

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.10.006

原位法 PA11 / SiC 复合材料的制备及力学性能研究*

弓亚琼^{1,2}, 王立言¹, 薛旭丹¹, 范琳琳¹

(1. 中北大学化工与环境学院, 太原 030051; 2. 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 太原 030001)

摘要:以经硅烷化处理的碳化硅(SiC)和11-氨基十一酸为原料,采用原位聚合法制备了尼龙(PA)11/SiC复合材料,并研究了所制得的复合材料的力学性能、形态结构及阻隔性能。结果表明, SiC的加入增大了PA11/SiC复合材料的冲击强度和断裂伸长率,当SiC质量分数为4%时复合材料的力学性能最好。SiC的加入还使复合材料的吸油值下降,阻隔性能增加。

关键词:尼龙11; 碳化硅; 复合材料; 力学性能; 阻隔性能

中图分类号: TQ342.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)10-0024-04

In-situ Preparation and Mechanical Properties of Nylon 11 / SiC Composites

Gong Yaqiong^{1,2}, Wang Liyan¹, Xue Xudan¹, Fan Linlin¹

(1. Chemical Industry and Ecology Institute, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001, China)

Abstract: Nylon 11 / SiC composites were in-situ prepared using 11-amino undecanoic acid and SiC as raw materials by melt blending, and their mechanical, morphology and barrier properties were investigated. The results indicate that the tensile strength and elongation at break of nylon 11 / SiC composites are increased with the addition of SiC. The mechanical properties are the best when SiC mass content is 4%. The oil absorption of composites is reduced, and the barrier properties are improved.

Keywords: nylon 11; silicon carbide; composite; mechanical property; barrier property

由无机材料填充聚合物制得的聚合物基复合材料,以其优异的性能在众多领域受到关注并得到发展。碳化硅(SiC)因其耐高温、耐腐蚀、导电性能好等特性,加入聚合物材料中能使复合材料的耐摩擦及耐磨损性能增加^[1-2],并使复合材料具有较高的强度^[3-5]和模量及良好的阻隔性能。笔者以经硅烷化处理的SiC和11-氨基十一酸为原料,采用原位聚合的方法制备了尼龙(PA)11/SiC复合材料,考察了复合材料的力学性能、形态结构及阻隔性能。

1 实验部分

1.1 原材料

11-氨基十一酸:纯度大于97%,山西省工程塑料工程技术研究中心;

抗氧剂:1098,分析纯,上海舰邦实业有限公司;

SiC:工业级,50 μm,山西省西科纳米科技有限公司;

硅烷偶联剂:KH-550,分析纯,南京联硅化工有限公司;

丙酮:分析纯,郑州卓利化工有限公司;

甲苯:分析纯,扬州市华香化工塑胶有限公司;

无水乙醇:分析纯,天津市博迪化工有限公司;

二甲苯:分析纯,南华祥化工有限公司。

1.2 仪器与设备

油浴锅:数显恒温,巩义市予华仪器有限公司;

注塑机:CJ110E型,震德塑料机械有限公司;

万能试验制样机:WZY-15型,北京冠测试验仪器有限公司;

电子万能拉力试验机:CMT型,深圳市新三思材料检测有限公司;

悬臂梁缺口冲击试验机:XJU-22型,承德市德盛检测设备有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:8400S型,日本岛津公司;

* 山西省科技攻关基金项目(20120321016-01),中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室开放课题基金项目(J13-14-909)

联系人:弓亚琼,博士后,主要从事高分子材料的合成、改性以及高性能化研究

收稿日期:2014-09-02

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6380LA 型, 日本 Jeol 公司;

真空烘箱: DZF-6210 型, 南京沃环科技实业有限公司;

电子天平: YP-202N 型, 上海精密科学仪器有限公司;

循环水式真空泵: SHZ-D 型, 上海予华仪器有限公司。

1.3 试样制备

(1) SiC 表面处理。

由于 SiC 本身与 PA11 的不相容性, 故采用硅烷偶联剂对 SiC 表面进行^[6]处理: 先将 SiC 放置于马弗炉中, 700℃煅烧 4 h 后过筛; 将 100 mL 的盐酸加入装有煅烧后的 SiC 粉体的三口烧瓶中, 充分搅拌 1 h, 真空抽滤, 反复 6 次, 放入烘箱中于 100℃下烘干, 研磨、装瓶; 将一定比例的甲苯和硅烷偶联剂混合后倒入烧瓶中, 搅拌 4 h, 趁热抽洗、过滤, 反复 3 次, 放入烘箱在 100℃下干燥。

(2) PA11 及 PA11 / SiC 复合材料的制备。

将干燥过的 11-氨基十一酸及 SiC 粉碎均匀后和抗氧化剂一起混合装入三口烧瓶中, 架置在油浴锅中 (浸入油中 2/3), 然后将烧瓶一个端口与装有三通阀的氮气瓶相连, 末端连接防倒吸装置; 对三口烧瓶先抽真空, 然后再充氮气, 反复 3~5 次后将油浴锅快速升温至 90℃, 再次重复抽真空充氮气, 恒温 30 min; 以每 30 min 升温 15℃的速率缓慢升温至 235℃, 恒温 3 h, 期间观察烧瓶上有无水滴或起雾现象出现, 有则需抽真空 5 min, 再充氮气 2 min, 反复 3 次, 直至雾气消失; 制备结束, 取出、打磨掉产物外壁上的玻璃及被氧化成分; 锯开成小块状, 按国标注塑成测试样条。

1.4 表征与测试

(1) 结构表征: 将材料锯成粉末样, 收集, 真空干燥 24 h, 彻底去除水分。取样品碎末和溴化钾以 1:100 质量比研磨压片后用 FTIR 仪进行表面结构分析。

(2) 断面结构分析: 将常温冲击测试的样条断面镀金后, 用 SEM 观察并拍照。

(3) 悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-2008 测试; 断裂伸长率按 GB/T 1040.4-2006 测试, 拉伸速度为 20 mm/min; 弯曲强度按 GB/T 9341-2008 测试, 测试速度为 10 mm/min。

(4) 吸油值测定: 将注塑样品裁成 2 cm × 1 cm

× 1 cm 的样条, 在 80℃下真空干燥 12 h, 称重, 记为 W_1 , 然后浸泡在装有二甲苯的烧杯中, 恒温 80℃的环境中密封、浸泡 12 h 后取出, 称重, 记为 W_2 , 再在 100℃下干燥 18 h 后称重, 记为 W_3 。吸油值按式 (1) 计算。

$$\text{吸油值} = (W_2 - W_3) / W_1 \times 100\% \quad (1)$$

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图 1 为硅烷化处理前后 SiC 的 FTIR 谱图。从图 1 可以看出, 处理前 SiC 在 500~900 cm^{-1} 间有伸缩的 C—Si 振动峰^[7], 在 1611 cm^{-1} 和 3452 cm^{-1} 处为吸收水峰。这表明, 经过醇解后的硅烷偶联剂产生的硅羟基与 SiC 表面被氧化后产生的羟基发生了反应, 并进一步伴随脱水反应而与 SiC 基体形成共价键链接, 产生了较强的化学键合作用; 处理后 SiC 在 500~900 cm^{-1} 和在 1120 cm^{-1} 处有变尖锐并增强的 C—Si 伸缩振动峰和弯曲振动峰, 在 3452 cm^{-1} 处和 1611 cm^{-1} 处存在缔合的氨基 (N—H) 伸缩振动峰和氨基 (N—H) 的面内弯曲振动峰。

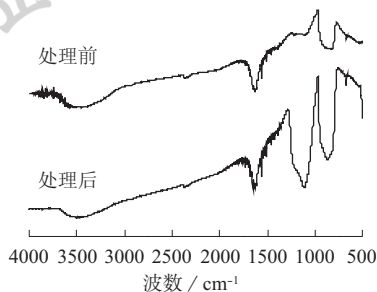


图 1 SiC 处理前后的 FTIR 谱图

图 2 为 PA11 及 PA11 / SiC 复合材料的 FTIR 谱图。在 PA11 的红外谱图中, 3291 cm^{-1} 处存在 N—H 基团的伸缩振动峰, 在 1551 cm^{-1} 处存在 N—H 基团的弯曲振动峰, 在 2932 cm^{-1} 处存在 C—H 的伸缩振动峰, 在 1664 cm^{-1} 处存在 C=O 基的伸缩振动峰; 在 PA11 / SiC 复合材料的 FTIR 谱图中可看出 C—Si, N—H 及 C=O 基的特征峰, 并且峰

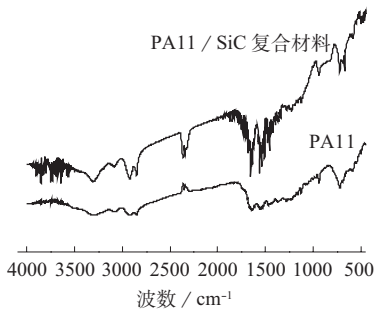


图 2 PA11 及 PA11 / SiC 纳米复合材料的 FTIR 谱图

强度增强,说明经过处理的 SiC 与 PA11 基体间发生了化学作用。

2.2 PA11 / SiC 复合材料的力学性能

(1) 冲击强度。

图 3 为不同 SiC 含量的 PA11 / SiC 复合材料的冲击强度曲线。由图 3 可知:(1) 纯 PA11 的冲击强度为 4.77 kJ/m^2 , 添加 SiC 后, 复合材料的冲击强度均高于纯 PA11。当 SiC 质量分数为 4% 时, 复合材料的冲击强度为纯 PA11 的 1.81 倍, 达到最大值 8.63 kJ/m^2 ; (2) 随着 SiC 含量的继续增加, 复合材料的冲击强度反而下降。其原因为当 SiC 含量不超过 4% 时, 经硅烷化处理的 SiC 均匀地分布在 PA11 基体中, 并和 PA11 的大分子间具有较强的键合作用。在受到外力时, 细小的 SiC 粉体可大量引发银纹现象^[8-9], 吸收大部分冲击能量, 使基体屈服, 增强复合材料的冲击强度。当 SiC 含量继续增加时, 冲击强度下降得很快, 这是由于当 SiC 含量过高时, 在 PA11 基体中不能均匀分布, 产生了“团聚”现象, 且 SiC 粉体本身具有较高的表面能作用, 使分子间的二次“团聚”现象加剧, SiC 和 PA11 基体之间的相互作用减弱, 使得复合材料的刚性提高, 复合材料的冲击强度降低。

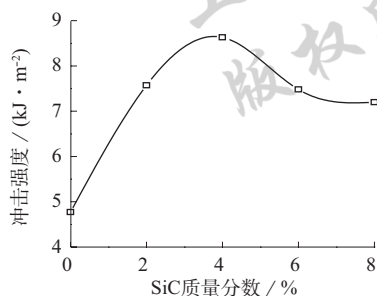


图 3 SiC 含量对复合材料冲击强度的影响

(2) 断裂伸长率。

图 4 为不同 SiC 含量复合材料的断裂伸长率曲线。由图 4 可看出, 随着 SiC 含量的增加, 复合材料的断裂伸长率呈现先上升后下降的趋势。导致这种现象的原因是: 当 SiC 质量分数小于 4% 时, SiC 均匀地分散在 PA11 基体中, 与 PA11 分子链间产生较强的化学作用, 使链间产生化学交联, 限制了分子链的移动, 导致断裂伸长率上升, 但是当 SiC 质量分数大于 4% 时, SiC 由于加入量太多, 容易发生团聚, 减弱了与 PA11 间的化学作用, 从而促进了分子链的移动^[9], 所以断裂伸长率下降, 但是随着 SiC 含量的继续增加, SiC 只能起到常规填料的作用, 这时 SiC 粉体与 PA11 的结合处为应力最集中、缺陷最多

的地方, 在外力作用下最容易发生断裂, 所以断裂伸长率降低。

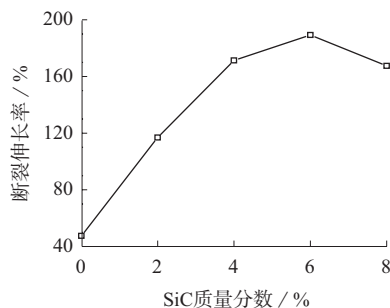


图 4 SiC 含量对复合材料断裂伸长率的影响

(3) 弯曲强度。

SiC 含量对 PA11 / SiC 复合材料弯曲强度的影响如图 5 所示。由图 5 可知, 纯 PA11 的弯曲强度为 41.26 MPa 。复合材料的弯曲强度随 SiC 含量的增加先提高后降低。当 SiC 的质量分数为 4% 时, 弯曲强度达最大值, 为 48.40 MPa 。出现这种变化的原因: 较少量的 SiC 能很容易、较均匀地分散于基体中, 并且经硅烷化处理的 SiC 表面有羟基, 与 PA11 分子链的端氨基之间产生了较强作用, 起着分散、传递应力的作用^[10], 使得材料的弯曲强度上升; 当 SiC 含量过高时, SiC 在基体里易产生团聚现象, 从而成为材料受力时的应力集中点, 易在外力作用下断裂、变形, 整体上降低了材料的弯曲强度。

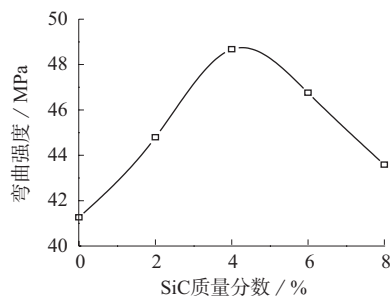
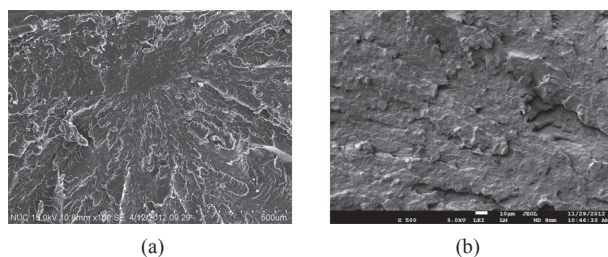


图 5 SiC 含量对复合材料弯曲强度的影响

(4) 冲击断面形态。

PA11 及其复合材料 (SiC 质量分数为 4%) 的缺口冲击断面 SEM 照片见图 6。由图 6 可以看出, 纯



a—PA11 ; b—PA11 / SiC 复合材料

图 6 PA11 及其复合材料的缺口冲击断面 SEM 照片

PA11 的冲击断裂属于脆性断裂,断裂表面呈平滑切片状。而复合材料的冲击断面成不规则、较粗糙的撕裂片状,基体有界面脱粘而产生的空洞,呈韧性断裂的特征,说明在受到外力作用后,基体有很大的塑性变形,为半脆性半韧性断裂。

2.3 阻隔性能

复合材料的阻隔性能可通过吸油值来表征,图 7 为 PA11 及 PA11 / SiC 复合材料的吸油值变化曲线。从图 7 可以看出,PA11 的吸油值为 4.6%,PA11 / SiC 复合材料的吸油值随着 SiC 含量的增加而降低,当 SiC 质量分数为 8% 时,PA11 / SiC 复合材料的吸油值仅为 0.85%。产生这种现象的原因是 PA11 分子链上的酰胺基具有强极性,使得分子间结合较为紧密,所以 PA11 本身具有一定的阻隔性能;经硅烷化处理的 SiC 表面具有强极性的羟基官能团,与 PA11 分子链段的端氨基的分子键合作用较强,延长了溶剂分子的渗透路线,使复合材料的吸油值下降^[11],表明材料的阻隔性变好。

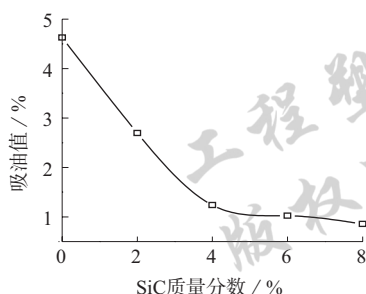


图 7 不同 SiC 含量的复合材料吸油值变化曲线

3 结论

(1) 对比 SiC 材料硅烷化处理前后的红外特征峰,氨基官能团的出现说明对 SiC 进行的表面硅烷化处理较为成功。

(2) 力学性能测试显示,当 SiC 质量分数为 4% 时,复合材料的力学性能最好。

(3) SEM 分析结果说明,经过硅烷化处理的 SiC 可均匀地分散在 PA11 基体中。

(4) 阻隔性能测试表明,复合材料的吸油值随着 SiC 粉体的加入呈现降低趋势,表明 SiC 的加入显著提高了材料的阻隔性能。

参考文献

[1] 季秋龙,章明秋,容敏智,等. 纳米碳化硅填充环氧树脂复合材料的摩擦磨损特性[J]. 复合材料学报,2004,24(6):14-20.
Ji Qiulong, Zhang Mingqiu, Rong Minzhi, et al. Tribological

properties of nanosized silicon carbide filled epoxy composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica,2004,24(6):14-20.
[2] 李春华,齐暑华,张剑,等. 碳化硅在聚合物中的应用[J]. 中国塑料,2006,20(5):10-13.
Li Chunhua, Qi Shuhua, Zhang Jian, et al. Application of silicon carbide in polymers[J]. China Plastics,2006,20(5):10-13.
[3] 郭向云,靳国强,王英勇. 高比表面碳化硅制备及其作为催化剂载体的应用[J]. 物理化学学报,2010,26(4):1143-1150.
Guo Xiangyun, Jin Guoqiang, Wang Yingyong. Preparations and catalytic applications of high surface area silicon carbide[J]. Acta Physico-Chimica Sinica,2010,26(4):1143-1150.
[4] 甘小荣,薛方红,黄昊,等. SiC / C 纳米复合材料的制备与性能表征[J]. 材料工程,2014(2):75-80.
Gan Xiaorong, Xue Fanghong, Huang Hao, et al. Preparation and characterization of SiC / C nanocomposite[J]. Journal of Materials Engineering,2014(2):75-80.
[5] Zhao Juan, Wang Gui, Guo Quanguai, et al. Microstructure and property of SiC coating for carbon materials[J]. Fusion Engineering and Design,2007,82(4):363-368.
[6] 铁生年,李星. 硅烷偶联剂对碳化硅粉体的表面改性[J]. 硅酸盐学报,2011,39(3):409-413.
Tie Shengnian, Li Xing. Surface modification of SiC powder with silane coupling agent[J]. The Chinese Ceramic Society,2011,39(3):409-413.
[7] 王景雨,王志强,焦晨旭,等. PA11 / SiC 复合材料非等温结晶动力学研究[J]. 塑料科技,2013(7):51-56.
Wang Jingyu, Wang Zhiqiang, Jiao Chenxu, et al. Study on non-isothermal crystallization kinetics of PA11 / SiC[J]. Plastics Science and Technology,2013(7):51-56.
[8] 李迎春,胡国胜,唐卫平,等. 尼龙 11 / 蒙脱土纳米复合材料的结晶行为[J]. 高分子材料科学与工程,2006,22(4):172-175.
Li Yingchun, Hu Guosheng, Tang Weiping, et al. Crystallization behavior of nylon11 / montmorillonite nanocomposites[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2006,22(4):172-175.
[9] Liu Tianxi, Mo Zhishen, Wang Shang, et al. Isothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ketone) (PEEK)[J]. European Polymer Journal,1997,33(9):1405-1414.
[10] 张云升. 尼龙 11 / 白炭黑纳米复合材料的原位制备、结构及性能研究[D]. 太原: 中北大学,2011.
Zhang Yunsheng. In-situ preparation, structure and properties of nylon11 / silica nanocomposites[D]. Taiyuan:North University of China,2011.
[11] 董欣伟. 聚乙烯 / 尼龙共混阻隔材料的制备及其性能研究[D]. 长春: 长春工业大学,2011.
Dong Xinwei. The preparation and research of HDPE / PA6 barrier material[D]. Changchun:Changchun University of Technology,2011.