

尼龙 6 纳米复合材料研究进展^{*}

黄丽丹 林志勇 钱 浩

(华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362021)

摘要 综述近年来国内外尼龙 6 (PA6) 纳米复合材料的研究现状。基于各种不同制备方法, 将其分为 PA6/聚合物分子复合材料、PA6/无机层状物纳米复合材料和 PA6/其它无机纳米粒子复合材料三类; 重点介绍了这三类 PA6 纳米复合材料的性能、制备等的研究进展。

关键词 尼龙 6 纳米复合材料 插层聚合 原位聚合 熔体插层 溶胶-凝胶法

纳米复合材料是指分散相尺度至少有一维小于 100 nm 量级的复合材料。由于纳米材料的表面效应、体积效应和宏观量子隧道效应, 使得纳米复合材料的性能优于相同组分常规复合材料的物理力学性能, 因此制备纳米复合材料是获得高性能复合材料的重要方法之一^[1]。但是如何制备纳米粒子均匀分散的聚合物基纳米复合材料, 特别是规模化制备与生产依然是一项艰难的工作。

尼龙 6 (PA6) 是一种应用广泛的工程塑料, 具有优良的综合性能, 但存在着耐强酸强碱性差、干态和低温冲击强度低、吸水率大, 从而影响其制品的尺寸稳定性和电性能, 以及容易燃烧等缺陷, 限制了它的应用范围^[2]。因此通常采用填充、增强、共聚、共混、分子复合等方法对 PA6 进行改性。近年来采用纳米粒子制备 PA6 纳米复合材料的研究十分活跃, PA6 纳米复合材料的应用更加广泛, 并获得了良好的发展。笔者现就近年来 PA6 纳米复合材料的研究进展进行综述。

1 PA6/聚合物分子复合材料

20 世纪 70 年代末至 80 年代初, 日本学者 M. Takayanagi^[3,4] 和美国学者 Helminiak 等^[5] 几乎同时提出了分子复合材料的概念, 它是以刚性链高分子或微纤作增强剂, 以分子水平分散到柔性聚合物中。M. Takayanagi^[4] 最先用棒状刚性的聚对苯二甲酰对苯二胺 (PPTA) 作增强剂, 以 PA6 为基体, 利用溶液共混共沉淀法制得 PA6/PPTA 分子复合材料, 并用扫描电子显微镜 (SEM) 观察 PA6/PPTA (95/5) 分子复合材料试样的断面形态, 发现 PPTA 微纤束均匀分布在 PA6 基体中, 微纤束直径为 15 ~30 nm, 且随 PPTA 分子量的增加而增大。

分子复合材料具有比传统的纤维增强复合材料更优异的性能, 国内外学者以极大的热情投入到该领域并做了许多卓有成效的研究工作。陈雨萍等^[6] 研究一种新的途径——原位聚合方法, 即先将一定量金属化的 PPTA 溶解于己内酰胺单体中形成溶液, 然后将单体开环聚合即可获得 PA6/PP-TA 复合材料。研究结果表明, PPTA 在基体 PA6 中达到了纳米水平分散, PPTA 的质量分数仅为 0.5%, 但其拉伸强度比纯 PA6 提高 64% 左右, 起始弹性模量比 PA6 提高近 1 倍, 断裂伸长率大幅度降低, 但仍保持 80%。与 PA6/PPTA 分子

复合材料相类似, Bai Zongwu 等^[7] 采用原位聚合方法先使对苯二甲醛及对苯二胺在己内酰胺熔体中缩聚生成刚性链聚甲亚胺 (PAM), 然后再加入催化剂引发己内酰胺聚合, 从而制得 PA6/PAM 原位分子复合材料, 其强度和热变形温度明显高于纯 PA6。在此基础上, 丁会利等^[8,9] 采用对苯二甲醛与二氨基二苯基醚的缩聚物 (简称 PAM) 改性己内酰胺阴离子聚合物制得 PA6/PAM 复合材料, 并采用差示扫描量热法 (DSC) 对此种材料的等温结晶动力学进行了研究。结果表明, PAM 的加入使得 PA6 基体的结晶速率增大, 尤其是当 PAM 的质量分数为 5% 时, 半结晶时间明显减少, 且材料的动态力学谱图上只出现一个玻璃化转变温度 (T_g), 较纯 PA6 提高了 5℃。

嵌段共聚法也是获得分子复合材料的途径之一。F. W. Harris 等^[10,11] 利用嵌段共聚法合成了一系列 PA6-PI (聚酰亚胺)-PA6 三嵌段共聚物和 PA6-PI 接枝共聚物。通过改变 PI 硬段的嵌段长度 (相对分子质量)、质量分数、接枝密度及 PI 的化学结构得到了一系列具有不同相容性和相行为的共聚物。DSC、动态力学分析 (DMA) 研究表明, PI 硬段的引入降低了 PA6 的结晶速率, 使 PA6 的 T_g 提高了 22℃, 且 T_g 随 PI 嵌段刚性的增大而提高, 仅含 5% PI 硬段的嵌段共聚物的储能模量约为纯 PA6 的 2 倍, 而且也比物理混合物的高, 显示出嵌段共聚物的优越性。为改善分子复合材料的加工性能及相容性, Xu Jiarui 等^[12] 设计了一种三嵌段共聚物, 即 PA6-PPTA-PA6, 并研究了嵌段长度对共聚物溶解性能、熔融性能及其与基体相容性的影响。结果表明, 柔性嵌段确实增强了与基体的界面相互作用, 改善了增强成分的分散性及其与基体的相容性; 三嵌段共聚物以其优化的刚性和柔性的完美结合见长, 在熔融条件下所制备的分子复合材料显示出其独特的溶解及熔融性能。

2 PA6/无机层状物纳米复合材料

自 1987 年日本丰田中央研究院 Y. Fukushima 等^[13] 首次采用原位插层聚合的方法制备 PA6/粘土混杂材料以来, 各国掀起了开发纳米复合材料的热潮。我国中科院化学研

^{*} 福建省青年科技人才创新项目 (2003J 023)

收稿日期: 2004-11-17

究所等在 PA6/蒙脱土(MMT) 纳米复合材料的制备、结构与性能方面做了大量的研究工作。此类材料主要采用插层复合法制备。插层复合法是将单体或聚合物插入层状无机物片层之间,进而将厚度 1 nm 左右、宽 100 nm 左右的片层结构基本单元剥离,使其均匀分散于聚合物基体中,从而实现聚合物与无机层状材料在纳米尺度上的复合。根据插层形式的不同,插层复合法可分为下列三种。

(1) 插层聚合法 该法首先使单体进入层状无机物片层间,然后在适当的条件下使单体原位聚合形成高分子材料。乔放等^[1]利用该法制备了 PA6/MMT 纳米复合材料。研究表明,当 MMT 质量分数仅为 5% 时,纳米复合材料的热变形温度由纯 PA6 的 65℃ 提高到 152℃,拉伸强度也由纯 PA6 的 68.6 MPa 提高到 97.2 MPa。余鼎声等^[14]采用原位聚合法在 260℃ 下合成了 PA6/粘土复合物,透射电子显微镜(TEM) 分析表明,其局部区域粘土晶层结构发生分离,形成厚度约为 1 nm、长度为几百到几千纳米的片层。他们^[15]还采用阴离子原位聚合法制备了 PA6/MMT 混杂复合材料。广角 X 射线衍射(WAXD) 测试表明,混杂材料中改性 MMT 的晶片层间距进一步扩大,而未改性 MMT 熔融反应产物中 MMT 晶层几乎没有变化,说明混杂材料中单体已嵌入 MMT 层间并达到纳米水平的分散,通过 TEM 观察也支持这个结论。天然鳞片石墨具有优良的导电性,它与 MMT 一样呈层状结构。欧玉春等^[16]通过己内酰胺单体的插层和原位聚合法制备了 PA6/石墨纳米复合材料,其室温导电渗滤阈值为 $\phi^* = 0.75\%$ (体积分数),远低于常规导电粒子填充的聚合物基复合材料。当石墨体积分数为 2.0% 时,室温电导率可达 $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 。TEM 研究表明,石墨经高温膨胀后其片层被剥离,导致片状石墨粒子具有很大的径厚比,其片层厚度经原位插层聚合进一步被剥离为几十纳米,使得石墨粒子能均匀分散在 PA6 基体中,因而具有低渗滤阈值和高导电性能。

(2) 溶液或乳液插层 该法是将聚合物溶液或乳液直接嵌入层状无机物层间以形成纳米复合材料。经常用于聚烯烃和环氧树脂等体系。如陈晓梅等^[17,18]采用溶液插层法制备了聚丙烯/石墨导电纳米复合材料,而在 PA6 体系中则较少见。

(3) 熔体插层 该法是将聚合物在熔融状态直接插层于层状无机物层间来制备纳米复合材料。刘立敏等^[19,20]通过熔体插层成功地制备了 PA6/MMT 纳米复合材料,并利用 DSC 研究了纳米复合材料的等温结晶行为。结果表明,加入少量的 MMT 可明显提高 PA6 的结晶速率,降低球晶径向生长的单位面积表面自由能。K. Varlot 等^[21]将高度溶胀和轻微溶胀的 MMT 与 PA6 进行熔融挤出造粒,并采用注塑分别制备了插层型和剥离型的纳米复合材料。利用小角 X 射线散射(SAXS) 详细研究了 MMT 片层及 PA6 晶片的取向。结果表明 MMT 片层及 PA6 晶片的取向对纳米复合材料的力学性能有很大的影响。

3 PA6/其它无机纳米粒子复合材料

制备 PA6/无机纳米粒子复合材料主要采用溶胶-凝胶法和原位聚合法,而熔融共混法经常用于聚烯烃体系,在 PA6 体系中应用极少。

(1) 溶胶-凝胶法 Z. W. E. Van 等^[22]选用甲酸为共溶剂,通过控制适当的 pH 值,采用溶胶-凝胶法制备了 PA6/SiO₂ 纳米复合材料。TEM 分析表明 SiO₂ 以约 30 nm 的粒径分散在 PA6 基体中;力学性能测试表明,此种纳米复合材料的冲击强度和弹性模量比纯 PA6 有所提高。

(2) 原位聚合法 此法最常用于 PA6/无机纳米粒子复合体系。Ou Yuchun 等^[23,24]将纳米 SiO₂ 直接分散于己内酰胺熔体中,然后引发原位聚合制备了 PA6/SiO₂ 纳米复合材料。研究表明,纳米 SiO₂ 的引入,提高了基体 PA6 的 T_g 和结晶速率;力学性能测试表明,未经偶联剂处理的纳米 SiO₂ 导致纳米复合材料的力学性能随其含量的增加而降低,而经偶联剂处理的纳米 SiO₂ 则呈现出相反的结果,当纳米 SiO₂ 质量分数为 5% 时纳米复合材料的力学性能达到最大值。Li Ying 等^[25,26]采用不同的偶联剂对纳米 SiO₂ 进行表面处理,从界面层的角度探讨了纳米 SiO₂ 对复合材料性能的影响。结果表明,经表面处理的纳米 SiO₂ 因其柔性界面层的作用能一定程度地提高体系的刚性和韧性,但对基体 PA6 的结晶行为并没有产生太大的影响。然而绝大多数研究都采用水解开环聚合的 PA6 作为复合材料基体,而且通常要先对无机纳米材料进行表面处理后再与 PA6 进行复合,而有关无机纳米材料改性浇铸(MC) 尼龙 6 的研究工作还较少见。因此,在该领域进一步开展相关的研究工作无论在理论研究上还是在实际应用中都具有重要的意义。笔者所在的实验室在此领域作了一些有益的探索^[27]。纳米 SiO₂ 表面含有丰富的羟基,呈强极性。为实现对纳米 SiO₂ 的有效润湿,我们直接选择极性较强的 PA6 单体己内酰胺熔体作为分散介质,这样可避免引入第三组分对原位聚合产生的影响,并利用红外光谱分析研究了纳米 SiO₂ 与己内酰胺-己内酰胺钠体系的相互作用。结果表明,纳米 SiO₂ 与己内酰胺之间存在氢键作用,与己内酰胺钠之间存在化学键作用,可通过图 1 所示模型来描述纳米 SiO₂ 在己内酰胺-己内酰胺钠体系中的分散过程。

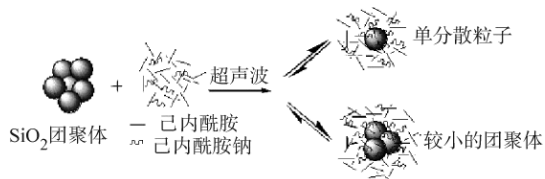
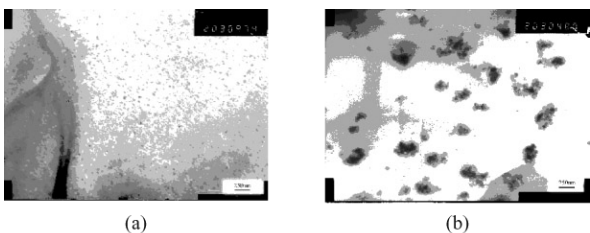


图 1 SiO₂ 在己内酰胺-己内酰胺钠熔体中分散的动态平衡过程

己内酰胺的阴离子聚合诱导期短、聚合速度快,聚合工艺较为简单,可在短时间内引发原位聚合,避免纳米 SiO₂ 的二次团聚。分别采用阴离子原位聚合及熔融共混法制备的 MC 尼龙 6/SiO₂ 纳米复合材料的 TEM 照片如图 2 所示。从图 2a 可以看出,纳米 SiO₂ 质量分数为 2% 的原位复合材料

中,纳米 SiO_2 约以 30 nm 的尺寸均匀分散在 MC 尼龙 6 中,分散效果较好;而熔融共混法制备的纳米复合材料中,纳米 SiO_2 则出现了明显的团聚现象(见图 2b)。力学性能测试表明,当纳米 SiO_2 在 MC 尼龙 6 基体中分散较为均匀时,可以同时实现对 MC 尼龙 6 的增强和增韧。纳米 SiO_2 含量的进一步增加,导致其团聚程度加重,从而降低了纳米复合材料的力学性能。原位聚合的复合材料的强度和弹性模量比熔融共混的复合材料显著提高,而韧性则有所降低。



a—原位聚合; b—熔融共混

图 2 MC 尼龙 6/ SiO_2 (98/2) 纳米复合材料的 TEM 照片

4 结语

随着我国塑料工业的发展和科学技术的进步,对工程塑料尼龙 6 的性能和功能要求越来越高,采用各种方法制备高性能尼龙 6 纳米复合材料的理论研究十分活跃。目前应大力发展制备尼龙 6 纳米复合材料的新方法和新工艺,使尼龙 6 纳米复合材料向产业化方向发展。

参考文献

1 乔放,等. 高分子通报, 1997 (3): 135

- 2 罗毅,等. 中国塑料, 1998, 12 (5): 9
- 3 Takayanagi M. Japanese Patent Appl, 1977, 13: 1436
- 4 Takayanagi M. Macromol Sci Phys, 1980, B17 (4): 591
- 5 Helminiak, et al. US Patent Appl, 1978, 902: 523
- 6 陈雨萍,等. 高分子学报, 2000 (1): 105
- 7 Bai Zongwu, et al. Polym Prep, 1999, 40 (1): 84
- 8 丁会利,等. 中国塑料, 2003, 17 (4): 48
- 9 丁会利,等. 高分子材料科学与工程, 2003, 19 (3): 190
- 10 Harris F W, et al. Thermochimica Acta, 1996, 272: 157
- 11 Fu Qiang, et al. Macromol Chem Phys, 1998, 199: 1107
- 12 Xu Jiarui, et al. Polymer, 2001, 42: 2689
- 13 Fukushima Y, et al. J Inclusion Phenom, 1987, 5: 473
- 14 余鼎声,等. 高分子材料科学与工程, 1998, 14 (3): 26
- 15 余鼎声,等. 北京化工大学学报, 2000, 27 (4): 32
- 16 潘玉珣,等. 高分子学报, 2001 (1): 42
- 17 陈晓梅,等. 高分子学报, 2002 (3): 331
- 18 全成子,等. 高分子学报, 2003 (6): 831
- 19 刘立敏,等. 高分子学报, 1998 (3): 304
- 20 刘立敏,等. 高分子学报, 1999 (3): 274
- 21 Varlot K, et al. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2001, 39: 1360
- 22 Van Z W E, et al. Macromol Mater Eng, 2002, 287: 106
- 23 Ou Yuchun, et al. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1998, 36: 789
- 24 Feng Y, et al. J Appl Polym Sci, 1998, 69: 355
- 25 Li Ying, et al. Polym Int, 2003, 52: 981
- 26 Li Ying, et al. J Appl Polym Sci, 2002, 84: 827
- 27 蔡力锋. [硕士论文]. 泉州: 华侨大学, 2004.

RESEARCH PROGRESS OF NYLON 6 NANOCOMPOSITES

Huang Lidán, Lin Zhiyong, Qian Hao

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

ABSTRACT The research actuality of nylon 6 (PA6) nanocomposites at home and abroad is summarized. The nanocomposite are classified as PA6/polymer composites, PA6/laminated inorganic nanocomposites and PA6/other inorganic nanoparticles composites based on different preparation methods. The advance in the research of property and preparation of the three kinds of PA6 nanocomposites is described with emphasis.

KEYWORDS nylon 6, nanocomposite, intercalation polymerization, in-situ polymerization, melt intercalation, sol-gel method

纳米改性钢塑复合管高强耐腐蚀

最近,济南长虹高科技复合管有限责任公司开发成功纳米改性材料增强钢塑复合管。这种管材内壁强度高、耐磨损、耐腐蚀性良好,主要应用于电力、煤炭、冶金、化工、矿工等行业。

纳米改性钢塑复合管是利用纳米材料的韧性对超高分子量聚乙烯、聚氨酯、尼龙等工程塑料进行改性,使其具有更高的拉伸强度。将改性后的材料内衬于钢管内壁,从而使钢塑复合管不仅具有了高强度,同时大幅度地提高了内壁的韧性,使其具有了弹性体特性,当固体和液体介质冲击复合层时,复合层只存在暂时的收缩,磨损极小。当外力消失后,复合层又恢复了原状,这种“以柔克刚”的特性大大减轻了介质对管壁的强烈冲刷,减少了介质对管道内壁的直接磨损,

因而该产品在电力、煤炭、冶金、化工、矿山等行业的固体物质输送中有独特的优势。(仲君)

功能化塑料保护膜可替代进口产品

一种新型功能化塑料保护膜由中科院长春应用化学研究所研发成功,并通过了吉林省科技厅组织的专家鉴定。专家委员会认为,这种新型塑料保护膜的性能达到国外同类产品的先进水平,完全可替代进口产品。

目前我国高档次、高附加值的功能性复合膜大部分需依赖进口。该所组织科研人员经过一年的攻关,先后解决了保护膜内层的粘度、与被保护体间的粘接强度等多个技术难题,开发出力学性能、阻隔水蒸气性、阻氧性等均达到国外同类产品水平的新产品。目前已在国内 10 多家大型企业进行了中试和试生产。(刘衡)