

# 碱化蒙脱土改性浇铸尼龙6复合材料的 制备及性能研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2017.06.004

赖登旺<sup>1,2</sup> 李玉华<sup>1</sup>  
刘跃军<sup>1</sup> 刘爱学<sup>2</sup>  
郑梯和<sup>2</sup> 杨军<sup>2</sup>

1. 湖南工业大学  
包装与材料工程学院  
湖南 株洲 412007
2. 株洲时代新材料  
科技股份有限公司  
湖南 株洲 412007

**摘要:**通过对MMT进行碱化处理,使MMT层间生成浇铸尼龙的催化剂己内酰胺钠,从而在MMT层间催化浇铸尼龙聚合,制备了MMT/MCPA6纳米复合材料。利用TG、DSC、HDT、SEM和力学性能测试表征了其结构与性能。结果表明,碱化MMT能诱导浇铸尼龙 $\gamma$ 晶型的产生,提高材料的结晶度,使 $\gamma$ 晶体含量随MMT质量分数的增加而增加。MMT起热阻隔作用,使复合材料的热分解温度有所提高,残炭率增加,而且复合材料的维卡软化点温度提升至231℃,热变形温度提高至114℃。碱化MMT能使复合材料韧性保持在一定水平的情况下,强度得到了大幅度的提高。

**关键词:**蒙脱土;浇铸尼龙;碱化;复合材料

**中图分类号:** TB 332

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1674-7100(2017)06-0025-07

## 0 引言

制备蒙脱土(montmorillonite, MMT)/聚合物纳米复合材料,关键在于使MMT呈纳米片层均匀地分散于聚合物基体中<sup>[1]</sup>。MMT自身的层间堆砌晶体团聚态、亲水性和遇水溶胀性能,使其较好地分散于亲水性的聚合物基体中<sup>[2-4]</sup>,却很难分散于疏水性的聚合物基体中。所以大多数MMT/聚合物纳米复合材料的制备,都要先对MMT进行有机改性,提高MMT与基体的相容性<sup>[5]</sup>。最常用的有机改性剂包括长链烷基季铵盐和有机胺类2种。虽然季铵盐和有机胺类改性剂已经较成功地应用于制备MMT/聚合物纳米复合材料,但他们共同的缺点是热稳定性差,在聚合物成型过程中容易受热分解,从而使MMT与聚合物界面相容性降低且聚合物外观发黄<sup>[6]</sup>。

己内酰胺属于亲水性单体。MMT遇水溶胀后

引入己内酰胺插层MMT,不但可以增加二者的相容性,还可以克服改性剂在MMT表面受热分解的缺点。对于浇铸尼龙6(monomer casting polyamide 6, MCPA6)正好利用其工艺流程中的脱水过程,使MMT的层间水脱除,从而使MMT层间只含有己内酰胺单体。Liu A. D.等<sup>[7-8]</sup>对MMT改性MCPA6进行了研究,先利用水溶胀钠基MMT,而后引入己内酰胺原位插层,再利用阴离子开环聚合使己内酰胺在MMT层间原位开环聚合,从而使MMT剥离分散于尼龙基体中。在MCPA的配方和工艺条件下,MMT的质量分数一般被限制在2%以下,这是因为当MMT质量分数为2%时,体系脱除大部分水后会引起体系黏度的急剧上升,而无法完成浇铸工艺,且未除尽的少部分水会消耗异氰酸酯而发生阻聚。

在此基础上,本研究拟用烧碱对MMT进行处理,制备碱化MMT,使己内酰胺与MMT层间的烧碱反

收稿日期: 2017-08-19

基金项目: 湖南省教育厅优秀青年基金资助项目(17B070)

作者简介: 赖登旺(1984-),男,浙江苍南人,湖南工业大学讲师,博士,主要从事聚合物基纳米杂化材料方面的研究,

E-mail: laidengwang@126.com

应,在 MMT 层间生成己内酰胺钠(浇铸尼龙的催化剂),可以在 MMT 层间催化己内酰胺聚合,从而使聚酰胺分子链在 MMT 层间不断生长,使 MMT 片层得到剥离而分散于浇铸尼龙基体中。

## 1 实验部分

### 1.1 原料与设备

#### 1) 原料

钠基蒙脱土(Na-MMT): MMT 质量分数为 96%~98%,阳离子交换量 90~100 mmol/100 g,含水量为 3%,浙江丰虹新材料股份有限公司生产。

二苯基甲烷-4,4'-二异氰酸酯(diphenylmethane-diisocyanate, MDI): 液化分析纯,德国拜耳公司生产。

氢氧化钠(NaOH): 分析纯,天津市大茂化学试剂厂生产。

己内酰胺: 工业级,岳阳巴陵石化化工化纤有限公司生产。

去离子水: 实验室自制。

#### 2) 设备

万能力学实验机: ZwickZ010 型,德国 Zwick/Roell 公司生产。

简支梁缺口冲击试验机: XJJ-50 型,承德市试验机厂生产。

热失重分析(thermogravimetric analysis, TG): 209C 型,德国耐驰仪器制造有限公司生产。

差示扫描量热(differential scanning calorimetry, DSC)分析仪: DSC821 型,瑞士梅特勒公司生产。

热变形温度(heat deflection temperature, HDT)测试仪: RHY-303 型,深圳市瑞格仪器有限公司生产。

扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM): SEM-6380LV 型,日本电子株式会社生产。

### 1.2 实验过程

碱化 MMT/MCPA6 复合材料的制备流程和工艺与纯 MCPA6 相差无几,主要的区别在于前者需对 MMT 预先进行碱化处理,而后加入体系中。其制备工艺为:首先称取一定量的己内酰胺加入 A 釜中,再加入碱化 MMT,于 70~85 °C 搅拌 0.5~2.0 h;在一定真空度下抽真空 15~60 min,然后加入质量分数为 0.70% 的 MDI,于 70~85 °C 反应 15~30 min,再升温至 130~140 °C 备用;另外将己内酰胺单体于 B 釜中加热至单体溶化就开始抽真空,待单体全部溶化

加入质量分数为 0.16% 的 NaOH,并升温至 130~140 °C,继续抽真空 10~15 min;最后混合 A 釜和 B 釜浇入 150~170 °C 模具内聚合成型,保温 30 min 后脱模。本文制备了添加碱化 MMT 的质量分数分别为 0%, 0.25%, 0.50%, 1.00%, 2.00% 的复合材料。

### 1.3 测试与表征

弯曲性能测试参照 ISO 178—2010《塑料弯曲性能的测定》;压缩性能测试参照 ISO 604—2002《塑料压缩性能的测定》;冲击性能测试参照 ISO 179—1—2010《塑料摆式冲击性能的测定 第 1 部分:无损冲击试验》;热变形性能测试(Tff1.82)参照 ISO 75—2—2013《塑料负荷变形温度的测定 第 2 部分:塑料和硬橡胶》;硬度测试参照 ISO 2039—1—2001《塑料硬度测定 第 1 部分:压球法》;密度测试参照 ISO 1183—1—2004《塑料非泡沫塑料的密度测定方法 第 1 部分:浸入法,液体比重瓶法和滴定法》。热失重分析:在 N<sub>2</sub> 保护下,温度范围从室温至 800 °C,升温速率为 20 °C/min。差示扫描量热法:在 N<sub>2</sub> 保护下,以 30 °C/min 的升温速率加热至 250 °C,恒温 10 min 消除热历史,再以 10 °C/min 的速率降至室温,最后以 10 °C/min 的升温速率二次升温至 250 °C。扫描电子显微镜:复合材料断面喷金后用于观察。

## 2 结果与讨论

### 2.1 碱化 MMT 对复合材料结晶性能的影响

图 1 为碱化 MMT/MCPA6 复合材料的 DSC 降温结晶曲线图。

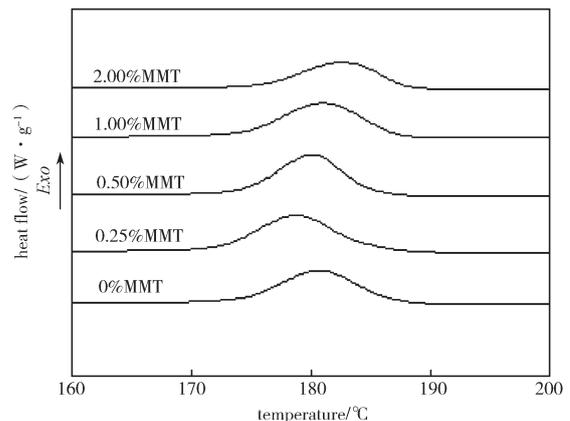


图 1 碱化 MMT/MCPA6 复合材料的 DSC 结晶曲线

Fig. 1 DSC crystallization curves of alkaline MMT/MCPA6 composites

从图 1 中可以看出,复合材料的结晶温度在

MMT 质量分数为 0.25% 时比纯 MCPA6 的结晶温度略微有所下降, 而后随 MMT 质量分数的增加, 逐渐回升; MMT 质量分数为 1.00% 和 2.00% 时复合材料的结晶温度超过纯 MCPA6。这说明 MMT 质量分数较低的情况下, MMT 对材料结晶的影响有限, 主要的作用是把原先较大的晶体分隔成较小的晶区, 使无定形区比例增加, 最终导致结晶温度的下降。而随着 MMT 质量分数增加到 1.00% 后, MMT 的异相成核起主导作用, 使复合材料无论是结晶度、结晶温度还是结晶速率都有所提升。

图 2 为碱化 MMT/MCPA6 复合材料的 DSC 二次升温熔融峰曲线。从图中可以看出, 纯 MCPA6 主要有一个熔融吸收峰, 即材料的主要晶型  $\alpha$  晶体的熔融吸热。MMT 质量分数为 0.25% 时复合材料的熔融吸收峰与纯 MCPA6 的相差不大, 这说明少量的 MMT 对材料的结晶影响不大, 材料的晶型主要还是  $\alpha$  晶型。但是, 随着 MMT 质量分数的继续增加, 复合材料除了  $\alpha$  晶型的熔融吸收峰, 还出现了另一个  $\gamma$  晶型的熔融吸收峰, 而且在 MMT 质量分数为 2.00%

时,  $\gamma$  晶型的熔融吸收峰的强度超过了  $\alpha$  晶型的熔融吸收峰。这说明碱化 MMT 有利于促进复合材料  $\gamma$  晶型的产生, 且随 MMT 质量分数的增加  $\gamma$  晶型逐渐占据主导地位。

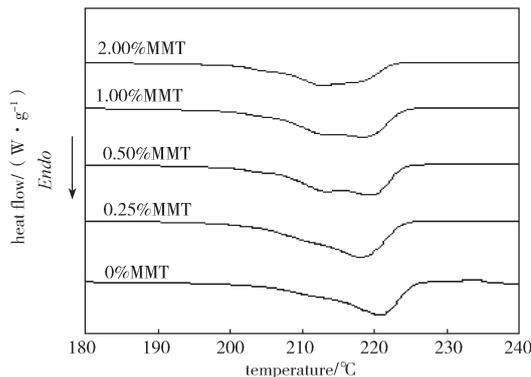


图 2 碱化 MMT/MCPA6 复合材料的 DSC 二次熔融曲线

Fig. 2 Second DSC melting curves of alkaline MMT/MCPA6 composites

## 2.2 碱化 MMT 对复合材料热稳定性的影响

图 3 为碱化 MMT/MCPA6 复合材料的热失重曲线。

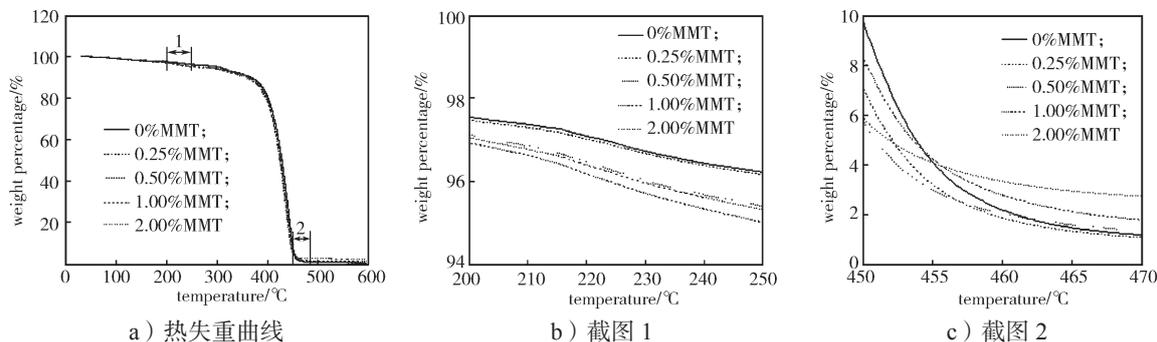


图 3 碱化 MMT/MCPA6 复合材料的热失重曲线

Fig. 3 TGA curves of alkaline MMT/MCPA6 composites

从图 3a 可以看出, 复合材料的热分解温度和趋势几乎一样, 而且从图 b 可以看出在 200 °C 之后的软化趋势也相似。区别在于热分解后的残碳量, 从图 c 可以看出残碳量是随 MMT 质量分数的增加而递增的。这说明碱化 MMT 能使 MMT 呈纳米级片层均匀分散于基体中, 且 MMT 质量分数为 2.00% 时残碳量最高, 这说明在这种含量下 MMT 呈纳米级分散。由此可以说明: 先对 MMT 进行碱化处理, 使 MMT 的表面生成己内酰胺钠, 是使 MMT 在相对较高的含量下不发生团聚而呈纳米级分散的重要原因。

图 4 为碱化 MMT/MCPA6 复合材料的 DSC 熔融曲线。

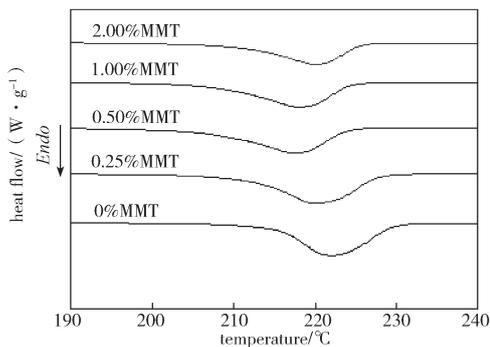


图 4 碱化 MMT/MCPA6 复合材料的 DSC 熔融曲线

Fig. 4 DSC melting curves of alkaline MMT/MCPA6 composites

从图4中可以看出,随 MMT 质量分数的增加,复合材料的熔融峰先下降后回升。这可能是因为,MMT 的纳米级分散虽然有异相成核的作用,有利于尼龙 6 晶体的形成,但也使原先的大晶体被分隔成相对较小的晶体,所以导致熔融峰的降低。然而 MMT 质量分数继续增加,形成的晶体越小,复合材料的结晶度越大,而且 MMT 这类矿物质的阻隔耐热性能也显现出来,从而使复合材料的熔融峰又回升。

图5为碱化 MMT/MCPA6 复合材料的维卡软化点。从图中可以看出,该方法制备的复合材料在碱化 MMT 质量分数大于 0.50% 时,其维卡软化点从 200 °C 提升至 231 °C 左右。而且碱化 MMT 质量分数为 0.50%~2.00% 之间的软化点都在一个水平线上。这可能是因为软化点测试的是复合材料在一定载荷下,材料表面被刺入一定距离时的温度,而碱化 MMT 质量分数为 0.50%~2.00% 之间的软化点几乎相同。这说明只要碱化 MMT 能呈纳米级充分分散于基体中,MMT 在复合材料表面所起到的阻隔和耐热效果是一样的,碱化 MMT 质量分数为 0.50% 和 2.00% 所达到的宏观物理效果相似。

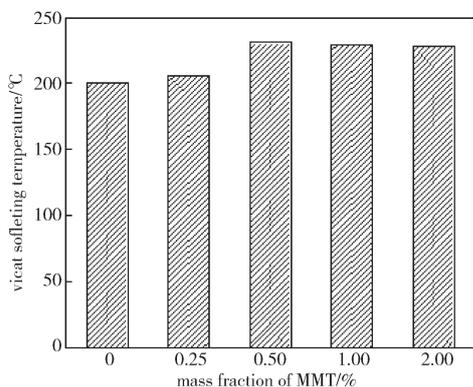


图5 碱化 MMT/MCPA6 复合材料的维卡软化点  
Fig. 5 Vicat softening temperature of alkaline MMT/MCPA6 composites

图6为碱化 MMT/MCPA6 复合材料的热变形温度。从图中可以看出,复合材料的热变形温度随 MMT 质量分数的增加而呈递增趋势。复合材料的热变形温度从纯 MCPA6 的 86 °C,逐渐提高至 MMT 质量分数为 2.00% 时的 114 °C,这和维卡软化点的变化趋势有很大的不同。这是因为,热变形温度的测试是复合材料在一定载荷下,在油浴升温过程中,达到一定扰度时的温度。所以体现的是复合材料整体的耐热稳定性能,而不仅仅局限于复合材料的表面区域。因此,在复合材料中,碱化 MMT 在基体中呈现纳米级

分散, MMT 本身片层的阻隔、耐热和抗弯曲就发挥很好的作用,且复合材料随 MMT 质量分数的增加,材料结晶度增大,复合材料的热变形温度逐渐提高。

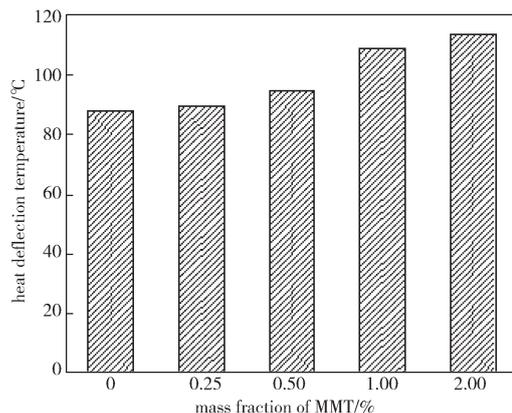


图6 碱化 MMT/MCPA6 复合材料的热变形温度  
Fig. 6 Heat distortion temperature of alkaline MMT/MCPA6 composites

### 2.3 碱化 MMT 对复合材料力学性能的影响

图7为碱化 MMT/MCPA6 复合材料的拉伸强度。从图中可以看出,复合材料的拉伸强度随 MMT 质量分数的增加而逐渐提高。拉伸强度从纯 MCPA6 的 78 MPa 提高至 MMT 质量分数为 2.00% 时的 107 MPa。这进一步说明,随着 MMT 质量分数的增加,复合材料的结晶度得到提高,而且 MMT 片层矿物质在拉力方向上的取向抗拉强度很高,使得复合材料的拉伸强度得到提高。

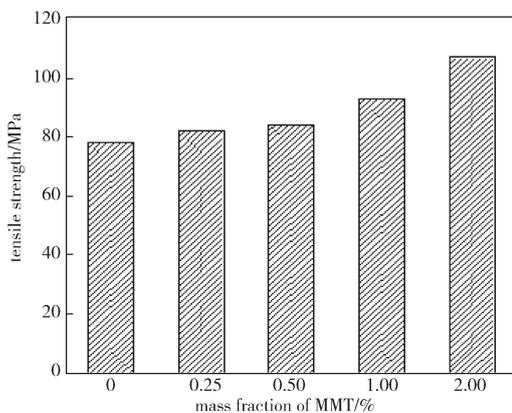


图7 碱化 MMT/MCPA6 复合材料的拉伸强度  
Fig. 7 Tensile strength of alkaline MMT/MCPA6 composites

图8为碱化 MMT/MCPA6 复合材料的缺口冲击强度。从图中可以看出复合材料的缺口冲击强度随 MMT 质量分数的增加而递减。这与拉伸强度的递增形成了很好的对应。可解释为,复合材料随 MMT 质

量分数的增加结晶度提高, 使无定形非晶区比例降低, 从而减少了可吸收的能量。而且由于 MMT 片层与基体的相容性差, 很容易形成应力集中点; 当缺口冲击时, 裂纹容易沿着 MMT 片层方向发展, 所以 MMT 质量分数越高越容易冲断。

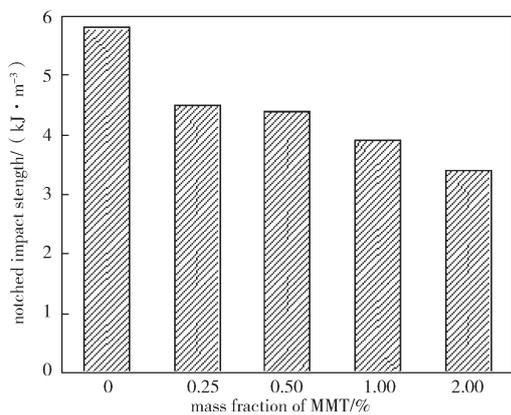


图 8 碱化 MMT/MCPA6 复合材料的缺口冲击强度

Fig. 8 Notched impact strength of alkaline MMT/MCPA6 composites

图 9 为碱化 MMT/MCPA6 复合材料的弯曲强度和模量。从图中可以看出, 复合材料的弯曲强度从纯 MCPA6 的 100 MPa 左右, 逐渐提高至 MMT 质量分数为 2.00% 时的 126 MPa 左右; 复合材料的模量从 MCPA6 的 3 200 MPa, 提高至 MMT 质量分数为 2.00% 时的 3 600 MPa。这趋势与拉伸强度的趋势相同, 其原因亦与复合材料的结晶度和 MMT 片层纳米级分散急剧提高了复合材料的抗弯曲能力有关。

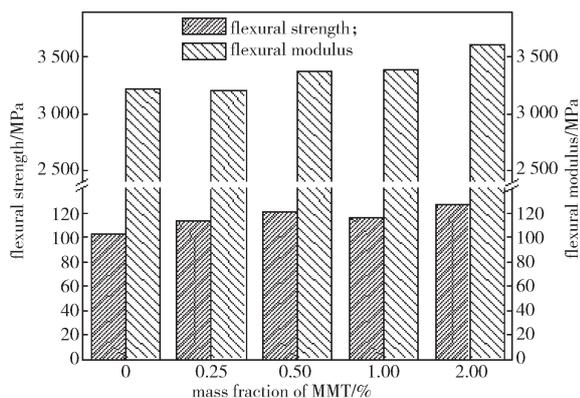


图 9 碱化 MMT/MCPA6 复合材料的弯曲强度和模量  
Fig. 9 Flexural strength and modulus of alkaline MMT/MCPA6 composites

图 10 为碱化 MMT/MCPA6 复合材料的压缩强度和模量。从图中可以看出, 复合材料的压缩强度虽然只提高了 10 MPa, 但它的压缩模量从 MCPA6

的 1 900 MPa 提高至 2 400 MPa。压缩除了对复合材料无定形区的压缩, 还有一定程度对晶体的挤压和破坏。这说明随 MMT 质量分数的增加, 复合材料的结晶度增加, 压缩破坏这些晶体所需的能量更多。

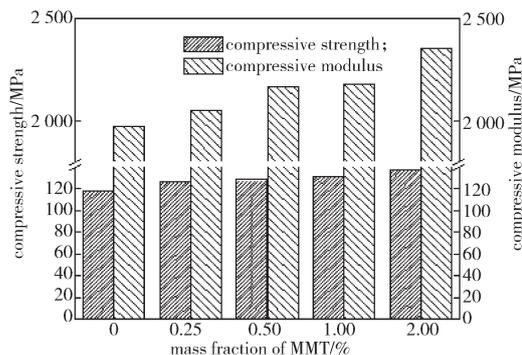


图 10 碱化 MMT/MCPA6 复合材料的压缩强度和模量

Fig. 10 Compressive strength and modulus of alkaline MMT/MCPA6 composites

图 11 为碱化 MMT/MCPA6 复合材料的密度, 图 12 为碱化 MMT/MCPA6 复合材料的邵氏 D 硬度。

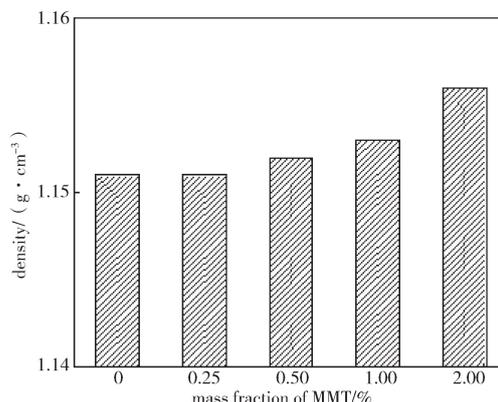


图 11 碱化 MMT/MCPA6 复合材料的密度

Fig. 11 Density of alkaline MMT/MCPA6 composites

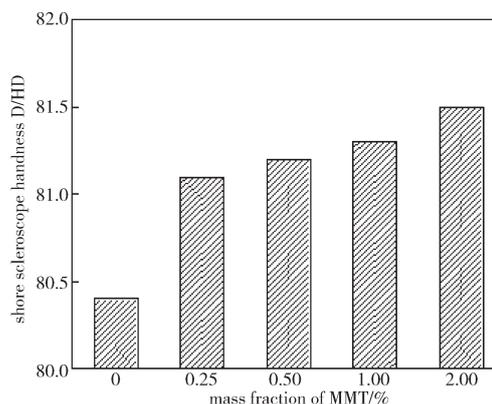


图 12 碱化 MMT/MCPA6 复合材料的硬度

Fig. 12 Density of alkaline MMT / MCPA6 composites

结合图 11~12 可以看出, 复合材料的密度随 MMT 质量分数的增加而逐渐提高, 而复合材料的硬度则直接从 MCPA6 的 80.4 提高至 81.0~81.5 这个区间。这进一步证明了, MMT 的加入使复合材料的聚集态发生变化, 使复合材料的分子链段因 MMT 的异相成核作用更易结晶, 促进生成  $\gamma$  晶型, 使复合材料的结晶度提高, 而且无论  $\alpha$  晶型或  $\gamma$  晶型的密度和硬度都比无定形区高。

#### 2.4 碱化 MMT 对复合材料微观形貌的影响

图 13 为碱化 MMT/MCPA6 复合材料的冲击断面扫描电镜图。从图中可以看出, 随碱化 MMT 质量分数的增加, 断面裂纹处的条状物逐渐增多。这是因为碱化 MMT 诱导生成的  $\gamma$  晶型随 MMT 质量分数的增加而增加, 且该  $\gamma$  晶型易在冲击拉扯的断面中显现出来。

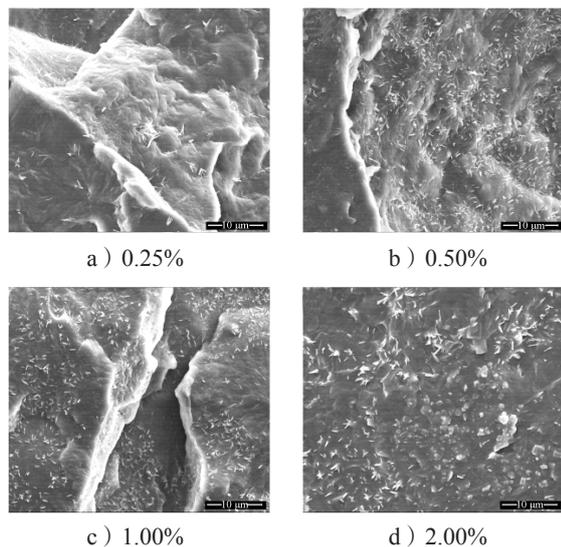


图 13 碱化 MMT/MCPA6 复合材料的冲击断面扫描电镜图

Fig. 13 Scanning electron microscope of impact fracture of alkaline MMT/MCPA6 composites

### 3 结论

本文利用碱化 MMT, 并结合烧碱对己内酰胺阴离子开环聚合的催化作用, 使 MCPA6 聚合体系脱水后催化聚合。该方法使 MMT 在一定程度上相互排斥, 均匀分散于基体中, 在 MMT 质量分数为 2.00% 时也不易团聚, 且体系虽有一定黏度但不影响浇铸。而且该方法制备的复合材料在 MMT 质量分数为 0~2.00% 范围内, 材料的热稳定性能、拉伸强度、弯曲强度、压缩强度等都随 MMT 质量分数的增加而递增, 只有

缺口冲击强度略有下降。

1) 碱化 MMT 的加入有利于诱导浇铸尼龙  $\gamma$  晶型的产生, 随着碱化 MMT 质量分数的增加  $\gamma$  晶型所占比重逐渐增加, 当碱化 MMT 质量分数为 2.00% 时,  $\gamma$  晶型比重超过  $\alpha$  晶型。

2) 复合材料的耐热性能有显著的提高。维卡软化点从纯浇铸尼龙的 200  $^{\circ}\text{C}$  提高至碱化 MMT 质量分数为 0.50% 时的 231  $^{\circ}\text{C}$ ; 热变形温度从纯浇铸尼龙的 86  $^{\circ}\text{C}$  提高至含碱化 MMT 质量分数为 2.00% 时的 114  $^{\circ}\text{C}$ 。

3) 复合材料力学性能除了冲击强度略有下降, 拉伸强度、弯曲强度和硬度在碱化 MMT 质量分数为 2.00% 时达到最佳值, 分别为 107 MPa, 126 MPa 和 81.5 HD, 分别提高了 37.2%, 26.0% 和 1.4%。

#### 参考文献:

- [1] OKADA A, USUKI A. Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites[J]. *Macromolecular Materials and Engineering*, 2006, 291(12): 1449-1476.
- [2] 赵姗姗, 李媛, 曹海雷, 等. 聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料的微波辅助制备与性能研究[J]. *材料工程*, 2012(2): 5-8, 71.  
ZHAO Shanshan, LI Yuan, CAO Hailei, et al. Preparation and Characterization of PLA/MMT Nanocomposites with Microwave Irradiation[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2012(2): 5-8, 71.
- [3] 车晶, 秦凡, 杨荣杰. 聚乳酸/蒙脱土纳米复合材料的原位聚合及表征[J]. *材料工程*, 2011(1): 28-32, 37.  
CHE Jing, QIN Fan, YANG Rongjie. Poly lactide/Montmorillonite Nanocomposites In-Situ Polymerization and Characterization[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2011(1): 28-32, 37.
- [4] 郑俊萍, 奚利飞, 杨学稳, 等. 不同交联方式的明胶及明胶/蒙脱土纳米复合材料的力学性能[J]. *材料工程*, 2003(9): 26-29.  
ZHENG Junping, XI Lifei, YANG Xuewen, et al. Mechanical Properties of Gelatin and Gelatin / Montmorillonite Nanocomposite Crosslinked via Different Methods[J]. *Journal of Materials Engineering*, 2003(9): 26-29.
- [5] CHEN G, MA Y, QI Z. Preparation of Polystyrene/Toluene-2,4-Diisocyanate-Modified Montmorillonite Hybrid[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2015, 77(10): 2201-2205.

- [6] 赖登旺, 李笃信, 杨 军, 等. 蒙脱土改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(3): 106-110.  
LAI Dengwang, LI Duxin, YANG Jun, et al. Research Development on Modification of Montmorillonite[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(3): 106-110.
- [7] LIU A D, XIE T X, YANG G S. Synthesis of Exfoliated Monomer Casting Polyamide 6/Na<sup>+</sup>-Montmorillonite Nanocomposites by Anionic Ring Opening Polymerization[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2006, 207(7): 701-707.
- [8] LIU A D, XIE T X, YANG G S. Properties of Nylon-6/Na<sup>+</sup>-Montmorillonite Nanocomposites Obtained by Hydrolyzed Ring-Opening Polymerization[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2006, 27(18): 1572-1577.
- [9] 邓如生, 魏运方, 陈步宁. 聚酰胺树脂及其应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2002: 41-63, 176-180.  
DENG Rusheng, WEI Yunfang, CHEN Buning. Polyamide Resin and Its Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 41-63, 176-180.

## Preparation and Properties of Nylon 6 Composites Modified by Alkalized Montmorillonite

LAI Dengwang<sup>1,2</sup>, LI Yuhua<sup>1</sup>, LIU Yuejun<sup>1</sup>, LIU Aixue<sup>2</sup>, ZHENG Tihe<sup>2</sup>, YANG Jun<sup>2</sup>

( 1. School of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;  
2. Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou Hunan 412007, China )

**Abstract:** Through the alkaline treatment of MMT, caprolactam sodium, being the catalyst of monomer casting nylon, was generated between MMT layers. The MMT/MCPA6 composites were prepared. The structure and properties were characterized by TG, DSC, HDT, SEM and mechanical properties. The results showed that the alkaline MMT could induce the generation of nylon  $\gamma$  crystal and increase the crystallinity of the material. The  $\gamma$  crystal content increased with the increase of MMT content. MMT performed a thermal barrier effect, so that the thermal decomposition temperature of the composite material was improved, with the increase in carbon yield. The thermal decomposition temperature of the composites was enhanced to 231 °C and the heat distortion temperature increased to 114 °C. Alkalized MMT kept the toughness of the composite at a certain level, resulting in a significant increase in strength.

**Keywords:** montmorillonite; monomer casting polyamide; alkalization; composite