203.0	206.0
聚合时间 / min	11.5	22.4
综合指标	78.88	86.45

2.5 纳米复合材料的结构形态

图 5 是纳米复合材料冲击试样断面的 SEM 照片。从图 5a 可见, OMMT 在复合体系中分散基本均匀, 但也有团聚现象, 团聚的粒子直径在 200 nm 左右。图 5b 是优化配方试样的断面形态, OMMT 以一维尺寸约 50 nm 的片状分散在体系中, 且 MC 尼龙的晶体结构也发生了变化, 由球晶变成了片状晶体, 部分 OMMT 成为成核剂。



a—原试样; b—优化试样

图 5 纳米复合材料的 SEM 照片

3 结论

(1) OMMT 对 MC 尼龙的聚合反应有阻聚作用, 在体系中需要加入较多的 NaOH 才可以使反应进行完全。

(2) 加入少量 (1 ~ 2 份) 的 OMMT 可以提高纳米复合材料的多数力学强度和热变形温度, 但会降低材料的缺口冲击强度。

(3) 在试验范围内增加 NaOH 的用量, 提高聚合反应速度有利于提高纳米复合材料的力学强度, 当 NaOH 用量超过 0.20 份时, 纳米复合材料的缺口冲击强度反而下降; 适当增加 TDI 用量, 可以提高纳米复合材料的力学性能和热变形温度, 但当 TDI 用量超过 0.45 份时, 纳米复合材料除缺口冲击强度外, 其它性能均有下降趋势。

(4) 以加权综合计分法优选的试验配方是: 己内酰胺 100 份、OMMT 2 份、NaOH 0.25 份、TDI 0.45 份。

参考文献

- 1 毕大森. 铸型尼龙改性的研究进展. 天津冶金, 2003(6): 7
- 2 叶绑格, 姜俊, 胡萍, 等. 超细滑石粉改性 MC 尼龙的研究. 工程塑料应用, 2004, 32(10): 23
- 3 孙向东, 孙旭东, 王庆, 等. 异辛酸稀土改性 MC 尼龙的研究. 工程塑料应用, 2004, 32(1): 74
- 4 段学民, 陈立功, 周师庸. 粉煤灰增强铸型聚酰胺复合材料的研究. 中国塑料, 2004, 18(9): 47
- 5 王玫瑰, 谭寿再, 张燕忠. 环氧树脂改性 MC 尼龙的研究. 工程塑料应用, 2004, 32(9): 6
- 6 黄丽丹, 林志勇, 钱浩, 等. MC 尼龙 6/纳米 TiO_2 原位纳米复合材料性能研究. 塑料工业, 2005, 33(1): 16
- 7 林轩, 张平民, 尹周澜, 等. MC 尼龙/纳米碳酸钙复合材料最优制备工艺的研究. 塑料工业, 2003, 31(12): 31
- 8 夏和生, 王琪. 聚合物纳米材料研究进展. 化学研究与应用, 2002, 14(1): 27
- 9 严海标, 陈名华, 邝华兴. 聚合物/无机纳米复合材料的进展. 石化技术与应用, 1999(2): 119
- 10 李建钢. 一种纳米基材液相处理设备. CN 2730522. 2005-10-05
- 11 吴亮, 杨大锦. EXCEL 与化学化工试验数据处理. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- 12 杨桂生. 催化剂用量对 MC 尼龙合成、形态与性能的影响. 高分子学报, 1992(2): 15
- 13 [美] R.S. 戴夫, A.C. 卢斯. 高分子复合材料加工工程. 方征平, 沈烈译. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- 14 王有槐. 铸型尼龙实用技术. 北京: 中国石化出版社, 1994.

PREPARATION OF MC NYLON/OMMT NANOCOMPOSITE

Tan Shouzai¹, Wang Meigui¹, Sun Yonghong¹, Wang Ning¹, Zhang Hong^{1,2}

(1. Guangdong Industry Technical College, Guangzhou 510300, China; 2. Guangzhou Bentian Motor Lmt., Guangzhou 510300, China)

ABSTRACT The preparation of MC nylon/organic montmorillonite (OMMT) nanocomposite was studied through orthogonal test method. Through measuring mechanical and thermal properties of composite, effects of OMMT, catalyzer NaOH, catalyzer aid TDI on properties of composite were analysed. The results showed that OMMT was obstructive to polymeric reaction and a small amount of OMMT (1 ~ 2 phr) could improve mechanical strength, hardness and Vicat softening temperature (VST) of the composite. These properties were decreased when continuing increasing OMMT content. The optimal preparation by synthetic method was 100 phr caprolactam, 2 phr OMMT, 0.25 phr NaOH, 0.45 phr TDI.

KEYWORDS montmorillonite, MC nylon, nanocomposite, orthogonal test