

## 熔体插层制备尼龙6/蒙脱土纳米复合材料的性能表征\*

刘立敏 乔放 朱晓光 漆宗能\*\*

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

陈国庆

(大庆石油管理局实业公司 大庆 163453)

**摘 要** 通过熔体插层成功地制备了尼龙6/蒙脱土纳米复合材料,测试了力学性能、耐热性能和耐溶剂性.通过TEM、WAXD、DSC等手段,研究了结构与结晶行为,并与插层聚合的尼龙6/蒙脱土纳米复合材料进行了对比.实验表明通过熔体插层可使尼龙6基体插层于蒙脱土中,所得到的复合物的性能较尼龙6有很大提高,且与插层聚合的尼龙6/蒙脱土纳米复合材料的性能相当.

**关键词** 熔体插层, 纳米复合, 蒙脱土, 尼龙6

插层复合是制备高性能复合材料的有效手段之一,它是将高分子插层于层状结构的硅酸盐填料中,如蛭石、云母、蒙脱土<sup>[1,2]</sup>等.蒙脱土由1nm厚的硅酸盐片层组成,片层中间吸附有可交换的 $K^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Cs^+$ 等离子,片层间距一般在0.96~2.1nm之间变化<sup>[3]</sup>.插层剂进入硅酸盐片层之间,可使片层间距扩大,在随后的聚合加工过程中可剥离为纳米片层均匀地分散于聚合物基体中,因而得到的纳米复合材料具有不同与一般复合材料的物理力学特性.

插层复合一般有两种方式,单体预先插层于层状结构的填料中然后聚合成高分子,或者高分子在溶液中或聚合物熔体直接插层于层状结构填料中<sup>[4]</sup>.

熔体插层是应用传统的聚合物加工工艺制备纳米复合材料的新方法,这种方法不需要任何溶剂,工艺简单,易于工业化应用.由于无机填料表面能比有机高分子材料表面能高很多,因而在加工过程中易聚集成团,难以达到均匀分散.为此,本文通过对填料进行插层处理,改善了其与高聚物基体之间的相容性,并利用受限空间内的力化学作用加强了基体与填料之间的相互作用,从而使熔体插层制备纳米复合材料成为可能.

我们选用经特定插层处理的钠基蒙脱土作为填料,高聚物选用尼龙6,以双螺杆挤出机制备了尼龙6/蒙脱土纳米复合材料,研究了复合材料的结构、组成与性能.

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

蒙脱土,中国科学院化工冶金研究所提供,粒径40~70 $\mu m$ ,阳离子交换容量为

\* 1997-06-23 收稿,1997-08-21 修稿;国家自然科学基金资助课题;\*\* 通讯联系人

100meq/100g 土. 蒙脱土的插层处理参见文献[5].

尼龙 6, 扬州有机化工厂产品, 相对粘度为 2.5.

## 1.2 复合材料的制备

尼龙 6 在 90℃ 下经鼓风干燥 12h 后真空干燥 6h. 按配方将不同比例的蒙脱土和尼龙 6 混匀后在双螺杆挤出机上挤出, 造粒干燥后注射成标准样条.

## 1.3 性能测试

1.3.1 力学性能测试 在英国产 Instron 1122 型万能试验机上按 ASTM D618 标准测试拉伸性能. 用 CSS-1101 型试验机按 ASTM D790 标准测试弯曲性能. 冲击强度在 XJ-300A 型冲击试验机上按 ASTM D265 标准测试. 热变形温度用 RW-3 型热变形试验仪按 ASTM D648 标准测试.

1.3.2 X-射线衍射 为研究插层前后蒙脱土层间距变化和蒙脱土对尼龙 6 结晶行为的影响, 用日本理学 D/max-RB 型 12KW X-射线衍射仪连续记谱扫描. CuK $\alpha$  辐射, 后单色管, 管电压 40KV, 管电流 30mA, 扫描速度 2°/min, 扫描范围 1~40°, 样品尺寸为 1cm $\times$ 1cm $\times$ 0.1cm.

1.3.3 示差扫描量热法(DSC) 用 Perkin-Elmer DSC7 型热分析仪测量尼龙 6 在插层前后的热焓变化及结晶温度的变化, 扫描范围 80℃~250℃, 扫描速度 5℃/min.

1.3.4 透射电镜(TEM) 用日立 H-800 型透射电镜观测了插层前后硅酸盐片层厚度的变化, 加速电压 100KV, 低电子束流小于 10mA. 制样采用冷冻超薄切片.

1.3.5 Molau 实验<sup>[6~8]</sup> 用 Molau 实验考察熔体插层后尼龙 6 基体与蒙脱土之间结合作用的强弱, 取 0.8g 试样颗粒分别置于试管中, 加入 8mL 甲酸, 静置一周, 观察其乳化现象.

# 2 结果与讨论

## 2.1 力学性能

本文测试了不同蒙脱土含量的尼龙 6/蒙脱土纳米复合物的力学性能. 表 1 列出了蒙脱土含量为 4.2wt% 时的测试结果, 并与尼龙 6 的性能作了对比. 由表中数据可见, 复合材料的热变形温度(HDT)由纯尼龙 6 的 62℃ 升高到 112℃, 屈服强度是尼龙 6 的 1.35 倍, 弯曲强度提高了 60%, 弯曲模量提高了 70%, 增强效果明显超过了传统共混复合材料的增强幅度, 且冲击韧性基本保持. 与插层聚合的尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料<sup>[9]</sup>相比, 性能相当.

图 1~4 是尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的性能随蒙脱土含量变化的情况. 由图 1 可见, 蒙脱土含量在 10wt% 以下时, 热变形温度随蒙脱土的含量呈线性迅速增加, 当蒙脱土含量在 10wt% 以上时, 热变形温度的变化趋于缓和. 复合材料的力学性能与蒙脱土含量间的关系与之类似. 弯曲性能(如图 2 示)在蒙脱土含量约为 3wt% 时达到最大值, 蒙脱土含量再增加, 弯曲性能变化不大, 基本上是一个平台. 蒙脱土含量在 10wt% 以下时, 拉伸模量(见图 3)与蒙脱土含量之间近似呈线性关系, 蒙脱土含量再增加, 拉伸模量的增加幅度也有所降低. 图 4 是复合材料的缺口冲击强度与蒙脱土含量的关系曲线, 可见, 冲击强度随蒙脱土含量升高略有下降, 但降低不多, 冲击韧性基本保持.

由以上结果可知,蒙脱土在含量很低时,就有很强的增强作用,且不损伤其冲击韧性,表明填料与基体间存在很强的相互作用,这种强的增强作用可归因于蒙脱土晶片在尼龙 6 基体中纳米尺度的分散.综合考虑蒙脱土对尼龙 6 各项性能指标的改善作用可知熔体插层制备尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料时,蒙脱土的最佳用量为 5%~10wt%.

Table 1 Properties of nylon 6/montmorillonite nanocomposites

| Properties                         | Nylon 6/Mont.<br>Nanocomposites (4.2wt %) | Nylon 6 |
|------------------------------------|-------------------------------------------|---------|
| Yield strength (MPa)               | 91.3                                      | 68.2    |
| Tensile modulus (GPa)              | 4.1                                       | 3.0     |
| Flexural Strength (MPa)            | 150                                       | 93.5    |
| Flexural Modulus (GPa)             | 4.2                                       | 2.4     |
| Notched izod impact strength (J/m) | 26.0                                      | 28.0    |
| Heat distortion temperature (°C)   | 112                                       | 62      |
| 1.82 MPa                           |                                           |         |

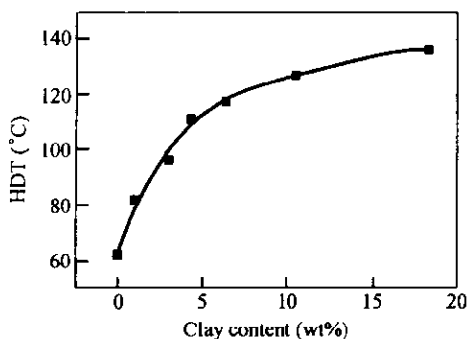


Fig. 1 The heat distortion temperature of nylon 6/mont. nanocomposites

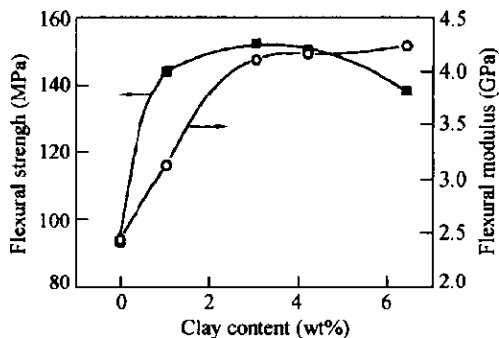


Fig. 2 The flexible properties of nylon 6/mont. nanocomposites

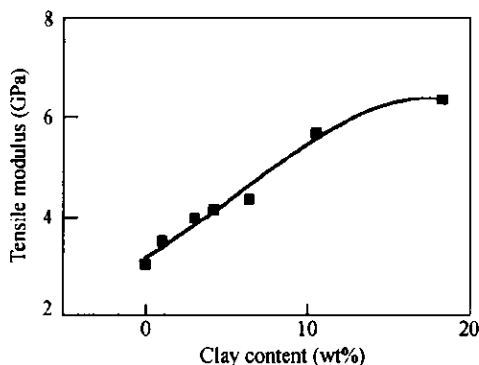


Fig. 3 The tensile modulus of nylon 6/mont. nanocomposites

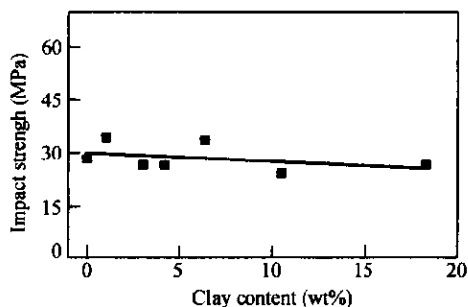


Fig. 4 The notched Izod impact strength of nylon 6/mont. nanocomposites

## 2.2 蒙脱土对尼龙6晶型的影响

尼龙6是一种多晶型聚合物,通常有 $\alpha$ 和 $\gamma$ 两种晶型,其结晶状况和热历史有很大关系,不同的结晶条件所得到的晶型分布是不同的<sup>[10~12]</sup>.通常尼龙6以 $\alpha$ 晶型存在,其晶区中分子链完全伸展,亚甲基链段和酰胺基团处于同一平面内,分子链之间由氢键连接,成为平面片层. $\gamma$ 晶型通常是不太稳定的晶型,分子链间的氢键方向接近于垂直碳骨架平面,连接成打褶的片层.我们通过对熔体插层制备的尼龙6/蒙脱土复合材料进行WAXD研究,发现蒙脱土的引入对尼龙6的晶型有很大影响.

图5是填充与未填充尼龙体系的WAXD实验结果.纯尼龙体系显示两个典型的 $\alpha$ 晶体的衍射峰.填充体系则在衍射角 $2\theta = 21.5^\circ$ 处出现了一个非常明显的 $\gamma$ 晶的(110)面的衍射峰.对退火前后的试样作对比可发现:未退火的试样仅有一 $\gamma$ 晶衍射峰,退火后的试样(消除了热历史的影响)的谱图不仅具有一个 $\gamma$ 晶(110)面的衍射峰,而且出现了两个 $\alpha$ 晶的典型衍射峰,说明蒙脱土的加入有促进 $\gamma$ 晶生成的作用.

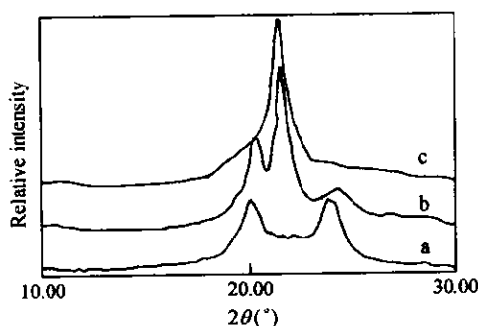


Fig. 5 X-ray diffraction scans for: (a) nylon 6; (b) nylon 6/mont. (annealed); (c) nylon 6/mont. (unannealed)

X-射线衍射结果还表明,随蒙脱土含量的增加,试样的WAXD谱图中的 $\gamma$ 晶的衍射峰逐渐加强,由此可推断蒙脱土在尼龙6结晶过程中起到了异相成核作用.

## 2.3 熔融和结晶行为

将两种体系的尼龙6熔融后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速度冷却到室温,DSC结果(见图6)表明所有试样均呈现单一放热峰,但峰形和结晶温度均发生了明显变化.蒙脱土的加入使尼龙6的结晶温度提高,结晶峰宽度变窄,表明蒙脱土在尼龙6的结晶过程中起到了异相成核作用,使尼龙6的结晶速率提高.蒙脱土含量与尼龙6结晶度和过冷度的关系如图7所示,可见,蒙脱土对尼龙6的结晶度影响不大,对过冷度的影响则较大,蒙脱土含量很低时

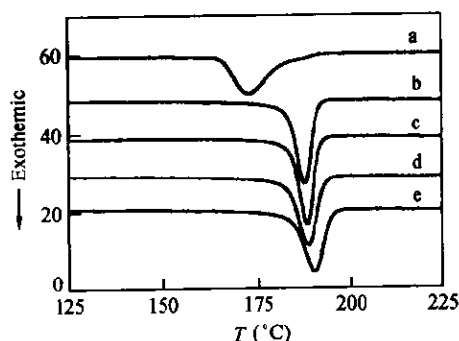


Fig. 6 DSC cooling scans of samples (a) nylon 6; (b) nylon 6/mont. 10wt%; (c) nylon 6/mont. 5wt%; (d) nylon 6/mont. 3wt%; (e) nylon 6/mont. 1wt%

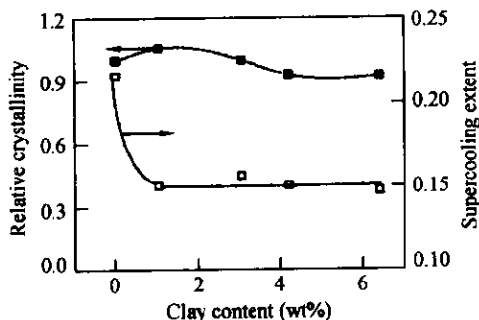


Fig. 7 The influence of clay content (wt%) on nylon 6/mont. composites' relative crystallinity and supercooling extent

(1wt%), 过冷度就由 0.22 降低到 0.15, 蒙脱土含量继续增加, 过冷度变化不大。

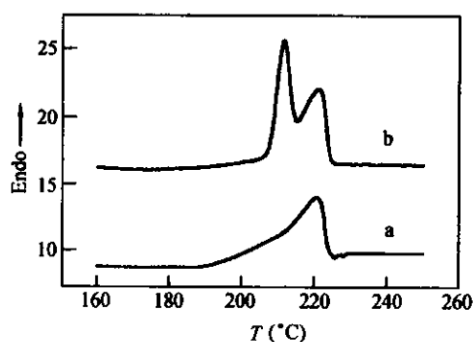


Fig. 8 DSC heating scanning of samples;  
(a) nylon 6; (b) nylon 6/mont. composites

式,  $2d\sin\theta = \lambda$  可计算出硅酸盐片层间的距离由原来的 1.55nm 增加到 3.68nm。这表明尼龙 6 的高分子链在熔融挤出过程中已进入到了硅酸盐片层之间使层间距发生了膨胀。当蒙脱土含量为 10% 以下时, 没有观测到衍射峰的移动, 而衍射角为  $5.7^\circ$  的衍射峰强度大大降低, 由此说明蒙脱土的片层被撑开得更大, 有可能被解离成纳米片层而无规分散于尼龙 6 基体中。

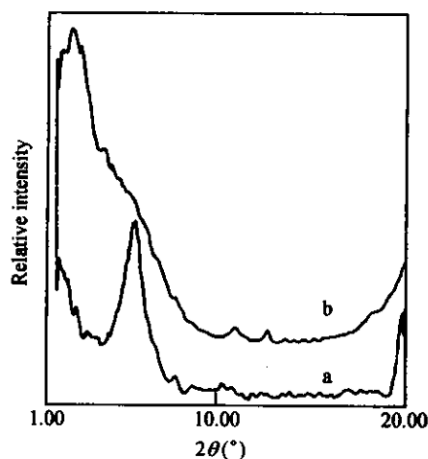


Fig. 9 X-ray diffraction scans for: (a) mont.; (b) nylon 6/mont. (10.5wt%)

## 2.5 分散相纳米结构表征

为进一步研究蒙脱土与基体之间的相互作用, 通过 Molau 实验测试了复合材料在甲醇溶液中的溶解和抽提状况。图 10 是甲酸溶解实验的结果, 尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料中的蒙脱土以胶体形式均匀稳定分散于甲酸溶液中, 蒙脱土不沉降、不分相。经甲酸抽提的尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的蒙脱土的红外光谱图上仍有明显的  $N-H(1540\text{cm}^{-1})$ 、

DSC 升温扫描显示(见图 8), 纯尼龙 6 有一个  $\alpha$  晶型晶体的熔融峰, 熔体插层后的试样则表现为熔融双峰, 较高的峰对应于  $\alpha$  晶型晶体的熔化, 较低的峰对应于  $\gamma$  晶型晶体的熔融峰<sup>[5,13]</sup>, 这与 WAXD 的结果是一致的。

## 2.4 X-射线衍射研究

通过 X-射线衍射测试了蒙脱土片层插层前后层间距的变化。图 9 是蒙脱土及其复合材料的衍射曲线。蒙脱土含量为 10.5% 时, 蒙脱土的衍射峰向小角方向移动, 由熔体插层前的  $5.7^\circ$  减小到  $2.48^\circ$ , 根据 Bragg 公

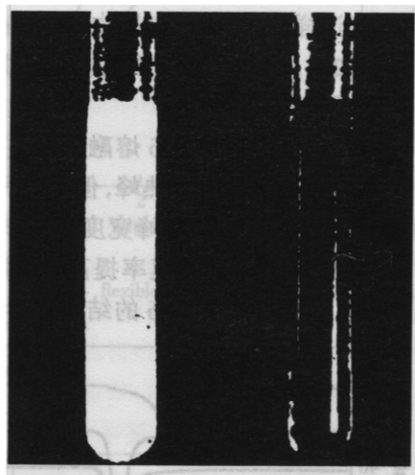


Fig. 10 The dispersion of samples in the formic acid solutions: (a) NCH; (b) nylon 6

C—O( $1640\text{cm}^{-1}$ )和 N—H( $3300\text{cm}^{-1}$ )吸收峰. 以上结果说明复合材料中蒙脱土的粒径足够细以致不沉降, 而且蒙脱土与尼龙 6 基体之间有强的相互作用, 填料与聚合物基体间的界面作用得到很大改善.

用透射电镜进一步观测了蒙脱土片层在尼龙 6 基体中的分散情况, 见图 11. 图中的白色亮区是聚合物基体, 黑色暗区是分散在尼龙 6 基体中的蒙脱土片层, 可见蒙脱土片层均匀分散于尼龙 6 基体中, 经统计计算片层厚度为  $20\sim 50\text{nm}$ . 为进一步细观蒙脱土片层的细微结构, 我们采用高分辨率的透射电镜进行了观测(图 12), 可见其结构与未插层的硅酸盐类似, 但片层间距大大增加, 计算得知片层间距为  $2\sim 5\text{nm}$ , 远大于硅酸盐片层本身厚度, 说明高分子链已插入片层之间, 硅酸盐片层被撑开, 这与 WAXD 的研究结果是一致

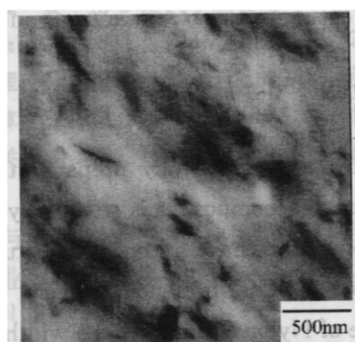


Fig. 11 The transmission electron micrograph of the nylon 6/mont. nanocomposites

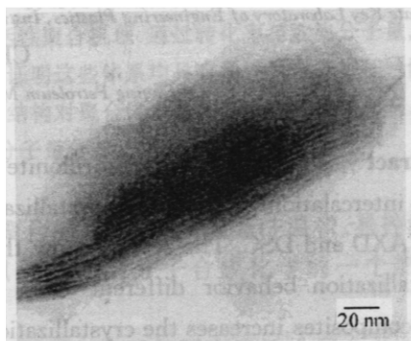


Fig. 12 The high resolution transmission electron micrograph of nylon 6/mont. nanocomposites

的;在图 12 中还可看到由几个硅酸盐片层构成的片层结构, 它们相当于十几个纳米厚的硅酸盐片层. 由此可见, 在熔体插层过程中不仅尼龙 6 的高分子链能插层进入片层之间使其发生膨胀, 而且蒙脱土片层能被剥离成纳米尺寸的片层无规分散于高分子基体中. 从以上实验结果可知, 通过熔体插层使蒙脱土在尼龙 6 基体中达到了纳米尺度的分散, 形成了聚合物基纳米复合材料.

## REFERENCES

- 1 Wu J, Lerner M M. Chem Mater, 1993, 5: 85~93
- 2 Qiao Fang(乔放), Li Qiang(李强), Qi Zongneng(漆宗能). Polymer Bulletin(高分子通报), 1997, (3): 135~143
- 3 Sun Weilin, Wang Tiejun, Liu Qingwang. The Chemical and Physical Properties of Clay. Beijing: Geological Press, 1992. 58~60
- 4 Sheel D, Burnside, Emmanuel P. Giannels Chem Mater, 1995, 7(9): 1597~1602
- 5 Li Qiang(李强), Zhao Zhudi(赵竹第), Ou Yuchun(欧玉春), et al. Acta Polymer Sinica(高分子学报), 1997, (2): 188~193
- 6 Molau G E. J Polym Sci, A3: 1965, 4235~4239
- 7 Macknight W J. Polym Eng & Sci, 1985, 25: 1124~1132
- 8 Yu Z Z, Ou Y C, Feng Y P. Chinese J Polym Sci, 1993, 11(1): 59~63
- 9 Qi Zongneng(漆宗能), Li Qiang(李强), Zhao Zhudi(赵竹第), et al. CHINA patent, CN96. 1 05, 362. 3. 1996-12-25

- 10 Holmes D R, Bunn C W, Smith D J. *J Polym Sci*, 1955, 17:159~173
- 11 Bradury E W, Brown L, Elliott A, et al. *Polymer*, 1965, 6:465~471
- 12 Mutsumasa Kyotani, Shicenobu Mitsuhashi. *J Polym Sci*, 1972, 10:1497~1508
- 13 Du Qiangguo (杜强国), Wang Ronghai (王荣海), Chen Wenjie (陈文杰), et al. *Polymeric Materials Science & Engineering*(高分子材料科学与工程), 1991, (3):28~35

## PREPARATION AND PROPERTIES OF NYLON 6/MONTMORRINITE NANOCOMPOSITES BY MELT INTERCALATION PROCESS

LIU Limin, QIAO Fang, ZHU Xiaoguang, QI Zongneng

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

CHEN Guoqing

(Daqing Petroleum Managing Bureau, Daqing 163453)

**Abstract** The Nylon 6/montmorillonite nanocomposites are successfully prepared through melt intercalation process. The crystallization behavior of nanocomposites is studied by means of WAXD and DSC. The results show that the nanocomposites have a crystal structure and crystallization behavior different from that of Nylon 6. The presence of clay in the nanocomposites increases the crystallization temperature of Nylon 6, narrows the width of the crystalline peak and induces  $\gamma$  crystalline form. Mechanical property testing shows that the nanocomposites is superior to Nylon 6 in terms of heat distortion temperature, tensile strength and modulus without sacrificing its impact strength. The performance improvement of the composite at low filler content is superior to that of conventional counterpart composites. This is due to the nanoscale effect and the strong interaction between Nylon 6 matrix and montmorillonite interface as revealing in X-ray diffraction, transmission electron microscopy and Molau testing.

**Key words** Melt intercalation, Nanocomposites, Nylon 6, Montmorillonite