

聚酰胺 66/凹凸棒粘土纳米复合材料的制备及其性能研究

赖仕全^{1,2} 岳莉² 李同生¹

(1. 复旦大学高分子科学系, 上海 200433; 2. 鞍山科技大学化工学院, 鞍山 114044)

摘要 对商品凹凸棒粘土提纯、钠化、有机化后,与聚酰胺 66(PA66)经双螺杆共混挤出得到 PA66/凹凸棒粘土纳米复合材料。用透射电镜(TEM)和扫描电镜(SEM)研究了 PA66/凹凸棒粘土纳米复合材料的微观结构,并测试了复合材料的力学性能和热性能。结果表明,凹凸棒粘土在 PA66 中达到纳米级分散,凹凸棒粘土的粒径小于 100 nm,并且在合适的添加量时复合材料的拉伸强度和热性能都有一定程度的提高。

关键词 聚酰胺 66 凹凸棒粘土 纳米复合材料 性能

聚合物共混改性因其工艺简单,而且能得到性质连续变化的材料,所以在研究和应用领域得到了很大的发展。由于聚酰胺(PA)具有高强韧性、耐磨、自润滑、使用温度范围宽(高温强度好、低温韧性好)、耐油、耐腐蚀,以及较好的成型加工性等优良的综合性能,使其成为目前应用最广泛的一类工程塑料,其产量占工程塑料总产量的 1/3^[1~3]。

云母类硅酸盐如蒙脱土、高岭土、海泡石等由于长径比大及特殊的层状结构,用来作为聚合物的增强材料已引起极大关注^[4,5]。从 1987 年 K. Friedrich 等^[6]首次报道采用原位插层聚合方法制备 PA6/粘土混杂材料以来,日本丰田中央研究院和宇部研究所、中国科学院化学研究所等在 PA6/粘土纳米复合材料的制备、表征、结构研究等方面取得了重要的进展,得到的 PA6/粘土纳米复合材料具有高强度、高模量、高热变形温度及高的阻燃性能^[7,8]。

凹凸棒粘土是一种层链状结构的含水镁铝硅酸盐晶体矿物,其晶体呈棒状、纤维状^[9,10]。凹凸棒粘土有较大的比表面积及良好的稳定性且价格低廉,常用作吸附剂、橡胶填料、钻井泥浆、增稠剂、粘结剂、饲料添加剂等。笔者对商品凹凸棒粘土进行提纯、钠化、有机化后,与 PA66 经双螺杆挤出得到 PA66/凹凸棒粘土纳米复合材料,并对凹凸棒粘土粒子在 PA66 基体中的分布情况及其复合材料的力学性能和热性能进行分析。

1 实验部分

1.1 原料

PA66: Zytel 101L NC10, 美国 Du Pont 公司;
纳米凹凸棒粘土粉末: 江苏明光粘土公司。

1.2 设备仪器

双螺杆挤出机: Polylab 型, 德国 Haake 公司;
注塑机: SZ-20 型, 上海塑料机械厂;

透射电镜(TEM): H-600 型, 日本 Hitachi 公司;

扫描电镜(SEM): JSM-5600LV 型, 日本 JEOL 公司;

电子万能试验机: 5567 型, 美国 Instron 公司;
冲击试验机: XJJ-5 型, 承德试验机责任有限公司;

热重分析(TG)仪: TG209 型, 德国 Netzsch 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC204 型, 德国 Netzsch 公司。

1.3 试样制备

(1) 凹凸棒粘土的预处理

将 50 g 凹凸棒粘土分散在 10% NaCl 溶液中,加入三口烧瓶中搅拌回流 2 h, 过滤烘干得到钠化凹凸棒粘土。将 50 g 钠化凹凸棒粘土分散在 500 mL 去离子水中,加入 10 g 十六烷基溴化胺,超声搅拌 30 min 加入三口烧瓶中,在回流状态下搅拌 4 h, 过滤后用去离子水清洗 3 次,烘干磨碎到粒径小于 75 μm , 得到有机凹凸棒粘土。

(2) 复合材料试样的制备

将 PA66 粒料在真空烘箱中于 100℃干燥 24 h, 然后将 PA66 和在同样条件下干燥的有机凹凸棒粘土混合均匀。用挤出机共混挤出造粒,挤出机机筒各段温度分别设为 265、275、285、295、285℃, 螺杆转速 120 r/min。粒料在真空烘箱中于 70℃干燥后用注塑机注塑成标准试样,料筒两段温度分别设为 280、300℃, 模具温度为室温。

1.4 性能测试

用 TEM 观察凹凸棒粘土的微观结构及其在复

合材料中的形貌并拍照;

- 将复合材料试样在液氮中脆断并对断面喷金,
- 用 SEM 观察凹凸棒粘土在 PA66 中的分布并拍照;
- 拉伸强度按 GB/T 16421 - 1996 测试;
- 冲击强度按 GB/T 16420 - 1996 测试;
- 用 TG 仪对复合材料进行热重分析;
- 用 DSC 仪对复合材料进行热分析。

2 结果与讨论

2.1 凹凸棒粘土及其 PA66 复合材料的微观结构

图 1 是凹凸棒粘土分散在水中的 TEM 照片。从图 1a 可以看出, 凹凸棒粘土呈棒状, 长度为 100 ~1 000 nm, 粒径为 10 ~25 nm。众所周知, 在凹凸棒粘土中除了有凹凸棒晶体外还有石英、碳酸盐等, 这些杂质粒子都有更大的尺寸, 而且在剪切力的作用下很难分散成更小的粒子, 这些大的粒子如果存在于聚合物中会成为应力集中点, 从而降低了聚合物的力学强度, 因此笔者在使用前进行了提纯。从图 1b 可以看出, 提纯后的凹凸棒粘土的杂质含量明显减少, 而且粒径更小、分布更窄, 说明通过超声搅拌的机械化学作用能改善凹凸棒的微观结构, 使其在水中能达到纳米级分散。

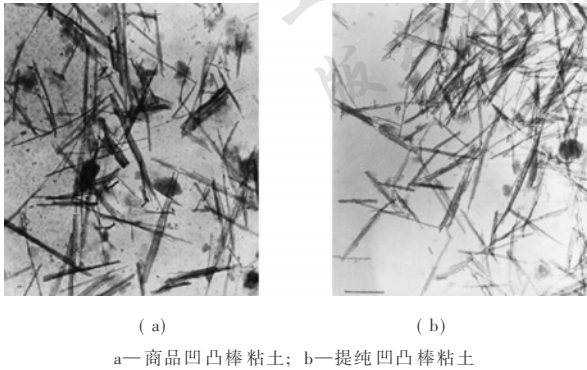


图 1 在水中分散的凹凸棒粘土的 TEM 照片

图 2 是含 5% 凹凸棒粘土的 PA66 复合材料的 TEM 照片, 从图 2 可以看出, 凹凸棒粘土粒子在 PA66 中分散均匀, 也呈棒状结构, 且粒径都小于 100 nm, 但是与在水中的凹凸棒粘土的粒径尺寸相比, 在 PA66 中凹凸棒粘土粒子发生了团聚, 说明凹凸棒粘土在聚合物中比在水中更难分散。

图 3 是 PA66 及其复合材料试样断面的 SEM 照片。从图 3 可以看出, 凹凸棒粘土粒子比较均匀地分散在 PA66 基体中, 但随着其在 PA66 中含量的增加, 它在 PA66 基体中的团聚更明显, 粒径更大。总之, 从 TEM 和 SEM 分析表明, 通过熔融剪切作用能够使凹凸棒粘土在 PA66 基体中达到纳米级分散。

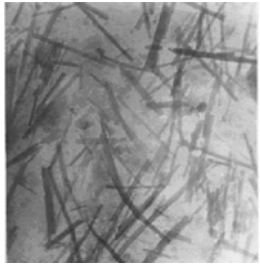


图 2 含 5% 凹凸棒粘土的 PA66 复合材料的 TEM 照片

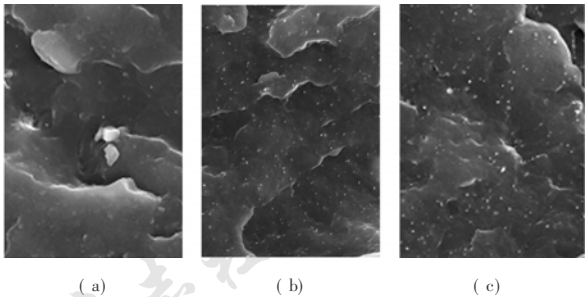


图 3 PA66 及其复合材料试样断面的 SEM 照片

2.2 力学性能分析

凹凸棒粘土含量对复合材料拉伸强度和冲击强度的影响见图 4。

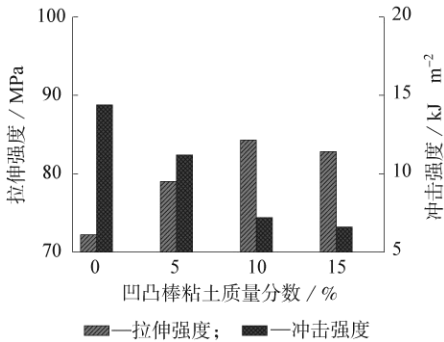


图 4 凹凸棒粘土含量对复合材料拉伸强度和冲击强度的影响

从图 4 看出, 随着凹凸棒粘土含量的增加, 复合材料的拉伸强度先增加后有所减小。当凹凸棒粘土质量分数为 10% 时, 复合材料的拉伸强度最大, 为 84.3 MPa, 比纯 PA66 的拉伸强度约增加 12 MPa, 这可能是纳米凹凸棒粘土的弥散增强作用所致。当凹凸棒粘土质量分数超过 10% 时, 复合材料的拉伸强度减小, 这是因为此时在 PA66 基体中纳米凹凸棒粘土团聚成大粒子, 这些粒子成为了应力集中点, 从而导致了复合材料的力学性能降低。从图 4 还可看出, 复合材料的冲击强度随凹凸棒粘土含量的增加而显著降低, 这可能是凹凸棒粘土粒子的加入使 PA66 的韧性显著降低而脆性增大的缘故。

2.3 热性能分析

图 5 是 PA66 及其复合材料的热失重曲线。从

图 5 看出, 随着凹凸棒粘土含量的增加, 复合材料的热分解温度有所提高; 在相同的温度下, 复合材料的热失重明显小于纯 PA66 的热失重, 说明凹凸棒粘土粒子的加入能明显提高复合材料的热分解温度。

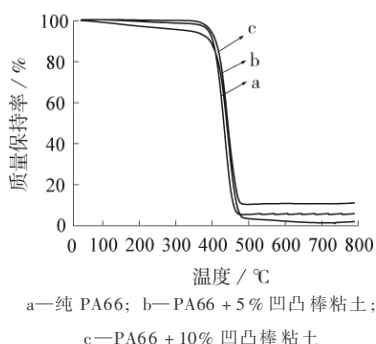


图 5 PA66 及其复合材料的热失重曲线

图 6 是 PA66 及其复合材料的 DSC 曲线。

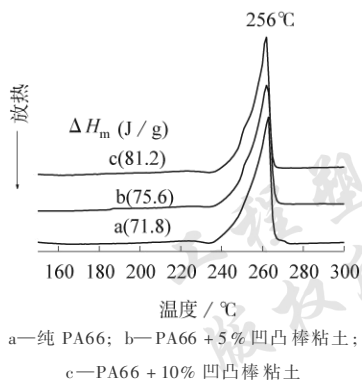


图 6 PA66 及其复合材料的 DSC 曲线

从图 6 可以看出, PA66 及其复合材料的熔融峰及峰形都没有明显的变化, 说明凹凸棒粘土与 PA66 基体之间没有明显的相互作用。另外还可以看到, 随着填充到 PA66 中的凹凸棒粘土含量的增加, 复合材料的吸热能力增加, 说明凹凸棒粘土的加入使复合材料的热稳定性增加。

3 结论

(1) 通过挤出机的熔融剪切作用能使凹凸棒粘土在 PA66 中达到纳米级分散, 凹凸棒粘土的粒径小于 100 nm。随着凹凸棒粘土含量的增加, 凹凸棒粘土粒子在 PA66 中的团聚越明显。

(2) 在适宜的凹凸棒粘土添加量下, 凹凸棒粘土能提高 PA66 的拉伸强度, 但是冲击强度始终降低。

(3) 凹凸棒粘土的加入能提高 PA66 的热稳定性。

参考文献

- 1 Yamaguchi Y. Tribology of Plastic Materials. New York: Elsevier, 1990.
- 2 Watanabe M, Yamaguchi H. The friction and wear properties of nylon. Wear, 1986, 110: 379
- 3 Watanabe M, Karasawa M, Matsubara K, et al. The frictional properties of nylon. Wear, 1968, 12: 185
- 4 Cho J W, Paul D R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. Polymer, 2001, 42: 1083
- 5 Fomes T D, Yoon P J, Hunter D L, et al. Effect of organoclay structure on nylon 6 nanocomposites morphology and properties. Polymer, 2002, 43: 5915
- 6 Friedrich K, Lu Z, Hager A M. Recent advances in polymer composite's tribology. Wear, 1995, 190: 139
- 7 Suarez Barrios M, Flores Gonzalez L V, Vicenle Rodriguez M A, et al. Acid activation of a polygorskite with HCl: Development of physico-chemical, textural and surface properties. Apples Clay Science, 1995, 10: 24
- 8 Van Olphen H, Fripiat J J. Data Handbook for Clay Materials and Other Non-Metallic Minerals. New York: Pergamon Press, 1999.
- 9 Serratos J M. Surface properties of fibrous clay minerals (polygorskite and sepiolite). Developments in Sedimentology 27, Proceeding of the International Clay Conference, Oxford, Elsevier Amsterdam, 1978.
- 10 Van Olphen H, Fripiat J J. Data Handbook for Clay Materials and Other Non-Metallic Minerals. New York: Pergamon Press, 1979.

STUDY ON PROPERTIES AND PREPARATION OF POLYAMIDE 66/ATTAPULGITE NANOCOMPOSITES

Lai Shiquan^{1,2}, Yue Li², Li Tongsheng¹

(1. Department of Polymer Science, Fudan University, Shanghai 200433, China;

2. Institute of Chemical Engineering, Anshan University of Science and Technology, Anshan 114004, China)

ABSTRACT Polyamide 66/attapulgite nanocomposite was prepared by mixing attapulgite particles which were purified, treated by sodium chloride and organized beforehand with polyamide 66 by using two-screw mixer. The microstructure of attapulgite in polyamide 66 matrix was studied by transmission electron microscope and scanning electron microscope, and the mechanical and thermal properties of the composite were also tested. The results showed that diameter of attapulgite particles in polyamide matrix was less than 100 nm. Moreover, tensile strength and thermal properties of the polyamide 66 nanocomposites were improved to a certain degree by filling appropriate content of attapulgite particles to polyamide polymer.

KEYWORDS polyamide 66, attapulgite, nanocomposites, property