

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C08G 69/00

C08L 77/00

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 96105362.3

[45]授权公告日 2000年8月23日

[11]授权公告号 CN 1055706C

[22]申请日 1996.6.5 [24]颁证日 2000.8.12

[21]申请号 96105362.3

[73]专利权人 中国科学院化学研究所

地址 100080 北京市海淀区中关村北1街2号

[72]发明人 漆宗能 李强 赵竹弟

周砚珠 乔放

[56]参考文献

EP0491728 1992. 7. 1 H01B1/06

US5238637 1993. 8. 24 D01F110

WO9423433 1994. 10. 13 H01B1/00

审查员 唐少华

权利要求书2页 说明书9页 附图页数0页

[54]发明名称 一种聚酰胺/粘土纳米复合材料及其制备方法

[57]摘要

本发明提供一种原位插层聚合是采用一步方法,即将粘土阳离子交换反应与聚酰胺单体插层及插层后的粘土与聚酰胺单体共聚合在反应器内一次完成,使层状硅酸盐粘土通过库仑力与聚酰胺基体结合并以纳米尺度均匀分散在聚酰胺基体中,制备成高性能的聚酰胺/粘土纳米复合材料。本发明的制法操作简单,生产效率高,成本降低且复合材料性能优越。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1、一种聚酰胺粘土纳米复合材料，包括聚酰胺和粘土，其特征在于所述的复合材料的原料组分和含量如下：(重量份)

聚酰胺单体	100
粘土	0.05-60
催化剂	0.01-20
分散介质	1-1200
质子化剂	0.001-1.0
添加剂	0.05-5

所述的复合材料中粘土分散相尺度为10—30纳米，所述的粘土原料为含85—93%蒙脱石硅铝酸盐，粒径为37-74 μm ，其阳离子交换总容量为50—200meq/100g。

2、根据权利要求1所述的一种聚酰胺粘土纳米复合材料，其特征在于所述的粘土的阳离子交换总容量为90—110meq/100g。

3、根据权利要求1所述的一种聚酰胺粘土纳米复合材料，其特征在于所述的聚酰胺单体是己内酰胺、辛内酰胺、十二内酰胺或丁内酰胺。

4、根据权利要求1所述的一种聚酰胺粘土纳米复合材料，其特征在于所述的质子化剂是磷酸、盐酸、硫酸或醋酸。

5、根据权利要求1所述的一种聚酰胺粘土纳米复合材料，其特征在于所述的催化剂是6-氨基己酸、或十二氨基酸。

6、根据权利要求1所述的一种聚酰胺粘土纳米复合材料，其特征在于所述的添加剂为己二胺或十二烷基二胺。

7、根据权利要求1所述的一种聚酰胺粘土纳米复合材料，其特征在于所述的添加剂为磷酸盐成核剂。

8、根据权利要求1所述的一种聚酰胺粘土纳米复合材料，其特征在于所述的分散介质是水、乙醇、丙醇或氯仿。

9、一种聚酰胺/粘土纳米复合材料的制备方法，其特征在于按下述步骤进行：

先将阳离子交换总容量为50—200meq/100g 的粘土0.05—60份，在分散介质1—1000份存在下高速搅拌，形成稳定悬浮体系，将己内酰胺单体100份在分散介质5—200份和0.001—1.0份的质子化剂存在下形成质子化单体溶液，再与粘土悬浮液混合，在高速搅拌下得到稳定的胶体分散体系，在该体系中进行阳离子交换反应和单体插层，最后将0.01—20份的6-氨基己酸及0.05—5份己二胺溶于上述胶体溶液中，真空脱水直至水分含量<0.5%，升温至250—260℃聚合6—10小时，即得产品。

一种聚酰胺/粘土纳米复合材料及其制备方法

本发明涉及一种聚酰胺尼龙复合材料，特别涉及到聚酰胺与无机填料组成的复合材料。

尼龙是一种应用广泛的工程塑料，具有优良的物理、机械性能。但是，由于酰胺极性基团的作用，尼龙的吸水率高、热变形温度低，限制了其应用。采用无机填料填充尼龙，例如，加入碳酸钙或粘土矿物质如云母等可降低尼龙的成本、改善尺寸稳定性和提高刚度，但是导致材料强度特别是冲击韧性下降。提高性能的一个途径是采用超细的无机化合物填充聚合物复合材料。但是，当填料粒径尺寸 $<0.1\mu\text{m}$ 时，粒子极大的表面能使得粒子间的自聚集作用很大，采用传统的共混方法，难以抵销自聚集作用以使填料获得纳米水平上的均匀分散；另一方面，为改善填料和聚合物的界面粘接，通常采用硅烷偶联剂或钛酸酯偶联剂或其他具有与基体高分子链相似基团的有机高分子接枝物等界面相容剂，以改善填料在聚合物基体中的亲和性，提高相容性。然而，填料与聚合物的化学结构和物理状态相差甚大，现有的界面改性技术难以完全消除填料与聚合物基体间的界面张力，实现理想的均匀分散和界面粘接，因此，距离分子尺度的界面设计相差甚远，复合材料达不到分子分散水平，而只属于微观复合材料，影响了增强效应和耐热性能的改善。

另一种改进的途径是使聚酰胺单体如己内酰胺在层状硅酸盐的

层间进行聚合而形成复合材料。但是，由于硅酸盐颗粒层间距仅1纳米量级，单体难以渗入其层间，聚合后的复合材料同样达不到理想的增强效果。

美国专利4,739,007 报导了通过插层聚合制备聚酰胺/粘土纳米复合材料的方法。可称作“二步法”的上述专利的实施过程为，将粘土的插层膨胀化处理与处理后粘土与聚酰胺单体的聚合分为两步进行。上述专利的缺点是，粘土的膨胀化处理过程需要增加设备，耗费大量的时间和能量用于干燥和破碎，导致生产成本上升、生产效率下降；另一个缺点是处理后的粘土与聚酰胺单体熔体的混合物缺少流动性，使得粘土不易均匀分散在聚酰胺单体中。这就导致了熔体缩聚工序的困难和材料性能的下降。因此，只有无机填料与聚合物基体有强相互作用，并达到纳米尺度的分散，才可能将无机物的刚性，尺寸稳定性和耐热性与聚合物的韧性、可加工性完美地结合起来，获得性能优异的有机/无机纳米复合材料。

为了克服已有技术中粘土不能均匀分散在聚酰胺单体中而使插层熔融缩聚反应不完全，以及二步法工序复杂，能耗大，成本高，生产效率低的缺点，本发明提供一种一步法聚合制备具有优异力学性能的聚酰胺/粘土纳米复合材料及其制备方法。

原位聚合插层技术是将单体插入到准二维硅酸盐粘土材料片层间进行原位聚合，得到高分子聚合物/粘土纳米复合材料。其中硅酸盐组份提供了优异的力学和热稳定性，而有机高分子保证了良好的可加工性。采用原位插层聚合方法制备无机有机纳米复合材料，

可赋予材料许多采用传统共混方法难以达到的优良性能。其应用前景十分广阔。

本发明的聚酰胺/粘土纳米复合材料原料的组分和含量如下(重量份):

聚酰胺单体	100
粘土	0.05-60
催化剂	0.01-20
分散介质	1-1200
质子化剂	0.001-1.0
添加剂	0.05-5

本发明所适用的聚酰胺单体是,内酰胺类,如己内酰胺,辛内酰胺,十二内酰胺,丁内酰胺等;二胺二酸盐类;以及己胺酸,十二胺酸等。本发明可用工业级的上述聚酰胺单体作为原料。

本发明所提供的粘土为一类非金属层状硅酸盐矿物,主要的矿物成分为含85-93%蒙脱石(Mont)的层状硅铝酸盐,其单位晶胞由两层硅氧四面体中间夹带一层铝氧八面体组成,两者之间靠共用氧原子连接,单位晶胞表面积为 $2 \times 5.15 \times 8.9 \text{ \AA}^2$,晶胞重700-800克/mol,蒙脱石粘土层内表面带有负电荷,每个负电荷占据面积 $25-200 \text{ \AA}^2$,比表面积700-800米²/克,层间阳离子 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等是可交换性阳离子,用铵盐交换后,可使聚酰胺单体插入到层间。粘土矿物质应具有阳离子交换总容量(CEC)50-200meq/100g,最好为90-110meq/100g,其中钠离子交换容量在70-90meq/100g。当交换容

量CEC大于200meq/100g, 极高的层间库仑力使得粘土不易以纳米级尺度均匀分散于聚合物基体中; 当交换容量低于50meq/100g, 粘土不能有效地与聚酰胺单体相互作用, 从而不足以保证粘土与聚合物基体的相容性, 同样使粘土不易均匀分散在聚合物基体中。

所述的蒙脱石粘土最好破碎至适当的粒径, 可用球磨机、振动磨、喷射磨等把粘土粉碎成所希望的颗粒尺寸。一般粒径应在37—74 μm , 粘土层厚度为9.6A, 层间距离为2—5A, 在原位插层聚合过程中, 粘土层间距离最少为20A。粘土层间距离越大, 力学性能和耐热性改善越大。

粘土含量在本发明中为0.05—60(重量份)。当含量低于0.05份, 粘土不足以产生足够的增强作用; 当含量超过60份, 材料为粉末状, 不能加工成型。在本发明中, 粘土的最佳含量范围是1—20份。

本发明所适用的质子化剂可以是硫酸、盐酸、磺酸、醋酸、三氟醋酸、磷酸、间苯二酸或邻苯二酸等。

本发明所采用的催化剂为6-氨基己酸、十二氨基酸或碳原子数为4—19的氨基酸。

本发明所采用的添加剂为多胺, 稳定剂, 增色剂, 润滑剂, 增韧剂, 成核剂等。其作用是通过控制树脂的结晶形态和分子结构及其与粘土的插层作用以改善复合材料的韧性、刚度和进一步降低球晶尺寸, 提高复合材料的透明度。多胺, 有二胺, 如己二胺, 十二烷基二胺等; 或三胺, 四胺, 五胺等。成核剂可以是磷酸盐, 硬脂酸盐, 滑石粉, 苯基磷酸二钠盐等。添加剂可单独使用或配合使用。

原位聚合的分散介质的作用是促进粘土在聚合物单体中的分散。分散介质根据粘土种类、单体、质子化剂、催化剂而定。好的分散介质应使粘土容易分散并与单体、质子化剂、催化剂具有良好的溶混性。分散介质可以是水、乙醇、甲醇、丙醇、异丙醇、氯仿、N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、醋酸、福马酸、1,4-丁二醇等。

本发明聚酰胺/粘土纳米复合材料制备方法是按下述步骤进行：先将阳离子交换总容量为50—200 meq/100g 的粘土0.05—60份，在1—1000份的分散介质存在下高速搅拌，形成稳定悬浮体系，将己内酰胺单体100份，在分散介质5—200份和质子化剂0.001—1份存在下形成质子化单体溶液，再与粘土悬浮液混合，在高速搅拌下得到稳定的胶体分散体系中，进行阳离子交换反应和单体插层，最后将0.01—20份的6-氨基己酸及0.05—5份的己二胺溶于上述胶体溶液中，真空脱水直至水份含量<0.5%，再升温至250—260℃，聚合6—10小时，即得产品。

本发明提供的一种原位插层聚合是采用一步方法，即将粘土阳离子交换反应，聚酰胺单体插层及插层后的粘土与聚酰胺单体共聚合在反应器内一次完成，使层状硅酸盐粘土通过库仑力与聚酰胺基体结合并以纳米尺度均匀分散在聚酰胺基体中，制备成高性能的聚酰胺/粘土纳米复合材料。

本发明使己内酰胺单体不仅参与聚合，同时通过质子化作用使其与粘土进行阳离子交换并形成正负离子对的库仑结合以促进己内

酰胺单体插层。在0.01—20份催化剂6-氨基己酸的作用下,层内外的聚酰胺单体通过阳离子开环聚合方式形成大分子链,并使得粘土层撑开,形成聚酰胺/粘土纳米复合材料。与两步法相比操作简单,生产效率高,成本降低,并且复合材料的性能优越。

本发明原位插层聚合纳米复合材料使粘土分散相达到10—30纳米尺度,具有非常大的界面面积,无机分散相与聚合物基体界面具有理想的粘接性能,可消除无机物与聚合物基体两物质热膨胀系数不匹配问题,充分发挥无机物内在的优异力学性能、高耐热性。复合材料不需要预制成型,能对多种类型的成型加工有广泛的选择余地。

用本发明制备的聚酰胺/粘土纳米复合材料,具有较高的分子量和较窄的分子量分布,并且基体聚酰胺的分子量随粘土含量的增加而有所提高,分子量分布变窄。因而力学强度、弹性模量和热变形温度得到改善。

本发明所提供的聚酰胺/粘土纳米复合材料,其增强效应超过用传统熔体共混工艺所制备的复合材料。这种强度的大幅度提高可以归因于粘土晶片在聚酰胺基体中纳米尺度的分散以及与聚酰胺基体良好的相容性和极强的相互作用。

聚酰胺/粘土纳米复合材料的结晶动力学研究表明,与一般的无机填料相似,粘土纳米微粒对聚酰胺有异相成核作用,不同的是纳米尺度的粘土微粒具有促进聚酰胺 γ 晶型生成和约束聚酰胺分子链段的运动以减慢结晶生长的作用,从而阻碍聚酰胺的球晶形成。

纳米尺度的粘土微粒的存在可以降低聚酰胺的球晶尺度，提高复合材料的透明度。因此，本发明所提供的聚酰胺/粘土纳米复合材料具有较好的透明度。

实施例1、

将阳离子交换总容量为100meq/100g的粘土3g，加水100g，待分散均匀后，高速搅拌0.5小时，陈化24小时，得到粘土分散液A。在己内酰胺100g和磷酸0.3g中，加水20g后，升温至80℃并搅拌，直至形成均匀质子化溶液B。在搅拌下将B液滴加到A液中，温度维持在80℃，保温0.5小时，减压脱水至135℃，此时含水量小于0.5%，搅拌下加入6-氨基己酸13g和己二胺0.18g，升温至250℃，聚合6小时。加压出料，机械破碎，热水洗，真空干燥得到复合材料。该材料经X光衍射或小角X射线衍射测定蒙脱土的 d_{001} 面间距的衍射峰及原子力显微镜观测粘土片层厚度，表明粘土在复合材料中以纳米尺度均匀分散，其力学性能见表1和表2。

表1

实施例	粘土含量(克)	己内酰胺含量(克)	d_{001} 面间距(Å)	抗张强度(MPa)	断裂伸长率(%)	拉伸模量(GPa)	拉伸冲击(KJ/M ²)	热变形温度(°C, 18.6 Kg/cm ²)
1	3	100	>100	78	30	0.9	67	140
2	5	100	>100	79	29	1	63	148
3	7	100	>100	88	13	1.1	57	151
4	10	100	>100	89	12	1.2	51	154
5	20	100	63	98	6	1.4	34	156

实施例2-5、

同例1，其中粘土含量分别为5g、7g、10g和20g。其力学性能见表1和表2。

实施例6-9、

同例1，其中质子化剂分别为磷酸、硫酸、盐酸、醋酸，其复合材料中不同质子化剂对分子量、粘土层间距和刚度的影响见表3。可以看到，磷酸作为本体系的质子化剂效果最好。

表2

实施 例	粘土 含量 (克)	己内酰 胺含量 (克)	粘土片 层厚度 (nm)	d_{001} 面间 距 (Å)	M_n $\times 10$	M_w $\times 10$ (GPa)	M_w/M_n
1	3	100	17	>100	4.0	7.0	1.7
2	5	100	21	>100	5.2	8.3	1.6
3	7	100	25	>100	-	-	-
4	10	100	28	>100	4.8	7.8	1.6
5	20	100	30	63	-	-	-

表3

实施例	质子化剂	Mn $\times 10^4$	d_{001} 面间距 (Å)	拉伸模量 (GPa)
6	H ₃ PO ₄	5.2	>100	1
7	H ₂ SO ₄	3.3	34	0.9
8	HCl	3.0	23	0.9
9	HAc	2.5	20	0.8