

溶胀 MMT 制备剥离型 MMT/MCPA6 纳米复合材料

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2018.02.002

赖登旺^{1,2} 李玉华¹
刘跃军¹ 刘爱学²
郑梯和² 杨军²

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: MMT 经乙醇和水共溶胀后, 将其均匀分散于己内酰胺熔体中; 再利用浇铸工艺中的真空脱水去除水和乙醇, 使己内酰胺在 MMT 层间阴离子开环聚合, 制备了 MMT/MCPA6 纳米复合材料。利用 X 射线衍射仪、透射电镜、扫描电镜对复合材料的结构进行表征, 利用力学性能测试仪、热失重分析仪及差示扫描量热仪对其性能进行测定。研究表明, MMT 经溶胀后完全剥离并分散于 MCPA6 基体中, 且能诱导 γ 晶型的形成, 并提高了材料的结晶度; 但 MMT 的添加破坏了复合材料晶体的规整性, 阻碍了 MCPA6 分子链的运动, 降低了其结晶速率。纳米级分散的 MMT 使复合材料的韧性略有下降, 但强度得到了大幅度的提高, 拉伸强度约提高了 46.2%, 弯曲强度约提高了 26.2%, 弯曲模量约提高了 23.9%。纳米级分散的 MMT 在复合材料中起热阻隔的作用, 少量的 MMT 可以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 230 °C, 热变形温度提高至 114 °C。

关键词: 溶胀; MMT; MCPA6; 剥离

中图分类号: TB332

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2018)02-0008-08

0 引言

蒙脱土 (montmorillonite, MMT) 属于 2:1 构型 3 层结构的黏土矿物, 由 2 层硅氧四面体中间夹着 1 层铝氧八面体组成, 具有非常大的比表面积, 高达 700~800 m²/g。MMT 的晶层带负电荷, 能够吸附层间等电量的阳离子, 使其具有一定的层间阳离子交换含量 (cation exchange content, CEC)。通常情况下, MMT 的阳离子交换量在 100 mmol/100 g 左右^[1-3]。

日本丰田中央研究所, 1987 年首先利用氨基酸与 MMT 进行阳离子交换, 成功制备了有机插层改性的 MMT, 进而实现己内酰胺在 MMT 层间的原位开环聚合, 制备尼龙 6/MMT 纳米复合材料; 1989 年将

其实现产业化^[4-6]。该复合材料被用于汽车、电子、药物缓释和食品包装等领域, 它的应用使产品的各项性能得到大幅度提高, 特别是热变形温度提升的幅度较大^[7-13]。MMT 具有亲水性和遇水溶胀性能, 使其较好地分散于亲水性基体中, 却较难分散于疏水性基体中。因此, 只有对 MMT 进行适当地有机改性, 使其与疏水性聚合物基体充分相容且实现纳米级分散, 才能使复合材料的性能得到较大提高。

MMT 改性最常用的有机改性剂是长链烷基季铵盐, 可用其增加 MMT 的层间距, 使树脂分子链能够插入蒙脱土层间^[2-3]。因此, 改性剂的分子结构, 如烷基链的链长和支链条数, 是决定 MMT 在复合材料中剥离程度和分散程度的关键因素。另外, 水、乙

收稿日期: 2018-01-19

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

醇和己内酰胺等小分子可以直接进入蒙脱土层间,使其层间距扩大。Liu A. D. 等^[14-15]利用水对 MMT 进行预溶胀,再用己内酰胺对 MMT 进行插层,最后利用浇铸尼龙 6 (monomer casting polyamide 6, MCPA6) 的制备工艺使己内酰胺在蒙脱土层间原位聚合,从而使蒙脱土剥离并分散于浇铸尼龙 6 基体中。在 MCPA6 的制备工艺中,MMT 的质量分数一般被限制在 2% 以下,这是因为 MMT 超大的比表面积会引起体系黏度的增大。当 MMT 质量分数为 2% 时,体系脱除大部分水后,其黏度急剧上升,无法完成浇铸工艺,且未除尽的少量水会与异氰酸酯反应而发生阻聚现象。

本研究利用乙醇和水溶胀 MMT,再利用浇铸工艺制备剥离型 MMT/MCPA6 纳米复合材料。利用乙醇置换 MMT 晶体表面的水,在浇铸工艺的真空脱水过程中更易脱除溶胀 MMT 中的水分,以避免阻聚反应的发生;进一步利用 MCPA6 体系中的己内酰胺置换 MMT 表面的乙醇,运用体系的真空脱水工艺和乙醇的易挥发特性去除乙醇,从而使 MMT 充分剥离,并均匀分散于体系中。

1 实验

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%, 阳离子交换量为 90~100 mmol/100 g, 含湿量为 3%, 浙江丰虹新材料股份有限公司。

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

氢氧化钠 (NaOH), 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂。

己内酰胺 (caprolactam, CL), 工业级, 岳阳巴陵石化化工化纤有限公司。

乙醇, 分析纯, 天津市光复科技发展有限公司。

去离子水, 实验室自制。

2) 设备

全自动转靶 X 射线衍射 (X-ray diffraction, XRD) 分析仪, D/max2550 型, 日本理学公司。

万能力学试验机, ZwickZ010 型, 德国 Zwick/Roell 公司。

简支梁缺口冲击试验机, XJJ-50 型, 承德市试

验机厂。

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

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

热变形维卡温度测定仪, WKW-300 型, 长春市智能仪器设备有限公司。

透射电子显微镜 (transmission electron microscope, TEM, GEM-1230 型)、扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM, SEM-6380LV 型), 日本电子株式会社。

1.2 样品的制备

溶胀 MMT 制备的剥离型 MMT/MCPA6 纳米复合材料和纯 MCPA6 的制备流程^[16]大致相同, 区别在于前者需对 MMT 预先进行溶胀处理, 再加入复合体系中。

1) 溶胀 MMT 的制备

溶胀 MMT 的制备方法是先用去离子水对 MMT 进行充分溶胀, 再向混合体系中加入一定量的乙醇, 静置一段时间后, 出现上下分层现象: 上层为透明的水溶液, 下层为絮状的吸附乙醇的 MMT 溶液。

2) MMT/MCPA6 纳米复合材料的制备

先除去溶胀 MMT 混合溶液上层的水溶液, 以减少 MCPA6 工艺中真空脱水的时间; 再将下层絮状的 MMT 溶液与己内酰胺熔体混合, 于 70~85 °C 搅拌 30 min; 然后, 加入一定量的 NaOH, 在 120~130 °C 下真空脱水 30 min; 最后, 升温至 130~140 °C, 加入一定量的引发剂 MDI, 迅速把熔体混合均匀浇入 150~170 °C 模具内, 保温 15 min 后脱模, 样品自然冷却至室温。通过上述方法, 本文制备了 MMT 的添加质量分数 (w_{MMT}) 分别为 0%, 0.25%, 0.50%, 1.00%, 2.00% 的剥离型 MMT/MCPA6 纳米复合材料。

1.3 测试与表征

XRD 测试采用 Cu K α 辐射, 管电压为 40 kV, 电流为 250 mA, 扫描范围 2θ 为 3°~50°。

用透射电子显微镜对样品切片的微观结构进行表征。

拉伸性能按照 GB/T 1040.5—2008《塑料 拉伸性能的测定 第 5 部分: 单向纤维增强复合材料的试验条件》中的方法进行测定。

弯曲性能按照 GB/T 9341—2008《塑料 弯曲性能的测定》中的方法进行测定。

冲击性能按照 GB/T1043.1—2008《塑料 简支梁

冲击性能的测定 第1部分:非仪器化冲击试验》中的方法进行测定。

TG 测试是在 N_2 保护下,以 $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,从室温升至 $800\text{ }^\circ\text{C}$,记录样品失重曲线。

DSC 测试是在 N_2 保护下,以 $30\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,从室温升至 $250\text{ }^\circ\text{C}$,恒温 10 min 以消除热历史;再以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降至室温,最后以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率二次升温至 $250\text{ }^\circ\text{C}$,并分别记录曲线。

热变形温度 ($T_{\text{H}}1.82$) 按照 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》中的方法进行测定。

维卡软化温度按照 ISO 306—2004《塑料 热塑性材料 维卡 (VICAT) 软化温度的测定》中的方法进行测定。

用扫描电子显微镜对样品的冲击断面进行微观表征,测试前先对样品断面进行干燥,然后进行喷金处理。

2 结果与分析

2.1 溶胀 MMT 在 MCPA6 基体中的分散形态

图1为 MCPA6 和 MMT/MCPA6 纳米复合材料的小角 XRD 图谱。从图中可以看出:无论是纯 MCPA6 还是 MMT/MCPA6 复合材料, 2θ 角在 $3^\circ\sim 10^\circ$ 范围内,都没出现衍射峰;当 MMT 的添加质量分数增大到 2.00% 时,复合材料的 XRD 图谱中也没出现衍射峰。这说明 MMT/MCPA6 复合材料中 MMT 得到了较好地插层或剥离,使 MMT 片层之间的层间距超出了 XRD 仪器所能检测的范围。

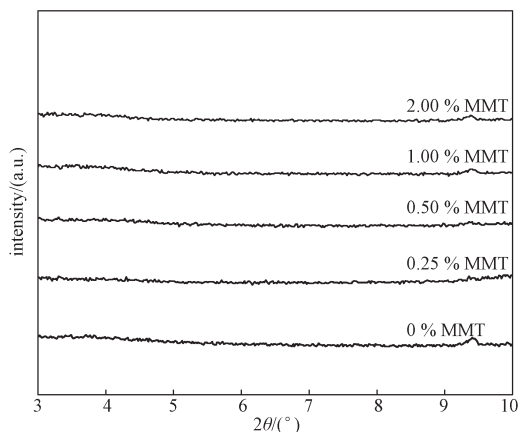
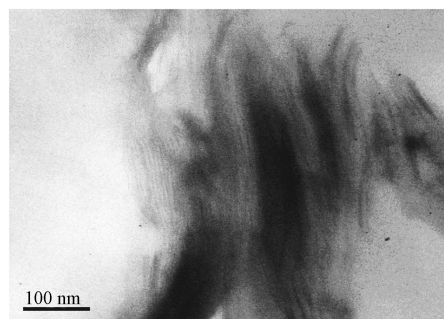


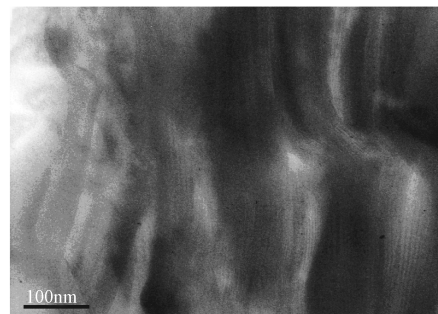
图1 MCPA6 和 MMT/MCPA6 纳米复合材料的小角 XRD 图谱

Fig.1 Small angle XRD spectrum of MCPA6 and MMT/MCPA6 nanocomposite materials

图2是为 MMT/MCPA6 纳米复合材料的 TEM 图。从图2a 可以看出, $w_{\text{MMT}}=1.00\%$ 的复合材料中, MMT 大部分呈无规则剥离状,小部分呈规则层叠的插层状。插层状的 MMT 片层之间的层间距亦达到 10 nm ,这与 XRD 结果相符,因为 10 nm 已经超过了 XRD 在 $2\theta=3^\circ$ 时所能检测到的 2.9 nm 。相关研究指出 MMT 层间距超过 4 nm 即为剥离型 MMT^[1],可见 MMT 经乙醇和水溶胀后即为剥离型 MMT。从图2b 可以看出, $w_{\text{MMT}}=2.00\%$ 的复合材料中, MMT 在基体中分散均匀。除了小部分各向异性分布的 MMT 外,大部分 MMT 呈规则层叠的插层状分布,其层间距亦在 10 nm 左右。这是因为经溶胀剥离后的 MMT,在基体中随着其含量的增加以及超大的比表面积,促使 MMT 趋向以规则层叠的方式达到最稳定的状态。在此过程中,由于尼龙 6 分子链段的插入, MMT 层间仍具有较大的层间距。



a) 1.00% MMT



b) 2.00% MMT

图2 MMT/MCPA6 纳米复合材料的 TEM 图

Fig.2 TEM of MMT/MCPA6 nanocomposite materials

2.2 溶胀 MMT 对复合材料力学性能的影响

表1为 MMT/MCPA6 纳米复合材料的力学性能。从表中可以看出,随着 MMT 含量的增加,复合材料的拉伸强度逐渐提高,相较于纯 MCPA6, $w_{\text{MMT}}=2.00\%$ 时其拉伸强度约提高了 46.2% ;但复合材料的缺口冲击强度有所下降,当 $w_{\text{MMT}}=2.00\%$ 时其冲击强度约降低了 10.3% 。这说明溶胀 MMT

在 MCPA6 基体中能较好地呈纳米级分散, 发挥了 MMT 超大比表面积的作用, 使复合材料的强度得到提高; 但复合材料中 MMT 片层与尼龙 6 基体间只存在范德华力, 缺少有力的化学键合, 使复合材料在有缺口的情况下, 缺口应力沿着不相容的界面扩展, 从而使材料的缺口冲击强度降低。从复合材料的弯曲强度和弯曲模量可以看出, 随着 MMT 含量的增加, 复合材料的弯曲强度和弯曲模量也得到较大提高。相较于纯 MCPA6, $w_{\text{MMT}}=2.00\%$ 时复合材料的弯曲强度约提高了 26.2%, 弯曲模量约提高了 23.9%。这说明在复合材料中, 呈纳米级分散的 MMT 片层有利于提高复合材料的强度, 但韧性略微下降, 可通过增加 MMT 与基体的相容性来改善。

表 1 溶胀 MMT 添加量对 MMT/MCPA6 纳米复合材料力学性能的影响

Table 1 Effect of the additive amount of swelled MMT on mechanical properties of MMT/MCPA6 nanocomposite materials

$w_{\text{MMT}}/\%$	拉伸强度 / MPa	冲击强度 / ($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)	弯曲强度 / MPa	弯曲模量 / MPa
0	77.3	5.8	103.3	2 996
0.25	77.8	5.8	109.5	3 111
0.50	85.6	5.5	118.6	3 431
1.00	105.4	5.6	128.0	3 686
2.00	113.0	5.2	130.4	3 712

2.3 溶胀 MMT 对 MCPA6 晶型的影响

图 3 为 MCPA6 和 MMT/MCPA6 纳米复合材料的广角 XRD 图谱。

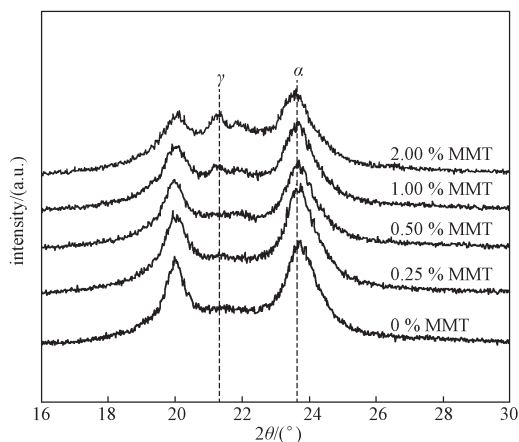


图 3 MCPA6 和 MMT/MCPA6 纳米复合材料的广角 XRD 图谱

Fig. 3 Wide-angle XRD spectrum of MCPA6 and MMT/MCPA6 nanocomposite materials

从图 3 中可以看出, 纯 MCPA6 的 XRD 衍射图谱中在 2θ 为 20.1° , 23.6° 处有明显的衍射峰, 此为尼

龙 6 典型的 α 晶型特征衍射峰。而当 $w_{\text{MMT}}=1.00\%$ 时, 复合材料 XRD 衍射图在 2θ 为 $21.3^\circ \sim 21.8^\circ$ 处出现了另一个衍射峰, 此峰为尼龙 6 的 γ 晶型特征衍射峰。当 $w_{\text{MMT}}=2.00\%$ 时, 复合材料的 γ 晶型衍射峰更为明显。这是因为随着 MMT 含量的增加, MMT 片层在基体中规则层叠的状态增多, 而这种有一定层间距的插层状 MMT 有利于尼龙 6 的 γ 晶型的形成。

图 4 为 MMT/MCPA6 纳米复合材料的 DSC 熔融曲线图。从图中可以看出, 第一次升温后, 复合材料的熔融峰较纯 MCPA6 的高。特别是 $w_{\text{MMT}}>1.00\%$ 的复合材料, 相较于纯 MCPA6, 其熔融峰宽很多, 相当于出现了 2 个熔融峰。这进一步说明复合材料中存在 2 种晶型, 除了尼龙 6 原有的 α 晶型, 还有 γ 晶型。MMT 的纳米级分散促进尼龙 6 的 γ 晶型的形成, 但整体上尼龙 6 的结晶还是以 α 晶型为主。

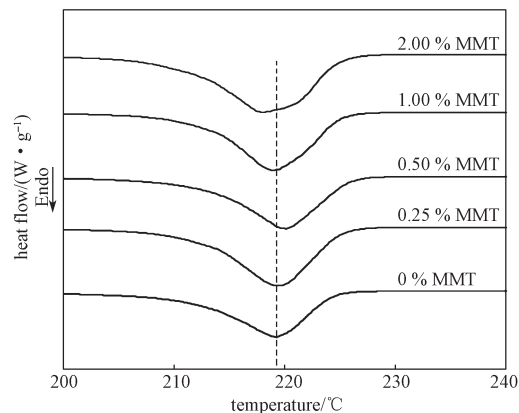


图 4 MMT/MCPA6 纳米复合材料的 DSC 熔融曲线
Fig. 4 DSC melting curves of MMT/MCPA6 nanocomposite materials

图 5 为 MMT/MCPA6 纳米复合材料的 DSC 结晶曲线图。

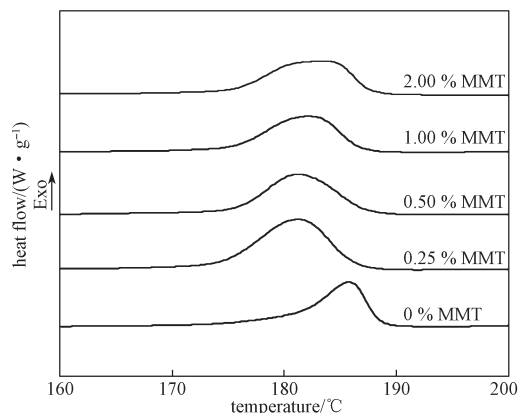


图 5 MMT/MCPA6 纳米复合材料的 DSC 结晶曲线
Fig. 5 DSC crystallization curves of MMT/MCPA6 nanocomposite materials

从图5可以看出,相较于纯MCPA6,复合材料的结晶温度都有所下降,且结晶峰变宽。这说明MMT的添加虽然有利于复合材料中尼龙6两种晶型的形成,且结晶度也进一步提高,但从另一个角度来看,复合材料的结晶峰变宽,表明其结晶速率下降。这均与复合材料中MMT含量的增加及规则层叠的插层状MMT增多有关,具有一定层间距的MMT片层限制了尼龙6分子链的运动,使尼龙6的结晶变得困难,晶型的种类增多,晶体的规整性变差。

图6为MMT/MCPA6纳米复合材料的DSC二次升温熔融曲线图。从图中可以看出,第二次升温后,复合材料的熔融峰随MMT含量的增加而变宽变强,且逐渐从纯MCPA6的220℃处 α 晶型为主峰和210℃附近 γ 晶型为副峰的峰形,转变成当 $w_{\text{MMT}}=2.00\%$ 时复合材料的210℃附近 γ 晶型为主峰和220℃处 α 晶型为副峰的峰形。这说明在快速降温的条件下,复合材料中MMT含量越高产生的 γ 晶体越多。这是因为插层状的MMT片层在快速冷却的过程中更有利于诱导产生尼龙6的 γ 晶型。

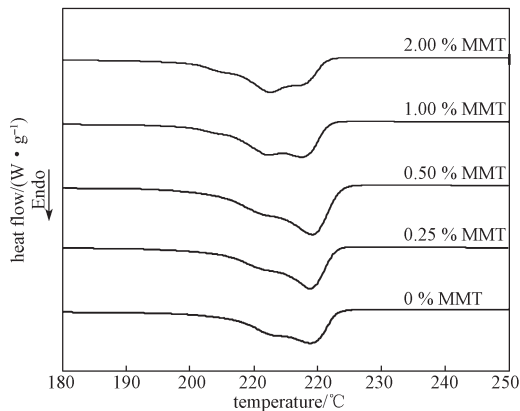


图6 MMT/MCPA6 纳米复合材料的 DSC 二次熔融曲线
Fig. 6 Second DSC melting curves of MMT/MCPA6 nanocomposite materials

2.4 溶胀 MMT 对复合材料耐热性能的影响

图7为MMT/MCPA6纳米复合材料的热失重曲线局部图。从分解区间的放大图(见图7a)可以看出,随着MMT含量的增加,大部分复合材料的热分解温度较纯MCPA6的有所提高,且 $w_{\text{MMT}}=0.50\%$ 时复合材料的热分解温度较 $w_{\text{MMT}}=1.00\%$ 和 $w_{\text{MMT}}=2.00\%$ 的还高。这是因为 $w_{\text{MMT}}=0.50\%$ 时复合材料还是以 α 晶型为主,且晶体较规整,再加上MMT片层的阻隔作用,使其分解温度明显上升;而当 $w_{\text{MMT}}>1.00\%$ 时,复合材料 γ 晶型的出现以及晶体规整性被破坏,使

其分解温度下降。再从TG曲线的残碳量曲线(见图7b)可以看出,虽然MMT的添加使复合材料的残碳量都较纯MCPA6的高,但当 $w_{\text{MMT}}=0.50\%$ 时,复合材料的残碳量较高。这也进一步说明材料晶体的规整性及MMT片层的分散性对复合材料的耐热性能有重要的影响。

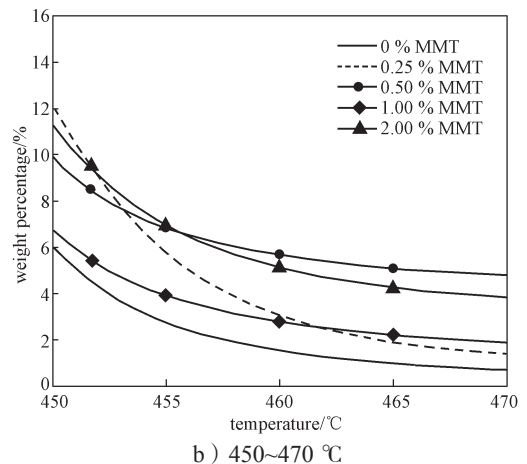
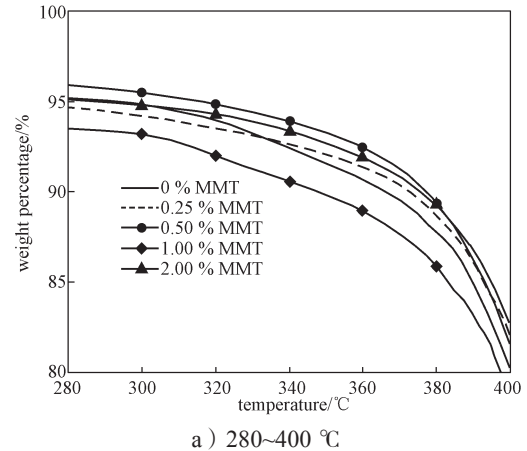


图7 MMT/MCPA6 纳米复合材料 TG 曲线
Fig. 7 TG curves of MMT/MCPA6 nanocomposite materials

图8为MMT/MCPA6纳米复合材料的维卡软化温度。维卡软化温度是复合材料在一定载荷作用下,其表面被刺入一定距离时的温度。从图中可以看出,随着MMT含量的增加,复合材料的维卡软化温度呈递增趋势。当 $w_{\text{MMT}} \geq 0.50\%$ 时,复合材料的维卡软化温度从200℃提升至230℃,且随着MMT含量进一步增加,其维卡软化温度基本相同。这说明只要MMT在基体中能呈纳米级分散,其在复合材料表面所起到的阻隔和耐热效果是一致的,故MMT的添加质量分数为0.50%和2.00%时,MMT对复合材料所达到的宏观物理效果是一样的。

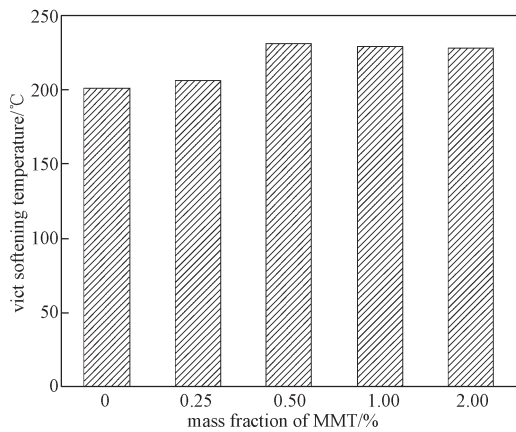


图 8 MMT/MCPA6 纳米复合材料的维卡软化温度

Fig. 8 Vicat softening temperature of MMT/MCPA6 nanocomposite materials

图 9 为 MMT/MCPA6 纳米复合材料的热变形温度。热变形温度是复合材料在一定载荷作用下, 在油浴升温过程中达到一定扰度时的温度。从图中可以看出, 随着 MMT 含量的增加, 复合材料的热变形温度呈递增趋势, 从纯 MCPA6 的 86 °C, 逐渐提高至 $w_{\text{MMT}}=2.00\%$ 时的 114 °C。这与维卡软化温度的变化趋势有很大的不同, 这是因为热变形温度体现的是复合材料的耐热稳定性, 而不仅仅局限于复合材料的表面区域。因此, 随着 MMT 含量的增加, MMT 对复合材料结晶度的影响, 以及 MMT 本身片层的阻隔、耐热和抗弯曲性能发挥作用, 使得 MMT 在基体中呈纳米级分散的情况下, 复合材料的热变形温度逐渐提高。

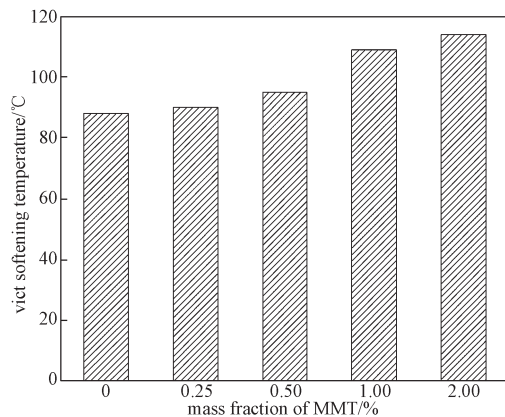


图 9 MMT/MCPA6 纳米复合材料的热变形温度

Fig. 9 Heat deflection temperature of MMT/MCPA6 nanocomposite materials

2.5 溶胀 MMT 对复合材料冲击断面微观形貌的影响

图 10 为 MMT/MCPA6 纳米复合材料冲击断面的扫描电镜图。从图 10a 可以看出, 纯 MCPA6 断面的

裂纹多而丰富, 大小裂纹都有。而图 10b 中的裂纹几乎不见, 只是点点泛白, 这是由 MMT 诱导形成的 γ 晶型被冲击时形成的突出于基体表面的条状物。但随着 MMT 含量的增加, 图 10c~d 又出现了大量长条的裂纹, 这是因为 MMT 含量增多, 发生团聚现象而导致部分地方应力集中, 进而产生了长而大的裂纹。图 10e 中的裂纹又变得较少, 但表面不像图 10b 的那么均匀, 而是呈现出大颗粒状的突起, 这是因为由 MMT 诱导形成的 γ 晶型进一步聚集, 导致基体被冲击时吸收的能量更少, 更容易断裂, 这与复合材料的冲击强度略有下降相吻合。

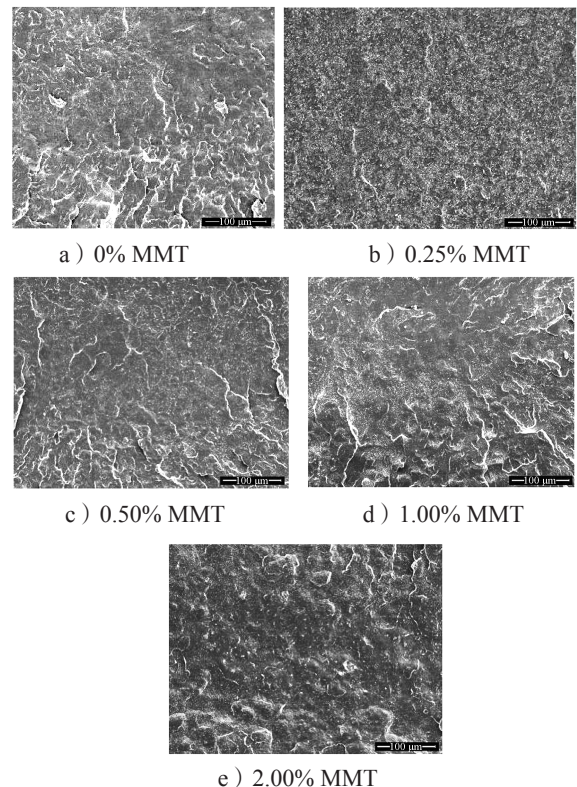


图 10 MMT/MCPA6 纳米复合材料冲击断面 SEM 图

Fig. 10 Impact fracture SEM of MMT/MCPA6 nanocomposite materials composites

3 结论

本文利用乙醇和水制备了溶胀 MMT, 进而制备剥离型 MMT/MCPA6 纳米复合材料, 并研究了溶胀 MMT 对复合材料性能的影响, 可得到如下结论:

1) MMT 经乙醇和水溶胀后制备了剥离型 MMT, 将其用于改性 MCPA6, 不仅解决了 MMT 超大的比表面积引起的体系黏度高的问题, 且能使 MMT 呈现无规则剥离状和规则层叠的插层状, 并以

纳米级分散于 MCPA6 基体中, 插层状的 MMT 片层间距亦为 10 nm 左右, 即溶胀 MMT 均为剥离型 MMT。

2) 随着 MMT 含量的增加, MMT/MCPA6 纳米复合材料的强度 (如拉伸强度、弯曲强度) 均有所提高, 但韧性略有下降。相较于纯 MCPA6, $w_{\text{MMT}}=2.00\%$ 时复合材料的拉伸强度约提高了 46.2%, 弯曲强度约提高了 26.2%, 弯曲模量约提高了 23.9%, 而冲击强度约降低了 10.3%。

3) 插层状 MMT 能诱导尼龙 6 的 γ 晶型的形成, 提高了复合材料的结晶度; 但 MMT 的添加亦破坏了尼龙 6 晶体的规整性, 使复合材料的熔融吸热峰和结晶放热峰变宽, 结晶速率下降。

4) 当 $\omega_{\text{MMT}}=0.50\%$ 时, 复合材料的耐热性能有所提升; 当 MMT 含量进一步增加, 由于 MMT 对尼龙 6 晶体规整性的破坏, 导致复合材料的耐热性能下降。但是随 MMT 含量的增加, MMT/MCPA6 纳米复合材料的维卡软化温度从 200 °C 提升至 230 °C, 热变形温度从 86 °C 提高至 114 °C。

参考文献:

- [1] 赖登旺, 杨 军, 谭美军, 等. KH550 疏水改性埃洛石的表征与研究 [J]. 包装学报, 2010, 2(2): 18-20.
LAI Dengwang, YANG Jun, TIAN Meijun, et al. Characterization and Research of Halloysite Surface Modified by KH550[J]. Packaging Journal, 2010, 2(2): 18-20.
- [2] 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.
- [3] OKADA A, USUKI A. Twenty Years of Polymer-Clay Nanocomposites[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2006, 291(12): 1449-1476.
- [4] KOJIMA Y, USUKI A, KAWASUMI M, et al. One-Pot Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2010, 31(7): 1755-1758.
- [5] KOJIMA Y, USUKI A, KAWASUMI M, et al. Synthesis of Nylon 6-Clay Hybrid by Montmorillonite Intercalated with-Caprolactam[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 1993, 31(4): 983-986.
- [6] USUKI A, KOIWAI A, KOJIMA Y, et al. Interaction of Nylon 6-Clay Surface and Mechanical Properties of Nylon 6-Clay Hybrid[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1995, 55(1): 119-123.
- [7] YANO K, USUKI A, OKADA A, et al. Synthesis and Properties of Polyimide-Clay Hybrid Films[J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 1997, 35(11): 2289-2294.
- [8] ZOPE I S, DASARI A, YU Z Z. Influence of Polymer-Clay Interfacial Interactions on the Ignition Time of Polymer/Clay Nanocomposites[J]. Materials, 2017, 10(8): 935.
- [9] OLIVEIRA M J A, LUGÃO A B, PARRA D F. Nanocomposite Polymer Clay to Support the Release of Drug[J]. Materials Science Forum, 2017, 899: 335-340.
- [10] PARK Y, YUN J, BYUN H S. Mechanical Property of Clay-Polymer Nanofiber Composite Membrane[J]. 2017, 27(3): 284-289.
- [11] BANDLA M, ABBAVARAM B R, KOKKARACHEDU V, et al. Silver Nanoparticles Incorporated Within Intercalated Clay/Polymer Nanocomposite Hydrogels for Antibacterial Studies[J]. Polymer Composites, 2016, 38(S1): 16-23.
- [12] 李风起. 有机改性蒙脱土制备聚酰胺 6/ 蒙脱土复合材料 [J]. 应用化工, 2012, 41(4): 646-648.
LI Fengqi. Preparation of Polyamide 6/MMT Composites from Organic Modification Montmorillonite[J]. Applied Chemical Industry, 2012, 41(4): 646-648.
- [13] 秦舒浩, 胡世军, 罗 筑, 等. 制备工艺对纳米有机蒙脱土 / 聚酰胺 6- 聚丙烯复合材料分散相形态及力学性能的影响 [J]. 复合材料学报, 2011, 28(6): 14-22.
QIN Shuhao, HU Shijun, LUO Zhu, et al. Effect of Preparation Processes on Morphology and Mechanical Properties of Nano-Organ-Montmorillonite/Polyamide-6-Polypropylene Composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(6): 14-22.
- [14] LIU A D, XIE T X, YANG G S. Synthesis of Exfoliated Monomer Casting Polyamide 6/Na⁺-Montmorillonite Nanocomposites by Anionic Ring Opening Polymerization[J]. Macromolecular Chemistry and Physics, 2006, 207(7): 701-707.
- [15] LIU A D, XIE T X, YANG G S. Properties of Nylon-6/Na⁺-Montmorillonite Nanocomposites Obtained by Hydrolyzed Ring-Opening Polymerization[J]. Macromolecular Rapid Communications, 2006, 27(18): 1572-1577.

[16] 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: 43-45.
DENG Rusheng, WEI Yunfang, CHEN Buning.

Polyamide Resin and Its Application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2002: 43-45.

Preparation of Exfoliated MMT/MCPA6 Nanocomposite Materials with Swelled MMT

LAI Dengwang^{1, 2}, LI Yuhua¹, LIU Yuejun¹, LIU Aixue², ZHENG Tihe², YANG Jun²

(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: MMT was swelled by alcohol and water, and then dispersed evenly in the caprolactam melt. Water and ethanol were removed by vacuum dewatering in casting process, and MMT/MCPA6 composite materials were produced by anionic ring opening polymerization in MMT interlayer. The structure of composite materials was characterized by X-ray diffraction, transmission electron microscopy, scanning electron microscopy, and the performance was measured by mechanical property test, thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry. The results showed that MMT swelled by ethanol and water was totally exfoliated in MCPA6 matrix, and it could induce gamma crystal shape of MCPA6 and improved crystallinity. However, MMT destroyed the regularity of crystal, hindered the movement of MCPA6 molecular chain and reduced the crystallization rate. The nanoscale dispersed MMT reduced the toughness of the composites slightly, but the strength was greatly improved, the tensile strength increased by 46.2%, the bending strength increased by 26.2%, and the bending modulus increased by 23.9%. MMT dispersed in nano scale played the part of heat insulation, and a small amount of MMT improved the thermal decomposition temperature and carbon residual rate of MMT/MCPA6 nanocomposite materials. Vicat softening temperature of MMT/MCPA6 nanocomposite materials was enhanced to 230°C, and heat deflection temperature of MMT/MCPA6 nanocomposite materials increased to 114°C.

Keywords: swell; MMT; MCPA6; exfoliate