

尼龙纳米复合材料的产品开发进展

魏京华

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院, 北京 100013)

摘要 介绍尼龙纳米复合材料的性能和制备方法, 综述了近年来尼龙纳米复合材料的产品开发进展, 比较了相关尼龙纳米复合材料与纯尼龙的性能, 展望了尼龙纳米复合材料的应用前景。

关键词 尼龙 纳米复合材料 进展

聚酰胺(PA) 俗称尼龙, 自美国 Du Pont 公司工业化以来, 已有几十年的历史。由于它具有高强、耐磨、强韧、自润滑、耐化学药品和耐油等优良特性而得到越来越广泛的应用, 其产量位居五大工程塑料之首。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, 制品的稳定性和电性能较差等缺点。为了适应不同应用领域的特殊要求, 常采用嵌段、接枝共混、填充等改性技术来进一步扩大 PA 的应用。

纳米材料是 20 世纪 80 年代刚刚发展起来的新材料, 从一诞生就因广泛的商业前景而被美国材料学会誉为“21 世纪最有前途的材料”。若无机材料能在聚合物基体中达到纳米级分散, 则会具有一般传统复合材料所没有的特性, 形成一种新型材料——聚合物纳米复合材料。其中, PA 纳米复合材料是近年来研究较为活跃的一个领域, 为 PA 的增强改性提供了一条全新的途径。PA 纳米复合材料中常用蒙脱土(MMT) 作无机相, MMT 添加量较少, 一般在 10% 以下, 通常仅 3% ~5%, 但其刚性、强度、耐热性等性能与常规玻纤或矿物填充(填充量 30% 左右甚至更高) 增强复合材料相当, 因而聚合物纳米复合材料的密度较低, 比强度和比模量高而又不损失其冲击强度, 能够有效地降低件重, 方便运输。同时 PA6 纳米复合材料还具有高强度、高阻隔、耐热及阻燃等优异性能^[1~3]。

随着 PA6 纳米复合材料工业化进程的深入, 世界上各材料供应商不断有新产品推出。

1 制备方法

PA 纳米复合材料的合成方法有插层复合法、原位复合法、共混法、分子复合材料形成法等。其中插层复合法是当前研究最为活跃、也是最有工业化前景的方法。由于插层技术的突破, PA/层状无机粒子纳米复合材料获得迅速发展, 部分研究成果已开始进入工业化, 并因其有极大的工业化应用前景而备受关注。插层复合技术能够实现 PA 基体与无机物分散相在纳米尺度上的复合, 所得的纳米复合材料能够将无机物的刚性、尺寸稳定性和热稳定性与 PA 的韧性、可加工性及介电性完美地结合起来。

2 产品开发

纳米复合材料正逐渐被全球加工业所接受, 对于这种材料的乐观看法也在不断增加。大量的研究工作已经证实了

PA 纳米复合材料的发展潜力。不断有 PA 纳米复合材料新产品推出, 表 1 列出世界部分 PA 纳米复合材料供应商及其产品^[4]。

表 1 世界部分 PA 纳米复合材料供应商及其产品

供应商(商品名)	基体树脂	纳米填料	目标市场
Bayer(Durethan LPDU)	PA6	有机粘土	阻隔薄膜
Creanova (Vestamid)	PA12	纳米管	导电应用
GE Plastics (Noryl GTX)	PPO/PA	纳米管	汽车着色部件
Honeywell(Aegis)	PA6 阻隔 PA	有机粘土 有机粘土	多用途 瓶和薄膜
Nanocor(Imperm)	PA6 PA MDX6	有机粘土 有机粘土	多用途 PET 啤酒瓶
RTP	PA6	有机粘土	多用途
Showa Denko (Systemer)	PA6	粘土、云母	阻燃
宇部(Ecobesta)	PA6、PA12 PA6、PA66	有机粘土 有机粘土	多用途 汽车燃料系统
Unitika	PA6	有机粘土	多用途

(1) 日本

1990 年, 日本丰田汽车公司和宇部兴产公司合作开发出 PA6/MMT 纳米复合材料, 应用于汽车同步皮带外壳。这是纳米复合材料最早工业化的实例, 目前已有 1.2 kt/a 工业化生产装置。

日本 Unitika 公司经过十几年的研究开发, 于 1995 年采用新的合成层状硅酸盐作为增强材料, 利用插层聚合法得到了 PA6/层状硅酸盐纳米复合材料, 并推出了一系列工业化产品。其主要牌号及性能见表 2。PA6/层状硅酸盐纳米复合材料的密度与非增强 PA6 相同, 外观没有差异, 但性能优异。其产品特点为: ①结晶速度比普通 PA6 快, 能够得到非常细小的晶体; ②抗蠕变性能好; ③具有非常好的阻隔性能; ④可以回收再利用, 而且经 10 次回收再利用, 其性能基本不变; ⑤密度小、强度高、刚性好、耐热性好; ⑥高温状态(易吸湿) 下物理性能不变; ⑦优异的成型加工性能, 制品不产生塌坑、溢边等缺陷。目前主要用于取代聚苯醚等塑料生产引擎、燃烧管配件^[3,5,6] 及发动机罩、气缸盖、同步皮带、储油箱

表 2 日本 Unitika 公司 PA6 纳米复合材料的牌号与性能

项 目	M1030D (标准牌号)	M1030B (高伸长率)	M2350 (改进成型性)	M1030DG20 (20% 玻纤)	M1030DT20 (20% 增韧剂)
密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.15	1.14	1.14	1.29	1.09
拉伸强度 /MPa	93	85	88	113	56
断裂伸长率 /%	4	20	5	4	10
弯曲弹性模量 /GPa	4.5	3.7	4.0	8.2	2.8
悬臂梁冲击强度 / $\text{J} \cdot \text{m}^{-1}$	45	40	44	49	154
热变形温度 / $^{\circ}\text{C}$ (1.8 MPa) (0.45 MPa)	152 193	120 190	147 193	195 212	153 186

等汽车部件, 开关盒、空气导管、连接器、携带电话套等电气部件, 装饰材料, 炊事用具把手, 工具柄, 以及薄膜、纤维等。

日本东丽公司开发出在聚合物中均匀添加微分散纳米级填料的新技术, 使填料的添加量比采用传统插层复合法时显著提高。在传统工艺中, 随着填料量的提高, 填料发生凝聚, 使得聚合物的粘度显著提高, 因此限制了性能的改进。该公司发现, 由于填料结晶间距的差异, 熔融混炼复合时填料的分散度不同, 即填料的结晶间距决定它们在聚合物中的分散能力, 并由此开发出控制层间距的技术。该技术采用特定的有机试剂对 MMT 进行有机处理改性, 控制了片层间距, 填料不凝聚即可进行微分散, 因此可以大幅度增加填料的加入量, 还可与玻纤等其它材料复合混炼。该公司已成功地使用这种技术生产 PA6 纳米复合材料, 该材料在强度、光亮度和耐热性等方面远远胜过传统的纳米复合材料。公司计划将它工业化, 用于汽车部件和其它用途。此外, 公司还打算通过使用其它类型的基体树脂如 PA66、PBT 等来扩大其材料品种系列。

日本油墨化学工业公司确立了一种获得无机-有机纳米复合材料的原位聚合新工艺。公司已经采用该工艺开发出一种由超细 SiO_2 粒子以 60% 以上的填充量均匀分布在 PA 基体中的纳米杂化材料。该工艺采用一种原位反应, 在 PA 单体与 SiO_2 水溶液的界面发生聚合, 8 ~10 nm 的超细 SiO_2 粒子均匀地分散在 PA 中。该工艺在环境温度和压力下进行, 不需要催化剂或引发剂, 纳米粒子的直径可以任意控制, 纳米 SiO_2 最大填充量可高达 70%。而以往工艺中无机粒子的填充量很难超过 40%。该新工艺使无机物和有机物同时反应, 获得了 PA/纳米 SiO_2 复合材料, 其粒径和填充比可以自由地控制。由该复合材料加工而成的片材具有较好的耐热性和尺寸稳定性。公司正在进行应用开发, 该复合材料的耐热性和声学性能使其有多种应用, 例如工业绝缘纸、树脂混合物、天线及航空航天结构部件等。公司还计划开发除 PA/纳米 SiO_2 复合材料以外的其它类型的材料。

日本昭和电工公司于 1996 年推出了 PA6/合成云母纳米复合材料, 牌号为 Systemer FE 2010Z; 公司还采用挤出机工业化生产了 PA66 纳米复合材料, 并制备了不含卤素和磷的阻燃材料, 牌号为 Systemer FE30600 和 30602, 其阻燃性能分别达到 UL94 V-0 级和 UL94 V-2 级。另外, 公司还开发出了摩擦、磨耗特性比纯 PA66 有较大提高的材料, 牌号

为 FE30100^[7]。表 3 为 PE30100 与牌号为 A216 的标准 PA66 的摩擦、磨耗特性对比。

表 3 FE30100 与 A216 的摩擦、磨耗特性

项 目	FE30100	A216
动摩擦系数 ($V_1 = 5 \text{ cm/s}$) ($V_2 = 30 \text{ cm/s}$)	0.23 0.33	0.46 0.86
比磨耗量	0.10	0.17
PV 极限值 / $\text{MPa} \cdot \text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$	100	41

注: 摩擦副材料为钢 (S45C); V_1 、 V_2 为滑动速度; 面接触压力 (P) 为 1 MPa。

此外, 日本丰田公司采用双螺杆挤出机挤出熔融共混生产 PA6/无机粘土纳米复合材料获得成功, 又开发制备了 PA66、PA12、PA6/PA66 纳米复合材料的方法。日本油墨化学工业公司在 1998 年完成了 PA66/Li-MMT 纳米复合材料的开发。

(2) 欧美地区

美国 RTP 公司是最早使纳米复合材料工业化的公司之一。公司研制成功一种新型 PA6/粘土纳米复合材料, 于 2000 年商业化。这种纳米复合材料是在 PA6 中添加 3% ~ 5% 的有机粘土填料经特殊的混配方法制成。该新型 PA6 纳米复合材料的特点是质轻, 冲击强度与纯 PA6 基本相同, 但拉伸强度提高约 63%, 热变形温度提高约 53%, 特别适用于生产轻质零部件。而后, RTP 公司又开发出薄膜和片材用挤出级 PA 纳米复合材料, 牌号为 RTP299AX83102C。该材料是用掺混工艺在 PA 中加入有机粘土杂化物而制得, 其性能与加入 20% ~30% 的矿物填充的材料相当, 但密度却小得多。这种 PA 纳米复合材料对湿气、气体和香味的阻隔性好, 非常适用于包装化妆品、食品、医药和电子工业产品, 且制成的片材透明性好, 可以显露被包装的物品。该材料的热变形温度比纯 PA6 提高 35 $^{\circ}\text{C}$, 拉伸强度提高 33.3%, 弯曲弹性模量提高近 50%, 添加 5% 纳米填料的复合材料, 其刚性相当于添加 20% 一般无机填料的复合材料, 而密度增加很小。该复合材料与纯 PA 一样易于加工。

美国 Honeywell 公司也成功开发出 PA6 纳米复合材料, 该材料增强了气体阻隔性特别是高湿度 (80% ~90%) 下的气体阻隔性, 拓宽了 PA 在包装行业中的应用范围, 于 2000 年商业化。公司称, 该纳米复合材料保留了 PA 的韧性、透明度、耐热性和耐油脂性, 含有 2% 纳米粘土的 PA6, 其阻氧性是纯 PA6 的 3 倍, 而含 4% 纳米粘土 PA6 的阻氧性是纯

PA6 的 6 倍。这使得公司的 Aegis NC PA 纳米复合材料可以作为中等阻隔性饮料瓶和薄膜的原料。用于包装材料时还显示出刚性加倍、更高的热变形温度及改进的透明度^[4]。

Honeywell 公司已经将其 Aegis 系列 PA6 纳米复合材料拓宽到全部高阻隔食品瓶和薄膜应用领域。该系列 PA6 纳米复合材料是通过反应器生产,或将较低含量的纳米粘土片晶与 PA6 熔融共混制得。其最新型的 Aegis OX 还加入了除氧剂,成为近期引人注目的用于包装的 PA 纳米复合材料,可与高阻隔塑料甚至玻璃材料相竞争。该 PA 纳米复合材料中,纳米粘土作为被动阻隔剂产生“迂回通道”,可阻止 O₂ 通过,同时采用一种专有的除氧剂作为主动阻隔剂将 O₂ 吸收。在这种主动-被动体系的双重作用下,可使 O₂ 的透过率降低到接近于零,只有纯 PA6 的 1%。Aegis OX 作为三层聚酯(PET)瓶的阻隔层材料(芯层),使 PET 瓶能达到啤酒 4 个月和果汁 6 个月的保质期要求,可以与玻璃瓶相匹敌。这种组合技术的被动阻隔使除氧剂免于过早耗尽,通过纳米粒子的均匀分散使除氧剂分布在易出现氧的地方,使总的阻隔效率得到提高。公司认为,这种阻隔系统可与现有的任何其它啤酒阻隔包装竞争,完全满足 4 个月内对 O₂ 的渗入量及 CO₂ 泄漏量(不超过 10%)的要求。BRG Townsend 咨询公司预计,到 2005 年采用这种技术的啤酒包装瓶数量将超过 15 亿个,果汁瓶数量将接近 4.6 亿个。Aegis OX 已经被用于 Anchor Brewing 的三层 340 g 优质啤酒瓶中^[4,8,9]。

Aegis CSD 和 HFX 是分别用于改性 PET 碳酸饮料瓶和热封装食品包装的优化牌号。与未改性时相比,Aegis CSD 可以明显提高 PET 对 CO₂ 的阻隔性能,适用于较小的碳酸饮料瓶。只占瓶重 3.5% 的 Aegis CSD 可以使 0.5 L 碳酸饮料的保质期从 9 周提高到 14 周(新的数据已达 16 周)。Aegis HFX 是一种被动-主动体系,较大地提高了食品包装中对 O₂ 的阻隔性能。这两种牌号在改善抗脱层性能方面都有重大进步^[9]。

在初期成功应用于包装领域之后,纳米粘土增强 PA6 正在被测定用于耐用商品。Honeywell 公司已经开发出一个新牌号 Capron XA-3071,其弯曲弹性模量达到 4 137 MPa。在韧性相当的情况下,硬度约为传统 PA6 的 2 倍,这使得 PA6 可与 PC/ABS 在一些耐用品领域相竞争。该材料易于加工,并具有好的耐热性和耐化学药品性能。

通过与 MGC 公司的联合,Nanocor 公司将自有的纳米粘土与 PA MXD6 熔融混配,用于 PET 瓶或薄膜的阻隔层。在“Nova Pack Americas”2003 年会上,Nanocor 公司透露了这种“PA M9”纳米复合材料的一些细节。该公司称,PA M9 比标准 PA MXD6 对 CO₂ 和 O₂ 的阻隔性能分别提高了 50% 和 75%,见表 4。该材料还保持了与标准 PA MXD6 相当的高透明度和抗脱层性能。通过三层结构(PET/PA M9/PET)可以达到美国和欧洲规定的啤酒保质期(分别为 110 d 和 180 d),并且可使用比普通 PA MXD6 更薄的阻隔层。虽然 PA M9 比 PA MXD6 要贵,但加工商仍然可以节约大量成本。

PA M9 将作为成品粒料由 MGC 公司上市销售^[9]。

表 4 PA M9 与 PA MXD6 的性能对比

项目		PA MXD6	PA M9
树脂性能	熔点 /℃	237	237
	断裂伸长率 /%	3.3	2.9
	雾度 /%	1 ~2	3 ~4
保质期 /周	阻隔 O ₂ (果汁)	7	28
	阻隔 CO ₂ (啤酒)	14	21
	阻隔 CO ₂ (碳酸饮料)	32	48

注:PA M9 阻隔层占多层结构的质量分数为 5%。

美国 Eastman 化学公司与纳米粘土供应商 Nanocor 公司共同研制成功一种超高气密性 PA 纳米复合材料,商品名为 Imperm,用于多层共挤出 PET/PA/PET 三层瓶的芯层。Imperm 复合材料采用来自三菱气体化学公司的阻隔性非晶 PA MXD6 作为基础树脂,加入了纳米粘土后大幅降低了材料的气体透过率。Imperm 的氧透过率约为纯 PET 的 1%。它被用于一种 454 g 非巴氏杀菌啤酒瓶中,作为芯层的 Imperm(瓶厚的 10%)能够确保 28.5 周的保质期。Imperm 不需要粘接层就可以与 PET 粘接,可以保持足够的透明度以满足琥珀色啤酒瓶的需要^[4,8]。

Foster 公司于 2001 年推出了 PA 纳米复合材料的新品种,据称新材料具有均衡的高刚性和断裂伸长率,在增加刚性的同时不会使材料变脆,这种性能使得该材料可以被用来生产医药、电子和其它工业市场的薄壁制品,如导管和薄膜。新品种主要以 PA12 树脂为基体,但也在开发使用其它 PA 树脂,如 PA6 和 PA66。与纯 PA12 相比,新品种弯曲弹性模量提高了 65%,同时还能保持 135% 的断裂伸长率。

纳米复合材料还可以抑制汽油、甲醇和有机溶剂的挥发。宇部美国公司正在开发用于汽车燃料系统的阻隔性纳米复合材料。他们在 PA6 和 PA6/PA66 复合材料中使用高达 5% 的纳米粘土。据称,含有 2% 纳米粘土的 PA6,其抗汽油渗透性能是纯 PA6 的 5 倍。公司已开发出一种共挤出阻隔油管,商品名为 Ecobesta,使用 PA6/PA66 纳米复合材料作为芯层^[4]。

荷兰 TNO 公司为生产大批量纳米复合材料开发了 Plamomer 工艺,该工艺采用一种嵌段共聚物改性粘土,使粘土与树脂基体可混容、充分地混合。公司运用该工艺成功生产出 PA 纳米复合材料。该材料改善了热稳定性、力学性能和阻隔性能^[10]。

此外,BASF、Solu Tia 公司及美国 LNP 等公司也都分别推出了工业化生产的 PA 系纳米复合材料^[11]。

(3) 中国

中国科学院化学研究所应用天然 MMT 层状硅酸盐为无机分散相,发明了一步法制备 PA6 纳米复合材料,已获得国家发明专利。该纳米复合材料与纯 PA6 相比具有高强度、高模量、高耐热性、低吸湿性、高尺寸稳定性及阻隔性能好等优点,其性能全面超过 PA6,并且具有良好的加工性能;与普

通玻纤或矿物增强 PA6 相比, 该复合材料具有密度小、耐磨性好、相同无机物含量条件下综合性能优异等优点; 同时, 该纳米复合材料还可进一步用玻纤或普通矿物增强, 其性能更加优越。几种 PA6 纳米复合材料的性能对比见表 5。该所

开发的 PA6 纳米复合材料具有优异的性能及较高的性能价格比, 应用领域非常广泛。可用于制造汽车零部件, 尤其是发动机内有耐热性要求的零件, 还可用于办公用品、电子电气零部件、日用品, 以及管道等挤出制品。

表 5 中国科学院化学研究所开发的 PA6 纳米复合材料性能对比

项 目	测试标准	PA6/MMT 纳米复合材料			其它 PA6 纳米复合材料		
		注射级 (NPA6 - I)	挤出级 (NPA6 - E)	增韧级 (NPA6 - T)	NPA6G10	NPA6G20	NPA6G30
拉伸强度 /MPa	GB/T 1040 - 1992	96	102	74	123	164	190
拉伸弹性模量 /GPa	GB/T 1040 - 1992	4. 2	4. 7	3. 5	6. 5	9. 2	11. 9
断裂伸长率 /%	GB/T 1040 - 1992	14	10	56	3. 6	4	3. 7
弯曲强度 /MPa	GB/T 9341 - 1988	152	170	139	206	225	247
弯曲弹性模量 /GPa	GB/T 9341 - 1988	3. 4	4. 1	2. 9	5. 1	7. 5	10. 2
悬臂梁缺口冲击强度 /J · m ⁻¹ (23 ℃)	GB/T 1843 - 1989	127	107	240	104	169	191
热变形温度 /℃ (1. 82 MPa)	GB/T 1634 - 1989	163	166		190	206	210

岳阳石化总厂研究院采用插层原位聚合法制备了 PA6/粘土纳米复合材料, 开发了独特的 PA6 纳米复合材料制备和生产工艺技术。2000 年在中试装置上开车成功, 其产品性能指标均达到国外同类产品(Unitika 公司 M1030D) 水平, 具体性能指标见表 6。

表 6 岳阳石化总厂研究院 PA6 纳米复合材料性能

项目	PA6 纳米复合材料	纯 PA6
灰分 /%	3. 0 ~4. 0	0
密度 /g · cm ⁻³	1. 15	1. 14
拉伸强度 /MPa	85 ~105	58
弯曲强度 /MPa	140 ~160	108
弯曲弹性模量 /GPa	3. 0 ~4. 5	2. 9
缺口冲击强度 /kJ · m ⁻²	7. 8 ~9. 0	6. 2 ¹⁾
热变形温度 /℃ (1. 82 MPa)	140 ~158	65
断裂伸长率 /%	30 ~80	1000
吸水率 /% (24 h)	0. 51 ~0. 92	

注: 1) 单位为 J/m。

3 应用前景^[5]

PA 纳米复合材料广泛应用于各个方面: ①汽车制动器、风扇叶片、保险杠、车体、车门等, 如丰田的 Gamery 型车。②武器装备可用于弹托、枪托、弹匣等, 以及坦克发动机的弯管接头、高压拉杆轴套、进排气管密封垫、定时齿轮箱、通风装置、炮塔内贮箱、大口径弹带、干扰火箭弹的高强度塑料套筒等。③包装行业可用于高阻隔饮料瓶、啤酒瓶和薄膜。

随着纳米复合材料制备技术的发展和应用领域的开拓, 纳米复合材料的用量将迅速增长。1999 年, 世界纳米复合材料用量约 1000 t, 全部为 PA 系材料。预计 2004 年将达 12. 5

万 t, 2008 年对纳米复合材料的需求量将达 23 万 t。据预测, 2004 年全球 PA 纳米复合材料的市场产值为 5 100 万英镑, 2009 年为 2 亿英镑, 2004 ~2009 年的平均年增长率为 31%。

4 结语

尼龙纳米复合材料是一种新型复合材料, 其应用前景十分诱人。在这一研究领域, 日本是最早开始研究的, 并一直处于领先地位, 他们对如何改善材料的结构、性能进行了大量研究, 不断开发新的用途, 但主要应用仍集中于汽车部件及包装材料领域。近几年, 美国在该领域的发展非常迅速, 这得益于其大学的基础研究与企业产品开发的共同协作。我国在这方面的研究还处于起步阶段, 但已经有了一些工业化产品。目前, 如何使纳米分散相尽可能均匀地分散在基体中, 并降低材料的成本, 拓宽其应用领域等仍然是当前研究工作的主要课题。

参 考 文 献

1 焦宁宁. 化工科技, 2001, 9(4) : 59

2 吕靖国. 高分子工业, 2003(1) : 72

3 王成云, 等. 广东化工, 2003, 30(1) : 50

4 Leaversuch R. Plastics Technology, 2001, 47(10) : 64

5 郑宁来. 当代石油石化, 2003, 11(1) : 26

6 李蕴玲. 国外石油化工快报, 2001, 31(8) : 17

7 徐炽焕. 现代塑料加工应用, 2002, 14(4) : 57

8 佚名. 中国塑料信息, 2003(1 ~2) : 46

9 Leaversuch R. Plastics Technology, 2001, 49(3) : 48

10 彭琳. 国外石油化工快报, 2001, 31(6) : 19

11 唐伟家. 上海塑料, 2001(4) : 2

PROGRESS OF PRODUCT DEVELOPMENT OF NYLON NANOCOMPOSITE

Wei Jinghua

(Beijing Research Institute of Chemical Industry, China Petrochemical Co., Beijing 100013, China)

ABSTRACT The property and preparation method of nylon nanocomposite are introduced. The recent progress of product development of nylon nanocomposite is summarized. The property of nylon nanocomposite is compared to that of prue nylon. And the application foreground of nylon nanocomposite is prosected.

KEYWORDS nylon, nanocomposite, progress