

聚酰胺纳米杂化材料的研究进展

方秀苇 李小红 徐翔民 张治军

李鹏洲 谭光营 杨金明 杨前华

(河南大学特种功能材料重点实验室, 开封 475001) (中国神马集团工程塑料有限公司, 平顶山 467000)

摘要 概述了聚酰胺纳米杂化材料的制备方法, 分别从结晶性能、力学性能、阻燃性能、阻隔性能和摩擦学性能等方面介绍了聚酰胺纳米杂化材料的高性能化研究进展, 指出了聚酰胺纳米杂化材料的研究方向, 并对其发展前景进行了展望。

关键词 聚酰胺 纳米粒子 杂化材料

聚酰胺(PA) 俗名尼龙, 其具有高强、耐磨、韧性好、自润滑、耐化学药品和耐油等优良特性, 产量位居五大工程塑料之首, 广泛用于汽车部件、电子器件、石油化工等各个行业。但它也存在低温及干态下冲击强度低、吸水率大、在较强外力和加热条件下刚性和耐热性不佳、制品稳定性和电性能较差等缺点, 为了满足不同应用领域的特殊要求, 常采用嵌段、接枝、共混、填充等技术对PA进行改性。

传统的改性方法都是以牺牲材料某些性能为代价的, 一般在增加材料的冲击韧性时, 其拉伸强度、刚度等性能却降低, 反之在增加拉伸强度、刚度时韧性变差。无机纳米粒子与有机材料的杂化为PA的改性提供了新途径。这种无机-有机杂化材料综合了无机粒子、有机材料和纳米材料的优良特性, 在增强增韧的同时赋予材料良好的光、电、磁等功能特性, 受到各国科学家的重视。自1987年日本首次采用原位插层聚合法制备PA6/粘土纳米杂化材料以来, 各国掀起了开发纳米杂化材料的热潮, 已经成功制备了多种PA纳米杂化材料。笔者现将近年来PA纳米杂化材料的制备方法、特性及应用领域进行综述。

1 PA纳米杂化材料的制备方法

可用于制备PA纳米杂化材料的方法主要有插层法、溶胶-凝胶法、共混法、原位聚合法等。

1.1 插层法

插层法是制备高性能聚合物基纳米杂化材料的一种重要方法, 也是当前材料科学领域研究的热点。根据插层形式的不同, 该法又可分为插层聚合、溶液或乳液插层及熔体插层等几种。主要利用蒙脱土(MMT)、膨润土等无机粘土的层状结构, 将可溶(熔)的PA或其单体插层到粘土中间, 粘土在PA单体聚合或与PA熔体混合的过程中剥离为纳米尺度的片层结构, 均匀地分散到PA基体中而成为PA纳米杂化材料。插层法的原料来源丰富且价格低廉, 纳米粒子在杂化材料中呈高度有序状态, 使得杂化材料具有很好的阻隔性和各向异性。李迎春等^[1]采用熔体插层法制备了PA11/MMT纳米杂化材料, 发现在MMT质量分数为5%时纳米杂化材料的冲击强度可达到最大值, 是纯PA11的2.5倍。

1.2 溶胶-凝胶法

溶胶-凝胶法是目前制备无机-有机杂化材料最常用、

也是最成熟的方法, 以纳米SiO₂与各种有机组分形成的杂化材料居多。其基本原理是: 将无机纳米粒子的前驱体与PA的前驱体或单体在共溶剂中水解和缩合, 形成的凝胶与PA不发生相分离即可获得PA纳米杂化材料。该法的关键是选择具有良好溶解性能的共溶剂, 以保证二者具有很好的相容性, 凝胶后不发生相分离。R. Sengupta等^[2]采用溶胶-凝胶技术制备了PA66/纳米SiO₂杂化材料, 相对于未掺杂的PA66, 杂化材料的最高熔融温度有所下降, 其薄膜的热稳定性要高出20℃。随着纳米SiO₂含量的增加, 杂化材料的拉伸弹性模量和拉伸强度也相应增加, 其中拉伸弹性模量的提高幅度较大。

1.3 共混法

共混法是制备纳米杂化材料最简单的方法, 适合于各种形态的纳米粒子。为防止粒子团聚, 共混前要对纳米粒子表面进行处理。共混法又可分为溶液共混、乳液共混、熔融共混、机械共混等几种。余丽秀等^[3]用共混法将自制的改性MMT与PA6、稳定剂、硬脂酸等均匀混合后, 用双螺杆挤出机挤出造粒制备了PA6/MMT纳米杂化材料, 材料的拉伸强度、弯曲强度、热变形温度都有所提高。

1.4 原位聚合法

原位聚合法是制备聚合物/无机粒子纳米杂化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, 从而得到纳米杂化材料。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, 所得的杂化材料还具有良好的加工性能。Shen Liang等^[4]采用原位聚合法以水玻璃生成的硅酸为前驱体制备了PA6/纳米SiO₂杂化材料, 纳米SiO₂的加入有效地提高了材料的熔体粘度、拉伸强度、拉伸弹性模量、热分解温度及玻璃化转变温度等。

2 PA纳米杂化材料的性能

随着纳米技术的不断深入和发展, 无机纳米粒子应用于聚合物领域已成为国内外研究的热点。用纳米材料填充PA得到的纳米杂化材料具有高强、耐热、高阻隔、阻燃和优良的加工性等优异性能。下面将从结晶性能、力学性能、阻燃性

能、阻隔性能、摩擦学性能等方面来探讨改性 PA 的高性能化。

2.1 结晶性能

PA 是一种结晶性聚合物, 结晶度、晶体类型及晶粒大小都将影响材料的性能, 所以考察 PA 的性能应从考察其结晶行为入手。笔者在研究无机纳米粒子对聚合物结晶行为的影响时, 发现含无机纳米粒子的聚合物熔体的降温结晶峰温度比纯聚合物的要高, 并且随纳米粒子添加量的增加而先提高后降低, 但始终比纯聚合物的要高。形成这种情况的原因是, 一方面无机粒子与聚合物分子链之间的相互作用限制了聚合物分子链运动, 使参与结晶的分子链减少, 导致结晶度降低; 另一方面无机粒子作为成核剂可以使晶体结构完善^[5-6]。蔡力锋等^[7]在利用差示扫描量热(DSC)仪研究单体浇铸(MC)尼龙 6/纳米 SiO₂ 杂化材料的非等温结晶动力学时发现, 纳米 SiO₂ 的引入提高了基体 MC 尼龙 6 的结晶温度, 对 MC 尼龙 6 的结晶有一定促进作用, 提高了结晶速率, 使杂化材料倾向于形成较为完善和均匀的晶体。刘立敏等^[8]用 DSC 法研究了熔体插层制备的 PA6/ MMT 纳米杂化材料的等温结晶行为。结果表明, 少量的 MMT 可以明显提高 PA6 的结晶速率, 降低球晶径向生长的单位面积表面自由能。但当 MMT 含量达到一定程度后, 结晶活化能就会下降。柯林萍等^[9]研究了有机 MMT(OMMT) 填充 PA66 杂化材料的非等温结晶过程, 并与普通 PA66 进行了比较, 发现 OMMT 填充 PA66 的结晶速率比较快, 球晶尺寸较小, 弹性模量较大。

PA6 和许多其它结晶聚合物一样, 在无外力作用时只形成完整的 α 晶, 但是由于纳米粒子有异相成核作用, 使得 PA6 纳米杂化材料的晶型除了 α 晶外还有 γ 晶, 有的甚至形成了不太稳定的 α' 晶。陈婉吟等^[10]采用 DSC 法研究了阴离子原位聚合法制备的 MC 尼龙 6/TiO₂ 纳米杂化材料的等温结晶行为。结果表明, 纳米 TiO₂ 对 MC 尼龙 6 的结晶起到了异相成核作用, 使其结晶速率常数变大, 半结晶时间变小, 提高了 MC 尼龙 6 的结晶温度, 但没有改变 MC 尼龙 6 的 α 晶型结构; 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。C. ? zdilek 等^[11]采用原位聚合法将勃姆石引入到 PA6 基体中, 并考察了其结晶行为, 发现杂化材料形成了 α 、 γ 、 α' 3 种晶型, 他认为这是由于无机纳米粒子的填充导致 PA6 分子重排性变差, 有利于形成 γ 晶, 另外勃姆石的加入还打乱了形成的 α 晶, 形成了不稳定的 α' 晶。

近年来有关聚合物形态的研究表明, 聚合物的形态和聚合物的性质密切相关, 所以可以通过改变聚合物的微观形态来开发新牌号的产品。对 PA 这类结晶性聚合物而言, 结晶形态是一个重要的研究领域, 结晶形态的调整和控制也将成为开发新品牌 PA 的重要手段之一。

2.2 力学性能

优异的力学性能是纳米材料的一大优势。粘土的加入

能够显著提高 PA 的力学性能, 粘土大多数属于 2:1 型的层状或片状硅酸盐矿物, 主要结构单元是二维排列的硅氧四面体和铝氧八面体, 纳米尺寸的层状粘土片层具有巨大的表面积, 表面的原子非常活泼, 与 PA 具有较强的相互作用。此外 PA 也会与粘土片层形成氢键或发生静电作用, 起到物理交联点的作用, 该物理交联点与 PA 分子链“钉锚”在一起, 当体系受到外力作用时, 这些物理交联点受到破坏, 吸收能量, 使材料的冲击性能和弯曲性能得到改善。杂化材料中粘土片层的离散程度越大, 或片层间距越大, PA 分子链与粘土片层的结合几率也就越大, “物理交联点”也越多, 因此增强增韧效果越好^[12]。

王留阳等^[13]在研究 PA66/MMT 纳米杂化材料时发现其各项力学性能比 PA66 均有提高, 其中拉伸强度提高了 8.1%, 拉伸弹性模量提高了 18.5%, 冲击强度提高了 33.3%, 热变形温度提高了 18℃。赵竹第等^[14]对 PA6/改性 MMT 纳米杂化材料的力学性能进行了研究。结果表明, 当改性 MMT 的质量分数为 5% 时, 杂化材料的断裂伸长率增至 147%, 其它力学性能也明显改善。王一中等^[15]用原位聚合方法合成了 PA6/纳米级坡缕石杂化材料, 发现该杂化材料的拉伸强度、弯曲强度均比 PA6 有明显提高。M. Buggy 等^[16]用硅烷偶联剂(A1100)处理的高岭土填充 PA66, 所制杂化材料的强度、断裂伸长率都有一定程度的提高, 湿强度比未改性材料高 1 倍。

利用纳米粒子比表面积大、表面活性原子多、与聚合物结合能力强等性质, 将纳米粒子填充到聚合物中, 是提高聚合物杂化材料刚性、韧性的有力手段。纳米粒子的存在可赋予 PA 很高的力学性能, 其强度、刚度、韧性、耐热性都有很大提高。张建中等^[17]用原位聚合法制备出 MC 尼龙 6/纳米 SiO₂ 杂化材料, 当纳米 SiO₂ 的质量分数为 1% 时, 杂化材料的综合力学性能最优。卢会敏等^[18]通过熔融共混法制备了 PA66/纳米 SiO₂ 杂化材料, 发现随着纳米 SiO₂ 含量的增加, 杂化材料的拉伸强度、简支梁缺口冲击强度、储能模量和损耗模量都较 PA66 有所增加。Ou Yuchun 等^[19-20]用原位聚合法制备了 PA6/SiO₂ 纳米杂化材料, 发现杂化材料的力学性能如冲击强度、拉伸强度和断裂伸长率均随纳米 SiO₂ 添加量的增加而有一定的提高, 当纳米 SiO₂ 的质量分数为 5% 时纳米杂化材料的综合力学性能最好。E. Reynaud 等^[21]也采用原位聚合法研究了以 PA6 为基体、纳米 SiO₂ 为分散相的杂化材料, 发现杂化材料中纳米 SiO₂ 粒子的尺寸大小影响到复合材料的弹性、塑性和断裂行为。郑立允等^[22]采用原位聚合技术制备了纳米 Al₂O₃ 增强 MC 尼龙杂化材料, 当纳米 Al₂O₃ 的质量分数为 4% 时, 杂化材料的拉伸强度、冲击强度和弯曲强度均达到最大值, 分别比 MC 尼龙提高了 19%、33% 和 11%。林轩等^[23]用超声分散原位聚合法制备了 MC 尼龙/CaCO₃ 纳米杂化材料, 发现纳米 CaCO₃ 对 MC 尼龙具有增韧和增强的双重效果, 当纳米 CaCO₃ 的质量分数为 2% ~ 3% 时杂化材料的综合性能较好。贾志杰等^[24]采用原位法

制备了 PA6/碳纳米管杂化材料,其拉伸强度较 PA6 有大幅度提高,同时杂化材料还保持着较高的冲击韧性和断裂伸长率。

2.3 阻燃性能

PA6/粘土纳米杂化材料还有一定的阻燃性能。有的研究工作者认为层状硅酸盐的纳米级分散使材料在燃烧过程中可形成均匀的炭化层,从而提高了材料的阻燃性能^[25]。美国国家标准技术学院对 PA6/粘土纳米杂化材料的燃烧性能进行了评估。数据表明,PA6/粘土(95/5)纳米杂化材料的热释放速率下降至纯 PA6 的 63%。这种杂化材料不仅是一种有效的阻燃体系,且无其它阻燃体系的缺点,力学性能并未因纳米粘土的加入而下降,反而大大提高了。此外,体系在燃烧时所释放的 CO 量也较少。从透射电子显微镜上可以看到这种杂化材料中嵌有许多硅酸钠层状结构。当 PA6 燃烧分解时,这种层状结构就像一块块隔热板,阻挡着热量的传递^[26]。

舒中俊等^[27]通过插层复合法制备了 PA6/粘土纳米杂化材料,当纳米粘土质量分数分别为 2% 和 5% 时杂化材料的热释放速率峰值比纯 PA6 分别下降 32% 和 63%。张鹏远等^[28]制备了 PA66/改性 Al(OH)₃ 纳米杂化材料,其阻燃性能、拉伸性能和冲击性能都有所改善,氧指数从 25% 提高到 30%。中国科学技术大学通过熔融共混法一步制备了阻燃 PA6/粘土纳米杂化材料,实现了阻燃抑烟与力学性能、有机材料和无机助剂、粘土和基体的协同,使多种性能同步提高,该产品无卤、低毒,可满足安全和环保要求。

2.4 阻隔性能

有关气体阻隔性聚合物纳米杂化材料的研究已相当深入,最初提高气体阻隔性的报告采用的是 PA6/MMT 纳米杂化材料,当 MMT 质量分数为 5% 时纳米杂化材料的氧透过率减为 PA6 的 13% ~14%。这种层状粘土提高 PA 气体阻隔性的机理可以做如下解释:当粘土以层状结构均匀分散于 PA 基体中,粘土片层具有很大的尺寸比,这些晶层间不能透过水、溶剂、氧气等流体,流体必须绕过这些晶层,沿着曲折的路径才能通过,这就大大延长了扩散的通道长度,使扩散阻力上升。因此,PA/粘土纳米杂化材料可应用于阻隔材料。乔放等^[29]通过对 PA6/粘土纳米杂化材料与 PA6 的性能对比发现,PA6/粘土纳米杂化材料具有良好的气体阻隔性,可用作阻隔材料。三菱瓦斯化学公司推出了牌号为 Im-permi03 的半芳香族 PA 阻隔性树脂,这是纳米粘土填充 PA (MXD6) 杂化材料,加入纳米粘土后大幅度提高了 PA 对氧气、CO₂ 和湿气的阻隔性,同时仍保留 PA 较高的透明性,适合用作多层包装的芯层材料。美国 RTP 公司采用熔体插层技术工业化生产了质量分数为 3% ~5% 的有机粘土填充 PA6 纳米杂化材料,其阻隔性能是未填充 PA6 的 3 倍。Honey Well 公司也成功开发出 PA6 纳米杂化材料,增强了气体的阻隔性,特别是高湿度(80% ~90%)下的气体阻隔性,拓展了其在包装行业中的应用。

2.5 摩擦学性能

纳米填料具有小尺寸效应,作为塑料填料可以有效地提高其摩擦学性能。葛世荣等^[30]研究了纳米 SiO₂ 和纳米 TiO₂ 填充 PA1010 杂化材料的力学性能和摩擦磨损行为。结果表明,填充纳米颗粒可以提高材料的力学性能,降低其同钢环对磨时的摩擦系数,其中纳米 SiO₂ 填充 PA1010 的摩擦学性能较好。M. Garcia 等^[31]发现添加 2% 纳米 SiO₂ 的 PA6 纳米杂化材料的摩擦系数是 0.18,而纯 PA6 的摩擦系数为 0.5。王东红等^[32]发现纳米 SiC 增强了 PA66 的耐磨性,当纳米 SiC 质量分数为 10% 时增强效果最明显。李国禄等^[33]研究了纳米 Si₃N₄ 粒子对 MC 尼龙摩擦磨损性能的影响。结果表明,在干摩擦条件下杂化材料与钢环对磨的摩擦系数随载荷的升高而降低,在相同载荷时均小于 MC 尼龙。

2.6 其它性能

除了上述性能之外,PA 纳米杂化材料的其它性能如着色性、透明性、导电性、生物降解性、加工成型性等也得到了提高,出现了许多功能性杂化材料。左奕等^[34]采用简单经济的工艺将纳米羟基磷灰石和 PA6、PA66 复合,制备了一系列生物医用杂化材料。潘玉珣等^[35]用高电导率、高导热系数的膨胀石墨通过己内酰胺单体的插层和原位聚合制备出具有低渗透阈值和高导电性能的 PA6/膨胀石墨纳米杂化材料。

3 展望

目前 PA 纳米杂化材料的研究正在如火如荼地进行,已取得了大量的研究成果,尤其在 PA6/纳米粘土杂化材料方面表现得尤为突出,部分已经进入工业化生产阶段。但其它无机纳米粒子与 PA 的杂化材料大多还处于实验研究或专利阶段。从研发的角度看,PA 纳米杂化材料的研究应从以下几个方面进行:

(1) 控制杂化过程中纳米粒子的分散与团聚,使纳米粒子以单个纳米粒子的形式分散到 PA 中去,在分散和反应过程中不发生团聚,利于工业化生产。

(2) 在纳米粒子表面修饰一些有机官能团,充分发挥这些官能团的作用,使其在 PA 中也能像在硅橡胶中一样形成网络结构,对杂化材料起支撑作用,进一步提高其力学性能。

(3) 使纳米粒子以化学键方式结合于 PA 分子链中,参与 PA 的聚合,形成聚合中心,提高增强材料与 PA 的结合强度。

4 结语

目前,PA 纳米杂化材料的研究与开发还处于起步阶段,仍有许多问题亟待解决:首先,PA 和无机纳米粒子的杂化机理还有待于进一步拓展,PA 与无机物的界面键合形式、界面稳定性、界面在剪切力作用下的行为、材料的结构与性能关系有待于进一步研究;其次,PA 纳米杂化材料的功能和用途有待于进一步开发,其制备工艺等研究工作还不太系统化,而这些又是纳米杂化材料由实验研究向工业化方向转化所面临的关键问题;另外,研究开发价格低廉的新型纳米填

充粒子,降低杂化材料的生产成本,拓展其应用领域具有重要的现实意义。

参考文献

- [1] 李迎春,等.工程塑料应用,2004,32(6):11-13.
- [2] Sengupta R, et al. Polymer, 2005, 46: 3343-3354.
- [3] 余秀丽,等.矿产保护与利用,2003,38(3):14-17.
- [4] Shen Liang, et al. Polym Int, 2004, 53: 1153-1160.
- [5] Pearson R A, et al. Mater Sci, 1991, 26(14): 3828-3844.
- [6] 马继盛,等.高分子学报,2001(5):589-593.
- [7] 蔡力锋,等.塑料工业,2004(5):41-43.
- [8] 刘立敏,等.高分子学报,1998(3):304-310.
- [9] 柯林萍,等.材料科学与工艺,2001,9(3):319-321.
- [10] 陈婉吟,等.工程塑料应用,2004,32(12):4-7.
- [11] ?zdilek C, et al. Polymer, 2004, 45: 5207-5214.
- [12] 张以河,等.高技术通讯,2004(5):99-105.
- [13] 王留阳,等.高分子材料科学与工程,2002,18(4):62-65.
- [14] 赵竹第,等.高分子学报,1997(5):519-523.
- [15] 王一中,等.合成树脂及塑料,1997,14(2):16-18.
- [16] Buggy M, et al. Composites, 2005, 36(4): 437-442.
- [17] 张建中,等.当代化工,2005,34(4):246-249.
- [18] 卢会敏,等.塑料工业,2006,34(4):48-50.
- [19] Ou Yuchun, et al. Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1998, 36: 789-795.
- [20] Yang Feng, et al. Appl Polym Sci, 1998, 69: 355-361.
- [21] Reynaud E, et al. Polymer, 2001, 42: 8759-8768.
- [22] 郑立允,等.工程塑料应用,2004,32(8):12-14.
- [23] 林轩,等.工程塑料应用,2005,33(7):7-9.
- [24] 贾志杰,等.清华大学学报:自然科学版,2000,40(4):14-16.
- [25] 葛曷一,等.玻璃钢/复合材料,1999(3):13-14.
- [26] 王笃华,等.化工新型材料,2000,28(11):6-8.
- [27] 舒中俊,等.塑料工业,2000,28(3):24-26.
- [28] 张鹏远,等.工程塑料应用,2002,30(12):12-14.
- [29] 乔放,等.高分子通报,1997(3):135-143.
- [30] 葛世荣,等.摩擦学学报,2004,24(2):25-28.
- [31] Garca M, et al. Appl Polym Sci, 2004, 92: 1855-1862.
- [32] 王东红,等.化工新型材料,2004,32(2):11-13.
- [33] 李国祿,等.河北工业大学学报,2002,31(1):92-94.
- [34] 左奕,等.功能材料,2004,35(4):513-516.
- [35] 潘玉珣,等.高分子学报,2001(1):42-47.

ADVANCE IN RESEARCH OF POLYAMIDE HYBRID NANOMATERIALS

Fang Xiuwei, Li Xiaohong, Xu Xiangmin, Zhang Zhijun

(Key Lab For Special Functional Material, Henan University, Kaifeng 475001, China)

Li Pengzhou, Tan Guangying, Yang Jinming, Yang Qianhua

(Shenma Engineering Plastics Co. Ltd., Pingdingshan 467000, China)

ABSTRACT The preparation methods of polyamide hybrid nanomaterials are reviewed. The special properties of polyamide hybrid nanomaterials are introduced from different aspects, such as crystallization behavior, mechanical properties, flame retardancy, heat shielding performance, tribological properties. The directions of research on polyamide hybrid are put forward and development in the future of polyamide hybrid nanomaterials is predicted.

KEYWORDS polyamide, nanoparticle, hybrid material

北京星贝达化工材料有限公司

美国大湖化学公司指定经销商: 十溴联苯醚、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴双酚 A(适于 ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS-64HW)(适于尼龙、聚酯,热稳定性好,不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物(BC-58、BC-52)(适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金,且热稳定性好)、磷酸酯(无卤阻燃 PC 用)系列阻燃剂; 抗氧化剂: 1010、168、DSTP、330、GP-45(245)、TBM6(300)。

湖南嘉星铋业公司专售商: 三氧化二铋、铋酸钠(塑料用)、硫化铋(粉/块)、铋锭。

阿托菲纳(阿科玛)指定经销商: 核-壳增韧剂 MBS(E-920, C223)/ACR(D440, D320)和三元共聚增韧剂(聚酯或尼龙专用)(AX8900, LOTADER4700, LOTADER3210), EMA, EBA 等。

本公司还销售: POE、乙丙胶、SBS、SEBS、EAA、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

常年招聘销售人员

总公司地址: 北京上地信息路 1 号国科创业园 1-802(100085)

电话: 010-82895069 82895074

http://www.starbetter.com

E-mail: sales@starbetter.com, info@starbetter.com

广州办事处: 东圃商业大厦 A-515(510660)

电话: 020-82308865 28876060

上海湖盟化工公司: 中山北路 2918 号 1-1415(200063)

电话: 021-62164991 51272622