http://pmse.scu.edu.cn

PA6/66/蒙脱土复合材料的低吸水共混改性

姚 康[1]，田桂英[1]，王忠昊[2]，任子若[1]，秦增增[2]，程鹏高[1]，唐 娜[1]
（1. 天津科技大学 化工与材料学院，天津 300457；2. 天津长芦海晶集团有限公司滨海新区第四分公司，天津 300457）

摘要：聚酰胺树脂自身高氢键密度导致其在实际应用中存在吸水率过高、尺寸稳定性差等问题。为了探究聚酰胺树脂吸水过程并降低吸水率，文中通过熔融共混得到PA6/66，基于24 h吸水率优选最佳配比，再与微量有机纳米蒙脱土(OMMT)共混得到PA6/66/OMMT复合材料。综合考察了有机/无机改性对复合材料吸水率的影响。结果表明，PA6与PA66的相容性较好，且PA66和OMMT的加入使复合材料体系的结晶温度和结晶度上升；同时，PA6的24 h吸水率为7.86%，扩散系数为3.91×10^{-8} mm^2/s，通过添加最优比例PA66和OMMT能使复合材料的吸水率分别下降到4.41%和2.50%，扩散系数降低至1.59×10^{-10} mm^2/s和4.85×10^{-11} mm^2/s，显著降低其吸水能力。

关键词：聚酰胺树脂；蒙脱土；物料共混；结晶度；低吸水率
中图分类号：TB332 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）04-0052-09

聚酰胺树脂(PA，俗称尼龙)具有高强度、耐高温、耐磨损、耐腐蚀、易成型等特点，广泛应用于电子、机械、化工、汽车、航天等领域[1, 2]。PA6分子结构中含有酰胺基(—CONH—)，易与水分子形成N—H键[3]。PA6在环境中(RH 50%，23 ℃)的吸水率约为2.5%[4]，远高于聚丙烯树脂(0.04%)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(0.6%) [5,6]。另外，尽管PA6高度规整链结构和密集氢键加强了分子链间的相互作用，但其非晶区占比相当高(>65%)。在扩散过程中，水分子优先扩散到PA6非晶区域，并与非晶链形成氢键取代链间氢键[7]。同时，塑化效应导致PA6玻璃化转变温度降低、弹性模量下降、阻隔性能降低，且随吸水量的增加基体溶胀疏松，进一步加速了外界水分子扩散进入[8]。因此，高吸水会使PA制品出现尺寸稳定性降低、刚性下降、阻隔性衰减、印刷性能变差等问题[9]。

为了降低PA树脂吸湿能力，通常对其进行表面疏水改性和低吸水共混改性。Glampedaki等[10]将疏水性壳聚糖基水凝胶接枝到PA66分子上，在降低吸水率的同时依然保持PA树脂纤维织物的孔隙率和透气性。Mangesh等[11]在PA表面涂覆纳米SiO_2/ZnO以提高其疏水性。但是，表面改性策略需要树脂成型后再加工，步骤繁琐会增加生产成本，且表面疏水层的附着稳定性难以保证。相对而言，在PA树脂熔融加工阶段加入疏水性材料/阻隔性填料，可以实现复合材料低成本且长效低吸湿性。例如，共混酚醛树脂能减少PA的吸水量，并提高其玻璃化转变温度(T_g)，这主要是由于残留酚基与羰基形成氢键的趋势比水分子高，且苯环能产生位阻效应阻止水分子的进入[12]。共混适量马来酸酐接枝聚丙烯、胺基聚醚或聚苯醚也能减少PA树脂的吸水量[13]。另外，无机填料(云母片、碳酸钙、蒙脱土(MMT)和纳米粒子(TiO_2，Al_2O_3，SiO_2))可作为异相成核剂[14]，在提高结晶度的同时减小晶粒尺度，降低PA树脂非晶区的吸水量。Wang等[15]在PA1012中添加质量分数20%的硅酸钙晶须可降低复合材料的吸水率至0.4%，这是因为均匀分散的硅酸钙晶须可以成为水分子穿过PA基体的屏障，同时硅酸钙晶须会提高PA结晶度。特

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0061
收稿日期：2024-03-21
基金项目：国家重点研发计划(2022YFC2904005)
通讯联系人：唐娜，主要从事盐科学与工程、膜与膜过程研究，E-mail: tjtangna@tust.edu.cn

别典型的二维纳米填料MMT是2层硅氧四面体和1层铝氧八面体组成的2:1夹心结构,厚度约1 nm左右,长宽约100 nm左右[16]。在挤出机螺杆剪切作用下,PA分子进入MMT层间,能实现MMT的良好分散和剥离,二维片层延长了水分子的扩散路径[17]。因此,高晶区占比与长分子扩散路径可使PA吸水率降低[18]。本文通过研究PA6、PA66和蒙脱土复合共混改性,深入探讨了其对PA6树脂吸水性能的影响,为低吸水性PA6树脂材料的推广应用提供了新思路。

1　实验部分

1.1　原料与设备

PA6:2702BR,天津海晶聚合有限公司;PA66:EPR27,平顶山神马工程塑料有限责任公司;有机纳米蒙脱土(OMMT):上海万照精细化工有限公司。

双螺杆挤出机:SHJ-20,江苏昆山橡塑机械有限公司;平板硫化压机:GREE-6014-20,东莞市科锐仪器有限公司。

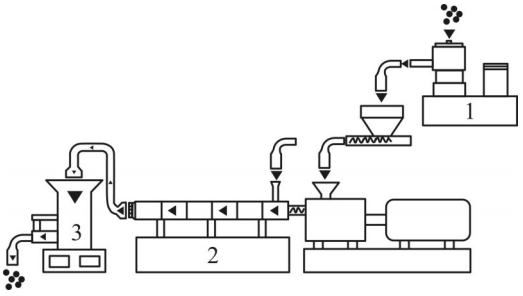


Fig. 1 Melt blending process and devices
1: high-speed mixer; 2: twin-screw extruder; 3: pelletizer

1.2　实验过程

共混前,将PA6,PA66和OMMT在80 ℃的鼓风干燥烘箱中干燥12 h。共混过程如Fig.1所示,将PA6和PA66树脂按照质量比(100/0,95/5,90/10,85/15)在双螺杆挤出机上进行熔融共混挤出造粒。挤出机温度范围设定为220~235 ℃,螺杆转速设定为60 r/min。同样,PA6/66/OMMT按照质量比(95/5/0,95/5/0.25,95/5/0.50,95/5/0.75,95/5/1.00,95/5/1.50)进行相同的共混步骤。

1.3　测试与表征

1.3.1　*形貌表征*:将树脂试样用液氮脆断,经离子溅射仪对其断面进行喷金,用扫描电子显微镜(SEM,PW-100-019 复纳科学仪器有限公司)观察复合材料断面形貌,测试电压为10 kV。

将纳米复合材料采用环氧树脂包埋,用超薄切片机(EM UC7 德国徕卡公司)将样品切至70 nm厚,将薄片置于铜网上用透射电镜(TEM,FEI TECNAI F20)观察,测试电压为70 kV。

1.3.2　*X射线衍射分析*:将复合树脂切粒,在平板硫化压机上压成厚度约1 mm的薄片,采用X射线衍射仪(XRD,TD-3500,丹东通达科技有限公司)进行晶体结构表征。

1.3.3　*差示扫描量热分析*:称取5~8 mg树脂样品固定在差示扫描量热仪(DSC 204F1,德国NETZSCH公司)的量器上,在氮气氛围下,先从室温升至250 ℃,恒温3 min以消除热历史,然后从250 ℃以10 ℃/min的速度降温至室温恒温3 min,再以10 ℃/min的速率升温至250 ℃,选取第2次升温曲线讨论;

1.3.4　*吸水率测试*:依据国标GB/T1034-2008标准进行吸水率测试。将试样放入(50±2) ℃鼓风干燥烘箱中干燥24 h,然后在真空干燥器内冷却至室温,称量试样质量(m_1),将试样放入盛有蒸馏水的容器中,恒温(23±1) ℃,浸泡后立即取出试样,擦去表面水后称量质量(m_2),吸水率用式(1)计算

$$M_t = \frac{m_2 - m_1}{m_1} \tag{1}$$

聚合物材料的吸湿量通常采用Fick模型确定[19]。对于具有均匀初始分布和相等初始表面浓度的直径为(d)的母粒样品,材料在时间(t)的吸湿量(M_t)可以表示为式(2)[20]

$$M_t = M_m\left[1 - \frac{8}{\pi^2}\sum_{n=0}^{\infty}\frac{1}{(2n+1)^2}\frac{1}{(2n+1)^2}\exp\left(\frac{-(2n+1)^2\pi^2 Dt}{d^2}\right)\right] \tag{2}$$

式中:M_m——平衡状态下的最大水增重;D——扩散系数,上述方程简化之后如式(3)所示

$$M_t \approx M_m\left(1 - \exp\left[-7.3\left[\frac{Dt}{d^2}\right]^{0.75}\right]\right) \tag{3}$$

基于吸水率随时间变化的曲线图来确定扩散系

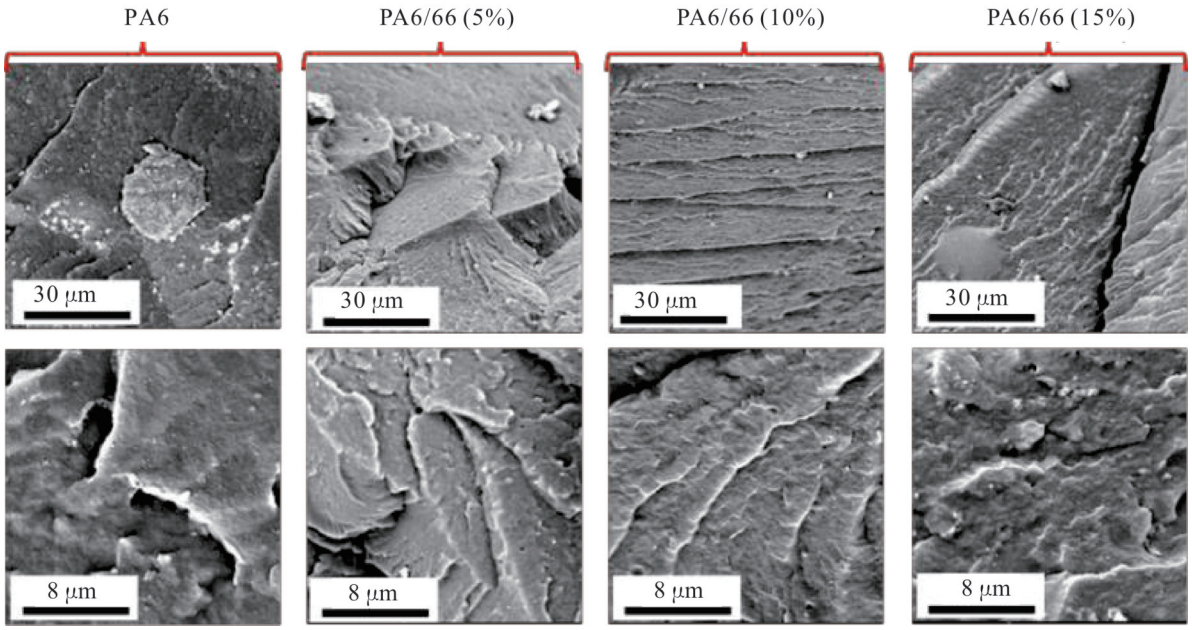


Fig. 2 SEM images of fracture surfaces of PA6 and PA6/66 composites

Tab. 1 DSC-related data of PA6/66 at different blending ratio

	T_c^a/℃	T_m^b/℃	ΔH_m^b/ (J·g^{-1})	ΔX_m/%	Water absorption/%
(A) PA6	169.7	222.9	49.67	26.14	6.89
(B) PA6/66(5%)	192.8	220.9	55.45	29.18	5.31
(C) PA6/66(8%)	193.7	223.2	59.81	31.48	4.10
(D) PA6/66(10%)	192.3	221.9	59.95	31.55	4.07
(E) PA6/66(15%)	191.2	222.7	52.52	27.64	4.46

[a]crystallization temperature(T_c) and crystallization enthalpy(ΔH_c) obtained through the first cooling curve; [b] melting point (T_m) and melting enthalpy (ΔH_m) obtained through the second heating curve; crystallinity(ΔX_m) obtained through melting enthalpy

数(D),可以使用式(4)计算

$$D = \pi\left(\frac{d}{4M_m}\right)_1^2\left(\frac{M_2 - M_1}{\sqrt{t_2} - \sqrt{t_1}}\right)^2 \quad (4)$$

2 结果与讨论

2.1 PA6/66有机共混对复合体系吸水过程的影响

从Fig.2中可知,不同共混比例的PA6/66断面微观形貌相近,造粒后树脂不存在明显分相结构。PA6与PA6/66共混物断面上存在波纹状裂纹扩展区域,这是由断裂过程中裂纹扩展导致的,反映了PA试样断面与拉伸应力方向垂直,表现出脆性断裂特征。

为了探究改性PA6/66样品的热力学信息,本文采用DSC分析研究了不同共混比例的PA6/66样品。Fig.3(a)和Fig.3(b)分别为PA6/66母粒的第1次DSC结晶曲线和第2次DSC熔融曲线。从Fig.3(a)

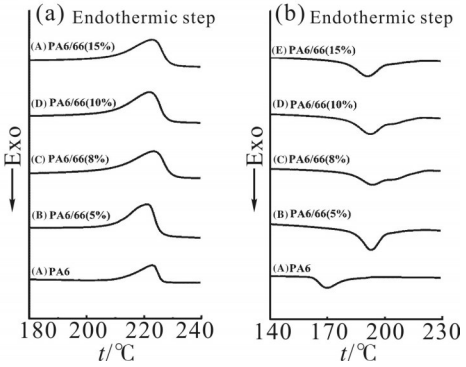


Fig. 3 DSC curves of PA6/66 at different blending proportion: (a) cooling curves; (b) heating curves

和Tab.1中可知,PA6结晶温度随着PA66加入而提

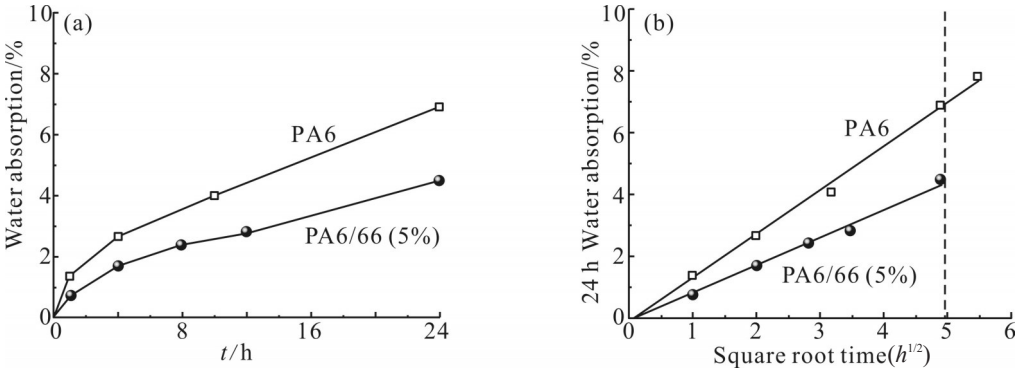


Fig. 4 (a) Effect of immersion time on water absorption of PA6 and PA6/66(5%); (b) water absorption of PA6 and PA6/66(5%) varying with square root time ($h^{0.5}$) in water

高,加入8%时结晶温度达到最大值,为193.7 ℃,表明高结晶温度PA66(222.88 ℃)对低结晶温度PA6(169.7 ℃)在降温结晶时有异相成核作用。从Fig.3(b)和Tab.1中可知,随着PA66共混比例不断增加,PA复合体系的结晶度不断增加。相比而言,纯PA6的结晶度为26.14%,添加8%时结晶度达到最大,为31.48%,但当加入质量分数15%的PA66时,结晶度和结晶温度比5%时低。当低质量分数的PA66加入到PA6中时,通过熔融共混可以使PA6和PA66分子链间的相互缠结作用打破,然后在降温阶段PA66率先成核,形成的结晶核(晶种)有助于促使PA6分子链在结晶时更有序地排列,从而提高结晶度;其次PA66有较高的结晶能力和晶核密度。总之,PA6/66分子链的结晶程度和晶核密度通过熔融共混得到提高,PA6/66共混体系整体的结晶区域增大;当高质量分数的PA66加入到PA6中时,过量的PA66会阻碍PA6的结晶过程和整齐堆叠,阻碍高分子链的有序排列和结晶过程,从而降低整体的结晶度和晶区占比,进一步证明了PA66在熔融共混中起异相成核作用。另外,PA66与PA6熔融共混后的熔融峰与结晶峰都是以单峰的形式存在,这是因为本文设定的温度范围和比例范围内两者相容性良好,形成了均相的共混物,无明显的晶区分离或相分离现象;其次,两类相似的聚酰胺氢键等二级相互作用促进了更均匀的物理混合,导致出现单一的熔融峰。

为了研究PA66添加量对PA6基体吸水性能的影响,本文采用国标GB/T1034-2008中6.3款所描述的23 ℃浸水吸水量测定方法进行了评价。从Tab.1中可知,随着PA66质量分数的增加,PA6/66复合树脂的吸水率不断降低。PA6的24 h吸水率为7.86%,当PA66共混超过5%时,吸水率相比于未共混下降了44%,趋近于吸水率最低值48%(PA66共混量为10%)。截止到2024年3月PA66的价格为22733.33元/吨,PA6价格为14000元/吨,综合考虑PA66物料成本与拉伸工艺影响,后续优选5%为PA66共混添加比例。如上所述,PA6吸水率高主要是因为当环境中的湿度较高时,水蒸气会自然地吸附-凝结在PA6表面,而且PA6分子链中含有较多的极性酰胺基(—CO—NH—),这些官能团赋予了PA6良好的亲水性,与极性水分子相似而相溶,这意味着PA6表面具有与水分子相互吸引的能力;并且PA6分子链是线型聚合物链,没有支链结构作为物理阻隔,使得PA6存在一定的自由体积,吸附在表面的水分子能通过毛细作用溶解进入PA6基体。此外,PA6分子内部存在大量氢键和范德华力等分子间作用力,使得水分子与PA6分子产生相互吸引,从而加速扩散进入内部。PA66改性PA6树脂具有低吸水率的主要原因是:适当比例的PA6和PA66熔融共混可以提高共混物结晶区域的比例,产生阻碍水扩散的屏障,使得水分子难以扩散渗透;而且PA6通常比PA66更具亲水性,因为存在较高密度的胺基和羰基,通过与亲水性较低的PA66共混,复合材料的整体和表面亲水性降低,从而降低了吸水率。

聚酰胺是吸水性相对较强的聚合物,PA6在水中的吸水率随浸水时间的延长而增加。Fig.4(a)展示的是PA6吸水率与吸水时间的关系, Fig.4(b)为PA6和PA6/66(5%) 的吸水率随水浸时间($h^{0.5}$)的变化,从图中可知,第1阶段吸水率与水浸时间平方根的变化

规律相同:吸水率随时间延长而增加,且吸水率在浸水初期增长较快,而后增加趋势渐缓并趋于饱和,说明水分子完成了本体聚合物中扩散。通常,PA6在水浸时间约100 h时达到平衡,平衡吸水率为10.30%。一般而言,吸水率与水分浓度无关,PA6吸水扩散符合一维Fick吸水模型,这种模型假设扩散是在一个方向(通常是薄膜材料的厚度方向)上进行的,而忽略了沿其他方向的扩散,假设从高浓度区域往低浓度流的通量大小与浓度梯度(空间导数)成正比,依据一维Fick定律水分扩散公式,扩散系数可由Fig.4(b)归一化权值变化的斜率确定,可以计算出$D_{PA6}=3.91\times10^{-8}$ mm^2/s,$D_{PA6/66(5\%)}=1.59\times10^{-10}$ mm^2/s。可见,PA6与PA66熔融共混显著抑制了PA6本体中水分子扩散进程。

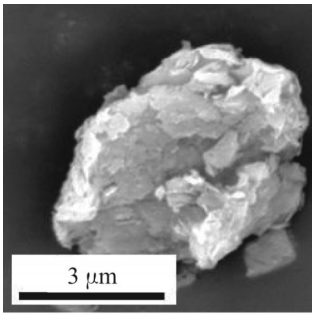


Fig. 5 Micromorphology of nano-OMMT

2.2 OMMT共混对PA6/66复合树脂吸水过程的影响

Fig.5为OMMT的微观形貌图,Fig.6(a)为OMMT的XRD曲线, Fig.6(b) 为OMMT的TGA曲线。可知OMMT呈片层状结构,片层间距约为1.25 nm,平均晶片厚度小于25 nm,其晶体结构是由交替排列

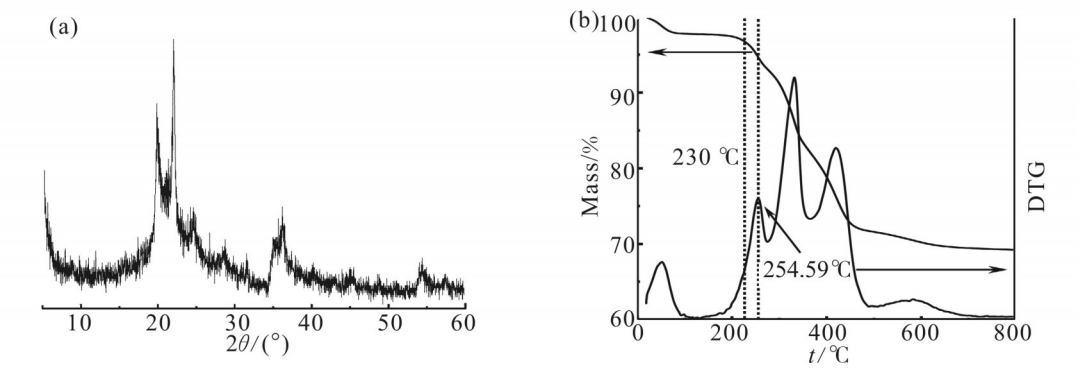


Fig. 6 (a) XRD pattern of OMMT; (b) TGA curves of OMMT

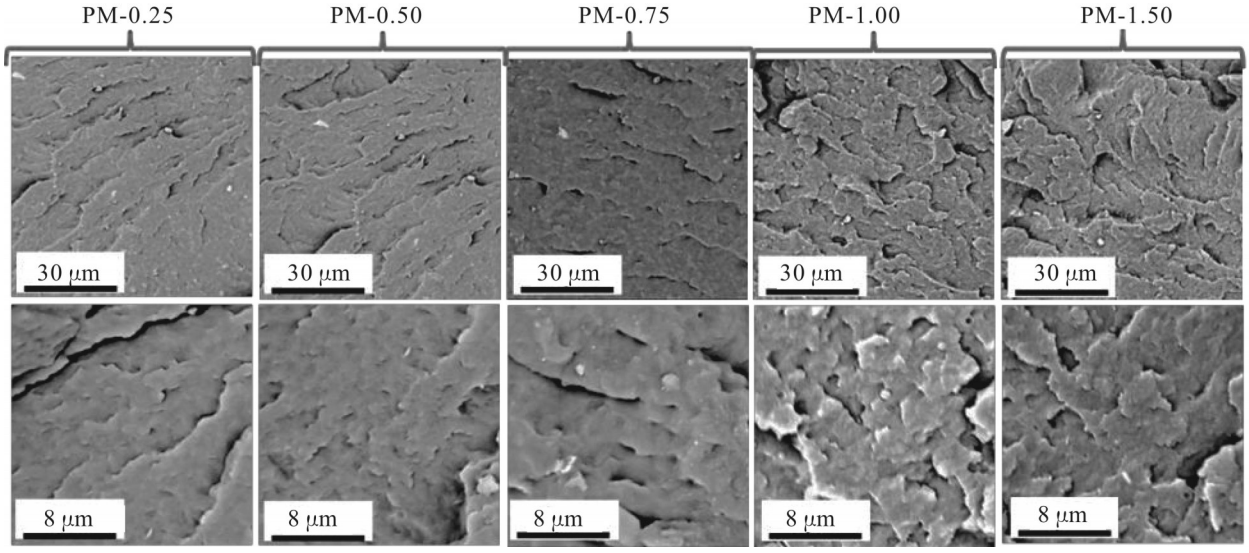


Fig. 7 Cross section SEM images of the PNM-x

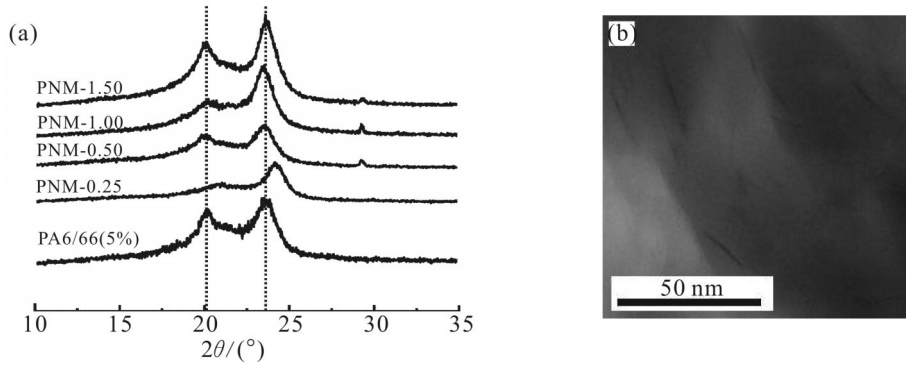


Fig. 8 (a) XRD patterns of PA6/66(5%) and PNM-x; (b) TEM image of PNM-1

Tab. 2 DSC-related data for PA6/66(5%) and PNM-x

	T_c^a/℃	T_m^b/℃	ΔH_m^b /(J·g^{-1})	ΔX_m^b /%	Water absorption/%
(A) PA6/66(5%)	192.8	220.9	55.45	29.18	4.40
(B) PNM-0.25	192.1	221.9	57.88	30.46	4.54
(C) PNM-0.50	191.9	222.1	57.91	30.48	4.64
(D) PNM-1.00	190.5	223.6	59.05	31.08	2.50

的硅酸四面体层和氧化铝(或镁、铁等)八面体层组成的。这2层之间由金属氧键相互连接,硅酸四面体层负责提供硅氧键,而八面体层提供氢氧键。在纳米OMMT的层状结构中存在部分插层间隙,PA6/66分子链可以插入OMMT片层,进一步改变PA6/66的性质。OMMT片层均呈现良好剥离、均匀分散的形态,进一步表明OMMT和PA6/66之间良好的界面相容性促进了OMMT在基体中的分散;PA6复合纳米材料基体中含有高度剥落的纳米粘土,这一结果与加工条件有关。除了纳米粘土分散体具有良好的均匀性之外,还可以观察到高度的取向。由Fig.6(b) OMMT的TGA曲线可知,OMMT在230 ℃之前有良好的热稳定性。超过230 ℃后,OMMT表面的改性剂逐渐分解。因此,熔融共混实验中最高加工温度为230 ℃比较合理。

本文将混加不同质量分数(x) OMMT的PA6/66(5%)复合材料命名为PNM-x。从Fig.7中可知,纳米OMMT复合聚酰胺体系的相容性良好,未观察到OMMT引起的孔隙或裂缝,说明少量加入OMMT不会使断裂特征发生改变。加入1%OMMT后,断面出现韧窝及剪切带,呈现出韧性断裂的特征,说明OMMT的加入促使PA6的断裂由脆性向韧性转变;随着OMMT添加量的增加,复合材料的断面越来越粗糙,说明OMMT添加量的增加使PA6和OMMT之间的相互作用越来越强。纳米OMMT在微观尺度上由多层薄片状结构组成,这些层通过弱的范德华力相互堆叠在一起,这种层状结构使纳米OMMT在一定程度上具有可分散性和可插入性,能够与PA分子链之间紧密结合并相容,低质量分数的OMMT不会使PA6基体材料发生相分离现象。

Fig.8(a)为PA6/66(5%)和不同OMMT含量的PNM-x母粒的XRD曲线,从图中可知,PNM在2θ=20.1°和23.6°出现强峰,对应α晶型衍射峰,对应于(200)和(002)晶面;随着OMMT含量提高,峰强随之变大,主要以α晶型为主,OMMT是层状结构,其层间距的变化可以通过XRD观察到。当OMMT添加到PA6中时,其层状结构可能与PA6的分子链相互作用,导致PA6/66晶格层间距变化;其次,OMMT作为异相成核剂提高了聚合物的结晶度,反映在XRD图谱中为衍射峰的增强。Fig.8(b)为PNM-1的TEM图像,从图中可以看出,OMMT片层呈现良好剥离、均匀分散的形态,进一步表明OMMT和PA6/66之间良好的界面相容性促进了OMMT在基体中的分散;除了纳米粘土分散体具有良好的均匀性之外,还可

以观察到高度的取向，这与挤出过程中产生的剪切力相关，这些剪切力使各向异性的个体化纳米片沿流动方向排列。

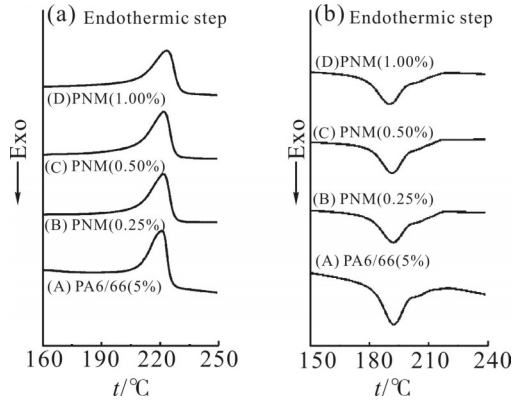


Fig. 9 DSC curves of PA6/66(5%) and PNM-x: (a) cooling curves; (b) heating curves

Fig.9(a)和Fig.9 (b)为PA6/66(5%)和PNM-x母粒在第1次降温和第2次升温的DSC曲线。由Fig.9(a)和Tab.2可知，随着OMMT的加入，PA复合材料的结晶温度降低，这是由于OMMT成核剂的引入改善了PA6/66体系的结晶有序性，使得结晶温度降低，在PA分子与OMMT熔融共混过程中，高分子链插入到OMMT的层间空隙中，OMMT的层状结构提供了PA分子链插入锚点，并与层表面的离子发生相互作用，这有助于高分子链在共混物中加速形成有序结晶结构。由Fig.9(b)可知，共混材料中OMMT质量分数的增加使PA6/66体系的熔融温度不断提高，这是因为OMMT是一种层状矿物，其纳米级的颗粒在聚合物基质中形成层状结构，这种结构阻碍了聚合物链的自由运动，随着OMMT质量分数的增加，阻碍效应变得更为显著，使得分子链更难以在加热时移动，导致整体上的熔融温度升高。从Tab.2的数据中也可知，OMMT的添加提高了PA6/66的结晶度，纳米OMMT可以作为成核剂促使PA6在其表面或插层位置形成更多的晶核，这些额外的晶核会导致更多的小晶粒形成，从而影响整体的结晶度。OMMT在PA6/66体系中同时具备异相成核作用和阻碍晶体长大的2个竞争作用：当OMMT质量分数较低时(<3%)，异相成核作用起主导作用，促进了PA6/66的成核速率，提高了结晶速率；当OMMT质量分数较高时(>3%)，大量OMMT片层的物理阻碍作用限制了PA6/66晶体的生长，从而降低了结晶速率[21]。

对不同比例OMMT共混PA6/66(5%)的复合材料进行吸水率测试，可知添加纳米OMMT能够显著降低PA6/66体系的吸水率，加入1% OMMT时复合材料的吸水率下降最多，后续优先PNM-1对照讨论。由于OMMT在PA6/66体系中起异相成核的作用，这会导致更有序的晶体结构和更高的结晶度，显著降低非晶区吸水率；同时二维无机填料可延长水分子和气体分子的扩散路径，增强材料的阻隔性能。

Fig.10(a)为PA6，PA6/66(5%) and PNM-1材料的吸水率与吸水时间的关系。Fig.10(b)为其吸水率随水浸时间的变化，从图中可知，3种材料第1阶段吸水率与水浸时间($h^{0.5}$)的变化规律相同：吸水率随时间延长而增加，且吸水率在浸水初期增长较快，而后增加趋势渐缓，说明水分子完全扩散到聚合物本体中。根据吸水实验可知，见Fig.10(c)，PA6的24 h吸水率约为7.86%，PA6/66(5%)的24 h吸水率约为4.41%，PNM-1的24 h吸水率为2.50%；依据一维Fick定律水分扩散公式，计算出D_{PA6}=3.91×10^{-8} mm^2/s，$D_{PA6/66(5\%)}$=1.59×10^{-10} mm^2/s，D_{PNM-1}=4.85×10^{-11} mm^2/s。可见，OMMT通过熔融共混加入到PA6/66中显著抑

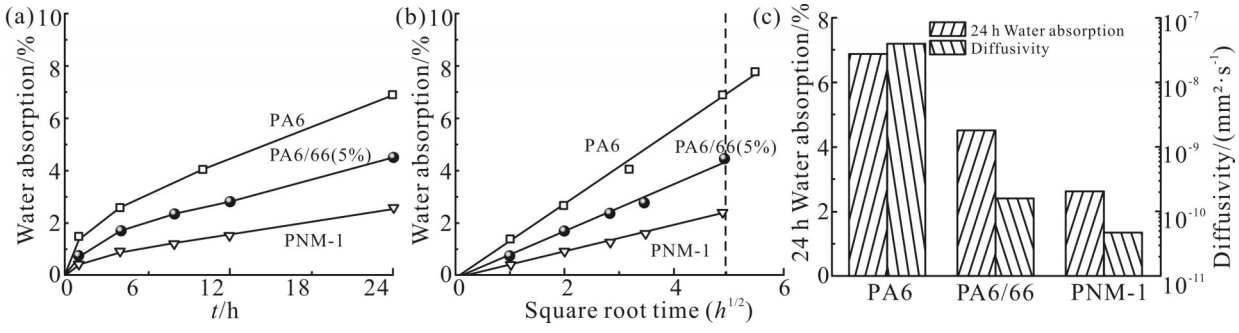


Fig. 10 (a) Effect of immersion time on water absorption of PA6, PA6/66 (5%) and PNM-1; (b) water absorption of PA6, PA6/66(5%) and PNM-1 varying with time in deionized water; (c) 24 h water absorption and diffusivity of PA6, PA6/66 (5%) and PNM-1

制了水分子的扩散速率。

3　结论

本文采用熔融共混法制备了低吸水率的PA6/66/OMMT复合材料。SEM表明，PA6，PA66与OMMT相容性良好，不存在相分离和OMMT分散不均匀的现象；随着PA66添加量的提高，PA6/66复合材料的吸水率不断下降。OMMT(1%)共混在PA6/66(5%)体系中起异相成核的作用，提高了基体的结晶度与阻水性能，PA复合材料的24 h吸水率为2.50%。另外，二维OMMT可延长水分子的扩散路径，降低水分子的扩散速率(D_{PNM-1}=4.85×10^{-11} mm^2/s)。总之，通过添加PA66和OMMT调控PA6的结晶度对聚酰胺复合材料的低吸水率改性具有重要影响，对后续以低成本开发低吸水PA6材料提供了理论借鉴。

参考文献：

[1] Kuram E. Micro-machinability of injection molded polyamide 6 polymer and glass-fiber reinforced polyamide 6 composite[J]. Composites Part B: Engineering, 2016,88:85-100.

[2] Parveez B, Kittur M I, Badruddin I A, *et al*. Scientific advancements in composite materials for aircraft applications: a review [J]. Polymers, 2022, 14: 5007.

[3] Schoch K F. Nylon plastics handbook[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 1996, 12: 48.

[4] 许福, 张平, 丁燕怀, 等. PA6/PTT共混物的吸水性和力学性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2010, 26(2):73-76.
Xu F, Zhang P, Ding Y H, *et al*. Water absorptivity and mechanical properties of PA6/PTT blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010, 26(2): 73-76.

[5] 王伟. 木质短纤维/聚丙烯复合材料的力学性能与耐久性研究[D]. 上海: 东华大学, 2021.
Wang W. Research on mechanical properties and durability of wood short fiber/polypropylene composites[D]. Shanghai: Donghua University, 2021.

[6] 刘景涛, 符征鸽, 梅自力, 等. 污水处理中三种生物膜载体挂膜效率的比较分析[J]. 工业水处理, 2012, 32(11): 21-24.
Liu J T, Fu Z G, Mei Z L, *et al*. Comparative analysis on three kinds of biofilm growth efficiencies of biofilm carriers in wastewater treatment [J]. Industrial Water Treatment, 2012, 32(11): 21-24.

[7] Murthy N S. Hydrogen bonding, mobility, and structural transitions in aliphatic polyamides[J]. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 2006, 44(13): 1763-1782.

[8] 张伟臻. 环氧化硅橡胶的合成及其复合材料的制备与应用研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2023.
Zhang W Z. Synthesis and applications of epoxidized silicone rubber & composites[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023.

[9] Silva L, Tognana S, Salgueiro W. Study of the water absorption and its influence on the Young's modulus in a commercial polyamide[J]. Polymer Testing, 2013, 32: 158-164.

[10] Glampedaki P, Jocic D, Warmoeskerken M M C G. Moisture absorption capacity of polyamide 6,6 fabrics surface functionalised by chitosan-based hydrogel finishes[J]. Progress in Organic Coatings, 2011,72: 562-571.

[11] Teli M D, Annaldewar B N. Superhydrophobic and ultraviolet protective nylon fabrics by modified nano silica coating[J]. Journal of the Textile Institute, 2017, 108: 460-466.

[12] Bian S, Wang Y, Xiao F, *et al*. Fabrication of polyamide thin-film nanocomposite reverse osmosis membrane with improved permeability and antibacterial performances using silver immobilized hollow polymer nanospheres[J]. Desalination, 2022, 539: 115953.

[13] 吴亦建. 高强高韧尼龙6复合材料的制备与性能[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.
Wu Y J. Preparation and properties of polyamide-6 composites with high tensile strength and good toughness[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.

[14] 王晶. 不同成核剂对PA6性能的影响及表征[J]. 塑料助剂, 2023(6): 9-12.
Wang J. Influence and characterization of different nucleating agents on the properties of PA6[J]. Plastic Additives, 2023(6): 9-12.

[15] Wang L, Dong X, Wang X, *et al*. High performance long chain polyamide/calcium silicate whisker nanocomposites and the effective reinforcement mechanism[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2016, 34: 991-1000.

[16] Punia Bangar S, Whiteside W S, Chaudhary V, *et al*. Recent functionality developments in montmorillonite as a nanofiller in food packaging[J]. Trends in Food Science & Technology, 2023, 140:

104148.

[17] Ludwiczak J, Frąckowiak S, Leluk K. Study of thermal, mechanical and barrier properties of biodegradable PLA/PBAT films with highly oriented MMT[J]. Materials, 2021, 14: 7189.

[18] 蒋思源, 刘玉飞, 何敏, 等. 脂肪族尼龙抗吸水性及其机理的研究进展[J]. 上海塑料, 2021, 49(5): 1-6.
Jiang S Y, Liu Y F, He M, *et al*. Research progress on water absorption resistance and mechanism of aliphatic nylon[J]. Shanghai Plastics, 2021, 49: 1-6.

[19] Ma Y, Jin S, Yokozeki T, *et al*. Effect of hot water on the mechanical performance of unidirectional carbon fiber-reinforced nylon 6 composites[J]. Composites Science and Technology, 2020, 200: 108426.

[20] Shen C, Springer G S. Moisture absorption and desorption of composite materials[J]. Journal of Composite Materials, 1976, 10: 2-20.

[21] 刘小超. 双向拉伸尼龙6-66纳米复合包装材料的制备与研究[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2018.
Liu X C. Preparation and investigations on the biaxially oriented nylon 6-66 nanocomposites for packaging[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2018.

Low Water Absorption Modification of Polyamide 6/66/Montmorillonite Blending Composites

Kang Yao[1], Guiying Tian[1], Zhonghao Wang[2], Ziruo Ren[1], Zengzeng Qin[2], Penggao Cheng[1], Na Tang[1]
(*1. College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300457, China; 2. Tianjin Changlu Haijing Group Co. LTD. Binhai New Area Fourth Branch, Tianjin 300457, China*)

ABSTRACT: Due to its high hydrogen bonding density, polyamide resin exhibits high water absorption rate and poor dimensional stability in practical applications. To investigate the water absorption process and reduce the water absorption rate of polyamide resin, polyamide 6/66(PA6/66) was obtained by melt mixing in this paper, the optimum ratio selected based on the 24 h water absorption rate, and then inorganic trace organic montmorillonite (OMMT) was mixed to obtain polyamide 6/66/organic montmorillonite (PA6/66/OMMT) composites. The effect of organic/inorganic modification on the water absorption of the composites was then comprehensively investigated. The results show that PA6 is more compatible with PA66, and the addition of PA66 and OMMT increases the crystallization temperature and crystallinity. Meanwhile, the 24 h water absorption rate of PA6 is 7.86%, and the diffusion coefficient is 3.91×10^{-8} mm^2/s. The water absorption rate of the composite decreases to 4.41% and 2.50% by adding the optimal ratio PA66 and OMMT, respectively. The diffusion coefficient is reduced to 1.59×10^{-10} mm^2/s and 4.85×10^{-11} mm^2/s respectively, significantly reducing its water absorption capacity.

Keywords: polyamide resin; montmorillonite; blend; crystallization degree; low water absorption