

三元尼龙/蒙脱土纳米复合材料制备及表征

宋国君

余希林

(青岛大学化工学院, 青岛 266071) (北京化工大学材料学院, 北京 100029)

摘要 将自制有机蒙脱土与三元尼龙通过双螺杆挤出机熔融挤出插层复合, 制得了剥落型纳米复合材料。通过透射电子显微镜、差示扫描量热分析等手段对复合材料的亚微观结构、热性能和流动性能进行了测试。结果表明, 蒙脱土晶层均匀地分散于基体中, 平均厚度约 10 nm; 三元尼龙/蒙脱土纳米复合材料较三元尼龙的流动性能降低, 熔点有所升高。蒙脱土的加入改善了基体的结晶性能, 蒙脱土晶层起到成核剂的作用。

关键词 三元尼龙 蒙脱土 纳米复合材料 制备 表征

聚合物与蒙脱土复合制备纳米复合材料是聚合物高性能化和功能化的新兴技术和研究热点。其中研究最多的当数尼龙/蒙脱土纳米复合材料。研究表明, 加入极少量的蒙脱土即可显著提高尼龙的耐热、强度、模量、阻隔及阻燃等性能, 因此尼龙/蒙脱土纳米复合材料具有重要的应用价值和前景。然而, 迄今为止对于有数十个品种的尼龙树脂, 人们的着眼点大都是尼龙 6, 其它类型的尼龙研究较少, 尤其是三元共聚尼龙与蒙脱土复合材料的研究未见报道。为了探明不同组成和结构的尼龙与蒙脱土复合的插层机理和性能变化规律, 笔者在进行尼龙 6 研究的基础上, 首次运用熔融挤出法制备了三元尼龙/蒙脱土纳米复合材料, 并初步探讨了其结构与性能的关系。

1 实验部分

1.1 原料

有机蒙脱土: 离子交换量为 100 mmol/100 g, 自制;

三元尼龙 (PA6/PA66/PA1010): PSGN-170, 上海赛璐化工股份有限公司。

1.2 试验设备及仪器

双螺杆挤出机: SLF-35B 型, 四川广汉市广中机械厂;

透射电子显微镜 (TEM): JEM-2000EX 型, 日本 JEOL 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: Perkin-Elmer DSC7 型, 美国 PE 公司;

熔体流动速率 (MFR) 仪: XRZ400 型, 吉林大学科教仪器厂。

1.3 纳米复合材料的制备

在三元尼龙切片中加入浸润剂搅拌均匀, 称取 2% 的 45 μm (325 目) 有机蒙脱土与三元尼龙切片

混合至均匀, 加入双螺杆挤出机中在 170 ~190 $^{\circ}\text{C}$ 熔融挤出、造粒, 制得三元尼龙/蒙脱土纳米复合材料^[1,2]。

1.4 测试

亚微观结构 将粒径小于 0.15 mm 的复合材料粒料用环氧树脂 (Epon 812) 包埋, 对所形成的片状固化物超薄切片, 厚度为 50 ~80 nm。通过 TEM 观察聚合物基体中蒙脱土晶层厚度及分散情况并拍片。加速电压 120 kV, 低电子流 10 mA。

热性能 采用 DSC 在氮气保护条件下测试, 升降温速率为 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, 测量温度范围为 50 ~200 $^{\circ}\text{C}$ 。

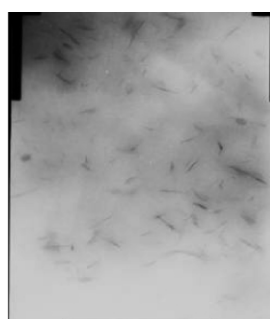
熔体流动性 采用 MFR 仪测定三元尼龙及复合材料的 MFR。

2 结果与讨论

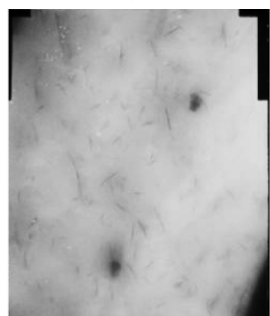
2.1 三元尼龙/蒙脱土纳米复合材料的微观结构

图 1 为三元尼龙/蒙脱土纳米复合材料的 TEM 照片。B. Hoffmann 等^[3]认为, 熔融挤出产品从某一方面切样, 蒙脱土晶层在照片中是一些短线。熔融态高聚物经过挤出机口模, 蒙脱土晶层平行于流动方向, 如果垂直流动方向切样, 照片上只是蒙脱土晶层的侧面, 所以图 1 中浅色背景是基体尼龙, 深色的短线是蒙脱土晶层。图 1 a 表明, 通过双螺杆挤出机共混, 三元尼龙能插入蒙脱土晶层之间, 使蒙脱土完全剥落, 并均匀地分散于基体中, 形成剥落型纳米复合材料。可见挤出过程中双螺杆挤出机的强剪切力对蒙脱土晶层的分散起了决定性作用^[4]。

对图 1 蒙脱土晶层厚度进行统计, 发现其平均厚度只有 9 nm, 最厚的约 20 nm。根据分散时间的离散性原理可以推断, 基体中也有厚 1 nm 左右完全剥落的单晶层, 因而形成了剥落型纳米复合材料。



(a)



(b)

a—蒙脱土均匀分散于基体中;

b—基体中存在与流动方向有夹角的晶层

图 1 三元尼龙/蒙脱土纳米复合材料的 TEM 照片

另外, 图 1 中晶层的取向不完全, 这是因为高聚物熔体的粘性流动伴随着弹性形变, 流出口模的熔体因分子链卷曲而膨胀^[5]。这有利于蒙脱土晶层剥落, 但破坏了晶层的取向。

从图 1 b 可见有几个约 100 nm 大小的黑斑, 在 TEM 上用电子束照射这些光斑可以发现明显的衍射光环, 说明黑斑物质具有完整的晶型结构, 而尼龙基体被挤出后立即入水冷却, 不利于完全结晶, 那么, 可以推测黑斑物质正是平行于纸面的蒙脱土晶层。这一发现进一步证明了陈光明等^[6]的研究结果: 单个蒙脱土晶层为约 1 nm 厚、100 nm 大小的晶面。这也与矿物学结论完全吻合。聚合物熔体通过挤出机口模时, 绝大多数晶层沿流动方向取向, 但由于纳米晶层很小, 偶尔也会有与流动方向有一定夹角的晶层。有的黑斑从一边到另一边颜色由浅到深, 这正好是与切片表面有一定夹角 (30°~60°) 的蒙脱土晶层, 颜色由深到浅是因为覆盖于晶层上面基体物质越来越多的缘故^[7]。

2.2 三元尼龙/蒙脱土纳米复合材料的流动性能

表 1 列出了三元尼龙和三元尼龙/蒙脱土纳米复合材料的 MFR。从表 1 可知, 165℃ 和 182℃ 时 MFR 降低率相差很大。三元尼龙的熔点在 160℃ 左右; 165℃ 时三元尼龙的 MFR 为 6.84 g/10 min, 而

复合材料的 MFR 仅为 1.86 g/10 min, 显然没有完全熔化。182℃ 时的 MFR 降低率为 5.6%, 说明蒙脱土的加入提高了基体的熔融温度, 这与人们对尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的研究^[8,9] 相吻合。由于在挤出温度下三元尼龙的 MFR 较大, 因而有利于与蒙脱土插层, 这一结果和图 1 TEM 照片显示结果一致。

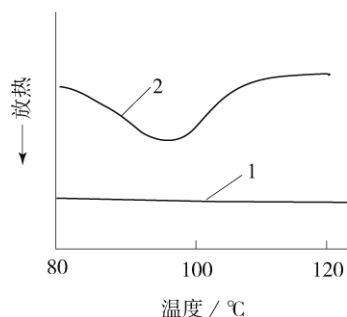
表 1 三元尼龙及其纳米复合材料的 MFR

样品	温度/℃	MFR/ g · (10 min) ⁻¹	MFR 降低 率/%
三元尼龙	165	6.84	
三元尼龙/蒙脱土 纳米复合材料	165	1.86	72.8
三元尼龙	182	13.09	
三元尼龙/蒙脱土 纳米复合材料	182	12.44	5.6

注: 复合材料中蒙脱土含量为 2%。

2.3 三元尼龙/蒙脱土纳米复合材料热分析

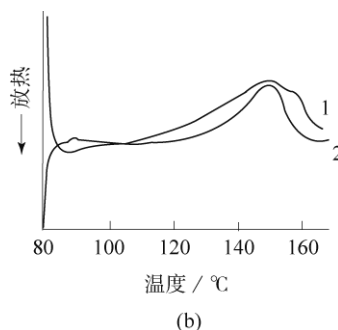
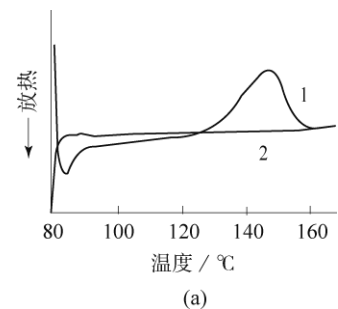
图 2 给出三元尼龙及三元尼龙/蒙脱土纳米复合材料的降温曲线。从图 2 可看出, 二者的降温曲线明显不同, 三元尼龙在降温时没有放热峰, 表明没有结晶, 究其原因, 三元尼龙结晶时成核速率较小, 以 10℃/min 降温时不能形成晶核, 从而影响基体的结晶程度; 纳米复合材料结晶时有明显的放热峰, 蒙脱土晶粒在结晶过程中充当了晶核, 可知三元尼龙结晶是异相成核过程。总之, 纳米级蒙脱土使三元尼龙的结晶速度明显加快。



1—三元尼龙; 2—三元尼龙/蒙脱土

图 2 三元尼龙及其纳米复合材料的降温曲线

图 3 给出了三元尼龙及三元尼龙/蒙脱土纳米复合材料的熔融曲线。从图 3 a 可看出, 三元尼龙消除热历史时有较大的吸热峰和热焓, 而熔融曲线的热焓几乎为零, 说明原材料有一部分结晶, 消除热历史后, 以 10℃/min 降温时三元尼龙很难结晶, 这与图 2 中降温曲线的结果一致。由此可推断三元尼龙的结晶条件比较高, 以 10℃/min 降温速率降温时不能结晶; 而制备时的某些条件可能强化了三元尼



1—消除热历史曲线; 2—熔融曲线

a—三元尼龙; b—三元尼龙/蒙脱土纳米复合材料

图3 三元尼龙及其纳米复合材料的消除热历史曲线和熔融曲线
龙原料的结晶形成。

由图3b可看出,三元尼龙/蒙脱土纳米复合材料的熔点比纯三元尼龙有一定提高,这说明纳米分散的蒙脱土不仅促进了结晶的形成、提高了结晶速率,同时也提高了结晶的完善程度,这对于较难结晶的三元尼龙来说具有重要意义,有助于其力学性能的提高。

3 结论

(1) 采用熔融挤出法可以制得剥落型三元尼龙/蒙脱土纳米复合材料,基体中蒙脱土片层的平均厚度约10 nm。

(2) 三元尼龙/蒙脱土纳米复合材料的MFR较三元尼龙有所降低,熔点有所提高。

(3) 蒙脱土的加入改善了基体的结晶性能,三元尼龙熔体结晶时,纳米级蒙脱土充当了成核剂,提高了其结晶度和结晶速率^[10]。这可能是提高三元尼龙力学性能的有效途径,同时对结晶性能较差的聚合物在工程塑料方面的应用提供了技术借鉴,将成为今后新的研究热点。

参考文献

- 余希林. 熔融挤出法制备聚合物蒙脱土纳米复合材料:[学位论文]. 青岛: 青岛大学, 2002.
- 刘立敏, 乔放, 朱晓光, 等. 熔体插层制备尼龙6/蒙脱土纳米复合材料的性能表征. 高分子学报, 1998(3): 304
- Hoffmann B, Kressler J, Stoppelmann G. Morphology and rheology of polystyrene nanocomposites based upon organoclay. Colloid Polym Sci, 2000(7): 629
- S Apoorva P, G Rakesh K, S Edwin E. Flammability and other characteristics of vinyl ester/clay, vinyl ester/nomex/clay, and vinyl ester/glass fiber/clay nanocomposites. Proceedings of the International Conference on Fire Safety, 2001, 33: 18
- 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 2000, 264
- 陈光明, 漆宗能. 聚苯乙烯/蒙脱土纳米复合材料中剪切诱导有序结构——广角X射线衍射与透射电镜研究. 高等学校化学学报, 1999, (12): 1987
- Kornmann X, Lindberg H, Berglund L A. Synthesis of epoxy-clay nanocomposites: influence of the nature of the clay on structure. Polymer, 2001, 42: 4493
- Genzo T, G Lloyd A. Predicting the binding energy for Nylon 6, 6/clay nanocomposites by molecular modeling. Polymer, 2002, 43(2): 541
- Liu Limin, Qi Zongmeng, Zhu Xiaoguang. Studies on Nylon 6/clay nanocomposites by melt-intercalation process. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71(6): 1133
- 王春阳, 赵彤, 韩冰, 等. 聚萘并恶/蒙脱土纳米复合材料的制备与表征. 高分子学报, 2002(2): 217

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF TERNARY NYLON/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

Song Guojun

(College of Chem. Eng., Qingdao University, Qingdao 266071, China)

She Xilin

(College of Mater. Sci. and Eng., Beijing University of Chem. and Tech., Beijing 100029, China)

ABSTRACT As a new material, ternary Nylon/montmorillonite nanocomposites were prepared via melting-compound using a twin-screw extruder. Transmission Electron Microscopy (TEM), Different Scanning Calorimetry (DSC) and melt flow rate (MFR) were applied to characterize the nanocomposites. The TEM results showed that an exfoliated ternary Nylon/montmorillonite nanocomposite was successfully achieved. The thickness of montmorillonite is about 10 nm in matrix. The MI results illustrated that adding mentmorillonite lowered the flow behavior of the pure polymer. DSC showed that nanocomposite was easier crystallized than matrix, its melting point was higher than matrix.

KEYWORDS ternary Nylon, montmorillonite, nanocomposite, preparation, characterization