

原位插层聚合 PA6/OMMT 纳米复合材料的性能

欧育湘¹ 吕连营^{1,2} 吴俊浩³

(1. 北京理工大学国家阻燃材料实验室, 北京 100081; 2. 石家庄师范专科学校化学系, 石家庄 050801;

3. 中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032)

摘要 以自行合成的 NJ-1 型插层剂对蒙托土(MMT)进行改性,并以 X 射线衍射、傅立叶变换红外光谱及热重分析表征了改性蒙脱土(OMMT)的性能。采用单体熔体插层-原位本体聚合的方法,制备了 PA6/OMMT 纳米复合材料,测定了该材料的热稳定性及力学性能。结果表明,含 1.2% OMMT 的 PA6/OMMT 纳米复合材料的拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量较 PA6 分别提高 14%、16.2% 及 38.1%,断裂伸长率及冲击强度则分别下降 37.7% 及 4.5%。

关键词 尼龙 6 蒙托土 插层聚合

插层复合法是制备聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料最具实际应用价值的一种方法,它又可分为聚合物直接插层及单体插层原位聚合两大类^[1]。对于制备尼龙 6(PA6)/改性蒙脱土(OMMT)纳米复合材料,单体插层原位聚合是很适用的^[2,3],该法包括蒙脱土(MMT)的离子交换及单体插层和聚合两步,不过日本还提出一步法,即将离子交换、单体插层及原位聚合一步完成^[4]。

OMMT 及 PA6/OMMT 纳米复合材料的结构与性能常以 X 射线衍射(XRD)、热重分析(TGA)、差示扫描量热(DSC)、傅立叶变换红外光谱(FTIR)、透射电子显微镜(TEM)及核磁共振(NMR)等分析及表征。但对于这类图谱,文献报道的还不是很多。笔者以自行合成的 NJ-1 型插层剂对 MMT 进行改性制得 OMMT,再以单体熔体插层-原位本体聚合法制得 PA6/OMMT 纳米复合材料,以 XRD、FTIR、TGA 等表征了 OMMT 和 PA6/OMMT 纳米复合材料的结构与性能,并测定了 PA6/OMMT 纳米复合材料的力学性能。

1 实验部分

1.1 主要原料

MMT: 钠基,离子交换容量 105~110 mmol/100 g,河北丰润县化工厂;

插层剂: NJ-1 型,自制;

改性剂: D1812,即双(十八烷基)二甲基氯化铵,中国石化聚酰胺技术开发中心;

己内酰胺: 太原化工厂。

1.2 主要设备及仪器

XRD 仪: X¹Pert Pro 型,荷兰 Philips 公司;

FTIR 仪: MAGNA 560 型,美国 Nicolet 公司;

TGA 仪: DUPONT TGA-2950 型,美国 Du Pont 公司。

1.3 材料制备

(1) OMMT 的制备

将钠基 MMT 置于定量的去离子水中,搅拌使之均匀分散,同时将一定量的 NJ-1 型插层剂溶于定量去离子水中,制成溶液。将 MMT 分散液加热至 80℃,向其中加入插层剂溶液,在 80℃下继续搅拌 3~4 h。冷却,过滤,将滤饼用 80℃去离子水洗涤数次,以除去残余的有机物。过滤出 OMMT,在 60~80℃、1.5~2.0 kPa 下干燥,再研磨备用。

(2) PA6/OMMT 纳米复合材料的制备

采用单体熔体插层-原位本体聚合方法,将自制的 OMMT 与己内酰胺熔融混合,再加入引发剂,在 260℃下开环聚合,即制得 PA6/OMMT 纳米复合材料。制备过程如图 1 所示。

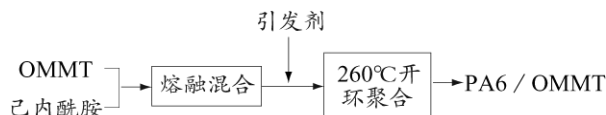


图 1 PA6/OMMT 纳米复合材料制备流程图

2 结果与讨论

2.1 OMMT 的性能

(1) XRD 分析

图 2 为 MMT 及 OMMT 的 XRD 谱图。MMT 中整齐有序的硅酸盐片层在 XRD 图中呈现对应的衍射峰,由 $2\theta = 5.68^\circ$, 根据 Bragg 方程计算出片层间距 $d = 1.55$ nm。MMT 经改性处理后,有机阳离子进入其片层间,OMMT 的层间距增大,表现为衍射峰

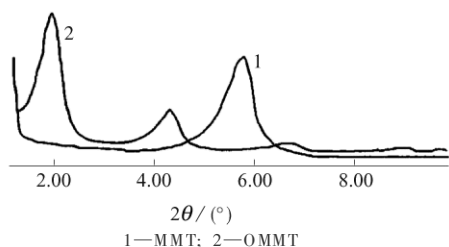


图 2 MMT 及 OMMT 的 XRD 图

明显向小角方向移动, 且出现两个衍射峰, 其 2θ 分别为 4.40° 和 2.11° , 对应的片层间距分别为 2.01 nm 和 4.18 nm。但 OMMT 经高温加热后, 层间距会减小, 不过仍大于 MMT。

(2) FTIR 光谱分析

图 3 为 MMT 及 OMMT 的 FTIR 图谱。其中 1050 cm^{-1} 和 1150 cm^{-1} 的强吸收峰属于 MMT 中 Si—O—Si 对称弯曲振动和伸缩振动, 520 cm^{-1} 和 460 cm^{-1} 处的 2 个强吸收峰分别为八面体中 Al—O 键的伸缩振动和四面体中 Si—O 键的弯曲振动。OMMT 光谱中 2850 cm^{-1} 和 2950 cm^{-1} 的吸收峰为亚甲基的伸缩振动; 1474 cm^{-1} 的吸收峰则是亚甲基的弯曲振动。亚甲基是改性剂中的有机基团, 说明这类有机基团已进入 MMT 层间。

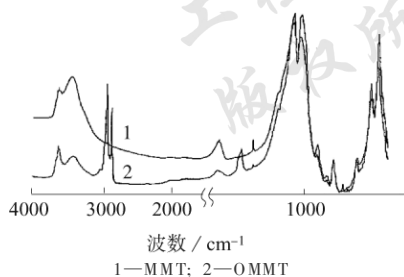


图 3 MMT 及 OMMT 的 FTIR 图谱 (KBr 压片法)

(3) 热稳定性

图 4 为 MMT 及两种 OMMT 的 TGA 曲线。从图 4 可以看出, 有机改性剂 D1812 改性的 MMT 热分解温度降低。NJ-1 改性的 MMT 由于插层剂与 MMT 以离子键结合, 故热稳定性几乎可与 MMT 相比。在 PA6 的加工温度 $260\sim 280^\circ\text{C}$ 内, MMT 的热失重率在 2% 以下, NJ-1 改性的 MMT 与此相近。500 $^\circ\text{C}$ 的条件下, NJ-1 改性 MMT 的质量保持率仍可达 90% 以上。但 D1821 改性 MMT 的热稳定性则远为逊色, 它在 PA6 加工温度下的热失重率超过 15%, 500 $^\circ\text{C}$ 时则达约 40%。显然, D1821 改性的 MMT 不能满足 PA6 加工温度的要求, NJ-1 改性的 MMT 则可用于制备 PA6/OMMT 复合材料而不必担心其发生热分解。

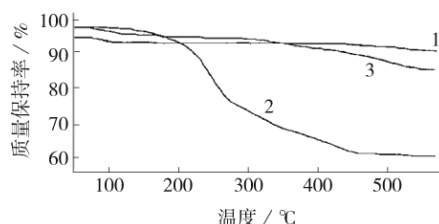


图 4 MMT 及 OMMT 的 TGA 曲线 (升温速度

$10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 氮气气氛)

2.2 PA6/OMMT 纳米复合材料的结构与性能

(1) XRD 分析

图 5 为 PA6/MMT 及 PA6/OMMT 纳米复合材料的 XRD 图谱 (Cu 辐射源, 粉末法)。前者由于 MMT 片层没有剥离, 因而呈现层状结构衍射峰; 后者由于己内酰胺进入 MMT 层间聚合, 使 MMT 片层充分剥离并分散在 PA6 基体中, 所以其 XRD 图上层状结构的衍射峰消失, 仅显示 PA6 的无规宽漫散射峰。

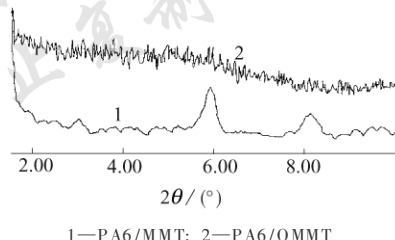
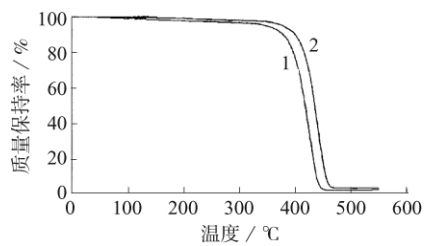


图 5 PA6/MMT 及 PA6/OMMT 纳米复合材料的 XRD 图

(2) TGA 分析

图 6 为 PA6 及含 2.5% OMMT 的 PA6/OMMT 纳米复合材料的 TGA 曲线。从图 6 可以看出, PA6 及 PA6/OMMT 纳米复合材料的热分解过程是相似的, 低于 350 $^\circ\text{C}$ 分解缓慢, 高于 350 $^\circ\text{C}$ 后分解加快, PA6 及 PA6/OMMT 纳米复合材料分别在 400 ~ 420 $^\circ\text{C}$ 及 430 ~ 460 $^\circ\text{C}$ 时分解速率达到峰值, 500 $^\circ\text{C}$ 以上形成残炭。PA6/OMMT 纳米复合材料的 TGA 曲线较 PA6 右移, 即纳米复合材料的热稳定性有所提高。表 1 为失重率相同时, PA6 及 PA6/OMMT 纳米复合材料的相应温度。与 PA6 相比, 含 3.5% OMMT 的 PA6/OMMT 纳米复合材料在失重 20%、50% 及 80% 时的温度可分别提高 30.3、18.6 $^\circ\text{C}$ 及 49.6 $^\circ\text{C}$ 。但当 OMMT 含量为 1.2% 时, 只有失重 20% 时温度能提高 14.1 $^\circ\text{C}$, 失重 50% 及 80% 时温度只能提高 2 ~ 6 $^\circ\text{C}$ 。

从表 1 还可以看出, 在热失重率相同时, PA6/OMMT 的温度较 PA6 高, 即同一温度下, PA6/OMMT 纳米复合材料热失重量明显降低。这可能是由



1—PA6; 2—含 2.5 % OMMT 的 PA6/OMMT

图 6 PA6 及 PA6/OMMT 纳米复合材料的 TGA 曲线

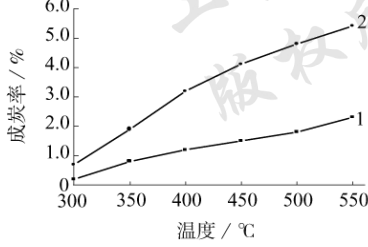
于 OMMT 片层在 PA6 中形成纳米级分散后, 对材料的传热增加阻隔, 且在一定程度上抑制了 PA6 分子链及相应自由基的运动, 因而使 PA6 降解反应速率有所降低所致。

表 1 PA6 及 PA6/OMMT 纳米复合材料的热失重温度

	OMMT 含量 / %	热失重温度 / °C		
		失重 20%	失重 50%	失重 80%
PA6		398.5	430.2	440.7
PA6/OMMT	1.2	412.6	432.8	446.2
PA6/OMMT	3.5	428.8	448.8	490.3

注: TGA 分析的升温速率 10 °C / min, 氮气氛围。

图 7 是 PA6 及 PA6/OMMT 纳米复合材料在 360 ~ 500 °C 下的成炭率。400 °C 及 500 °C 时, PA6/OMMT 纳米复合材料的成炭率比 PA6 分别高约 2 % 和 3 %, 这与材料中所加 OMMT 的量比较接近。



1—PA6; 2—含 3.5 % OMMT 的 PA6/OMMT

图 7 PA6 及 PA6/OMMT 纳米复合材料的成炭率

(3) 力学性能

表 2 为以单体熔体插层 - 原位本体聚合法制得的 PA6/OMMT 纳米复合材料的力学性能及其与文献[5]报道的本体聚合 PA6/OMMT 纳米复合材料的比较。

从表 2 可以看出, OMMT 含量为 1.2 % 时, PA6/OMMT 纳米复合材料的拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量比 PA6 分别提高了 14.0 %、16.2 % 及 38.1 %, 而断裂伸长率及冲击强度则分别下降了

表 2 单体熔体插层原位本体聚合法制得的 PA6/OMMT 纳米复合材料力学性能

性能	PA6	PA6/OMMT		文献[5]数据	
		OMMT 含量 1.2 %	OMMT 含量 3.5 %	PA6	PA6/OMMT (5.0 %)
拉伸强度 / MPa	80.9	92.2 (14.0 %)	96.2 (18.9 %)	81	93 (14.8 %)
断裂伸长率 / %	53.0	33.0 (-37.7 %)	32.0 (-39.6 %)	100	
弯曲强度 / MPa	122.6	142.4 (16.2 %)	142.5 (16.2 %)	108	158 (31.6 %)
弯曲弹性模量 / GPa	2.15	2.97 (38.1 %)	3.31 (54.0 %)	2.9	4.5 (55.2 %)
悬臂梁缺口冲击强度 / J · m ⁻¹	24.2	23.1 (-4.5 %)	20.7 (-14.5 %)	49	45 (-8.2 %)

注: 括号内数据为 PA6/OMMT 与 PA6 相比所增高的比例, 负号表示降低。

37.7 % 及 4.5 %。将 PA6/OMMT 纳米复合材料中的 OMMT 含量由 1.2 % 增加至 3.5 %, 所增加的 OMMT 对材料力学性能的影响远不如低用量时明显, 特别是对断裂伸长率及弯曲强度的影响更微。

3 结论

(1) 以 NJ-1 型插层剂制得了 OMMT, 用 XRD、FTIR 及 TGA 表征了其性能, 其层间距达 4.18 nm, 260 ~ 280 °C 下失重率约 2 %, 适用于制备 PA6/OMMT 纳米复合材料。

(2) 用单体插层 - 原位本体聚合法制得了 PA6/OMMT 纳米复合材料。当 OMMT 的含量为 1.2 % ~ 3.5 % 时, PA6/OMMT 纳米复合材料的热稳定性及成炭率均优于 PA6。OMMT 含量为 1.2 % 的 PA6/OMMT 纳米复合材料拉伸强度、弯曲强度及弯曲弹性模量比 PA6 分别提高 14.0 %、16.2 % 及 38.1 %, 而断裂伸长率及冲击强度则分别下降 37.7 % 及 4.5 %。

参考文献

1 李昕, 欧育湘. PLS 纳米复合材料. 高分子材料科学与工程, 2003, 19 (2) : 1

2 李凤生, 杨毅. 纳米/微米复合技术及应用. 北京: 国防工业出版社, 2002. 252

3 Giannelis E. Polymer-layered silicate nanocomposites: synthesis, properties and applications. Adv Materials, 1996, 38: 29

4 张树龙, 高树理. 纳米改性剂. 北京: 国防工业出版社, 2004. 43

5 马永梅, 漆宗能. 聚合物/层状无机物纳米复合材料. 塑料, 2001, 30 (6) : 9

PERFORMANCE OF PA6/OMMT NANOCOMPOSITE PREPARED BY IN SITU
INTERCALATION POLYMERIZATION

Ou Yuxiang¹, L ü Lianying^{1, 2}, Wu Junhao³

(1. National Laboratory of Flame-Retarded Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Chemistry Department, Shijiazhuang Normal College, Shijiazhuang 050801, China;

3. Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China)

ABSTRACT Montmorillonite (MMT) was modified by using self-made NJ-1 intercalating agent. The performance of the organized MMT (OMMT) was characterized via X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and thermal gravimetric analysis (TGA). PA6/OMMT nanocomposites were prepared by using monomer melt intercalation-in situ bulk polymerization technology, and their thermal stability and mechanical properties were measured. The results showed that the tensile strength, flexural strength and modulus of elasticity in flexure increased by 14%, 16.2%, 38.1% separately than those of PA6, while the breaking elongation and impact strength decreased by 37.7% and 4.5% respectively, when the content of OMMT was 1.2%.

KEYWORDS nylon 6, montmorillonite, intercalation polymerization

欢迎订阅 2005 年《化工科技市场》杂志

《化工科技市场》由全国化工商品情报中心站主办, 北京慧聪国际资讯有限公司协办, 面向国内外公开发行的国家级化工科技类月刊。本刊 1978 年创刊, 是“CNKI 中国期刊全文数据库”收录期刊、“中国科技期刊数据库”收录期刊、“万方数据-数字化期刊群”收录期刊、“中国学术期刊综合评价数据库”统计源期刊, 被评为首届《CAJ-CD 规范》执行优秀期刊。本刊全面报道国内外最新化工技术进展及市场发展趋势, 内容涵盖无机化工、有机化工、高分子化工、精细化工、生物化工、化工环保、化工设备、化工自动化及仪表、化工技术与经济等学科和领域。主要栏目: 发展论坛、科研与开发、技术与创新、装备应用、调研报告选登; 政策导向、行业动态、新产品新技术、技术转让与合作、技术需求与难题求解、专利信息等。本刊 ISSN: 1009-4725, CN: 12-1314/TQ, 邮发代号: 82-925, 定价: 114 元/年。读者可到当地邮局订阅, 也直接与编辑部联系订阅。

地址: 北京市海淀区西直门北大街 42 号华星大厦 B 座 4 层《化工科技市场》编辑部

邮编: 100088

电话: 010-80726235

传真: 010-80728005

联系人: 刘旭东

E-mail: liuxud@hc360.com chemt@hc360.com

http://www.chem.hc360.com

全国中文核心期刊、CA 收录期刊

《现代塑料加工应用》(双月) 2005 年征订启事

《现代塑料加工应用》创刊于 1989 年, 为国内外公开发行的专业技术杂志。现为全国中文核心期刊、CA 收录期刊。

本刊主要报道塑料行业的新设备、新产品、新技术、新工艺和市场发展新动向, 是塑料加工行业中最有影响的杂志之一, 多年来深受广大读者的欢迎!

读者对象: 从事塑料加工行业的领导、科技人员、营销人员及高等院校的师生。

主要栏目: 试验研究、工业技术、助剂、机械与模具、分析测试、综述、国内外信息等。

国内标准连续出版物号: CN32-1326/TQ 邮局订阅代

号: 28-209

国际标准连续出版物号: ISSN 1004-3055 国外发行代号: 4716BM

本刊双月 20 日出版。定价 8 元/本, 全年 6 期, 共计 48 元。需订阅者可到当地邮局订阅(也可直接与编辑部联系, 订刊直接汇款至本编辑部即可)。

通讯地址: 江苏省南京市大厂平顶山租用 4801 信箱《现代塑料加工应用》编辑部

邮编: 210048

电话: (025) 57783344

传真: (025) 57784305

E-mail: slbj@ypc.com.cn

欢迎订阅《国外塑料》(月刊)

《国外塑料》是经国家科委、国家新闻署批准出版的全国唯一专门介绍世界各国塑料工业最新动态及先进科技成果的全国性自然科学技术期刊, 创刊于 1981 年, 刊号: ISSN 1002-5219, CN 45-1166/TQ, 大十六开本, 国内外公开发行, 入编《中国学术期刊(光盘版)》。从 2004 年起由中国塑料加工工业协会策划、世界几大著名塑料行业协会支持, 内容更为新颖实用。“贴近企业, 突出创新”是本刊的特色。

除精编简介世界各国是最新塑料理论、最新应用技术、最新科技成果、行业发展趋势、业界新闻及市场动态外, 还有各国行业协会专为本刊提供的第一手资讯。一册在手, 纵览全球, 放眼世界, 沟通内外。本刊信息量大、内容丰富翔实, 是塑料及相关行业从事科研、加工、管理、营销、教育单位和个人的必备读物。本刊致力于全方位为塑料行业服务, 推动我国塑料产业的技术进步。

《国外塑料》每月 26 日出版, 大 16 开本。每期定价 10 元, 全年定价 120 元(含邮费), 可随时与编辑部联系订阅, 索取订单。

地址: 北京崇文区幸福大街甲 39 号德惠写字楼 A201

邮编: 100061

电话: (8610) 67161762 67167915

传真: (8610) 67160261

联系人: 付涛

E-mail: huasu@sino-pu.com