



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102120880 A

(43) 申请公布日 2011. 07. 13

(21) 申请号 201110045044. 2

C09C 3/08 (2006. 01)

(22) 申请日 2011. 02. 24

B29C 47/92 (2006. 01)

(71) 申请人 西北工业大学

地址 710072 陕西省西安市友谊西路 127 号

(72) 发明人 马晓燕 余希峰 陈芳 陈力

(74) 专利代理机构 西北工业大学专利中心

61204

代理人 王鲜凯

(51) Int. Cl.

C08L 77/02 (2006. 01)

C08L 77/06 (2006. 01)

C08K 9/04 (2006. 01)

C08K 3/34 (2006. 01)

C09C 1/28 (2006. 01)

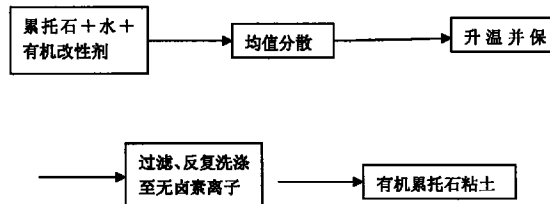
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种高强度有机累托石 / 尼龙纳米复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种高强度有机累托石 / 尼龙纳米复合材料及其制备方法, 其特征在于组分组成质量份数百分数为: 有机累托石粘土 1 ~ 10, 尼龙 90 ~ 99; 所述有机累托石粘土是用 C₁₂ ~ C₁₈ 长链有机季铵盐或 C₁₂ ~ C₁₈ 长链有机二元胺对累托石进行有机阳离子交换插层处理得到的; 所述累托石为纯度 70% 的钠基累托石; 所述有机插层剂为分子结构中含有一个碳原子个数为 12 ~ 18 的直链烷基季铵盐或含有两个碳原子个数为 12 ~ 18 的支链烷基二元胺。本发明采用熔融共混法制备纳米复合材料, 是一种直接、无污染、适用范围广、操作工艺简单、成本低廉的制备纳米复合材料的方法。



1. 一种高强度有机累托石 / 尼龙纳米复合材料,其特征在于组分组成质量份数百分数为:有机累托石粘土 1 ~ 10,尼龙 90 ~ 99;所述有机累托石粘土是用 $C_{12} \sim C_{18}$ 长链有机季铵盐或 $C_{12} \sim C_{18}$ 长链有机二元胺对累托石进行有机阳离子交换插层处理得到的;所述累托石为纯度 70% 的钠基累托石;所述有机插层剂为分子结构中含有一个碳原子个数为 12 ~ 18 的直链烷基季铵盐或含有一个碳原子个数为 12 ~ 18 的烷基二元胺。

2. 根据权利要求 2 所述的高强度有机累托石 / 尼龙纳米复合材料,其特征在于所述尼龙为尼龙 6、尼龙 66、尼龙 1010、尼龙 11 或尼龙 12。

3. 一种制备权利要求 1 ~ 2 所述的任一种高强度有机累托石 / 尼龙纳米复合材料方法,其特征在于步骤如下:

步骤 1 制备有机累托石粘土:以 100g 钠基累托石为基准,将累托石与 400 ~ 1000ml 水加入反应器中搅拌制浆,并将 $C_{12} \sim C_{18}$ 长链有机季铵盐或 $C_{12} \sim C_{18}$ 长链有机二元胺溶于水后加入到浆液中,有机季铵盐或二元胺在水中的浓度为 30 ~ 40wt%,均值分散 3 ~ 15 分钟,并在 80 ~ 100℃ 下保温反应 3 ~ 12h;然后过滤并用去离子水反复洗涤直至洗涤液中用浓度为 0.1mol/L 的 $AgNO_3$ 溶液检查不到卤素离子时,烘干研磨制得颗粒尺寸为 1 ~ 15 μm 的有机累托石粘土;

步骤 2 有机累托石 / 尼龙纳米复合材料:将尼龙 90 ~ 99 份,有机累托石粘土 1 ~ 10 份,混合均匀后,置于双螺杆挤出机上熔融挤出,双螺杆挤出机料口温度为 160 ~ 185℃,料筒温度为 200 ~ 260℃,机头出料温度为 230 ~ 270℃,螺杆转速为 80 ~ 150r/min 并将挤出物料冷却切粒,制得有机累托石 / 尼龙纳米复合材料。

4. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于步骤中的有机改性剂为 C_{12} 、 C_{16} 或 C_{18} 。

一种高强度有机累托石 / 尼龙纳米复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种高强度有机累托石 / 尼龙纳米复合材料及其制备方法,属于高分子加工领域。

背景技术

[0002] 聚合物基纳米复合材料是以聚合物为基体,纳米材料为分散相的一种复合材料。由于其中的纳米材料的尺寸效应,大的比表面积和强的界面结合,会使聚合物基纳米复合材料具有一般聚合物基复合材料所不具备的优异性能,因而具有极为广阔的应用前景和商业开发价值,聚合物基纳米复合材料目前已成为纳米技术最高实现产业的技术之一。

[0003] 1986年,日本丰田研究中心首次利用层状硅酸盐类的蒙脱土粘土和尼龙制得聚合物基纳米复合材料,此后,有关蒙脱土的有机改性和其在聚合物基纳米复合材料等方面的研究一直是材料科学的热点。与传统的聚合物 / 无机填料复合材料相比,纳米复合材料具有它们无法比拟的优点,例如优异的加工性能、力学性能、热学性能和气体阻隔性能等。日本丰田研究中心、美国的 Cornell 大学、Michigan 州立大学和中科院化学所等单位对这种新型的复合材料进行了大量的研究工作,先后制备出聚酰胺、聚酯、聚烯烃 / 粘土等纳米复合材料,并在理论和应用开发方面取得了一系列重要进展。

[0004] 在我国,蒙脱土虽然具有较大的储藏量,但是品质优良的蒙脱土矿较少,改性复合材料的性能提高幅度不大,甚至会使某些性能下降。而累托石是一种具有 1 : 1 类蒙皂石和类云母间层结构的粘土矿物。其中,类蒙皂石层层间距较大,约为 2nm,并具有可交换的阳离子,在水中可以膨胀为 2nm 左右的片层结构。这种结构特征决定了其可能在聚合物改性领域中比蒙脱石具有更广阔的应用前景。但是不同地理位置所得到的累托石矿物品质不同,则在以此为填料时,改性塑料的组分和制备工艺均需要根据具体的累托石粘土矿物进行研究。

发明内容

[0005] 要解决的技术问题

[0006] 为了避免现有技术的不足之处,本发明提出一种高强度有机累托石 / 尼龙纳米复合材料及其制备方法,以国内湖北钟祥的累托石矿作为填料对其改性,并以此与常规工程塑料尼龙用熔融共混插层法制备粘土纳米复合材料,获得高强度累托石粘土、尼龙纳米复合材料。

[0007] 技术方案

[0008] 一种高强度有机累托石 / 尼龙纳米复合材料,其特征在于组分组成质量份数百分数为:有机累托石粘土 1 ~ 10,尼龙 90 ~ 99;所述有机累托石粘土是用 $C_{12} \sim C_{18}$ 长链有机季铵盐或 $C_{12} \sim C_{18}$ 长链有机二元胺对累托石进行有机阳离子交换插层处理得到的;所述累托石为纯度 70% 的钠基累托石;所述有机插层剂为分子结构中含有一个碳原子个数为 12 ~ 18 的直链烷基季铵盐或含有两个碳原子个数为 12 ~ 18 的支链烷基二元胺。

[0009] 所述尼龙为尼龙 6、尼龙 66、尼龙 1010、尼龙 11 或尼龙 12。

[0010] 一种制备权利要求 1 所述的高强度有机累托石 / 尼龙纳米复合材料方法,其特征
在于步骤如下:

[0011] 步骤 1 制备有机累托石粘土:以 100g 钠基累托石为基准,将累托石与 400 ~
1000ml 水加入反应器中搅拌制浆,并将 $C_{12} \sim C_{18}$ 长链有机季铵盐或 $C_{12} \sim C_{18}$ 长链有机二元
胺溶于水后加入到浆液中,其中有机改性剂 C_{12} 的浓度为 30% ~ 40wt%,均值分散 3 ~ 15 分
钟,并在 80 ~ 100℃ 下保温反应 3 ~ 12h;然后过滤并用去离子水反复洗涤直至洗涤液中用
浓度为 0.1mol/L 的 $AgNO_3$ 溶液检查不到卤素离子时,烘干研磨制得颗粒尺寸为 1 ~ 15 μm
的有机累托石粘土;

[0012] 步骤 2 有机累托石 / 尼龙纳米复合材料:将尼龙 90 ~ 99 份,有机累托石粘土 1 ~
10 份,混合均匀后,置于双螺杆挤出机上熔融挤出,双螺杆挤出机料口温度为 160 ~ 185℃,
料筒温度为 200 ~ 260℃,机头出料温度为 230 ~ 270℃,螺杆转速为 80 ~ 150r/min 并将
挤出物料冷却切粒,制得有机累托石 / 尼龙纳米复合材料。

[0013] 步骤中的有机改性剂为 C_{16} 或 C_{18} 。

[0014] 有益效果

[0015] 本发明提出的高强度有机累托石 / 尼龙纳米复合材料及其制备方法,相对于现有
技术,本发明的优点为:

[0016] 1)、该纳米复合材料的拉伸模量大幅度提高,在有机累托石粘土加入量仅为 3% 左
右时,材料的拉伸模量从 2.71GPa 提高到 3.81GPa 和 4.11GPa,增幅达到 40.6% 和 51.7%。
而用相同含量的国产有机蒙脱土制得的纳米复合材料的拉伸模量为 3.39GPa,用相同含量
的国外产的有机蒙脱土制得的纳米复合材料的拉伸模量为 3.65GPa。

[0017] 2)、该纳米复合材料相对于纯尼龙拉伸强度也有较大增加,在有机累托石粘土加
入量仅为 3% 左右时,材料的拉伸强度从 77.65MPa 提高到 91.24MPa 和 86.73MPa,增幅达
到 17.5% 和 11.7%。而用相同含量的国产有机蒙脱土制得的纳米复合材料的拉伸强度
为 87.67MPa,用相同含量的国外产商品化有机蒙脱土制得的纳米复合材料的拉伸强度为
87.64MPa。

[0018] 3)、该纳米复合材料相对于纯尼龙缺口冲击强度减少不大,在有机累托石粘土加
入量为 3% 左右时,材料的缺口冲击强度从 13.08KJ/m² 减少到 10.32KJ/m² 和 8.77KJ/m²,而
用相同含量的国产有机蒙脱土制得的纳米复合材料的缺口冲击强度仅为 5.78KJ/m²,用相
同含量的国外产商品化有机蒙脱土制得的纳米复合材料的缺口冲击强度仅为 4.81KJ/m²。

[0019] 4)、本发明采用熔融共混法制备纳米复合材料,是一种直接、无污染、适用范围广、
操作工艺简单、成本低廉的制备纳米复合材料的方法。

附图说明

[0020] 图 1 为本发明中有机累托石粘土的制备工艺;

[0021] 图 2 为本发明熔融合成纳米复合材料的制备工艺;

具体实施方式

[0022] 现结合实施例、附图对本发明作进一步描述:

[0023] 实施例 1:将 100g 纯度为 70% 的累托石置于反应器中,加入 800ml 水,搅拌制成浆液,取 160ml 的 C_{12} 的有机季铵盐,并用适量水将其溶解, C_{12} 在水中的浓度为 30 ~ 40wt%,缓慢加入到浆液中,用高速分散机均质搅拌 5min 之后,将反应器升温至 80°C,保温反应 6h,过滤,并用去离子水反复洗涤,直至用 $AgNO_3$ 溶液滴加到洗涤液中不出现白色沉淀,将制得的有机累托石烘干,并粉碎研磨。

[0024] 取 60g 磨细的有机粘土累托石,940g 纯尼龙粒料,混合均匀后用双螺杆挤出机混合,设置挤出机进料温度为 220°C,料筒温度为 230°C,出料温度为 230°C,螺杆转速为 80r/min,并将出料冷却,切粒,制得纳米复合材料。

[0025] 实施例 2:将 100g 纯度为 70% 的累托石置于反应器中,加入 800ml 水,搅拌制成浆液,取 40g 的 C_{16} 的有机季铵盐,并用适量热水将其溶解, C_{16} 在水中的浓度为 30 ~ 40wt%,缓慢加入到浆液中,用高速分散机均质搅拌 5min 之后,将反应器升温至 86°C,保温反应 10h,过滤,并用去离子水反复洗涤,直至用 $AgNO_3$ 溶液滴加到洗涤液中不出现白色沉淀,将制得的有机累托石烘干,并粉碎研磨。

[0026] 取 70g 磨细的有机粘土累托石,930g 纯尼龙粒料,混合均匀,置于双螺杆挤出机中,设置挤出机进料温度为 220°C,料筒温度为 230°C,出料温度为 230°C,螺杆转速为 120r/min,并将出料冷却,切粒,制得纳米复合材料。

[0027] 实施例 3:将 100g 纯度为 70% 的累托石置于反应器中,加入 800ml 水,搅拌制成浆液,取 40g 的 C_{18} 的有机季铵盐,并用适量水将其溶解, C_{18} 在水中的浓度为 30 ~ 40wt%,缓慢加入到浆液中,用高速分散机均质搅拌 5min 之后,将反应器升温至 90°C,保温反应 10h,过滤,并用去离子水反复洗涤,直至用 $AgNO_3$ 溶液滴加到洗涤液中不出现白色沉淀,将制得的有机累托石烘干,并粉碎研磨。

[0028] 取 80g 磨细的有机粘土累托石,920g 纯尼龙粒料,混合均匀,置于双螺杆挤出机中,设置挤出机进料温度为 220°C,料筒温度为 230°C,出料温度为 230°C,螺杆转速为 100r/min,并将出料冷却,切粒,制得纳米复合材料。

[0029] 实施例 4:将 100g 纯度为 70% 的累托石置于反应器中,加入 1000ml 水,搅拌制成浆液,取 160ml 的 C_{12} 的有机二元胺,并用适量水将其溶解,二元胺在水中的浓度为 30 ~ 40wt%,缓慢加入到浆液中,用高速分散剂,均质搅拌 5min 之后,将反应器升温至 95°C,保温反应 5h,过滤,并用去离子水反复洗涤,直至用 $AgNO_3$ 溶液滴加到洗涤液中不出现白色沉淀,将制得的有机累托石烘干,并粉碎研磨。

[0030] 取 60g 磨细的有机粘土累托石,940g 纯尼龙粒料,混合均匀,置于双螺杆挤出机中,设置挤出机进料温度为 220°C,料筒温度为 230°C,出料温度为 230°C,螺杆转速为 90r/min,并将出料冷却,切粒,制得纳米复合材料。

[0031] 在制备纳米复合材料过程中,采用 C_{12} 、 C_{18} 改性的有机累托石,和采用美国某粘土公司产的 A 型有机蒙脱土,以及国内某粘土公司产的 B 型有机蒙脱土分别与尼龙共混制得的纳米复合材料为 12- 尼龙、18- 尼龙 A- 尼龙及 B- 尼龙。

[0032] 制得的复合材料的力学性能如下:

[0033]

	拉伸模量 (GPa)	拉伸强度 (MPa)	缺口冲击强度 (KJ/m^2)
--	------------	------------	---------------------

纯尼龙	2.71	77.65	13.08
12- 尼龙	3.81	91.24	10.32
18- 尼龙	4.11	86.73	8.77
A- 尼龙	3.65	87.64	4.81
B- 尼龙	3.39	87.67	5.78

[0034] 改性后的尼龙可替代铜等金属广泛地应用于机械、化工、仪表、汽车等工业制造轴承、齿轮、泵叶及其它零件；也可用于制造缆绳、传送带、帐篷、渔网以及降落伞及其他医疗、军用织物。

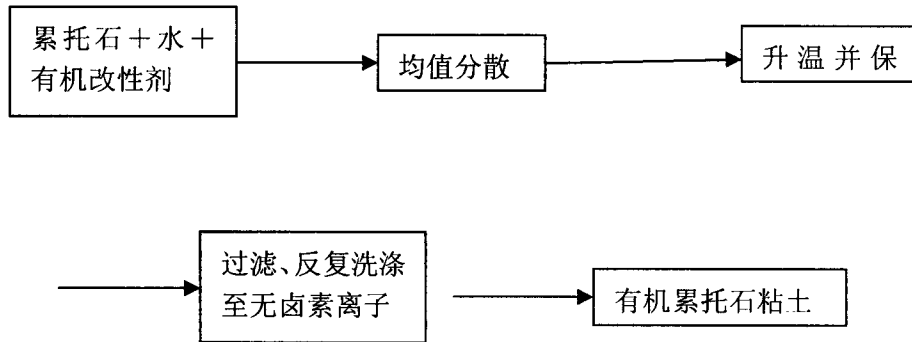


图 1

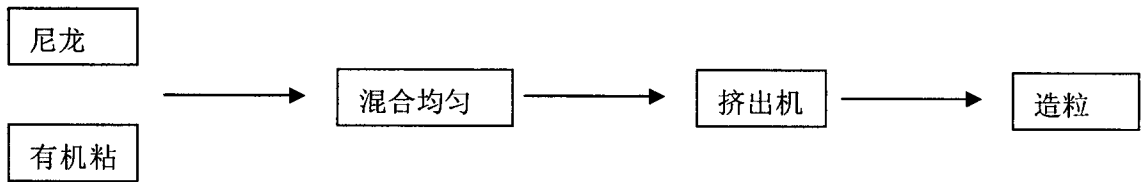


图 2