

尼龙 1212/蒙脱土纳米复合材料的制备与性能研究

田国锋 张建斌 刘建伟 赵 虎 刘永丰

(山东东辰工程塑料有限公司, 济南 250220)

摘要 通过插层聚合制备了尼龙 1212/蒙脱土纳米复合材料,研究了反应条件、蒙脱土含量对复合材料性能的影响,并分析了原因。结果表明,聚合时加搅拌所制备复合材料的性能优于未加搅拌的,反应温度为 240℃时复合材料的拉伸强度最高;蒙脱土含量为 4% 时,复合材料的拉伸强度达到最大值,比纯尼龙 1212 提高 18.9%,蒙脱土含量为 6% 时,复合材料的缺口冲击强度最高,比纯尼龙 1212 提高 21.3%。

关键词 尼龙 1212 蒙脱土 插层聚合 纳米复合材料

插层聚合是制备高性能复合材料的有效手段之一。蒙脱土是具有层状结构的硅酸盐粘土,片层间具有 Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等可交换性阳离子,常用于插层聚合制备复合材料,有机试剂可插层于其片层之间。蒙脱土在同聚合物基体混合时,很容易剥离成纳米尺寸的单元,并均匀分散于聚合物基体中,达到纳米尺寸的分散,从而得到纳米复合材料。

尼龙 1212(PA1212) 是近几年我国刚刚工业化的长碳链尼龙产品。它除具有一般尼龙的若干通性外,还具有许多独特优点,如相对密度很小、吸水率低、尺寸稳定性好、耐化学药品性优良、电性能良好、耐腐蚀、耐磨损、质地坚韧、抗疲劳和耐低温性非常突出,可与 PA11、PA12 相媲美。故一直受到工业界的特殊关注^[1]。自 1987 年以来,有关 PA6/粘土纳米复合材料的报道已有很多^[2~4],但有关 PA1212/蒙脱土纳米复合材料的研究尚未见报道。为进一步扩大 PA1212 的应用范围,笔者用插层聚合法制备了 PA1212/蒙脱土纳米复合材料,并对其性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

十二碳二元酸:淄博广通化工有限公司;
有机蒙脱土:浙江丰虹粘土化工有限公司;
十二碳二元胺:自制;
亚磷酸:市售。

1.2 主要设备与仪器

干燥机:400 L,料斗式,江苏白熊集团;
注塑机:LY-80 型,张家港利源机械公司;
万能试验机:MT4204,深圳新三思计量技术有限公司;
冲击试验机:XJJ-50 型,承德试验机厂;
热变形维卡温度测定仪:XWR-300D,承德试

验机厂;

扫描电子显微镜(SEM):S-450 型,日本日立电子公司。

1.3 复合材料的制备

将十二碳二元酸和无水乙醇按 1:7 的比例(质量比)加入到中和釜中,升温熔解后,边搅拌边向中和釜中加入十二碳二元胺的乙醇溶液(十二碳二元胺:无水乙醇=1:2)直到溶液 pH 值为 6.7~7.2,将中和液冷却到室温,离心沉淀并抽滤,制得 PA1212。将 PA1212 和有机蒙脱土分别研磨后按一定的比例混合,再加入适量的亚磷酸混合均匀后,加入聚合釜中,逐步升温,当压力达到 0.1 MPa(表压,下同)时,放气 8~15 min,继续升温至压力达到 1.5 MPa,保压 1~2 h,然后缓慢放气并保持反应釜内的温度缓慢上升,1~2 h 后,釜内压力降至常压,温度上升到 230~250℃,继续反应 1~2 h 后,向釜内冲入 0.3~0.4 MPa 的 N_2 出料,切粒得复合材料粒料。

1.4 性能测试

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

冲击性能按 GB/T 1043-1993 测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-1988 测试;

热性能按 GB/T 1634-1979 测试,负荷 1.82 MPa。

2 结果与讨论

2.1 反应条件对 PA1212/蒙脱土纳米复合材料性能的影响

2.1.1 搅拌对复合材料性能的影响

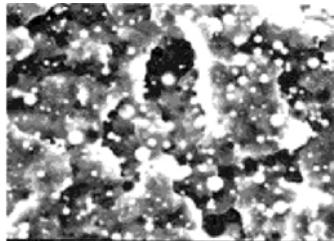
表 1 给出了纯 PA1212 树脂及蒙脱土含量为 4% 时未加搅拌与加搅拌所制备的 PA1212/蒙脱土

纳米复合材料的性能。由表 1 可见, 蒙脱土的加入对 PA1212 有很好的增强增韧作用; 同时, 聚合时加搅拌所制备的复合材料性能比未加搅拌的性能都有较大的提高, 如缺口冲击强度提高了 9%、拉伸强度提高了 10%、拉伸弹性模量提高了 11%、断裂伸长率提高了 20%、弯曲强度提高了 29%、弯曲弹性模量提高了 24%、热变形温度提高了 11%, 这归因于聚合时搅拌使得蒙脱土在 PA1212 中的分散更均匀、颗粒更细, 这可从复合材料的 SEM 照片中反映出来。

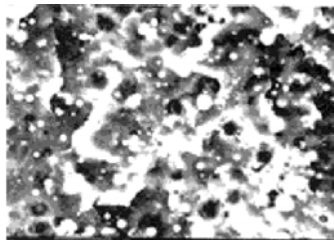
项目	检测结果		
	0 [#]	1 [#]	2 [#]
缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	19.9	21.2	23.1
拉伸强度 / MPa	45.2	51.0	56.1
拉伸弹性模量 / MPa	1 233	1 341	1 486
断裂伸长率 / %	269	195	234
弯曲强度 / MPa	34	45	58
弯曲弹性模量 / MPa	798	1 060	1 310
热变形温度 / °C	49	65	72

注: 0[#] 为纯 PA1212 树脂; 1[#] 为未加搅拌所得复合材料; 2[#] 为加搅拌所得复合材料。

图 1 是蒙脱土含量为 4% 的复合材料冲击断面的 SEM 照片。由图 1 可以看出, 未加搅拌所制备的复合材料中大部分蒙脱土颗粒介于 40 ~200 nm, 少量颗粒的尺寸较大; 加搅拌制备的复合材料中大部分蒙脱土颗粒介于 20 ~120 nm, 在基体中的分散比在未加搅拌时更为均匀, 而且蒙脱土是以部分剥离



(a)



(b)

a—未加搅拌; b—加搅拌

图 1 PA1212/蒙脱土纳米复合材料的 SEM 照片

的多片层聚集形式分散在 PA1212 基体中的。

2.1.2 反应温度对复合材料性能的影响

试验发现, 随反应温度的升高, PA1212/蒙脱土纳米复合材料的拉伸性能、冲击性能及弯曲性能等均是先提高后降低。笔者只选反应温度对材料拉伸强度的影响作具体说明。图 2 是聚合温度对复合材料拉伸强度的影响。由图 2 可以看出, 拉伸强度随温度的升高先升后降, 温度为 240℃ 时, 拉伸强度最高。这是因为随温度的升高, 有机蒙脱土的表面活性增大, 与 PA1212 分子链段作用力增大, 宏观表现为拉伸强度提高。但对蒙脱土进行阳离子交换处理的插层剂一般为 12 ~18 烷基氨基酸, 有一定的耐热范围, 温度继续升高, 部分插层剂可能分解, 表面活性 and 反应中心部分丧失, 从而使纳米粒子与 PA1212 高分子链之间产生的化学键或分子间作用力相对减小, 同时分解产生的小分子物质对复合材料的力学性能也造成不良影响, 使得性能下降。

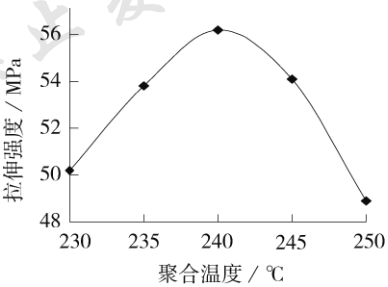


图 2 聚合温度对 PA1212/蒙脱土纳米复合材料拉伸强度的影响

2.2 蒙脱土含量对 PA1212/蒙脱土纳米复合材料性能的影响

2.2.1 蒙脱土含量对复合材料拉伸强度的影响

图 3 是蒙脱土含量对 PA1212/蒙脱土纳米复合材料拉伸强度的影响。由图 3 可以看出, 复合材料拉伸强度随蒙脱土含量的增加先提高后降低, 蒙脱土含量(质量分数, 下同) 为 4% 时, 拉伸强度达到最大(56.1 MPa), 比纯 PA1212 提高 18.9%。这是因为纳米蒙脱土的尺度小、比表面积大、活性高, 与

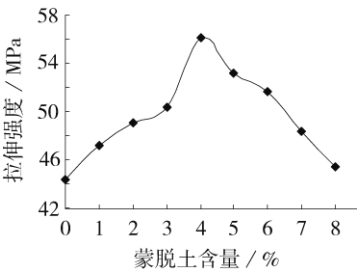


图 3 蒙脱土含量对 PA1212/蒙脱土纳米复合材料拉伸强度的影响

PA1212 高分子链能形成较强的作用力。当受到拉伸应力时,纳米粒子与 PA1212 一起变形,承受外界负荷的能力增加,从而使复合材料的拉伸强度提高。但由于纳米蒙脱土表面活性大,在聚合过程中易发生团聚,并且随加入量的增加,这种团聚增大,在拉伸应力作用下,PA1212 易从团聚的蒙脱土表面被拉开,承受外力能力减小,表现为拉伸强度降低。

2.2.2 蒙脱土含量对复合材料缺口冲击强度的影响

图 4 是蒙脱土含量对 PA1212/蒙脱土纳米复合材料缺口冲击强度的影响。由图 4 可以看出,缺口冲击强度随蒙脱土含量的增加也是先升后降。当蒙脱土含量为 6% 时,缺口冲击强度达到最大(24.9 kJ/m²),比纯 PA1212 提高 21.3%。这是因为蒙脱土粒子均匀分散于 PA1212 基体中,当复合材料受到外力作用时,纳米粒子产生应力集中效应,引发 PA1212 产生银纹吸收能量。同时,在外界应力作用下,形成裂缝的断裂高分子链或卷曲高分子链可以同纳米粒子活性表面产生较强的作用力而重新连接起来,形成类似原银纹状结构,阻止了裂缝的扩展,使得要进一步增加外界能量或应力才能发生宏观断裂,这样复合材料的冲击强度得到提高。但当纳米粒子的加入量达到某一临界值时,纳米粒子之间过于接近,易发生团聚,起不到应力集中点的作用,在外力作用下,不能使裂缝转化成银纹状态,从而使得复合材料缺口冲击强度降低。

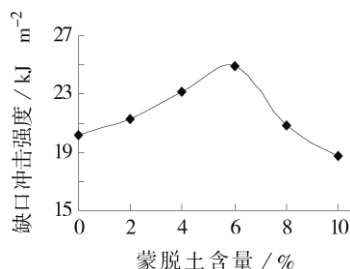


图 4 蒙脱土含量对 PA1212/蒙脱土纳米复合材料缺口冲击强度的影响

3 结论

(1) 通过插层聚合能够制备性能优良的尼龙 1212/蒙脱土纳米复合材料。

(2) 尼龙 1212/蒙脱土纳米复合材料的性能与反应条件和蒙脱土含量有关。聚合时加搅拌所制备的复合材料性能均优于未加搅拌所制备的复合材料性能;聚合温度为 240℃ 时,复合材料的拉伸强度最高。当蒙脱土含量为 4% 时,复合材料拉伸强度最大;蒙脱土含量为 6% 时,复合材料缺口冲击强度达到最高。

参考文献

- 涂开熙,于福德.新型长碳链尼龙工程塑料.现代塑料加工应用,2001(5):7
- Okada A, Kawasumi M, Kurauchi T, et al. Synthesis and characterization of a nylon 6 clay hybrid. Polym Prepr, 1987, 28(2):447
- 刘立敏,陈国庆.熔体插层制备 PA6/蒙脱土纳米复合材料的性能表征.高分子学报,1998(3):304
- 漆宗能,李强,赵竹第,等.一种聚酰胺/粘土纳米复合材料及其制备方法.CN 1138593A.1996-06-05

PREPARATION OF NYLON 1212/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITE AND ITS PROPERTY STUDY

Tian Guofeng, Zhang Jianbin, Liu Jianwei, Zhao Hu, Liu Yongfeng

(Shandong Dongchen Engineering Plastics Co. Ltd., Jinan 250200, China)

ABSTRACT The nylon 1212/montmorillonite nanocomposites are prepared through polymerization-intercalation. The influence of the reaction condition and montmorillonite content on the properties of nanocomposites is studied and the reason is analysed. The results showed that the properties were better with agitator in the polymerization than without agitator. The temperature being 240℃, the tensile strength of the composites reached maximum, When adding 4 parts of montmorillonite, the tensile strength of the composites reached maximum, which was about 18.9% higher than that of nylon 1212. When adding about 6 parts of montmorillonite, the notched impact strength of the composites reached maximum, being about 21.3% higher than that of nylon 1212.

KEYWORDS nylon 1212, montmorillonite, intercalation-polymerization, nanocomposite

陶氏推出冷冻级包装专用料

美国陶氏(Dow)塑料公司的聚烯烃和弹性体业务部已向市场推出一个新牌号的冷冻级高密度聚乙烯(HDPE),与传统牌号的低温硬包装 HDPE 相比,新的 HDPE 具有更好的冲击强度和加工性。

目前市场需求包装制品薄壁化和软质化,并且应有良好

的刚性和高冲击强度,尤其是低温抗冲击性好的包装需求在不断增加。据该公司介绍,新开发的 HDPE 熔体流动速率为 50 g/10 min,密度 0.947 g/cm³,是专为冷冻仪器包装而开发的,如冰淇淋和牛奶果汁冰糕容器,也适用于生产薄壁包装注塑制品,如酸乳酪杯、熟食和牛奶包装、饮料杯等。

(钟华)