

尼龙 11/蒙脱土纳米复合材料的研究

李迎春 胡国胜 朱 华 周应学

(华北工学院,太原 030051)

摘要 采用熔体插层法制备了尼龙 11/蒙脱土纳米复合材料。研究了纳米蒙脱土对尼龙 11 力学性能的影响。结果表明,在蒙脱土含量为 5% 时,尼龙 11/蒙脱土纳米复合材料的冲击强度达到最大值,是纯尼龙 11 冲击强度的 2.5 倍;随着蒙脱土含量的增加,复合材料的拉伸强度先降低后升高,但变化幅度不大。通过电镜观察冲击断面形态发现,蒙脱土以片状形式均匀分散在尼龙 11 基体中,受冲击时基体产生了屈服。

关键词 尼龙 11 纳米蒙脱土 熔体插层 纳米复合材料

尼龙 11 树脂具有吸水率低、耐油性好、耐低温、耐白蚁、易于加工等优点,是一种高性能的工程塑料,可应用于汽车、军械、电缆、机械、电子电气、体育用品、食品、医用器械等方面^[1]。蒙脱土是一种由纳米厚度的硅酸盐片层构成的粘土,片层间距为 0.96 ~2.1 nm。聚合物通过插层复合的方法进入硅酸盐片层之间,使片层间距增大,在随后的复合过程中蒙脱土剥离为纳米片层均匀分散到聚合物基体中,因而所得到的纳米复合材料具有不同于一般复合材料的物理力学性能。

将蒙脱土通过插层复合的方法填充到尼龙 11 基体中,实现蒙脱土和尼龙 11 在纳米尺度上的复合。由于纳米小尺寸效应和好的界面粘接,可以预期这种复合材料具有优异的力学性能和耐热性,且其阻隔性能及耐候性均有所提高,还能保持尼龙 11 优良的耐油性^[2]。高性能高分子材料是当今材料领域的发展方向,以前重价格、轻性能的思想正在被重优良性能和合理价格的思想所代替,尼龙 11 及其复合材料符合这一发展观念,成为重要的高分子材料之一。笔者制备了具有优良性能的尼龙 11/蒙脱土纳米复合材料,并研究了其力学性能与形态结构。

1 实验部分

1.1 主要原材料

纳米蒙脱土:浙江丰虹粘土化工有限公司;

尼龙 11:华北工学院高分子研究所。

1.2 仪器与设备

注塑机:SZ-100/80 型,上海塑料机械厂;

万能试验制样机:ZHY-W 型,承德试验机总厂;

平行双螺杆混炼挤出机:SHJ-36 型,南京诚盟机械有限公司;

机械式拉力试验机:LJ-10000 型,承德试验机

总厂;

悬臂梁冲击试验机:UJ-40 型,承德试验机总厂;

扫描电子显微镜(SEM):S-530 型,日本日立公司。

1.3 试样制备

将尼龙 11 在真空烘箱内于 80℃ 连续烘 8 h 以上,然后将其与纳米蒙脱土按不同的比例混合,用双螺杆挤出机混合造粒。挤出机自加料段到机头温度依次为 195、200、205、207、208、210、213、215、220℃,螺杆转速为 100 r/min。

将挤出粒料再在真空烘箱中于 80℃ 连续烘 8 h 以上,用注塑机注塑成试样,注塑机的温度自加料段到喷嘴依次为 200、208、218℃,冲击试样在万能试验制样机上铣出缺口。

1.4 性能测试

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-1989 测试;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试。

1.5 形态结构观察

将标准缺口冲击试样断面真空镀金,用 SEM 在氮气氛围中观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 尼龙 11/蒙脱土纳米复合材料的冲击强度

纳米蒙脱土的含量对尼龙 11/蒙脱土纳米复合材料缺口冲击强度的影响见图 1。由图 1 可以看出,复合材料的缺口冲击强度随纳米蒙脱土含量的增加而提高,在纳米蒙脱土含量为 5% 左右时达到最大值,为纯尼龙 11 的 2.5 倍;但随后复合材料的缺口冲击强度随纳米蒙脱土含量的增加反而降低。

产生这种现象的原因是蒙脱土的含量较少时, 它能很好地分散在尼龙 11 基体中, 同时纳米蒙脱土与尼龙 11 大分子链端产生了较强的离子键相互作用^[3], 形成链间的化学交联。另外, 吸附了高分子链的纳米蒙脱土片层能起到均匀分布载荷的作用, 当受到外力时, 蒙脱土作为应力集中点能够产生银纹并带动基体尼龙 11 屈服一起抵抗外力, 从而起到增韧作用。当纳米蒙脱土含量超过 5% 时, 纳米蒙脱土与尼龙 11 大分子链端产生的离子键增多, 分子链的刚性增加, 表现为缺口冲击强度降低。

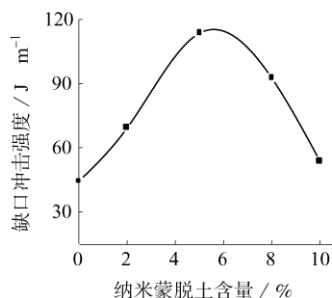


图 1 纳米蒙脱土含量对复合材料缺口冲击强度的影响

2.2 尼龙 11/蒙脱土纳米复合材料的拉伸强度

纳米蒙脱土的含量对尼龙 11/蒙脱土纳米复合材料拉伸强度的影响见图 2。由图 2 可以看出, 随纳米蒙脱土含量的增加, 复合材料的拉伸强度先降低后升高, 但变化幅度很小。产生这种现象的原因是纳米蒙脱土均匀分散在连续的尼龙 11 基体中, 纳米蒙脱土与尼龙 11 大分子链端产生了较强的离子键相互作用^[3], 形成链间的化学交联, 当纳米蒙脱土含量较少时, 这种相互作用较弱, 表现为拉伸强度略有降低。随纳米蒙脱土含量的增加, 这种相互作用逐渐增强, 分子之间的交联点增多, 表现为拉伸强度增大。

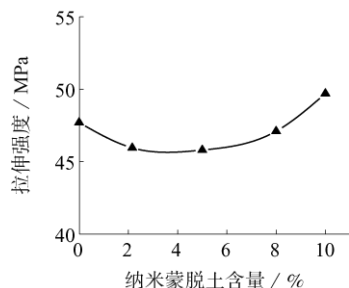


图 2 纳米蒙脱土含量对复合材料拉伸强度的影响

2.3 尼龙 11/蒙脱土纳米复合材料的断裂伸长率

纳米蒙脱土的含量对尼龙 11/蒙脱土纳米复合材料断裂伸长率的影响见图 3。由图 3 看出, 随纳米蒙脱土含量的增加, 复合材料的断裂伸长率逐渐

降低。产生这种现象的原因是纳米蒙脱土片层限制了尼龙 11 大分子的运动, 在拉伸过程中尼龙 11 分子不能沿拉伸方向有效地取向而变得易于断裂。

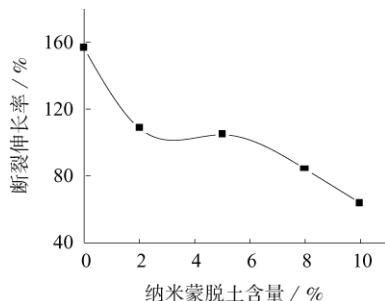
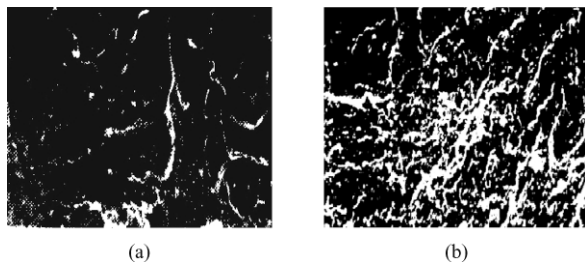


图 3 纳米蒙脱土含量对复合材料断裂伸长率的影响

2.4 尼龙 11/蒙脱土纳米复合材料的形态结构

尼龙 11/蒙脱土纳米复合材料的冲击断面 SEM 照片见图 4。在图 4 中, 白色的为纳米蒙脱土分散相, 黑色的为尼龙 11 基体。由图 4 可以看出, 纳米蒙脱土主要以片状比较均匀地分散在尼龙 11 基体中, 在纳米蒙脱土片层周围存在细小的银纹。纳米蒙脱土与尼龙 11 基体间的界面并不明显, 说明两者之间存在较强的相互作用。另外, 从断面形貌看纯尼龙 11 试样断面整齐, 呈典型的脆性断裂特征(图 4 未示出), 而纳米蒙脱土含量为 5% 和 8% 的尼龙 11/蒙脱土纳米复合材料的断面呈河流状, 有明显的被牵引的痕迹, 说明复合材料在断裂过程中发生了较大的塑性变形。



a—纳米蒙脱土含量为 5%；b—纳米蒙脱土含量为 8%

图 4 尼龙 11/蒙脱土纳米复合材料的冲击断面 SEM 照片

由断面形态可以看出, 当尼龙 11/蒙脱土纳米复合材料受到外力时, 纳米蒙脱土片层作为应力集中点产生银纹, 耗散一部分能量, 同时纳米蒙脱土带动基体产生屈服而耗散了更多的能量, 从而使复合材料的冲击强度得到提高^[4]。

3 结论

(1) 在纳米蒙脱土含量为 5% 时, 尼龙 11/蒙脱土纳米复合材料的冲击强度达到最大值, 是纯尼龙 11 冲击强度的 2.5 倍。

(2) 随着纳米蒙脱土含量的增加, 尼龙 11/蒙脱

土纳米复合材料的拉伸强度先降低后升高,但变化幅度不大。

(3) 随着纳米蒙脱土含量的增加,尼龙 11/蒙脱土纳米复合材料的断裂伸长率逐渐降低。

参考文献

1 李齐方,陈松,金日光. 尼龙 11 研究的发展与展望. 化工进展,

1998(3):17

2 王新宇,漆宗能,王拂松. 聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料制备及应用. 见:全国高分子材料工程应用研讨会论文集. 1998. 23

3 乔放,李强,漆宗能,等. 聚酰胺/粘土纳米复合材料的制备、结构表征及性能研究. 高分子通报, 1997(3):135

4 朱晓光,漆宗能. 聚合物增韧研究进展. 材料研究学报, 1997, 11(6):623

STUDY ON NYLON 11/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITE

Li Yingchun, Hu Guosheng, Zhu Hua, Zhou Yingxue

(North China Institute of Technology, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT The nylon 11 /montmorillonite nanocomposite was prepared by melt intercalation method. The effect of nanomontmorillonite on the mechanical property of nylon 11 was studied. The results indicated that when the content of nanomontmorillonite was 5%, the impact strength of nylon 11 /montmorillonite nanocomposite was the maximum, which was 2.5 times of that of neat nylon 11. The tensile strength of the composite varied little when the content of nanocomposite increased. By observing the SEM photo of fracture surface, it was found that montmorillonite layers dispersed well in nylon 11 matrix and the matrix yield happened.

KEYWORDS nylon 11, nanomontmorillonite, melt intercalation, nanocomposite

国通欲建西南最大塑管生产基地

安徽国通高新管业股份有限公司年产 15 万 t 的管材项目于 2004 年落户重庆涪陵。这是西南地区最大的塑料管材生产基地项目。该项目由安徽国通高新管业股份有限公司、重庆水务集团和重庆宏腾广告公司联合出资,三年总投资 12 亿元,一期将投入 2.5 亿元,2004 年底管材产品在重庆上市。该项目占地 7500 hm²,完全建成后,将达到年产 15 万 t 塑料管材的产能,包括 5 万 t 排水排污管、5 万 t 供水管和 5 万 t 燃气输送管。它生产的新型塑料管材,不仅能够满足重庆基建所需,同时还将开拓西南其它市场。(徐文)

格鲁伯亚洲生产基地落户山东

奥地利格鲁伯集团在亚洲的生产基地——山东格鲁伯挤出技术有限公司近日在济南成立。格鲁伯公司是世界著名塑料型材挤出模具、挤出设备供应商,其在华子公司——山东格鲁伯挤出技术有限公司位于济南市章丘明水经济开发区内,注册资金为 2 100 万人民币,总投资 5 100 万人民币,以塑料型材挤出模具设计、制造和技术服务为主。山东格鲁伯公司将依托总公司雄厚的技术实力为中国及亚洲客户提供高品质、高性价比的产品及专业化的技术服务,全力帮助广大型材厂家提高其产品质量。(梁东河)

日本开发半永久抗静电 PE 板材

日本 JSP 公司最近开发出一种永久抗静电的不交联发泡 PE 板材 Milamad A,该产品利用了 JSP 公司独特的高分子抗静电剂的微分散技术,可使表面电阻稳定地保持在 1 ×10¹¹ ~1 ×10¹² Ω 范围内,并保持材料原有的冲击性能、节省能源和可回收性等优点。

Milamad A 主要用于要求具有抗静电性能的 IT 行业有关制品及食品等缓冲包装材料,它可以避免静电导致的表面吸附尘埃和污染物引起的弱电等。(毅佳)

我国双峰聚乙烯生产发展迅速

我国近年双峰聚乙烯(PE)生产迅速发展。全球最大的 25 万 t/a 全密度双峰 PE 装置 2002 年在上海石油化工公司投产,该装置引进北欧化工公司“北星双峰”技术,采用气相反应釜超临界丙烷工艺。大庆石油化工公司塑料厂双峰 HDPE 专用树脂 6366M、5305E 产品通过黑龙江省石化工业局的鉴定,这两种产品具有相对分子质量分布宽、相对分子质量大小适宜、加工性能优异和制品性能俱佳的特点,为我国增加了两种双峰型高性能专用树脂产品。上海石油化工公司 25 万 t/a 全密度双峰 PE 装置生产的双峰 PE 树脂不仅使产品有优良的物理力学性能,而且大大改善了其加工性能,在强度、稳定性、低收缩性、抗开裂性等方面有着其它产品不可替代的优点。该装置可生产用于薄膜、吹塑、挤出涂层、管材、电缆护套料和注塑等六大类的高性能塑料专用料。其中第三代 PE 管材料 PE100 是国内唯一能制造高压燃气管道的 PE 专用料,在充分保证强度的同时,可大大降低管道的壁厚,节约大量材料。该装置生产的电缆护套料加工生产的电缆无故障,工作时间比传统产品提高 4 倍以上。

目前,我国双峰 PE 的生产厂家有 4 家,总生产能力为 69 万 t/a,其中上海石油化工公司生产能力为 25 万 t/a,采用“北星双峰”生产工艺;北京燕山石化公司生产能力为 14 万 t/a,采用国内设计淤浆法生产工艺;扬子石油化工公司生产能力为 14 万 t/a,采用三井淤浆法生产工艺;大庆石油化工公司生产能力为 16 万 t/a,采用三井淤浆法生产工艺。扬子石油化工公司、北京燕山石化公司及大庆石油化工公司都是采用 2 个串联反应器生产双峰 HDPE 的技术。扬子石化公司双峰 HDPE 产品牌号为 YZ-600、北京燕山石化公司的双峰 HDPE 产品牌号为 7000F。目前我国还没有采用单反应器生产双峰 PE 的生产厂家。(金山)