



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1990549 B

(45) 授权公告日 2010.05.12

(21) 申请号 200510112400.2

审查员 贺勇

(22) 申请日 2005.12.30

(73) 专利权人 上海杰事杰新材料股份有限公司  
地址 201109 上海市闵行区北松路 800 号

(72) 发明人 刘安栋 解廷秀 杨桂生

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

代理人 赵继明

(51) Int. Cl.

C08L 77/02 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1373775 A, 2002.10.09, 全文.

US 6906127 B2, 2005.06.14, 全文.

一步法制备剥离型浇铸尼龙 / 天然蒙脱土纳米复合材料. 2005 年全国高分子学术论文报告会论文. 2005, (2005), 刘安栋.

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

蒙脱土 / 尼龙 6 纳米复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种蒙脱土 / 尼龙 6 纳米复合材料及其制备方法, 该复合材料由 0.5 ~ 2 重量%的蒙脱土与 98 ~ 99.5 重量%的尼龙 6 (己内酰胺) 经水解开环聚合得到。本发明采用未处理的蒙脱土通过水解开环聚合合成插层型蒙脱土 / 尼龙纳米复合材料, 这种复合材料与普通机械共混制备的蒙脱土 / 尼龙纳米复合材料相比, 具有更高的强度、模量、热变形温度和阻隔性, 而且具有良好的二次加工性。

1. 一种蒙脱土/尼龙6纳米复合材料的制备方法,其特征在于,该方法包括以下工艺步骤:蒙脱土的分散,首先将占复合材料0.5~2重量%的蒙脱土分散在10~50倍的水溶液中,在75~85℃水浴中搅拌1.5~2.5小时,加入占复合材料98~99.5重量%的己内酰胺超声分散0.5~6小时,然后在80~100℃下用减压蒸馏除去大部分水,加入反应釜中升温至250~260℃保持压力在0.8~1.2MPa,反应3~4小时,再常压反应1小时,最后保持真空1小时,出料。

## 蒙脱土 / 尼龙 6 纳米复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种通过水解开环聚合法制备水分散钠基蒙脱土 / 尼龙 6 纳米复合材料的新方法, 尤其涉及一种钠基蒙脱土无需任何有机化就能达到均匀分散的新方法、新工艺、新配方。

### 背景技术

[0002] 纳米复合材料是指作为分散相材料尺寸至少在 - 维方向的尺寸小于 100nm 的复合材料。由于纳米粒子的表面效应、体积效应、量子尺寸效应以及宏观量子效应等, 将明显改善聚合物基体的刚度、强度、韧性等性能。由于蒙脱土 / 尼龙纳米复合材料中蒙脱土片层相对于其它材料具有很高的强度和硬度, 使其纳米复合材料具有高强度、高模量和高阻隔性能等特点, 因此近几十年来得到了广泛的研究与应用。1976 年日本 Unitika 公司就研究出一种尼龙 / 层状硅酸盐 ( 无机粘土 ) 复合材料, 专利号为 Japan, Patent No. JP-A-51-109998。其后 Toyota 公司进一步研究了  $\epsilon$ -己内酰胺分别在未改性蒙脱土与有机化蒙脱土存在下聚合的产品性能, 专利号 United States, Patent No. 4739007。还有一些研究了有机改性蒙脱土 / 尼龙 6 基体在双螺杆中熔融加工技术, 例如 United States, Patent No. 5747560。近年来我国在这方面的研究也取得了很大的成果, 中科院化学所的漆宗能教授采用单体插层缩聚技术制备了尼龙 / 蒙脱土纳米复合材料, 其材料的热变形温度有大幅度的提高, 专利号为 CN1138593A。他们在双螺杆挤出机上将插层处理过的蒙脱土与聚酰胺共混挤出, 通过受限空间力的化学作用使粘土与基体结合达到纳米尺度, 专利号为 CN1081207C。东华大学的王依民教授采用己内酰胺单体插入蒙脱土的阴离子插层复合聚合在双螺杆反应挤出机中挤出制备了尼龙 / 蒙脱土纳米复合材料, 具有高强度高模量的特点, 专利号为 CN1359979A。中科院化学所的王德禧教授也进行了尼龙 6 纳米粘土母粒的应用研究。

[0003] 有机化蒙脱土一般采用阳离子交换法在蒙脱土片层中引入有机小分子比如带有碳链的季铵盐使蒙脱土层间距增大, 以便与以后的加工剥离。通常有机物含量约为 30%, 这些有机小分子在受热过程发生 Hoffman 降解, 促进聚合物基体提前发生降解。因此采用低有机物含量或不含有有机物的蒙脱土制备聚合物 / 蒙脱土纳米复合材料具有重大的应用价值。于中振教授在这方面做了有益的探索, 他将蒙脱土与水混合制成泥浆, 然后与尼龙一起加入挤出机中挤出, 利用水蒸气将蒙脱土片层打开, 得到了较好的效果, 但不可避免的是在加工过程中水的存在势必使尼龙 6 基体发生降解, 这对最终的产品性能产生不良的影响。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的就是为了解决上述现有技术存在的不足而提供一种具有高强度高模量的蒙脱土 / 尼龙 6 纳米复合材料及其制备方法。

[0005] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0006] 一种蒙脱土 / 尼龙 6 纳米复合材料, 其特征在于, 该复合材料由 0.5 ~ 2 重量%的

蒙脱土与 98 ~ 99.5 重量%的尼龙 6(己内酰胺)经水解开环聚合得到。

[0007] 一种上述蒙脱土/尼龙 6 纳米复合材料的制备方法,其特征在于,该方法包括以下工艺步骤:蒙脱土的分散,首先将占复合材料 0.5 ~ 2 重量%的蒙脱土分散在 10 ~ 50 倍的水溶液中,在 75 ~ 85℃水浴中搅拌 1.5 ~ 2.5 小时,加入占复合材料 98 ~ 99.5 重量%的尼龙 6(己内酰胺)超声分散 0.5 ~ 6 小时,然后在 80 ~ 100℃下用减压蒸馏除去大部分水,加入反应釜中升温至 250 ~ 260℃保持压力在 0.8 ~ 1.2MPa,反应 3 ~ 4 小时,再常压反应 1 小时,最后保持真空 1 小时,出料。

[0008] 本发明采用未处理的蒙脱土通过水解开环聚合合成插层型蒙脱土/尼龙纳米复合材料,这种复合材料与普通机械共混制备的蒙脱土/尼龙纳米复合材料相比,具有更高的强度、模量、热变形温度和阻隔性,而且具有良好的二次加工性。

[0009] 上述蒙脱土/尼龙复合材料的力学性能的测试标准如下:

	性能指标	标准
[0010]	密度, g/cm <sup>3</sup>	ASTM D 792
	熔指, g/10min	ASTM D 1238
	拉伸强度, MPa	ASTM D638
	弯曲强度, MPa	ASTM D790
[0011]	悬臂梁缺口冲击强度, J/M	ASTM D256
	热变形温度/℃	ASTM D648

### 具体实施方式

[0012] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明。

[0013] 实施例 1

[0014] 将 250g 蒸馏水中放入 5g 蒙脱土,在 80℃水浴中搅拌 2 小时,静置 10 分钟,除去底部沉淀的杂质。然后加入 1000g 己内酰胺,超声 2 小时;在旋转蒸发仪中除去大部分水,水浴温度控制在 90℃以下;加入反应釜中升温至 250 ~ 260℃保持压力在 0.8MPa,反应 3 小时;常压反应 1 小时,最后保持真空 1 小时,出料。制备的蒙脱土/尼龙纳米复合材料性能见附表一。

[0015] 实施例 2

[0016] 同实施例 1,仅改变有机化蒙脱土含量为 10g,蒸馏水为 500g,制备的蒙脱土/尼龙纳米复合材料性能见附表一。

[0017] 实施例 3

[0018] 同实施例 1,仅改变有机化蒙脱土含量为 15g,蒸馏水为 750g,制备的蒙脱土/尼龙纳米复合材料性能见附表一。

[0019] 实施例 4

[0020] 同实施例 1, 仅改变有机化蒙脱土含量为 20g, 蒸馏水为 1000g, 制备的蒙脱土 / 尼龙纳米复合材料性能见附表一。

[0021] 实施例 5

[0022] 同实施例 1, 仅改变有机化蒙脱土含量为 25g, 蒸馏水为 1250g, 制备的蒙脱土 / 尼龙纳米复合材料性能见附表一。

[0023] 附表一:

[0024]

实施例编号	1	2	3	4	5
[0025]					
分散方式		水	水	水	水
蒙脱土含量(重量 %)	0	0.5	1	1.5	2
颜色	半透	白色	白色	白色	白色
密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.1230	1.1211	1.1242	1.1311	1.1243
熔指(g/10min)	32	43	26	36	44
弯曲强度(MPa)	94.3	76.8	98.1	94.3	60.7
弯曲模量(MPa)	2449	2378	2918	2771	1855
拉伸强度(MPa)	66.8	76.6	79.6	77.1	63.1
伸长率(%)	50	95	73	90	94
IZOD 缺口冲击 (J/m)	43	41	29	33	29
HDT(°C), 1.82MPa	70	99	124.4	133.1	143.6