

固相剪切碾磨制备 PA6/蒙脱土纳米复合材料^{*}

王 锋 王 琪 陈英红

(四川大学高分子材料工程国家重点实验室,成都 610065)

摘要 采用固相剪切碾磨方法制备尼龙 6/蒙脱土(PA6/MMT) 纳米复合材料。表征了复合材料的结构,研究了其力学性能、热稳定性能及结晶性能。结果表明,PA6/MMT 纳米复合材料的力学性能较 PA6 有较大提高,含 4% MMT 的 PA6/MMT 纳米复合材料的拉伸弹性模量从 2697 MPa 提高到 3299 MPa,拉伸强度从 63.6 MPa 提高到 77.8 MPa;起始分解温度和最大失重温度均高于纯 PA6;PA6/MMT 纳米复合材料中 PA6 的结晶温度和结晶速率提高。

关键词 尼龙 6 蒙脱土 固相剪切碾磨 纳米复合材料

自 1987 年日本丰田中央研究所 A. Okada 等^[1]首次报道利用插层法制备尼龙 6/蒙脱土(PA6/MMT) 纳米复合材料以来,聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料受到广泛关注。研究表明^[2~4],获得高性能聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的关键是层状硅酸盐在基体中的分散及与基体的相互作用。为得到剥离型纳米复合材料,需对层状硅酸盐进行有机化处理,因而导致工艺复杂,成本增加。

磨盘形力化学反应器^[5]是四川大学高分子研究所根据力化学原理研制的专用设备。前期工作表明,利用该设备提供的强大剪切力场可在室温固相条件下有效剥离未经有机化处理的层状硅酸盐,并同时实现无机粒子表面力活化,从而制备聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料^[6~7]。该技术清洁、高效、工艺简单,是一种纳米复合材料制备新技术。笔者利用该技术成功制备了 PA6/MMT 纳米复合材料,对其结构与性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 原材料

PA6:熔体流动速率(MFR) 7.6 g/10 min,巴陵石化公司鹰山石油化工厂;

MMT:美国 Nanocor 公司,未经有机化处理。

1.2 设备仪器

磨盘形力化学反应器:自制;

双螺杆挤出机:SLJ-30 型, L/D=32,隆昌化工机械设备公司;

精密注塑机:K-TEC40 型,德国 Terromatik Milacron 公司;

X 射线衍射(XRD) 仪:DX-1000 型,丹东方圆仪器有限公司;

透射电子显微镜(TEM):Tecnai20 型,荷兰 FEI-Philips 公司;

热重分析(TGA) 仪:TA 2950 型,美国 TA 仪器公司;

差示扫描量热(DSC) 仪:DSC 204 型,德国 Netzsch 公司;

万能材料试验机:INSTRON4302 型,英国 Instron 公司。

1.3 PA6/MMT 纳米复合材料的制备

将质量比为 1:1 的 PA6 与 MMT 混合物在一定压力和转速下于磨盘形力化学反应器中碾磨 40 遍得到 PA6/MMT 复合粉体,然后将上述复合粉体与 PA6 按一定比例混合,在双螺杆挤出机中熔融挤出,切粒、干燥后利用精密注塑机注射成型标准试样。

1.4 性能测试

XRD 分析:Cu 靶, K α 射线辐射源,加速电压 40 kV,管电流 25 mA,扫描速率 0.03°/s;

TEM 分析:加速电压 200 kV,切片厚度 50~100 nm;

TGA 分析:氮气气氛,升温速率 10℃/min,测试温度范围 25~600℃;

DSC 分析:氮气气氛,升、降温速率 10℃/min,测试温度范围 30~260℃;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试,拉伸速率 50 mm/min。

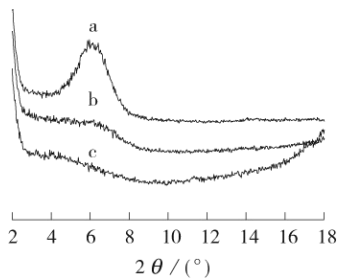
2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

图 1 为 MMT 及 PA6/MMT 复合材料的 XRD 谱图。从图 1 可看出,MMT 在 2 θ 为 6.43° 出现明显的特征衍射峰,按布拉格公式计算得到 MMT 层间距为 1.37 nm。PA6/MMT(50/50) 体系在碾磨 40 遍

^{*} 国家重点基础研究项目(2003CB615600)

收稿日期:2005-12-26



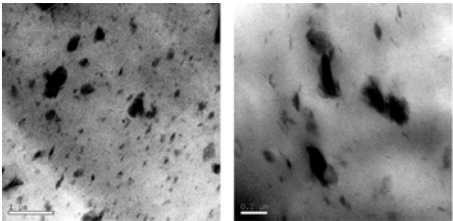
a—MMT; b—PA6/MMT(50/50); c—PA6/MMT(93/7)

图1 MMT 及 PA6/MMT 复合材料的 XRD 谱图

后 MMT 特征衍射峰的强度大大降低,同时固相剪切碾磨还使 MMT 堆积度大幅度减弱,这是由于磨盘形力化学反应器强大的挤压剪切作用促使部分 MMT 片层滑移,从而破坏了晶体的完善程度。而通过熔融挤出得到的 PA6/MMT(93/7) 复合材料的 MMT 特征衍射峰已完全消失,由此可见,MMT 经过固相剪切和熔融剪切作用后,其片层层间距大幅扩大。

2.2 TEM 分析

XRD 反映的是复合材料中 MMT 片层之间的平均层间距,TEM 则直接观察复合材料的形态结构。图2为 MMT 质量分数为 4% 的 PA6/MMT 复合材料的 TEM 照片。图 2a 表明,MMT 均匀分散在基体中,但仍有少量团聚体。图 2b 表明,大部分 MMT 片层的厚度均小于 100 nm,一些已完全剥离的 MMT 片层分散在 PA6 基体中。结合 XRD 分析可知,在固相剪切和熔融剪切作用下,未经有机化处理的 MMT 由较大团聚体减小为平均尺寸较小的团聚体,部分达到完全剥离,这在 XRD 谱图上表现为特征峰强度大大降低。由此得出结论,固相剪切碾磨方法制备了部分剥离型 PA6/MMT 纳米复合材料。



a—放大 20000 倍; b—放大 50 000 倍

图2 PA6/MMT(96/4) 复合材料的 TEM 照片

2.3 PA6/MMT 纳米复合材料的拉伸性能

表1是固相剪切碾磨方法制备的 MMT 含量不同的 PA6/MMT 纳米复合材料的力学性能。从表1可以看出,当 MMT 质量分数小于 4% 时,PA6/MMT 纳米复合材料的拉伸弹性模量和拉伸强度均高于纯

表1 PA6/MMT 纳米复合材料的拉伸性能

试样	MMT 质量 分数 / %	拉伸弹性 模量 / MPa	拉伸强 度 / MPa	断裂伸长 率 / %
P1	0	2 697	63.6	90
P2	0.5	2 881	65.0	176
P3	1	2 643	66.4	93
P4	2	2 851	67.9	86
P5	4	3 299	77.8	51
P6	7	3 192	72.3	32

PA6,并且随 MMT 含量增加,拉伸强度不断提高,拉伸弹性模量则先提高后降低,而后又提高。MMT 质量分数为 4% 时,材料的综合力学性能最好,与 PA6 相比,拉伸弹性模量由 2697 MPa 提高到 3299 MPa,拉伸强度由 63.6 MPa 提高到 77.8 MPa。这是由于 MMT 在 PA6 基体中实现了均匀分散。

2.4 PA6/MMT 纳米复合材料的热性能

图3为 PA6 及 PA6/MMT 纳米复合材料的 TGA 曲线。从图3可以看出,PA6/MMT 纳米复合材料的热稳定性优于纯 PA6,起始分解温度和最大失重温度均向高温方向移动。从表2中 PA6 及 PA6/MMT 纳米复合材料 TGA 数据可以看到,相对于 PA6,MMT 质量分数为 4% 时的 PA6/MMT 纳米复合材料的起始分解温度提高了 28℃,最大失重温度提高了 41℃,这是因为 MMT 均匀分散在 PA6 基体中,阻碍了小分子的扩散。

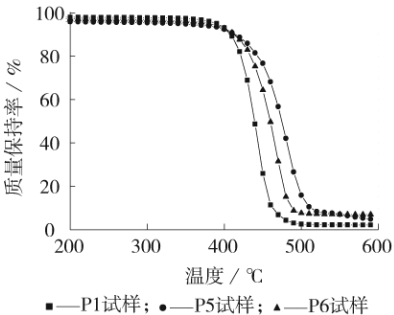


图3 PA6 及 PA6/MMT 纳米复合材料的 TGA 曲线

表2 PA6 及 PA6/MMT 纳米复合材料的 TGA 数据

试样	T_{on} / °C	T_d / °C	T_{end} / °C
P1	419	443	459
P5	447	484	500
P6	436	468	482

注: T_{on} —起始分解温度; T_d —最大失重温度; T_{end} —失重结束温度。

聚合物结晶速率快慢可以由结晶曲线半峰宽描述。表3为 PA6 及 PA6/MMT 纳米复合材料的 DSC 数据。由表3可知,与纯 PA6 相比,复合材料的熔融温度变化不大,但结晶温度上升,而结晶曲线半峰宽减小,说明 MMT 对 PA6 的熔融影响不明显,但由

表 3 PA6 及 PA6/MMT 纳米复合材料的 DSC 数据

试样	$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_c / ^\circ\text{C}$	$\Delta T_h / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_c / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
P1	224.3	184.3	5.9	-74.1
P3	224.8	188.7	4.9	-78.7
P4	224.4	189.0	5.6	-77.8
P5	222.1	189.8	4.2	-68.1
P6	225.0	188.9	4.9	-69.9

注: T_m —熔融温度; T_c —结晶温度; ΔT_h —结晶曲线半峰宽;
 ΔH_c —熔融热焓。

于 MMT 的异相成核作用使 PA6 的结晶温度和结晶速率提高。

3 结论

通过固相剪切碾磨方法制备了部分剥离型 PA6/MMT 纳米复合材料。XRD 显示复合材料中 MMT 的特征衍射峰消失, TEM 照片表明大部分 MMT 被剥离并以小于 100 nm 的厚度均匀分散在 PA6 基体中。与 PA6 相比, MMT 质量分数为 4% 时复合材料的拉伸弹性模量由 2697 MPa 提高到 3299 MPa, 拉伸强度由 63.6 MPa 提高到 77.8 MPa; 热分析表明 PA6/MMT 纳米复合材料中 PA6 的结晶温度

和结晶速率提高, 材料的热稳定性提高。

参考文献

1 Okada A, Kawasumi M, Kurauchi T, et al. Synthesis and characterization of a nylon 6-clay hybrid. *Polym Prep*, 1987, 28: 447

2 Liu Limin, Qi Zongneng, Zhu Xiaoguang. Studies on nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71: 1133

3 Fornes T D, Hunter D L, Paul D R. Nylon-6 nanocomposites from alkylammonium-modified clay: the role of alkyl tail on exfoliation. *Macromolecules*, 2004, 37: 1793

4 Tjong S C, Meng Y Z, Hay A S. Novel preparation and properties of polypropylene-vermiculite nanocomposites. *Chem Mater*, 2002, 14: 44

5 徐僖, 王琪. 力学化学反应器. CN1130545, 1996-09-11

6 Shao Wei, guo, Wang Qi, Li Kanshe. Intercalation and exfoliation of talc by solid-state shear compounding (S^3C) using pan-mill equipment. *Polymer Engineering & Science*, 2005, 45: 451

7 Shao Weiguo, Wang Qi, Ma Hong. Study of polypropylene /montmorillonite nanocomposites prepared by solid-state shear compounding (S^3C) using pan-mill equipment: the morphology of montmorillonite and thermal properties of the nanocomposites. *Polym Int*, 2005, 54: 336

PREPARATION OF PA6/MMT NANO-COMPOSITES BY SOLID STATE SHEAR MILLING METHOD

Wang Feng, Wang Qi, Chen Yinghong

(The State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT PA6/MMT nano-composites were prepared by solid state shear milling (S^3M) method. The structure of the composites were characterized, and the mechanical, thermal and crystalline properties of the composites were studied. The results showed that the mechanical properties of the composites were improved greatly, e. g., the Young's modulus and tensile strength of PA6/MMT composites with 4% MMT were increased from 2697 MPa to 3299 MPa and from 63.6 MPa to 77.8 MPa respectively. Both onset decomposition temperature and peak decomposition temperature of the composites were higher than those of neat PA6. The crystallization rate and crystallization temperature of PA6 in the composites were increased obviously.

KEYWORDS nylon 6, montmorillonite, solid state shear milling, nano-composites

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告, 如读者需要查询更详细的资料或了解情况, 请填写《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料, 以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品, 我社将帮助您联系, 以保证产品质量, 争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No _____

读者姓名 _____ 单位 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ 邮政编码 _____

欲获得《工程塑料应用》 _____ 年第 _____ 期第 _____ 页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够, 请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031