

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.06.023

尼龙纳米复合材料的研究进展

李凡¹, 李联峰¹, 杨晓东²

(1. 平顶山神马工程塑料有限责任公司, 平项山 467000; 2. 上海弗列加滤清器有限公司, 上海 201208)

摘要: 综述了近年来在尼龙纳米复合材料的制备方法、结构和性能等研究方面所取得的进展情况。重点说明了尼龙/无机物、尼龙/碳纳米管等尼龙纳米复合材料的结构和性能; 指出今后尼龙纳米复合材料的应用前景和方向。

关键词: 尼龙; 纳米复合材料; 制备; 性能

中图分类号: TQ323.6

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)06-0096-03

Research Progress of Nylon Nanocomposites

Li Fan¹, Li Lianfeng¹, Yang Xiaodong²

(1. Pingdingshan Shenma Engineering Plastics Co. Ltd., Pingdingshan 467000, China;

2. Shanghai Fleetguard Filter Co. Ltd., Shanghai 201208, China)

Abstract: The research progress which were gained from the preparation method, structure and properties etc. of nylon nanocomposites in recent years were reviewed. The structure and properties of nylon/inorganic and nylon/carbon nanotube composites etc. were introduced, the application prospect and direction of nylon nanocomposites in the future were pointed out.

Keywords: nylon; nanocomposites; preparation; property

尼龙(PA)为韧性的乳白色或半透明结晶性树脂,是一种综合性能优良的工程塑料,产量在世界五大工程塑料中居首位。PA种类很多,主要有PA6、PA66、PA11、PA12和PA1010,另外还有新品种PA6I、PA9T和特殊PAMXD6等^[1]。PA具有良好的物理力学性能及优越的性价比,如自润滑性能好、强度高、耐磨、耐溶剂等,广泛应用于纺织、造船、汽车制造、航空航天、医疗器械和精密仪器仪表等领域^[2]。但PA也存在不足之处,其酰胺极性基团导致吸水率大,耐低温和干态冲击强度低,不耐强酸强碱,抗蠕变性能差、尺寸稳定性差和易燃烧等缺陷,限制了其应用^[3]。为了不断提高性能,扩大PA应用领域,需要对其进行改性处理。近年来,PA的改性领域主要是向高冲击、高刚性、高耐磨性、低吸水性 and 优化加工性能等高性能、高品质方向发展,其中利用纳米技术进行改性研究又是最主要的发展方向之一。

1 纳米复合技术

1.1 PA纳米复合技术概述

PA纳米复合材料是第一类工业化的聚合物纳米复合材料,被美国材料学会誉为“21世纪最有发展前途的新兴材料”,具有高强度、耐热性、高阻隔性和加工性能好等优点,广泛受到科学界和工业界的高度关注,成为化学、材料学、物理学和现代仪器学等多学科领域研究的热点^[4]。纳米复合材料是指分散相尺度在三维空间中至少有一维处于纳米尺度范围(1~100 nm量级)的一类复合材料,具有优良的特殊

效应,其比表面积大,与聚合物间的作用点多,并具有宏观量子隧道效应,改性效果好^[5-6]。由于纳米粒子带来的纳米效应和纳米粒子与聚合物基体间强的界面相互作用,使得聚合物纳米复合材料具有优于相同组分常规聚合物复合材料的力学、热学性能,为制备高性能、多功能的新一代复合材料提供了很大空间。但纳米颗粒的高比表面积产生的强界面作用易使其凝聚而难以在聚合物中保存和稳定分散,因此需采用分散剂使其优异性能在聚合物中发挥出来,才能获得性能良好的复合材料^[7]。

1.2 PA纳米复合材料的制备方法

通过纳米填充物生产纳米复合材料的方法为直接共混法、溶胶-凝胶法、插层复合法和原位聚合法等^[8]。共混法又可分为溶液(或乳液)共混、熔融共混和机械共混等,共混法较为简单,缺点是很难实现纳米粒子以原生态形式均匀分散在聚合物基体中。溶胶-凝胶法中溶剂易挥发,会使材料收缩而脆裂,且甲苯、氯仿、乙腈等溶剂对环境有害。

插层复合法可分为溶液插层、熔融插层法等,其工艺简单、原料来源丰富,是较为传统的制备工艺。通过此法制备的纳米复合材料填充体系膨胀系数小、热稳定性和尺寸稳定性好^[9]。但是无机纳米粒子的表面极性使其与聚合物的界

联系人: 李凡, 大学本科, 助理工程师, 从事尼龙新产品开发工作

收稿日期: 2012-03-23

面粘结性差,难以在聚合物基体中均匀分散,影响了复合材料的综合力学性能和加工性能^[10-11]。

原位聚合法克服了以上几种方法的缺点,粒子的纳米特性完好无损,基体经一次聚合成型,避免降解,从而保证各种性能的稳定。目前,原位聚合制备 PA 纳米复合材料受到国内外学者的广泛关注^[12-13],但有关原位聚合制备 PA 纳米复合材料的报道还很少。

2 无机物纳米复合材料

无机颗粒填料价格低廉且来源丰富,能提高复合材料的刚性、硬度、热性能和稳定性等。常选用的无机物颗粒填料有滑石粉、蒙脱土(MMT)、云母、稀土等。

2.1 PA/MMT 纳米复合材料

MMT 作为一种无机纳米填料,少量填充能大幅度提高复合材料的综合性能^[14]。黄林琳等^[15]采用熔融插层方法制备了 PA6/有机蒙脱土(OMMT)复合材料。结果表明,采用熔融插层法制得的 PA6/OMMT 插层复合材料比 PA6/Na-MMT 具有较低的热释放速率、质量损失等,即阻燃性能有较大幅度的提高,且 OMMT 质量分数为 5%~7% 时,复合材料的拉伸强度及弯曲强度达到最高值,复合材料的热稳定性随 OMMT 含量的增加而增加。

马宁等^[16]采用熔融共混法制备 PA66/Na-OMMT 复合材料。结果显示,加入 Na-OMMT 后,由于 Na-OMMT 本身就是成核剂并对 PA66 分子链段的强界面作用,使 PA66 链段运动受到限制,从而提高了 PA66 的结晶温度。同时,加入 Na-OMMT 的 PA66/Na-OMMT 复合材料表面电阻值变大,导电性能变差,其绝缘性较 PA66 本身更强。

吴刘锁等^[17]利用原位聚合法制备了 PA66/OMMT 纳米复合材料,通过透射电子显微镜(TEM)观察结果表明,OMMT 以纳米尺度均匀分散在 PA66 基体中,OMMT 的加入可提高成炭率,有效地改善复合材料的热稳定性、力学性能和阻燃性能。

郑宁来等^[18]通过单体插层聚合方法制得了 PA1010/MMT 纳米复合材料,经过力学性能测试,当 MMT 质量分数为 6% 时复合材料比纯 PA1010 的拉伸强度、拉伸弹性模量、缺口冲击强度分别提高 30%,80%,40%,断裂伸长率下降。

2.2 PA/稀土纳米复合材料

稀土是中国丰富的资源,它是很多高精尖产业所必不可少的原料。林轩等^[19]用原位分散聚合法制备了一系列稀土氧化物(La_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Nd_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Dy_2O_3) / 增强单体浇铸 PA 纳米复合材料。结果表明,用原位分散聚合法制备 PA/稀土氧化物纳米复合材料是可行的,稀土氧化物纳米粒子均匀分散在 PA 基体中,团聚情况很少;稀土纳米氧化物没有改变 PA 的结晶形态,但使其晶格尺寸发生了一定程度

的改变;稀土纳米氧化物可显著改善 PA 的力学性能,对 PA 同时具有增强和增韧的双重效果。

林轩等^[20]用原位分散聚合法制备了一系列单体浇铸 PA/ Gd_2O_3 增强纳米复合材料,用扫描电子显微镜(SEM)观察了 Gd_2O_3 纳米粒子在 PA 基体中的分散情况,用 X 射线衍射研究了复合材料的晶体结构,并对复合材料的力学性能进行了表征。随着纳米 Gd_2O_3 用量的增加,复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、缺口冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量都呈先升后降的趋势。当纳米 Gd_2O_3 质量分数为 0.5% 时,复合材料的综合性能最好,其拉伸强度、断裂伸长率、缺口冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量分别比 PA 基体提高 19.6%,47.2%,19.7%,9.3% 和 11.7%。

3 陶瓷复合材料

陶瓷材料大多是氧化物、氮化物、硼化物和碳化物等,常见的陶瓷材料有粘土、氧化铝、高岭土等,陶瓷材料一般硬度较高,但可塑性较差。常用的陶瓷类填料有二氧化硅、二氧化钛、三氧化二铝等。

3.1 PA/ SiO_2 纳米复合材料

蒋元博等^[21]用硅烷偶联剂(A171,KH-550)对纳米 SiO_2 进行分散处理,用注射成型法制备 PA1010/ SiO_2 纳米复合材料。结果表明,纳米 SiO_2 表面的改性处理可以降低 PA1010 基体的结晶度和摩擦系数,提高拉伸强度、硬度和耐磨性。

徐翔民等^[22-23]采用原位修饰技术对纳米 SiO_2 进行表面改性处理,用熔融共混法制备出 PA66/ SiO_2 纳米复合材料,并用傅立叶变换红外光谱法、X 射线光电子能谱及 TEM 对其界面进行分析。结果发现,经过表面改性的 SiO_2 和 PA66 基体发生相互作用,形成基于共价键和氢键连接的一种界面层结构,可大大提高复合材料的拉伸强度,但对缺口冲击强度的影响不明显。随着纳米 SiO_2 含量的增加,复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量逐渐提高。

3.2 PA/ Al_2O_3 纳米复合材料

郑立允等^[24]采用原位聚合技术制备了纳米 Al_2O_3 增强单体浇铸 PA 复合材料,用 SEM 观察其断面形貌及纳米粒子分布状况,并测试、分析了纳米 Al_2O_3 含量对材料力学性能的影响。结果表明,采用原位聚合技术可获得纳米粒子分布均匀、综合性能优良的纳米复合材料,当纳米 Al_2O_3 质量分数为 4% 时,PA/纳米 Al_2O_3 复合材料的拉伸强度、冲击强度和弯曲强度均达到最大值,分别比纯单体浇铸 PA 提高了 19%,33% 和 11%。

4 PA/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米复合材料

刘生鹏等^[11]将硅烷偶联剂(KH-550)接枝到纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面,得到改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$,然后通过原位聚合法

制备了 PA6 / 改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米复合材料。采用 SEM、FTIR、热失重分析和力学性能测试对改性前后复合材料的结构和性能进行了表征与测试。分析表明,改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 表面能成功接上 KH-550,起到界面增容剂的作用,并明显改善熔体流动性和加工性能。改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的质量分数为 1%、5% 和 10% 时,PA6 / 改性 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米复合材料的冲击强度分别比 PA6 / $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 纳米复合材料提高 45%、50% 和 44%。

秦旭峰等^[25]用经过表面处理的纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 阻燃改性 PA6。结果表明,当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的质量分数为 40% 以上时,PA6 / $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合材料的阻燃性达到 UL 94 V-0 级,氧指数(LOI)高于 30%;当 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的质量分数为 30% 时,PA6 / $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 复合材料的拉伸强度、弯曲强度、缺口冲击强度分别为 82.7 MPa,128.8 MPa,6.0 kJ/m²。

5 碳纳米管(CNTs)复合材料

CNTs 是一种结构材料和功能材料,具有高轻度、高弹性模量及纳米尺寸,其碳原子之间存在三种原子力: δ 键、C—C 键之间的 π 键及多壁碳纳米管(MWNTs)层与层之间的相互作用力^[26]。CNTs 的膨胀系数比高于 MMT 填充物材料,PA / CNTs 复合材料具备良好的导电性、热传导性和超强力学性能,可望用于汽车、飞行器、电子机械制造等领域。

邱丽等^[27]用熔融共混法制成 PA66 / CNTs 复合材料,结果表明,CNTs 均匀分布在 PA66 基体中,且界面结合力强,复合材料的熔融峰温度略有降低,结晶峰温度增加,硬度和弹性模量增加。张玲等^[28]利用静电相互作用在玻璃纤维(GF)表面分别复合纳米 SiO_2 和 MWNTs,成功制备了 PA6 / GF- SiO_2 和 PA6 / GF-MWNTs 复合材料。结果显示,纳米 SiO_2 和 MWNTs 复合增强体能加快 PA6 的结晶速度,并明显提高玻璃化转变温度、动态模量、拉伸强度和结晶温度等,其中 GF-MWNTs 对复合材料性能的提高作用最明显。

李宏伟等^[29]用原位聚合法制备 PA6 / MWNTs 复合材料,分析显示 MWNTs 有承和作用,可提高 PA6 的结晶温度。

王国建等^[30]用原位聚合法制备了 PA66 / CNTs 复合材料。结果表明,复合材料的结晶速率、结晶温度和结晶完整性得到提高。

6 其它纳米填充物

还有一些纳米填充物正在研究中,例如片状石墨、碳纳米纤维、合成粘土、天然纤维(大麻、亚麻)和纳米复合光电薄膜等。它们可以与上述几种填充物互补,像纤维增强材料可大幅度地提高 PA 基体的刚性和强度等。

瞿超等^[31]用聚四氟乙烯(PTFE)和二硫化钼(MoS_2)填充 PA1010。结果表明,PTFE 含量越低、 MoS_2 含量越高,复合材料的摩擦磨损性能更好。

为了获得更优良的 PA 复合材料,还可通过几种不同类型的填充物混杂增强。

7 结语

随着我国科学技术的进步和塑料工业的发展,人们对 PA 结构和功能的要求必将越来越高。PA 纳米复合材料是一种新型复合材料,增强纳米粒子的加入,可以改进 PA 的力学性能,提高热变形温度、气体阻隔性,降低吸水性,采用各种改性方法制备高性能 PA 纳米复合材料的理论研究和应用前景十分广阔。

今后,应进一步探索和大力开发更多更好的制备 PA 纳米复合材料的新方法和新工艺,使 PA 纳米复合材料向产业化方向发展。

参考文献

- [1] 王会阳,等. 塑料科技,2011,39(3):84-88.
- [2] 陈兴华,等. 化工与材料,2007,6(6):23-24.
- [3] 李兴田. 化学工业与工程技术,2001,22(2):29-30.
- [4] 卢会敏,等. 高分子通报,2006(11):63-68.
- [5] 葛世荣,等. 摩擦学学报,2004,24(2):152-155.
- [6] 黄丽丹,等. 工程塑料应用,2005,33(2):64-66.
- [7] 吴敏,等. 纺织学报,2006,27(4):80-82.
- [8] 王世敏,等. 纳米材料制备技术[M]. 北京:化学工业出版社,2002:220-232.
- [9] 杨小燕. 化学工业与工程技术,2005,26(6):17-21.
- [10] Gallego R, et al. Polymer Bulletin,2008,60(5):665-675.
- [11] 刘生鹏,等. 化学与生物工程,2011,28(2):20-23.
- [12] 赵才贤,等. 高分子材料科学与工程,2007,23(1):218-221.
- [13] Peng Hongdan, et al. Composites Science and Technology,2009,69(78):991-996.
- [14] 张跃,等. 纤维复合材料,2009(1):7-10.
- [15] 黄林琳,等. 现代塑料加工应用,2007,19(2):1-4.
- [16] 马宁,等. 武汉科技学院学报,2009,22(5):16-18.
- [17] 吴刘锁,等. 化工新型材料,2010,38(1):86-89.
- [18] 郑宁来,等. 当代石油石化,2003(1):28-31.
- [19] 林轩,等. 材料导报,2008,22(6):124-126.
- [20] 林轩,等. 化工新型材料,2009(3):97-99.
- [21] 蒋元博,等. 现代塑料加工应用,2011,23(4):53-57.
- [22] 徐翔民,等. 复合材料学报,2008,25(4):56-61.
- [23] 徐翔民,等. 高分子材料科学与工程,2009,25(2):41-44.
- [24] 郑立允,等. 工程塑料应用,2004,32(8):12-14.
- [25] 秦旭峰,等. 化工中间体,2011(9):38-40.
- [26] 冯历萍,等. 安徽化工,2011,37(1):14-16.
- [27] 邱丽,等. 功能材料,2011,42(4):639-642.
- [28] 张玲,等. 高分子学报,2010(11):1333-1339.
- [29] 李宏伟,等. 现代化工,2006,2(26):105-108.
- [30] 王国建,等. 工程塑料应用,2007,10(35):26-30.
- [31] 瞿超,等. 武汉理工大学学报,2010,32(1):17-21.