

# 蛭石-尼龙纳米复合材料的制备及物理性能研究

和丽钢<sup>1</sup>, 何 怡<sup>2</sup>, 韩 炜<sup>2</sup>, 景 锋<sup>2</sup>

(1. 中国水利水电第十四工程局有限公司 广东分公司, 广东 广州 51002; 2. 长江科学院 长江科创科技发展有限公司 长江工程技术分公司, 湖北 武汉 430010)

**摘要:**以十六烷基三甲基溴化铵为插层剂, 采用球磨法对蛭石进行快速有机插层; 再运用熔融挤出法制备出蛭石-尼龙纳米复合材料。利用 XRD、TEM 对该复合材料微观结构进行了表征与分析, 证明蛭石以纳米片层分散在尼龙基体中, 使得复合材料的拉伸强度、弯曲强度、弯曲模量、缺口冲击强度均有了相应的提高, 而且当蛭石添加量为 1% 时, 纳米复合材料显现出了增强增韧效应。

**关 键 词:**蛭石; 尼龙; 增强增韧; 抗冲耐磨

**中图法分类号:**TV52

**文献标志码:**A

**DOI:**10.16232/j.cnki.1001-4179.2015.S1.062

随着水利水电资源的深入开发, 高水头、大泄流量的水工建筑物日益增多。高流速的挟沙水流会对水工建筑物造成冲刷磨损和空蚀破坏, 为此, 研制高性能的抗冲磨、防空蚀材料成为水工材料领域的研究重点。

聚酰胺是一种应用广泛的工程塑料, 其分子结构和结晶作用使其具有优良的物理、机械性能。然而由于酰胺极性基团的存在, 聚酰胺的吸水率高、热变形温度低, 模量和强度还不够高, 这些因素限制了它的广泛应用。自 1987 年日本 Okada 等首次论述采用原位插层聚合方法制备黏土-尼龙 6 复合材料以来<sup>[1]</sup>, 日本丰田中央研究院、宇部研究所、中国科学院化学研究所等在尼龙 6-黏土纳米复合材料的制备、表征、结构研究等方面取得了重要进展, 所得到的该复合材料具有高强度、高模量、高热变形温度、阻隔性能良好等优点, 有望在水利工程中的抗冲磨、防气蚀材料领域得到应用。

纳米层状硅酸盐-聚合物复合材料 (PLS 纳米复合材料) 的制备, 是探索高性能复合材料的一条重要途径, 国内外相关研究主要集中在纳米蒙脱石-聚合物复合材料的制备上<sup>[2-9]</sup>。蛭石具有与蒙脱石极为类似的晶体结构和性能, 它们同属于层状硅酸盐的蒙脱石-蛭石族。从成矿角度分析, 蛭石应为蒙脱石与金 (黑) 云母成矿的中间过渡产物。与蒙脱石相比, 蛭石

具有结晶好、性质稳定、层间电荷稳定、阳离子交换能力强、矿物纯、易分选、资源丰富等优势, 此外还具有保温、轻质、抗冻、抗菌等优异性能, 因此可以预计聚合物-蛭石纳米复合材料会有更为广阔的应用前景<sup>[10]</sup>。由于蛭石具有较高的层间电荷密度, 与有机阳离子的离子交换较难进行, 目前对其研究相对较少<sup>[11-14]</sup>。本文中, 通过球磨法对蛭石进行快速有机插层处理, 并使用熔融挤出法制备出有机插层蛭石-尼龙纳米复合材料, 随后对其性能展开了分析和研究。

## 1 原材料与试验方法

### 1.1 试验原材料

(1) 蛭石。由河北省石家庄市东平矿业建材厂生产, 蛭石使用前需经气流冲磨粉碎。所用有机插层蛭石 (OVMT) 为球磨法制备的十六烷基三甲基溴化铵插层改性后样品。

(2) 尼龙 66。由河北神马集团工程塑料有限公司提供, 牌号为 EPR32。

(3) 尼龙系列专用抗氧剂 N。由北京化工研究院提供, 其化学名称为 N,N-双-[3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯基)丙酰基]己二胺。

### 1.2 试验设备

双螺杆挤出机混合能力强, 剪切力大, 能连续不断

地更新不同物料的相界面以及物料和机筒的过渡界面,进而加强聚合物高黏度体系组分间的传质和传热,提高物料的混合均匀程度。本次试验采用同向双螺杆挤出机(TSE-35A,南京瑞亚高聚物装备有限公司生产),螺杆直径 $D=35\text{ mm}$ ,长径比 $L/D=48$ ,剖分式结构。其他设备包括:注塑机(QS-100T,上海全胜塑料机械有限公司),螺杆直径 $32\text{ mm}$ ,锁模力 $100\text{ t}$ ;高速混合机(SHR-50A,张家港市亿利机械有限公司);真空干燥箱(DZF-6050,上海精宏实验设备有限公司)生产。

1.3 复合材料制备

有机插层蛭石-尼龙66复合材料通过双螺杆挤出机制备得到,其制备过程为:①称取一定量尼龙66,配以适量有机插层蛭石和尼龙抗氧剂N,在高速混合机中混合 $3\text{ min}$ ,然后放入 $80^{\circ}\text{C}$ 真空烘箱中干燥 $12\text{ h}$ ;②一定配比的物料干燥、混合后经同向双螺杆挤出机挤出,水冷后造粒;③挤出共混物造粒后,再次在真空烘箱干燥 $4\text{ h}(<80^{\circ}\text{C})$ ,然后经注塑机注塑,得到性能测试用的样条。

1.4 测试方法

利用日本Rigaku D/max-2550VB/PC X射线粉末衍射仪(XRD)及日立H-600型透射电镜(TEM),对有机插层蛭石和复合材料的微观结构进行表征与分析;同时,利用WSM-20KN计算机控制电子万能试验机、JJ-20记忆式冲击试验机和热变形维卡温度测定仪,分析复合材料的力学性能和热学性能。

2 结果与讨论

2.1 力学性能研究

层状硅酸盐-聚合物纳米复合材料的一个重要特点就是,少量添加硅酸盐填料后(一般少于 $5\text{ wt\%}$ ),材料的力学性能会得到显著改善。本文通过熔融挤出法制备有机插层蛭石含量分别为 $1\text{ wt\%}$ 、 $3\text{ wt\%}$ 、 $5\text{ wt\%}$ 的有机插层蛭石-尼龙66纳米复合材料。其力学性能如表1所示。

表1 有机插层蛭石-尼龙66复合材料的力学性能

有机插层蛭石的 添加量/ $\text{wt\%}$	拉伸强度/ $\text{MPa}$	断裂伸长率/ $\%$	弯曲强度/ $\text{MPa}$	弯曲模量/ $\text{GPa}$	缺口冲击强度/ $(\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2})$
0	64.9	96.2	79.5	1.8	12.1
1	68.7	25.6	112.4	2.3	12.8
3	70.6	27.3	115.4	2.4	9.5
5	78.1	16.5	122.6	2.5	8.3

表1的结果显示,添加不同含量的有机插层蛭石

后,复合材料的力学性能较纯尼龙66有了显著改善。拉伸强度随着有机插层蛭石添加量的增加而增加,掺量为 $5\text{ wt\%}$ 时,达到 $78.1\text{ MPa}$ ,比纯尼龙66的拉伸强度提高了 $20.3\%$ 。弯曲强度也有了大幅提高,有机插层蛭石掺量为 $5\text{ wt\%}$ 时,达到了 $122.6\text{ MPa}$ ,比纯尼龙66提高了 $54.3\%$ 。弯曲模量的变化趋势和弯曲强度类似,也是随着有机插层蛭石含量的增加而增加,掺量为 $5\text{ wt\%}$ 时,达到了 $2.5\text{ GPa}$ ,比纯尼龙66提高了 $42.9\%$ 。而断裂伸长率下降,其原因可能是蛭石的加入起到了成核剂的作用,使尼龙的结晶度增加。另外,由于层状蛭石在尼龙基体中起到能承受负荷的作用,因而使复合材料的拉伸强度、弯曲强度等得到较大幅度提高,而断裂伸长率降低。

表1中另一个值得注意的结果是复合材料缺口冲击强度的变化,当有机插层蛭石的添加量为 $1\text{ wt\%}$ 时,复合材料的冲击强度甚至比纯尼龙66的还高,也就是说有机插层蛭石的添加,同时起到了增韧的效果。而当有机插层蛭石的含量进一步增加时,复合材料的缺口冲击强度迅速下降,这应该与有机插层蛭石纳米层片在尼龙66基体中的分散情况有关,可见一定含量的有机插层蛭石对尼龙基体具有增强增韧效果。

2.2 结构研究

材料的结构和性能之间关系十分密切。对于层状硅酸盐-聚合物纳米复合材料而言,层状硅酸盐在聚合物基体中的分散状况很大程度上决定了复合材料的性能。插层型或剥离型层状硅酸盐-聚合物纳米复合材料在力学性能、热性能、阻隔性能等方面要比传统型复合材料优异得多。

图1和图2分别是有机插层蛭石和有机插层蛭石-尼龙66纳米复合材料( $1\text{ wt\%}$ )的XRD能谱图。

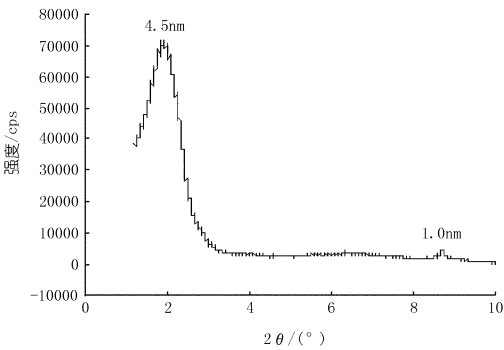


图1 有机插层蛭石的XRD能谱图

由于仪器限制,实验没能从 $0^{\circ}$ 开始扫描,因而就存在两种可能:如果在 $0^{\circ}\sim 2^{\circ}$ 之间没有任何衍射峰存在,则说明形成了剥离型复合材料;如果在 $0^{\circ}\sim 2^{\circ}$ 之间还存在比较明显的衍射峰,说明只是形成了插层型

复合材料。为了进一步分析研究,采用透射电镜对蛭石在尼龙 66 中的分散状况进行了表征。

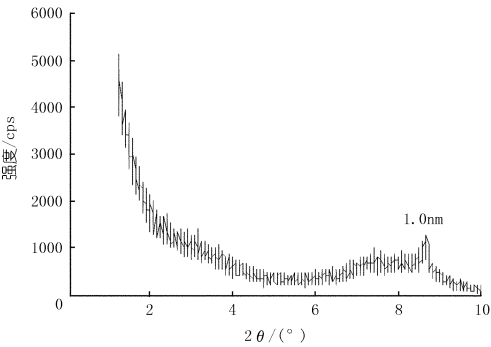


图 2 有机插层蛭石-尼龙 66 复合材料的 XRD 能谱图

图 3 为有机插层蛭石-尼龙 66 复合材料(蛭石含量为 1 wt% 和 3 wt%)的透射电镜图,放大倍数为 3 万倍。从图 3(a)中看到,分散在尼龙 66 基体中的有机插层蛭石片层厚度在 1~10 nm 之间,宽度为几十至 200 nm,可见有机插层蛭石添加量为 1 wt% 时,形成了插层型纳米复合材料。而在图 3(b)中仍然能够看到蛭石团聚体的存在,其分散性较差。可见随着蛭石添加量的增加,分散越困难,蛭石团聚体成为应力集中点,容易造成材料破坏。所以复合材料的缺口冲击强度,除在有机插层蛭石含量为 1wt% 时比纯尼龙 66 稍有提高外,随着蛭石含量的进一步增加,缺口强度是迅速降低的。图 4 是原料蛭石-尼龙 66 复合材料的 TEM 照片,从图中可见,蛭石主要是以团聚体的形式分散在尼龙 66 基体中,通过比较可见,有机插层蛭石的分散性要明显好于原料蛭石。

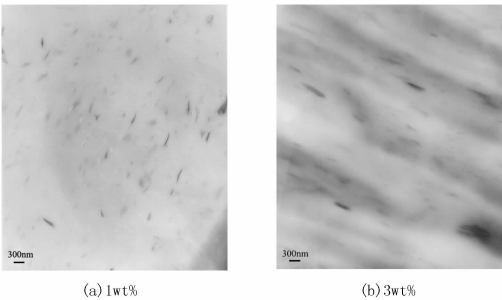


图 3 有机插层蛭石-尼龙 66 复合材料 TEM 照片

3 结论

采用十六烷基三甲基溴化铵为插层剂,采用球磨法对蛭石进行了快速有机插层,再利用熔融挤出法可制备得到有机插层蛭石-尼龙 66 纳米复合材料,通过对其微观结构、力学性能和热学性能的测试分析,可以得到如下结论。

(1) 将有机插层蛭石与尼龙 66 在双螺杆挤出机中混合挤出,可制得有机插层蛭石-尼龙 66 纳米复合

材料,该材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲模量均有较大幅度提高,但断裂伸长率和缺口冲击强度总体来说是下降的。

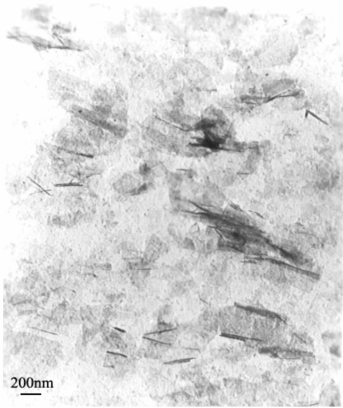


图 4 原料蛭石-尼龙 66 复合材料 TEM 照片(3wt%)

(2) 添加 1 wt% 有机插层蛭石的尼龙纳米复合材料,表现出了增强增韧效应,通过进一步的优化研究,有望在水利工程中的抗冲磨、气蚀材料领域得到较好应用。

参考文献:

[1] Okada A, Kawasumi M, Kurauchit. Synthesis and characterization of a nylon6 - clay hybrid[J]. Polymer Preprints, 1987, 28 (2) : 447 - 48.

[2] Pinnavaia T J. Intercalated clay catalysts [J]. Science, 1983, 220 (4595) : 365 - 371.

[3] LeBaron P C, Wang Z, Pinnavaia T J. Polymer - layered silicate nanocomposites: An overview [J]. Applied Clay Science, 1999, 15 (12) : 11 - 29.

[4] Wang Z, Pinnavaia T J. Nanolayer reinforcement of elasto - meric polyurethane [J]. Chemistry of Materials, 1998, 10 (12) : 3769 - 3771.

[5] 王新宇,漆宗能,王佛松. 聚合物-层状硅酸盐纳米复合材料制备及应用[J]. 工程塑料应用, 1999, 27 (2) : 1 - 5.

[6] Vaia R A, Jandt K D, Ktamer E J, et al. Microstructural evolution of melt intercalated polymer - organically modified layered silicates nanocomposites [J]. Chemistry of Materials, 1996, 8 (11) : 2628 - 2635.

[7] Messersmith P B, Giannelis E P. Synthesis and barrier properties of poly (ε - caprolactone) - layered silicate nanocomposites [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 1995, 33 (7) : 1047 - 1057.

[8] Vaia R A, Teukolsky R K, Giannelis E P. Interlayer structure and molecular environment of 1kylam monium layered silicates [J]. Chemistry of Materials, 1994, 6 (7) : 1017 - 1022.

[9] Wu J H, Lerner M M. Structural, thermal and electrical characterization of layered nanocomposites derived from Na - montmorillonite and polyethers [J]. Chemistry of Materials, 1993, 5 (6) : 835 - 838.

[10] 王濮,潘兆椿,翁玲宝,等. 系统矿物学(中册) [M]. 北京:地质出版社, 1984.

用,最终达到“数据采集自动化、资源管理规范化、信息发布网络化、决策支持科学化”,全面提高水利建设和水事处理的效能及效益。① 采集自动化。数据采集是建立数据库最基础的工作,要利用先进的数据采集设备和传输技术,对水情、雨情、灾情、资源调度等相关基础信息资源实现数据采集自动化,并将相关数据自动导入数据库。② 管理规范化。就是自动采集或人工录入的各类水利信息资源按照功能和类别进行规范化管理,也就是建设规范合理、实时高效、运行稳定、开放成熟的数据库,如工程数据库、水文信息数据库、地理信息数据库、文档数据库等。③ 发布网络化。充分利用互联网技术和多媒体系统发布信息。④ 决策科学化。根据数据库提供的相关资料,在科学分析的基础上,建立洪水调度、旱灾程度等相关预报模型,为领导提供科学的决策信息支持。

(4) 因地制宜,建设快速、安全的信息通道。信息通道是制约信息化发展的重要问题,必须及时加以解决。随着互联网和公共信息产业的飞速发展,各地可充分利用公共信息网络资源发展该地区的水利信息专网,如租用公共信息光缆、建设水利专用光纤等方法,解决水利信息通道问题。系统联网运行后,运用效果

良好,这样既节约投资,又能保证网络运行的可靠性。

(5) 持续投入,多渠道筹集信息化建设维护资金。水利信息工程科技含量高,资金投入大,要多渠道筹集资金。解决水利信息化建设投入严重不足、运行经费不落实等问题,一方面积极争取上级部门和本级财政的支持,把信息化建设投入按比例列入水利建设财政预算;另一方面要把信息化后期运行维护紧密结合到水利工程基本建设中去,并作为工程建设完成后的后期运行组成部分。

(6) 强化管理,加大信息化人才培养力度。要促进水利信息化的健康发展,必须进行管理创新。首先,要成立专门的管理机构,明确管理职能。制定管理制度,做到信息化工作有人抓、有人建、有人管。其次,要建立考核制度。对所属单位信息化工作实行年度考评制度,考评结果作为单位年度考核重要指标。第三,要制定优惠政策和良好的用人机制,积极引进信息技术人才,要结合本流域实际情况,会同科研单位和大专院校,开展联合攻关。通过多种培训形式,逐步建立一支年轻的、稳定的、引领信息技术潮流的新疆水利信息化人才队伍。

(编辑:邓 玲)

(上接第 195 页)

[11] Shelly D B, Hsien C W, Emmanuel P G. Direct polymer inter calation in single crystal vermiculite[J]. Chemistry of Mate rials, 1999, 11 (4): 1055 ~ 1060.

[12] Mekhamera W K, Assaad F F. Thermodynamics of Sr + Mg vermiculite exchange and the effect of PVA on Mg release [J]. Thermo- chimica Acta, 1999, 334 (1 - 2): 33 - 38.

[13] 王可,朱湛,郭炳南. 聚对苯二甲酸乙二醇酯/蛭石纳米复合材料的制备[J]. 应用化学, 2003, 20(7): 709 - 711.

[14] 叶朝阳,顾宜. 苯并噁嗪中间体/蛭石插层纳米复合物热固化行为的研究[J]. 高分子学报, 2004, (2): 208 - 212.

(编辑:胡旭东)

