

MC 尼龙 6/TiO₂ 原位纳米复合材料的制备及表征^{*}

陈婉吟 林志勇 杨 俊 钱 浩 黄丽丹

(国立华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362021)

摘要 利用阴离子原位聚合法制备了铸型尼龙 6 (MC 尼龙 6) /TiO₂ 原位纳米复合材料, 并对其结构与性能进行了表征。透射电子显微镜观察表明, TiO₂ 以纳米级均匀分散于 MC 尼龙 6 中, 其含量小于 1 份时近乎单分散, 大于 1 份时则开始团聚。差示扫描量热法和 X 射线衍射法分析结果表明, 纳米 TiO₂ 对 MC 尼龙 6 的结晶起到了异相成核作用, 提高了 MC 尼龙 6 的结晶温度, 但不改变 MC 尼龙 6 的 α 晶型结构; 退火处理结果表明, 高温退火或加入纳米 TiO₂ 都有利于 MC 尼龙 6 基体中 α 晶型的生成, 加快 γ 晶向 α 晶的转变。热重分析和力学性能测试表明, 纳米 TiO₂ 提高了复合材料的热稳定性, 其拉伸强度、冲击强度等也得到了不同程度的提高。

关键词 MC 尼龙 6 纳米 TiO₂ 阴离子原位聚合 复合材料

近年来, 有机 - 无机纳米复合材料的研究是材料科学领域内的一个研究热点。由于无机纳米粒子比表面积大, 与有机物间有强的界面相互作用, 使得该类复合材料具有优异的性能, 有着十分广阔的开发和应用前景。原位聚合法是制备聚合物/无机粒子纳米复合材料的一种有效方法, 它先使纳米尺度的无机粉体在有机单体中均匀分散, 然后用类似于本体聚合的方法进行聚合反应, 从而得到纳米复合材料。通过这一方法, 无机纳米粒子能够比较均匀地分散于聚合物基体中, 且所得的复合材料具有良好的加工性能。

自从 1987 年日本首先用原位插层聚合方法制备了尼龙 6/粘土纳米复合材料后^[1], 有关聚合物基纳米复合材料的报道日益增多。但有关采用阴离子原位聚合法制备 MC 尼龙 6/TiO₂ 纳米复合材料的研究还鲜见报道。笔者采用该方法制备了 MC 尼龙 6/TiO₂ 原位纳米复合材料, 并对其进行了表征。

1 实验部分

1.1 原料

己内酰胺: 聚合级, 中国石化巴陵分公司;

氢氧化钠 (NaOH): 分析纯, 上海化学试剂一厂;

2,4-甲苯二异氰酸酯 (2,4-TDI): 化学纯, 经减压蒸馏后备用, 上海化学试剂三厂;

纳米 TiO₂: HJ3, 长约 40 nm、宽约 10 nm, 浙江舟山明日纳米有限公司。

1.2 仪器与设备

透射电子显微镜 (TEM): JEM - 100CX - II 型, 日本 Hitachi 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC 2910 型, 美国 TA

公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: D8 型, 德国 Bruker 公司;

热重分析 (TG) 仪: SDT2960 型, 美国 TA 公司;

电子万能材料试验机: CMT6000 系列普通型, 深圳市新三思计量技术有限公司;

冲击强度测试仪: X CJ - 40 型, 河北省承德市材料试验机厂。

1.3 复合材料制备

将表面未处理的原生态纳米 TiO₂ 在 150℃ 真空干燥 12 h, 然后以一定的比例加入到熔融己内酰胺单体中, 加入 NaOH 作为催化剂, 抽真空直到没有气泡放出时再抽真空 0.5 h, 迅速升温至 140℃, 在该温度下超声分散 1 h, 迅速升温至 150℃ 加入 2,4-TDI 助催化剂引发聚合, 聚合后的样品在 150℃ 保温 1 h 后取出。样品中纳米 TiO₂ 与己内酰胺的质量比分别为 0:100、0.5:100、1:100、2:100、3:100、5:100, 其样品编号依次记为 T-0、T-0.5、T-1、T-2、T-3、T-5。

1.4 性能测试

TEM 结构观察: 将试样用环氧树脂包覆后超薄切片, 加速电压 80 kV, 观察并拍照;

DSC 分析: 在 N₂ 气氛下将试样以 100℃/min 的升温速率由室温迅速升至 250℃, 保持 5 min 以消除热历史, 然后分别以 2.5、5、10、15、20℃/min 的降温速率进行结晶;

XRD 分析: CuK α 辐射, 波长 1.54 nm, 管电压

^{*} 福建省青年科技人才创新项目 (2003J023)

收稿日期: 2004-08-30

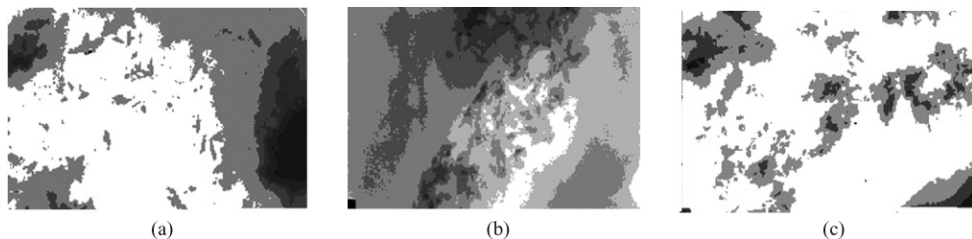
40 kV,管电流 40 mA,以 2°/min 从 5°到 35°进行扫描;

TGA 分析:将约 10 mg 试样在 N₂ 保护下以 10℃/min 速率从室温升至 600℃,记录热失重曲线;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

弯曲性能按 GB/T 1042-1992 测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-1989 测试。



a—(T-1) 放大倍数 1.8×10^5 ; b—(T-2) 放大倍数 1.0×10^5 ; c—(T-3) 放大倍数 0.5×10^5

图1 MC 尼龙 6/TiO₂原位纳米复合材料的 TEM 照片

2.2 MC 尼龙 6 及其原位纳米复合材料的晶体结构和结晶行为

图 2 是 MC 尼龙 6 及其原位纳米复合材料原样及经处理后的 XRD 图。从图 2a 可看出,MC 尼龙 6 及其原位纳米复合材料的特征衍射峰均出现在 20°和 23.7°左右,这是 MC 尼龙 6 在 (200) 和 (002, 202) 晶面的 α 和 α' 晶的特征衍射峰^[2],说明针状结构的纳米 TiO₂ 没有改变 MC 尼龙 6 的结晶形态,但其峰位和 MC 尼龙 6 的相比却产生了轻微的位移,表明纳米 TiO₂ 使 MC 尼龙 6 的晶格尺寸发生了一定程度的改变,这和文献[3]所报道的一致。

研究表明,MC 尼龙 6 从熔体淬冷倾向于形成 γ 晶型^[4-8],且在不同温度退火处理将影响其晶型结构。在 130℃ 以下退火处理只形成 γ 晶型,在 200℃ 以上处理只形成 α 晶型,而在 130~200℃ 之间处理则两种晶型并存^[9-11]。M. Kyotani 等^[11] 认为不同晶型的结晶速率对温度的依赖性不同,在 130℃ 以下 γ 晶型的结晶速率较高,MC 尼龙 6 倾向于形成 γ 晶型,在 200℃ 以上 α 晶型的结晶速率较高,MC 尼龙 6 倾向于形成 α 晶型,而在 130~200℃ 之间两种晶型的结晶速率相当,从而导致两种晶型的共存。

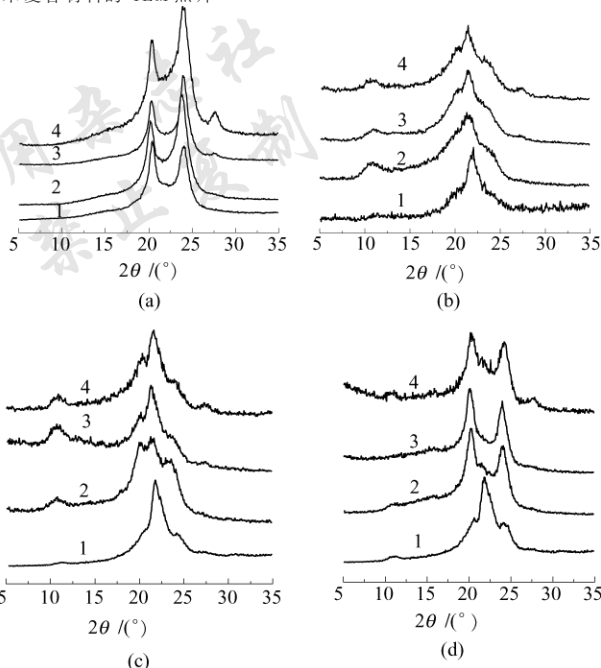
由图 2b 可看出,MC 尼龙 6 及其原位纳米复合材料熔融后经液氮淬冷处理的 XRD 图与文献报道相一致,MC 尼龙 6 及其原位纳米复合材料均呈现典型的 γ 晶型衍射峰。

MC 尼龙 6 及其原位纳米复合材料熔融后经液氮淬冷处理的样品分别在 130℃、180℃、200℃ 退火 5 h,其 XRD 图分别见图 2b(其中样品熔融后经液氮

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO₂ 在 MC 尼龙 6 基体中的分散

图 1 是 MC 尼龙 6/TiO₂ 原位纳米复合材料(T-1、T-2、T-3) 的 TEM 照片。从图 1 可看出,纳米 TiO₂ 含量小于 1 份时,纳米粒子均匀分散在 MC 尼龙 6 基体中,甚至达到了单分散,而含量大于 1 份后则呈现团聚现象。



1—(T-0); 2—(T-0.5); 3—(T-2); 4—(T-5)

a—原样; b—原样熔融后经液氮淬冷处理

及原样熔融后经液氮淬冷再在 130℃ 退火处理;

c—原样熔融后经液氮淬冷再在 180℃ 退火处理;

d—原样熔融后经液氮淬冷再在 200℃ 退火处理

图2 MC 尼龙 6 及其原位纳米复合材料的 XRD 图

淬冷再在 130℃ 退火处理的结果与其熔融后经液氮淬冷的结果比较没有变化,为避免重复,谱图不再另外给出)、图 2c、图 2d。从图 2b、图 2c、图 2d 可以看出,样品在 130℃ 退火处理时仍以 γ 晶型为主,与文献报道相一致。提高退火温度,在相同的退火时间内, γ 晶向 α 晶的转变速度加快,在 200℃ 退火处理后,除纯 MC 尼龙 6 外,原位纳米复合材料以 α 晶型

为主。这同时也说明了纳米 TiO₂ 有利于 MC 尼龙 6 基体中 α 晶型的生成, 加快了 γ 晶向 α 晶的转变。

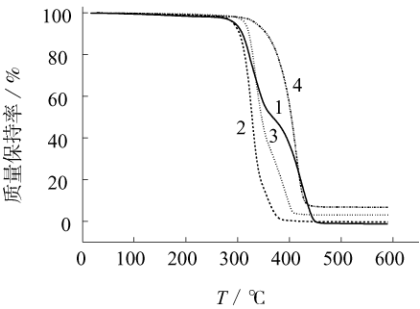
MC 尼龙 6 及其原位纳米复合材料在不同冷却速率的非等温结晶行为参数列于表 1。由表 1 可以看出, 随着冷却速率的提高, MC 尼龙 6 及其原位纳米复合材料的结晶峰温度均向低温方向移动, 表明当冷却速率较小时, 大分子链有足够的时间进行规整排列, 并倾向于在较高温度下结晶。此外, 从表 1 还可看出, 纳米 TiO₂ 的加入提高了 MC 尼龙 6 的结晶温度, 并随着纳米 TiO₂ 含量的增加而提高, 这说明了纳米 TiO₂ 对 MC 尼龙 6 的结晶起到了异相成核的作用, 使 MC 尼龙 6 分子链段成核较容易, 可在较高的温度下结晶, 且 TiO₂ 含量越高, 成核作用越明显。

表 1 MC 尼龙 6 及其原位纳米复合材料的非等温结晶峰温度 /℃

冷却速率/ ℃ · min ⁻¹	样品编号			
	T-0	T-0.5	T-2	T-5
2.5	188.53	188.50	189.42	192.01
5	183.84	184.62	186.03	188.69
10	178.36	179.87	181.35	184.31
15	174.38	176.60	178.07	181.17
20	171.36	173.98	175.73	178.48

2.3 MC 尼龙 6 及其原位纳米复合材料的热性能

图 3 为 MC 尼龙 6 及其原位纳米复合材料在 N₂ 气氛中的 TG 曲线。由图 3 可以看出, 纳米 TiO₂ 使 MC 尼龙 6 热稳定性提高, 且随着纳米 TiO₂ 含量的增加, 复合材料的热稳定性提高幅度增大, 具体数据列于表 2。由表 2 可见, 纳米 TiO₂ 使复合材料的最大失重速率温度升高, 且随着纳米 TiO₂ 含量的增加而升高; 同时纳米 TiO₂ 使复合材料降解起始温度增加了 4 ~10℃, 说明纳米 TiO₂ 提高了复合材料的热稳定性。



1—(T-0); 2—(T-0.5); 3—(T-2); 4—(T-5)

图 3 MC 尼龙 6 及其原位纳米复合材料的 TG 曲线

2.4 MC 尼龙 6 及其原位纳米复合材料的力学性能

表 3 列出 MC 尼龙 6 及 MC 尼龙 6/TiO₂ 原位纳

表 2 MC 尼龙 6 及其原位纳米复合材料的 TG 数据 /℃

项 目	T-0	T-0.5	T-2	T-5
降解起始温度	269.6	269.6	283.8	290.3
最大失重速率温度	327.0	331.4	336.6	414.7
降解完全时温度	454.0	420.5	468.8	461.4

米复合材料(T-2) 的力学性能。由表 3 可算出, 加入 2 份纳米 TiO₂ 使 MC 尼龙 6 的拉伸强度提高了 5%, 拉伸弹性模量提高了 29.7%, 冲击强度提高了 31%, 断裂伸长率有所降低。

表 3 MC 尼龙 6 及其原位纳米复合材料(T-2) 的力学性能

项 目	T-0	T-2
拉伸强度 /MPa	91.4	96.3
冲击强度 /kJ · m ⁻²	4.2	5.5
断裂伸长率 /%	32	21.3
拉伸弹性模量 /MPa	398.8	517.5

以上结果表明, 在纳米 TiO₂ 含量不高时, 就有很强的增强作用。这主要归因于 TiO₂ 纳米尺度的分散及与 MC 尼龙 6 基体间强的界面相互作用。

3 结论

(1) TEM 观察表明, 当 TiO₂ 含量小于 1 份时, TiO₂ 在 MC 尼龙 6 基体中分散较为均匀, 甚至达到单分散, TiO₂ 含量高时, 则产生团聚。

(2) DSC 和 XRD 分析表明, TiO₂ 对 MC 尼龙 6 的结晶起到异相成核作用, 提高了 MC 尼龙 6 的结晶温度, 且结晶温度随着纳米 TiO₂ 含量的增加而提高, 但并没有改变 MC 尼龙 6 的 α 晶型结构。退火处理结果表明, 高温退火或加入纳米 TiO₂ 都有利于 MC 尼龙 6 基体中 α 晶型的生成, 加快 γ 晶向 α 晶的转变。

(3) TG 分析表明, 纳米 TiO₂ 提高了 MC 尼龙 6 原位复合材料的热稳定性, 使复合材料降解起始温度增加了 4 ~10℃。

(4) 力学性能测试表明, 少量纳米 TiO₂ 就能起到增强 MC 尼龙 6 的作用, 使其拉伸强度、冲击强度等得到不同程度的提高。

参考文献

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

2 Kohan M I. Nylon plastics handbook. New York: Hanser Publishers, 1995.

3 曲桂杰, 唐功本, 杨玉华, 等. 浇铸尼龙的结晶与熔融. 应用化学, 1995, 12(2): 76

4 Murthy N S. Metastable crystalline phases in nylon - 6. Polym Commun, 1991, 32: 301

5 Murthy N S, Aharoni S M, Szollosi A B. Stability of the γ form and the development of the α form in nylon 6. J Polym Sci, Polym Phys

- Ed, 1985, 23(12): 2549
- 6 Salem D R, Moore R A F, Weigmann H D. Macromolecular order in spin-oriented nylon 6 (polycapraamide) fibers. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1987, 25(3): 567
- 7 Campoy I, Gomez M A, Marco C. Structure and thermal properties of blends of nylon 6 and a liquid crystal copolyester. Polymer, 1998, 39(25): 6279
- 8 Okada A, Kawasumi M, Tajima I, et al. A solid state NMR study on crystalline form of nylon 6. J Appl Polym Sci, 1989, 37(5): 1363
- 9 Sandeman I, Keller A. Crystallinity studies of polyamides by infrared, specific volume and x-ray methods. J Polym Sci, 1956, 19: 401
- 10 Illers K H, Haberkorn H. Schmelzverhalten, struktur und kristallinität von 6-polyamid. Macromol Chem, 1971, 142: 31
- 11 Kyotani M, Mitsuhashi S. Studies on crystalline forms of nylon 6. II. Crystallization from the melt. J Polym Sci, Part A - 2, 1972, 10(8): 1497

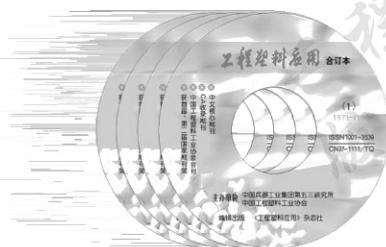
PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MC NYLON 6/TiO₂ IN-SITU NANOCOMPOSITE

Chen Wanyin, Lin Zhiyong, Yang Jun, Qian Hao, Huang Lidan

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362021, China)

ABSTRACT Casting nylon 6(MC nylon 6)/TiO₂ nanocomposites were prepared through anionic in-situ polymerization, and their structures and properties were characterized. TEM observation showed that TiO₂ dispersed rather well in MC nylon 6 matrix when the content of TiO₂ was lower than 1 phr. However, when the content of TiO₂ was more than 1 phr, it began to cluster. DSC and XRD analysis demonstrated that nano-TiO₂ played the role of heterogeneous nucleating agent and increased the crystallization temperature of MC nylon 6, but the crystal structure was unchanged. The result of annealing treatment showed that higher temperature annealing or adding nano-TiO₂ favored the development of α form and accelerated the transformation from γ form to α form. The TG curves and mechanical properties testing illustrated that the heat resistance, tensile strength and impact strength of MC nylon 6/TiO₂ in-situ nanocomposites were improved with the addition of nano-TiO₂.

KEYWORDS MC nylon 6, nano-TiO₂, anionic in-situ polymerization, composite



《工程塑料应用》合订本光盘首发

1973-2004

创刊号 —— 最新一期
(共32卷181期)

为满足广大读者查询、携带、收藏方便的要求,我社经过刻苦攻关、研发创新,已将《工程塑料应用》自创刊(1973)至今(2004年)所有刊期共32卷181期的期刊电子化,并制成《工程塑料应用》合订本光盘,首次公开发售。

利用该合订本光盘,既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅本刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、非常实用。该套合订本光盘共4张,可分盘检索也可跨盘检索。

为庆祝我刊合订本光盘首发,本刊全套光盘优惠售价500元。需要订阅的读者,请立即办理订阅手续。同时本刊对2005年2月9日之前订阅本套光盘的读者,将免费赠阅2005年上半年期刊(1~6期)。

邮局汇款:

收款单位:山东省济南市108信箱杂志社

邮编:250031 传真:(0531)5816706-808 5947355

电话:(0531)5816706-805,802,801 5947355

银行汇款:

户名:中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行:济南市工商银行八一分理处

帐号:1602001209014424079