

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.02.002

MC 尼龙 / 纳米 MgO 复合材料的制备与性能^{*}

何伟¹, 苗丽丽¹, 王思宁¹, 葛铁军¹, 蹇锡高²

(1. 沈阳市高性能化塑料工程重点实验室, 沈阳化工大学, 沈阳 110142; 2. 大连理工大学高分子材料系, 辽宁大连 116023)

摘要: 采用硫酸铵和碳酸氢铵以及轻烧 MgO 粉为原料, 利用液相沉淀法制备高纯纳米级 MgO。同时对纳米 MgO 进行表面改性, 使其可以更好地分散在 MC 尼龙基体中。将改性后的纳米 MgO, 以氢氧化钠为催化剂, 甲苯二异氰酸酯为活化剂对 MC 尼龙进行单体浇铸, 制得 MC 尼龙 / MgO 复合材料。结果表明, 经纳米 MgO 粒子改性后的 MC 尼龙, 其冲击强度和拉伸强度比纯 MC 尼龙都有所提高, 具有增韧和增强的双重效果。

关键词: MC 尼龙; MgO; 改性; 力学性能

中图分类号: TQ323.6 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)02-0007-04

Preparation and Properties of MC Nylon / Nano MgO Composites by Situ Polymerization

He Wei¹, Miao Lili¹, Wang Sining¹, Ge Tiejun¹, Jian Xigao²

(1. Shenyang Key Laboratory of High Performance Plastics Engineering Shenyang University of Chemical Technology, Shenyang 110142, China;

2. Department of Polymer Science & Materials, Dalian University of Technology, Dalian 116023, China)

Abstract: Method of preparing high-purity nano MgO by liquid-phase deposition using ammonium sulfate, ammonium bicarbonate and light-burned MgO powder was introduced, and the nano MgO surface was modified in order to attain a better dispersion in the MC nylon. Meanwhile, MC nylon / nano MgO composites were employed using sodium hydroxide as catalyst, toluene diisocyanate (TDI) as activator and modified nano MgO. The results show that both impact strength and tensile strength of the MC nylon modified by nano MgO particles are higher than those of pure MC nylon, which exhibited an increases in the aspects of strength and toughness.

Keywords: MC nylon; magnesium oxide; modification; mechanical property

目前, 高分子 / 无机纳米复合材料的制备主要是通过溶胶-凝胶法、插层法、熔融共混法和原位聚合等进行。其中, 原位聚合法是指首先使纳米尺度的无机粉体在单体中均匀分散, 然后用类似于本体聚合的方法进行聚合反应, 从而得到纳米复合材料。通过这一方法, 无机纳米粒子能够比较均匀地分散于高分子基体中, 且所得的复合材料具有良好的加工性能^[1]。

在以往的研究中, 人们在聚合物 / 蒙脱土的原位聚合方面进行了大量的工作, 而纳米 MgO 作为一种新型高功能精细无机材料, 具有高硬度, 高纯度的特点, 尚未得到广泛的应用。将纳米 MgO 粒子的特性与聚合物本身的优良性质有机地结合起来, 对于开发高性能、功能化的材料具有重要的意义^[2-3]。

笔者以辽宁海城产的轻烧 MgO 粉为原料, 采用液相沉淀法制备高纯纳米级 MgO, 对 MgO 进行改性, 氢氧化钠为催化剂, 并用甲苯二异氰酸酯

(TDI) 为活化剂, 通过原位聚合过程制备了 MC 尼龙 / MgO 杂化材料, 对不同含量的 MgO 对 MC 尼龙的力学性能影响进行了研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

己内酰胺: 工业级, 日本宇部公司;

轻烧 MgO: 工业级, 辽宁海城富镁耐火材料厂;

氨水、氢氧化钠: 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂;

TDI: 工业品, 沈阳鸿祥塑胶有限公司;

硫酸铵: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

平板硫化仪: XLB 型, 中国青岛亚东橡胶第三机械厂;

^{*} 沈阳市高性能化塑料工程重点实验室资助项目

联系人: 何伟, 副教授, 主要从事功能性高分子研究

收稿日期: 2014-11-21

傅立叶变换红外光谱仪: NICOLET-560 型, 美国 Nicilet 公司;

电脑式热变形温度试验机: GT-HV2000W 型, 台湾高铁科技股份有限公司;

集热式恒温加热磁力搅拌器: DF-101S 型, 巩义市予华仪器有限责任公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-63603LV 型, 日本电子株式会社;

X 射线衍射仪: D8-Advance 型, 德国布鲁克公司。

1.3 试样制备

(1) MgO 的制备。

将一定浓度的硫酸铵与轻烧 MgO 混合, 向得到的硫酸镁溶液中加入沉淀剂, 40 min 后用蒸馏水将滤饼洗净, 再用适量的无水乙醇置换出其中的水分, 将滤饼在 60℃ 下真空干燥 2 h。干燥产物放入马弗炉中在 600℃ 下煅烧 1.5 h, 获取高纯纳米 MgO^[4]。

(2) MgO 的改性。

称取 0.09 g 硬脂酸钠配制成 0.005 g/mL 的溶液, 将纳米 MgO 加入到 100 mL 的蒸馏水中, 在 pH=10.6 的条件下, 温度控制在 50℃, 搅拌 35 min, 最后过滤烘干, 得到改性后的纳米 MgO^[5]。

(3) MC 尼龙 / MgO 杂化材料的制备。

将一定量的己内酰胺在 80~90℃ 的条件下熔化, 加入不同含量的 MgO, 升温到 130℃, 保持真空状态进行脱水, 当观察到没有气泡时, 60 min 左右, 解除真空, 加入一定量的 NaOH, 将温度升至 140℃, 然后抽真空 60 min 左右, 脱水, 当温度降到 100℃ 时加入一定量的 TDI, 然后迅速将反应物转移至预热到 170℃ 左右的模具中, 保温 30 min 后取出, 室温下冷却脱模。

1.4 测试方法

SEM 分析: 将试样磨损表面喷金后进行 SEM 观察并拍照。

FTIR 分析: 碘化钾压片法制样测试。

XRD 分析: 采用 XRD 仪分析产品物相, 镍滤光片, 石墨单色器, Cu 靶 K_{α} 射线, 高压稳定电源为 40 kV, 30 mA, 扫描速度为 10°/min, 角度范围为 10°~90°。

拉伸强度按 GB/T 16420-1996 测试, 试样长度 62 mm, 平行部分长 12 mm、宽 3 mm、厚 2.8 mm, 拉伸速度为 50 mm/min。

断裂伸长率按 GB/T 9341-2000 测试。

冲击强度按 GB/T 1843-1989 测试。

吸水率按 GB/T 1843-1989 测试。

耐热性按 GB/T 1633-2000 测试。

2 结果与讨论

2.1 MgO 的表征

图 1 是煅烧后得到的纳米 MgO 的 XRD 测试图。从图中可以看出, 2θ 角分别为 42.9°, 62.2°, 78.5°, 与 MgO 的标准衍射卡的衍射峰对比, 发现两者衍射峰的位置和强度都一致, 说明得到的产物确为 MgO。由图 1 可知, 产品的衍射峰强度大, 基本无杂质峰, 由此可见纳米 MgO 粉体的纯度高, 晶型完整。通过计算可以得出 MgO 粒子的粒径大约在 10.37~16.43 nm 之间, 粒径很小, 属于纳米级的 MgO 粒子。

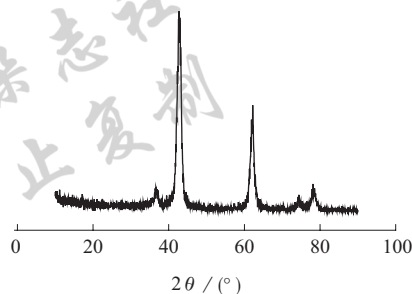


图 1 纳米 MgO 的 XRD 图

图 2 为纳米 MgO 改性前和改性后的 FTIR 谱图。由图 2 发现, 改性后 MgO 的谱图发生了明显的变化。3600 cm^{-1} 以上的强吸收峰, 是体系中游离的羟基的伸缩振动吸收峰; 3440.01 cm^{-1} 宽吸收带是粒子表面上的羟基之间形成分子氢键缔合的吸收峰; 低于 3000 cm^{-1} 的 2921.90, 2852.89 cm^{-1} 处属硬脂酸钠的 C—H 伸缩振动峰; 1576.02 cm^{-1} 和 1463.44 cm^{-1} 处属于羧基吸收峰。575.65 cm^{-1} 附近有一弱的吸收峰, 属于—COO—非平面变角振动^[6]。由上述比较可认为, 改性后的纳米 MgO 粒子表面接枝上了硬脂酸钠改性剂。

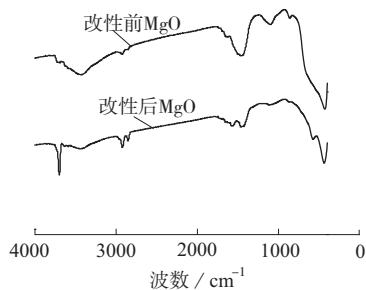


图 2 改性前后纳米 MgO 的 FTIR 谱图

图 3 为改性前后的纳米 MgO 的 SEM 照片。

从图 3 可以发现,所制备的 MgO,存在一定的表面缺陷,具有较大的比表面积活性,大多为厚度 100 nm 左右大小不等的片状形态,存在团聚现象。需要用表面改性剂改性,从而改变其分散性。而由改性后 MgO 的 SEM 照片可以看出,纳米 MgO 呈颗粒状,比表面积增大,纳米 MgO 粒子的分散性有所改善,从而看出改性的效果较好,因此更有利于纳米 MgO 在 MC 尼龙基体的分散。

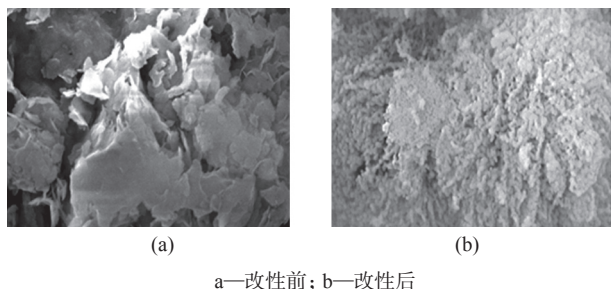


图 3 改性前后纳米 MgO 的 SEM 照片

图 4 为纯 MC 尼龙及 MC 尼龙 / 纳米 MgO 复合材料的断口的 SEM 照片。结果表明,改性后的 MgO 均匀地分散在 MC 尼龙基体中。MgO 和 MC 尼龙基体之间的界面模糊,材料断面整体形貌呈层次丰富的微纤、蜂窝状结构,表面纳米 MgO 片层已与 MC 尼龙基体很好的结合。由此说明,通过超声原位聚合法制备 MC 尼龙 / MgO 复合材料是可行的。当纳米 MgO 加入后可以起到应力集中点的效果,受到外力作用时,纳米颗粒周围的剪切应力转移,使与之相连的 MC 尼龙基体产生局部的屈服,吸收更多的能量,从而提高了材料的断裂韧性。

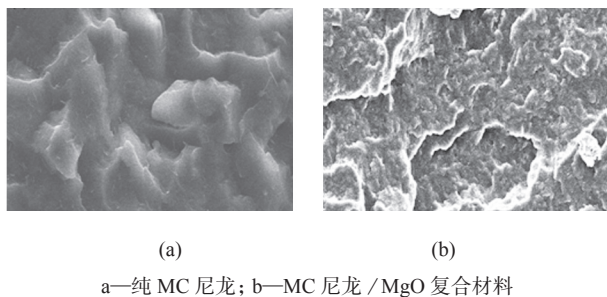


图 4 纯 MC 尼龙及 MC 尼龙 / MgO 复合材料冲击断口的 SEM 照片

2.2 MC 尼龙 / MgO 复合材料的性能测试

图 5 示出 MgO 含量对 MC 尼龙 / MgO 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率的影响。

由图 5 可以看出,MC 尼龙 / MgO 复合材料的拉伸强度先随 MgO 含量的增加而增加,当 MgO 质量分数为 0.3% 时,拉伸强度达到最大值,比纯 MC 尼龙拉伸强度提高了 9.9%。由于无机纳米粒子和

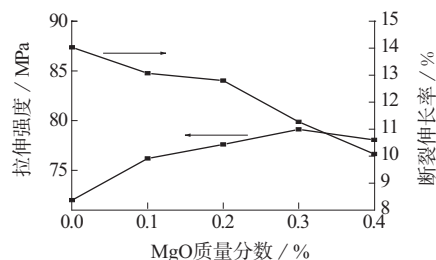


图 5 MgO 含量对 MC 尼龙 / MgO 复合材料拉伸强度和断裂伸长率的影响

聚合物基体之间存在强烈的物理化学作用,改性后的纳米 MgO 分散性好,且带有非极性基团,与 MC 尼龙相容性好,所以拉伸强度上升。但纳米粒子的均匀分散量具有一定的饱和值,当超过一定限度时,纳米粒子将产生团聚,在复合材料内部形成缺陷,受到外力作用时,在此处最先破坏,所以力学性能反而降低^[7]。

随着改性后 MgO 含量的增加,MC 尼龙 / MgO 材料的断裂伸长率下降。当 MgO 质量分数为 0.4% 时,MC 尼龙复合材料的断裂伸长率比纯 MC 尼龙减少 28.2%。MC 尼龙大分子链之间较多的空隙,分子链之间可以自由滑动,所以 MC 尼龙具有很强的自润滑能力。随着 MgO 的加入,填充了链与链之间的空隙,阻碍了分子链之间的滑动,起到了物理交联点的作用,降低了 MC 尼龙的自润滑能力,从而降低了复合材料的断裂伸长率。

图 6 示出 MgO 含量对 MC 尼龙 / MgO 复合材料缺口冲击强度和弯曲强度的影响。

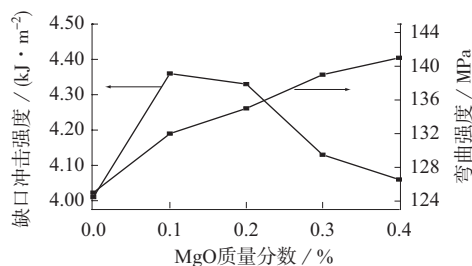


图 6 MgO 含量对 MC 尼龙 / MgO 复合材料缺口冲击强度和弯曲强度的影响

由图 6 可知,随着改性后 MgO 含量的增加,MC 尼龙 / MgO 复合材料的缺口冲击强度先增加后下降。当 MgO 质量分数为 0.1% 时,MC 尼龙 / MgO 复合材料的缺口冲击强度比 MC 尼龙基体的缺口冲击强度增加了 8.7%。由于改性后的 MgO 与 MC 尼龙的相容性更好,发生了化学交联,无机粒子分散在 MC 尼龙中可以更好地起到应力分散的作用^[8]。另一个原因,无机粒子起到成核剂的作用,在结晶过程中,生成的晶体很小。MgO 含量继续增加,

阻碍了MC尼龙的聚合,导致分子量和结晶度的降低,物理交联点减少,冲击性能下降^[9]。

随着改性后MgO的增加,MC尼龙/MgO复合材料的弯曲强度逐渐升高。MC尼龙/MgO复合材料的弯曲强度比MC尼龙基体升高了12.8%。由于纳米MgO粒子与高分子链之间有很强的作用力,而且可以很好地分散在MC尼龙中,起到了应力分散的作用,从而提高了弯曲强度。

图7为改性MgO对MC尼龙耐热性和吸水率的影响。由图7可知,随着改性后MgO含量的增加,MC尼龙/MgO复合材料的维卡软化温度有所上升。改性后的MgO与MC尼龙基体相容性较好,导致MC尼龙复合材料的维卡软化温度上升。随着改性后MgO含量的增加,MC尼龙/MgO复合材料的吸水率有所下降。当MgO质量分数为0.4%时,MC尼龙/MgO复合材料的吸水率比MC尼龙基体降低了60.7%。原因是添加MgO后,使酰胺键减弱,与水分子形成的氢键数减少。经过硬脂酸改性后的MgO具有疏水性,改性后的MgO填充了MC尼龙基体,从而降低了MC尼龙的亲水性,所以复合材料的吸水率有所降低。

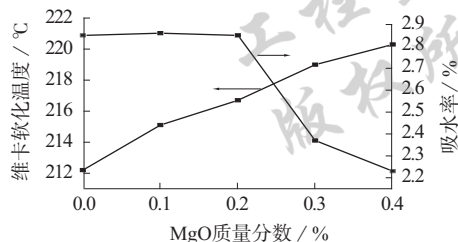


图7 MgO含量对MC尼龙/MgO复合材料耐热性和吸水率的影响

3 结论

在MC尼龙中加入纳米MgO粒子,成功地制备了MC尼龙/纳米MgO复合材料,可在MC尼龙中引入交联结构,从而降低复合材料的结晶度和内应力,减少复合材料的缺陷。在所研究的用量范围内,不同含量的纳米MgO的添加可在一定程度上改善MC尼龙的力学性能,其中当MgO质量分数为0.1%时,MC尼龙/MgO复合材料的冲击强度比MC尼龙基体增加了8.7%。当MgO质量分数为0.3%时,拉伸强度达到最大值,比纯MC尼龙拉伸强度提高了9.9%。而MC尼龙/MgO复合材料的断裂伸长率、吸水率随着MgO用量的增加而逐

渐减小,维卡软化温度则逐渐上升。

参考文献

- [1] 张国栋,袁政禾,游杰刚.辽宁省菱镁矿及镁质耐火材料产业的发展战略[J].耐火材料,2008,42(3):219-222.
Zhang Guodong, Yuan Zhenghe, You Jiegang. Developing strategy of magnesite and magnesia-based refractories industry of Liaoning province[J]. Refractories, 2008, 42(3):219-222.
- [2] 张海燕,李根臣,王树伦.MC尼龙的应用研究进展[J].工程塑料应用,2010,38(12):88-90.
Zhang Haiyan, Li Gengchen, Wang Shulun. Research progress in applications of MC nylon[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 38(12):88-90.
- [3] 郭英凯,赵艳禹,赵国华,等.纳米MgO的制备[J].化学工程,2007,35(6):70-73.
Guo Yingkai, Zhao Yanyu, Zhao Guohua, et al. Preparation of nano MgO[J]. Chemical Engineering, 2007, 35(6):70-73.
- [4] 胡章文,饶丹丹.高纯纳米MgO制备工艺研究[J].矿冶工程,2006,26(5):68-71.
Hu Zhangwen, Rao Dandan. Preparation parameters of high-purity nanometer magnesium oxide[J]. Metallurgical Engineering, 2006, 26(5):68-71.
- [5] 章正熙,华幼卿.纳米碳酸钙湿法表面改性的研究及其机理探讨[J].北京化工大学学报,2002,29(3):49-52.
Zhang Zhengxi, Hua Youqing. Surface modification and adsorption mechanism of nanometer CaCO_3 [J]. Journal of Beijing University of Chemical Technology, 2002, 29(3):49-52.
- [6] 蒋红梅,郭人民.一种纳米MgO表面改性工艺的研究[J].无机盐工业,2005,37(1):26-28.
Jiang Hongmei, Guo Renmin. On surface modification of nanometer MgO[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2005, 37(1):26-28.
- [7] 刘俊宁,牛秀明.环氧树脂改性MC尼龙/碳纤维/二硫化钼复合材料的研制[J].工程塑料应用,2012,40(9):13-16.
Liu Junning, Niu Xiuming. Development of MC nylon modified by epoxy/carbon fiber/ MoS_2 composite[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(9):13-16.
- [8] 董金虎.聚合物基复合材料的增强增韧[J].中国塑料,2012,26(7):20-27.
Dong Jinhui. Reinforcement and toughening of polymer matrix composites[J]. China Plastics, 2012, 26(7):20-27.
- [9] 黄宏,王选伦,明浩.纳米 CaCO_3 对PE-HD/CF复合材料力学性能的影响[J].工程塑料应用,2014,42(5):30-33.
Huang Hong, Wang Xuanlun, Ming Hao. Effect of CaCO_3 content on mechanical properties of PE-HD/CF composites[J]. Engineering Plastics Application, 2014, 42(5):30-33.