

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>

C08L 77/02

C08K 3/34 C08G 69/16



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200310109091.4

[43] 公开日 2004 年 11 月 17 日

[11] 公开号 CN 1546570A

[22] 申请日 2003. 12. 4

[21] 申请号 200310109091.4

[71] 申请人 华东理工大学

地址 200237 上海市徐汇区梅陇路 130 号

[72] 发明人 邵佳敏 韦庆松 王彦华

[74] 专利代理机构 上海顺华专利代理有限责任公  
司

代理人 薛美英

权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 一种纤维状纳米粘土与高粘度聚酰胺的复合材料

[57] 摘要

本发明涉及一种纤维状纳米粘土与高粘度聚酰胺的复合材料。其原料包括：a) 一种制备聚酰胺的单体低聚物(A)，b) 一种以纤维状棒状为主的粘土或相应的至少一种化合物(B)并能均匀地分散于组分(A)中，c) 参与分散的分散剂(C)和能参与合成的催化剂和助催化剂D、E等。其制备工艺特征为将原料助剂配置后，以单体水解开环缩聚为主制备出高黏度纳米复合聚酰胺树脂。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 一种纤维状纳米粘土与高粘度聚酰胺的复合材料，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 1-30

分散剂 0.01-50

催化剂 0.01-20

添加剂 0.01-5

所述的粘土为海泡石、坡铝石、凹凸棒粘土。

2. 如权利要求1所述的一种纤维状纳米粘土与高粘度聚酰胺的复合材料，其特征在于所述的粘土为凹凸棒粘土。

3. 如权利要求1所述的一种纤维状纳米粘土与高粘度聚酰胺的复合材料，其特征在于所述的聚酰胺单体为  $\epsilon$ -己内酰胺、十二内酰胺、己二胺、己二酸。

4. 如权利要求1所述的一种纤维状纳米粘土与高粘度聚酰胺的复合材料，其特征在于所述的分散剂为磷酸盐、聚丙烯酸盐。

5. 如权利要求1所述的一种纤维状纳米粘土与高粘度聚酰胺的复合材料，其特征在于所述的催化剂为去离子水，盐酸、磷酸和己二酸。

6. 如权利要求1所述的一种纤维状纳米粘土与高粘度聚酰胺的复合材料，其特征在于所述的添加剂为抗氧化剂和分子稳定剂，主要为1010，1098。

7. 如权利要求2所述的一种纤维状纳米粘土与高粘度聚酰胺的复合材料，其特征在于所述的聚酰胺单体为  $\epsilon$ -己内酰胺、十二内酰胺。

8. 一种制备如权利要求1所述的一种纤维状纳米粘土与高粘度聚酰胺的复合材料的方法，其特征在于根据权利要求1所述的原料及含量进行如下步骤：

- a) 将粘土研磨成粉，在90—900℃空气和惰性气体中煅烧0.5—10.0小时；
- b) 加入分散剂，并添加催化剂和抗氧化剂，在90—150℃下混合高速搅拌分散制得纳米活性剂；
- c) 将聚酰胺单体放入反应釜，加入纳米活性剂和稳定剂，加温，蒸馏去水，然后关闭反应釜加温进入水解聚合，此过程中，水解聚合的工艺参数：釜压0.6-1.2Mpa；水解物料温度250-290℃；真空脱水压为-0.4—0.9Mpa，真空下维持聚合时间为30—180分钟，即制得所述的复合材料。

## 一种纤维状纳米粘土与高粘度聚酰胺的复合材料

### 技术领域

本发明涉及一种无机纳米材料复合高分子聚合物形成的复合材料，特别涉及到纤维状纳米粘土与高粘度聚酰胺的复合材料。

### 背景技术

聚酰胺（尼龙 PA）是工程塑料中开发较早、产量较大、应用最广的品种之一，具有强度高、韧性好、电气性能优良、耐磨、减震吸音、耐油及弱酸碱、易于成型加工等优点，综合性能优良。但尼龙存在着干态和低温时冲击强度低、吸水率大等缺陷，从而影响其制品尺寸稳定性和电性能。作为工程塑料，尼龙大量地应用在汽车部件、机械零件、装饰型材等方面。为了充分满足实际应用中的需要，提高尼龙的综合性能，使用无机材料（如玻纤、碳酸钙、滑石粉等）对尼龙进行改性已经成为尼龙应用的趋势。但是，由于无机材料与有机高分子之间存在的结合性和相容性以及外观效果、加工成型等问题，无机材料对尼龙的改性常常使用户顾此失彼。近年来，随着全球工业的迅速发展，对材料尤其对人工合成材料的要求越来越高。另外，作为结构材料、工程材料、功能材料的需求迅速增加，吹、挤、拉工程材料作为结构制品越来越明显，寻求聚酰胺（尼龙 PA）性能的大幅度提高已经成为刻不容缓的事情。

近年来，材料科学家将共同的眼光投向纳米材料和高分子聚合物的复合，特别是纳米材料与聚酰胺（尼龙 PA）的复合。期间，国内外也出现了不少相关的理论、专利甚至产品。

在国外，日本丰田汽车公司于 1991 年首先公布了 PA/层状硅酸盐（无机粘土）复合材料成果，之后与宇部兴产（UBE）公司合作开发了 PA 纳米复合材料，叫纳米粘土混杂物（NCH<sub>s</sub>），并应用于定时器套和发动机装饰外壳。日本尤尼奇卡公司也推出牌号为 M1030D 的 PA/层状硅酸盐（无机粘土）复合材料；昭和电工推出 PA6/合成云母纳米复合材料 SystemerFE2010z。

美国索罗蒂亚公司申请了“聚酰胺纳米材料组合物”（国际申请：

PCT/US98/02768; 中国申请号: 98813964.2), 其中将层状硅酸盐材料用含氨离子的盐处理。德国 BASF 公司申请了“热塑性纳米复合材料”(国际申请: PCT/EP00/01088; 中国申请号: 00806107.6), 将带负电荷的层状硅酸盐嵌入阳离子构成的化合物中。

在国内, 中科院化学所漆宗能研究员等也申请了“一种聚酰胺/纳米粘土复合材料及其制备方法”(申请号: 96105362.3), 将层状蒙脱土以原位插层聚合的原理制备成聚酰胺纳米材料复合物, 但目前没有产品; 巴陵石化石油化工总厂申请了“一种聚酰胺/硅酸盐纳米复合材料及其制造方法”(申请号: 97108360.6), 通过离子交换和聚合两个过程制备纳米复合材料, 但没有产品面市; 十堰东风的王秀英等申请了“一种制备聚酰胺/层状硅酸盐纳米复合材料的方法”, 以熔融插层法获得复合材料, 同样没有产品。

综上所述, 目前纳米材料与聚酰胺(尼龙 PA)的复合技术, 不管是国外还是国内, 都局限在插层聚合这一领域, 即以二维纳米材料(如层状硅酸盐、片状云母等)为基础, 通过聚合物有机分子链插入无机材料的层间形成复合材料。而目前这一技术形成的复合材料在性能上也没有表现出突出的优势, 因此产品的推广和面市的局面不能形成。

根据短纤维增强材料对无规取向高分子的增强机理, 增强效果取决于增强材料的刚性、长径比和增强材料与基体高分子的粘结性。常规应用的此类材料包括有机处理后的玻璃纤维、碳纤维等, 它们共同存在的问题是补强纤维的尺度在微米级, 对聚合物纤维和薄膜等的加工存在不可克服的障碍, 而且复合材料的比重大, 加工性能不好、制品外观差、高分子性能有所下降。纤维纳米材料兼具短纤维增强材料的刚性, 而且长径比和与基体高分子的相容性也有很大提高, 同时无机纤维在纳米尺度范围, 不影响复合材料的制成纤维和薄膜加工。这正是本专利树脂的特点。

## 发明内容

本发明的目的是提供一种纤维状纳米粘土与聚酰胺(尼龙 PA)的复合材料。

一种纤维状纳米粘土与高粘度聚酰胺的复合材料, 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 1-30

分散剂 0.01-50

催化剂 0.01-20

添加剂 0.01-5

所述的粘土为海泡石、坡铝石、凹凸棒粘土，优选凹凸棒粘土。

所述的聚酰胺单体为  $\epsilon$ -己内酰胺、十二内酰胺、己二胺、己二酸，优选  $\epsilon$ -己内酰胺、十二内酰胺。

所述的分散剂为磷酸盐、聚丙烯酸盐。

所述的催化剂为去离子水，盐酸、磷酸和己二酸。

所述的添加剂为抗氧化剂和分子稳定剂，主要为 1010，1098。

根据上述的原料及含量进行如下步骤制备该复合材料：

- a) 将粘土研磨成粉，在 90—900℃空气和惰性气体中煅烧 0.5—10.0 小时；
- b) 加入分散剂，并添加催化剂和抗氧化剂，在 90—150℃下混合高速搅拌分散制得纳米活性剂；
- c) 将聚酰胺单体放入反应釜，加入纳米活性剂和稳定剂，加温，蒸馏去水，然后关闭反应釜加温进入水解聚合，此过程中，水解聚合的工艺参数：釜压 0.6-1.2MPa；水解物料温度 250-290℃；真空脱水压为-0.4—0.9MPa，真空下维持聚合时间为 30—180 分钟，即制得所述的复合材料。

本发明与现有技术相比，该材料具有优良的力学性能，耐热性，加工特性和外表面特性和高的性价比。

## 具体实施方式

下面结合实施例对本发明进一步描述。所举之例并不限制本发明保护范围。  
实施例 1

本实施例为制备凹凸棒土与己内酰胺复合的聚酰胺树脂。

1 制备纤维状纳米粘土复合聚酰胺树脂的原料组成和含量如下：（重量份）

a)  $\epsilon$ -己内酰胺：100g

b) 纤维状纳米粘土材料（凹凸棒土）分别为：3g、

c)0.1%磷酸盐分散处理剂：50g

d)磷酸：0.1g

e)抗氧化剂 1010：0.2g

f)稳定剂 1098：0.2g

## 2 制备过程：

分别取凹凸棒土 3g 研磨成粉，在 400℃惰性气体中煅烧 6.0 小时后加入于 0.1%50g 磷酸盐分散处理液中，并且添加磷酸 0.1g，抗氧化剂 0.2g，在 95℃6000 转/分钟高速搅拌分散和反应 40 分钟，以后在 90℃下稳定 100 分钟使制得纳米活性剂。

将己内酰胺放于反应釜中，并缓慢加入纳米活性剂和稳定剂以后便加温，蒸馏去水，当出水量达 45g 时，关闭反应釜加温进入水解聚合。过程中工艺参数为：釜压 0.9Mpa；水解物料温度 270℃；真空脱水压为-0.5Mpa，真空下维持聚合时间为 120 分钟。最后出料，成型萃取并烘干成为纤维状纳米粘土复合聚酰胺树脂。经测试得性能见表 1（实施例 1）。

## 实施例 2—5

同实施例 1，其中纳米粘土材料（凹凸棒土）分别为：5g,10g,20g,30g，其复合处理后不同粘土含量对材料相对粘度和机械性能的影响见表 1(实施例 2--5)，可以看到粘土含量对性能的变化。

## 实施例 6

本实施例为制备凹凸棒土与十二内酰胺复合的聚酰胺树脂。

同实施例 1，其中聚酰胺单体为十二内酰胺纳米粘土材料（凹凸棒土）为：3g,其复合处理后不同单体对材料相对粘度和机械性能的影响见表 1(实施例 6)，可以看到单体变化对性能的影响。

表 1

实施 例	纤维状 土含量 (g)	相对粘度	拉伸强度 MPa	弯曲强度 MPa	弯曲模量 MPa	热变形温度 ℃(1.8Mpa)	缺口冲击 KJ/m <sup>2</sup>
1	3	3.2	79	130	2305	115	11.0
2	5	3.5	85	140	2710	132	9.5
3	10	3.2	92	145	3525	155	8.5
4	20	3.1	115	155	3950	182	7.0
5	30	3.0	125	165	4865	196	6.5
6	3	3.2	75	125	2200	105	15.0

## 实施例 7,8

同实施例 1，其中分散剂分别为磷酸盐和聚丙烯酸盐，其复合处理时不同分散剂对材料相对粘度和机械性能的影响见表 2(实施例 7, 8)，可以看到磷酸盐作为分散剂效果最好。

表 2

实施例	粘土含量 (g)	分量剂	拉伸强度 MPa	弯曲强度 MPa	弯曲模量 MPa	缺口冲击 KJ/m <sup>2</sup>
7	3	磷酸盐	80	130	2300	11.0
8	3	聚丙烯酸盐	75	120	2100	10.0