

# 多孔 PMMA/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的制备及其压缩力学性能<sup>\*</sup>

姜 勇 胡朝晖 丁燕怀 尹久仁 许 福 张 平

(湘潭大学土木工程与力学学院,湘潭大学流变力学研究所,湘潭 411105)

**摘要** 通过甲基丙烯酸甲酯本体聚合发泡的新方法,制备了多孔聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/TiO<sub>2</sub>纳米复合材料,对所得复合材料的压缩力学性能进行研究。结果表明,复合材料的压缩应力-应变曲线具有多孔泡沫材料明显的线弹性段、塑性屈服平台段及致密段特征;随着纳米 TiO<sub>2</sub> 含量的增加,复合材料的压缩弹性模量和压缩强度也随之增大;而对于相同纳米 TiO<sub>2</sub> 含量的复合材料来说,随着变形速率的增大,材料的压缩强度随之增大。

**关键词** 甲基丙烯酸甲酯 PMMA TiO<sub>2</sub> 压缩力学性能

近年来,聚合物纳米复合材料在发泡方面的研究和应用受到了广泛关注,O. Masami 等<sup>[1]</sup>较早报道了聚丙烯/蒙脱土(MMT)纳米复合材料的微孔发泡,自此以后,陆续有相关的研究报道了聚苯乙烯/MMT<sup>[2]</sup>、尼龙 6/MMT<sup>[3]</sup>、聚氨酯/MMT<sup>[4]</sup>、聚乳酸/MMT<sup>[5]</sup>等聚合物纳米复合材料的微孔发泡。

多孔聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)作为泡沫塑料的一种,因为其基体内含有大量气泡,从而具有质轻、省料、隔热、能吸收冲击载荷等特性,适合做包装、航空和汽车工业零部件、隔音材料等。纳米 TiO<sub>2</sub> 具有良好的耐候性、耐化学腐蚀性、化学稳定性、热稳定性、光敏性、抗菌性、抗紫外线性等特点。TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒还具有独特的光学催化特性。

将纳米 TiO<sub>2</sub> 加入 PMMA,可以改善 PMMA 的力学性能,还能提高它的抗紫外线辐射性能。笔者通过甲基丙烯酸甲酯本体聚合发泡的新方法,制备了多孔 PMMA/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料,并对其压缩力学性能进行了实验研究。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原材料

甲基丙烯酸甲酯:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;

偶氮二异丁腈:分析纯,上海三浦化工有限公司;

纳米 TiO<sub>2</sub>:自制。

### 1.2 设备及仪器

恒温磁力搅拌器:HJ-3 型,常州国华电器有限公司;

电热鼓风干燥箱:101A-2 型,上海试验仪器总厂;

超声波清洗仪:KQ5200B 型,昆山市超声仪器有限公司;

电子万能试验机:CSS-44020 型,机械工业部长春试验机研究所。

### 1.3 试样制备

#### (1) 纳米 TiO<sub>2</sub> 的制备

将 10 mL Ti(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 和 10 mL 蒸馏水的混合溶液与 13 mL 50% 的 NH<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O 同时滴入搅拌中的 20 mL 无水乙醇(其中溶有 0.075 g 的分散剂聚乙二醇)中,滴定完成后继续搅拌,得到白色乳浊液。将溶液用离心机离心数次,得到白色的溶胶。溶胶在 80℃ 保温 24 h 左右,然后在 600℃ 下热处理 2 h,得到 TiO<sub>2</sub> 纳米颗粒<sup>[6]</sup>。

#### (2) 多孔 PMMA/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的制备

量取甲基丙烯酸甲酯 300 mL,放入分液漏斗中,用 100 mL 5% 的 NaOH 溶液洗涤,充分摇动待完全分层后从分液漏斗下部放掉 NaOH 溶液层,重复操作 3 次,除去甲基丙烯酸甲酯中的阻聚剂对苯醌。再用蒸馏水洗涤 3 次,每次用量 100 mL。从分液漏斗上部倒出甲基丙烯酸甲酯,干燥,备用。

准确称取偶氮二异丁腈 0.3 g,加入到 30 g 甲基丙烯酸甲酯中,然后加入一定量的自制纳米 TiO<sub>2</sub> 粉体;先用磁力搅拌器搅拌 60 min,再用超声波分散 10 min,然后水浴加热至 40~50℃,在此温度下聚合 1~2 h,得到粘稠的液体。然后将此粘稠液体倒入模板中,移入电热鼓风干燥箱中,升温至 65~75℃ 聚合,得到多孔 PMMA/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料<sup>[7]</sup>。

制备 4 种纳米 TiO<sub>2</sub> 质量分数分别为 1%、3%、5% 和 10% 的直径为 55 mm、高度为 30 mm 圆柱体试样。

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金资助项目(10672138)、湖南省教育厅资助项目(07A071.09C951)

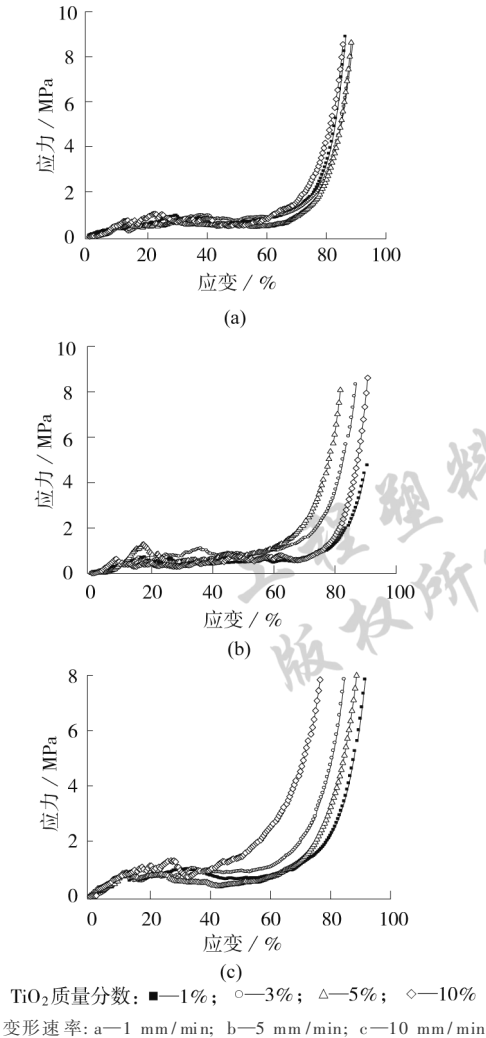
1.4 性能测试

单轴压缩力学性能按 GB 8813 - 1988 测试, 温度为 20℃, 相对湿度为 50%。

2 结果与讨论

2.1 纳米 TiO<sub>2</sub> 含量对复合材料压缩性能的影响

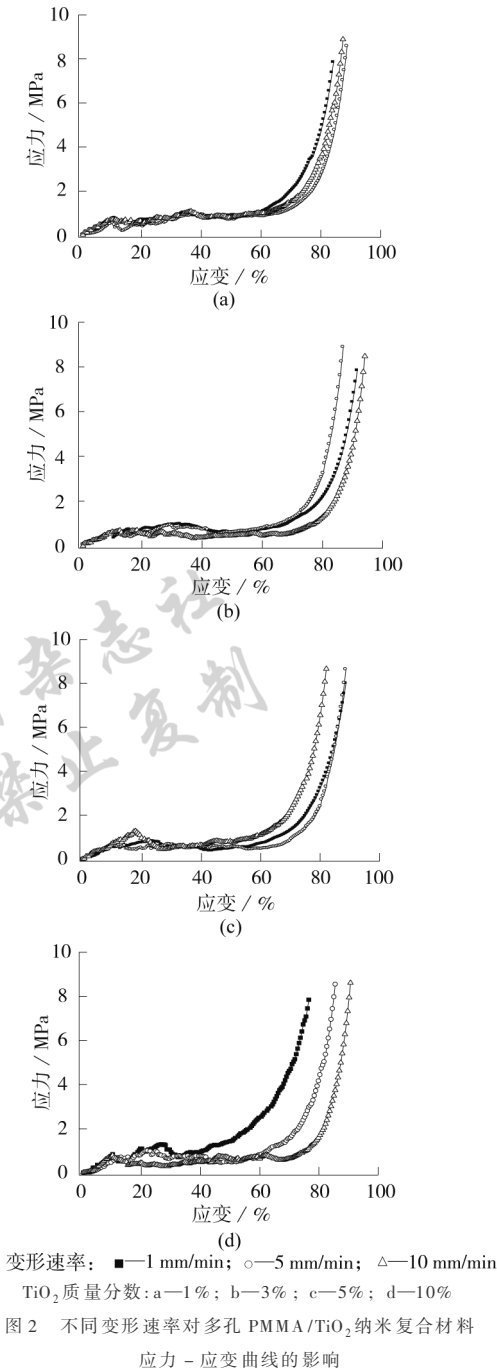
图 1 示出纳米 TiO<sub>2</sub> 含量对多孔 PMMA/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料压缩应力 - 应变曲线的影响。



从图 1 可以看出, 复合材料的压缩应力 - 应变曲线具有多孔泡沫材料明显的线弹性段、塑性屈服平台段及致密段特征。随着纳米 TiO<sub>2</sub> 含量的增加, 复合材料的压缩强度也相应增大。

2.2 变形速率对复合材料压缩性能的影响

图 2 是不同变形速率对多孔 PMMA/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料压缩应力 - 应变曲线的影响。从图 2 可以看出, 在线弹性段及塑性屈服平台段, 当 TiO<sub>2</sub> 含量



相同时, 随着变形速率的增加, 试样在达到相同应变时所对应的应力值并没有明显增大, 这说明多孔 PMMA/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料在准静态压缩过程中并不具有明显的应变率效应。

2.3 复合材料的压缩力学性能

根据压缩应力 - 应变曲线, 得到了多孔 PMMA/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的压缩力学性能参数。取变形为 10% 时所对应的应力、应变来计算多孔 PMMA/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的压缩弹性模量, 其结果见表 1。从

表 1 多孔 PMMA/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的压缩力学性能

| TiO <sub>2</sub> 质量<br>分数 / % | 变形速率 /<br>mm · min <sup>-1</sup> | 压缩弹性<br>模量 / MPa | 压缩弹性模量平<br>均值 / MPa | 压缩强度 /<br>MPa |
|-------------------------------|----------------------------------|------------------|---------------------|---------------|
| 1 %                           | 1                                | 5.888            | 6.031               | 7.77          |
|                               | 5                                | 6.034            |                     | 7.83          |
|                               | 10                               | 6.171            |                     | 8.37          |
| 3 %                           | 1                                | 6.658            | 6.861               | 7.83          |
|                               | 5                                | 6.837            |                     | 8.03          |
|                               | 10                               | 7.087            |                     | 8.56          |
| 5 %                           | 1                                | 7.027            | 7.033               | 7.91          |
|                               | 5                                | 6.807            |                     | 8.17          |
|                               | 10                               | 7.264            |                     | 8.62          |
| 10 %                          | 1                                | 8.141            | 7.871               | 7.94          |
|                               | 5                                | 7.774            |                     | 8.34          |
|                               | 10                               | 7.698            |                     | 8.86          |

表 1 可以看出,随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增加,复合材料的压缩弹性模量和压缩强度随之增大;而对于相同 TiO<sub>2</sub> 含量的复合材料来说,随着变形速率的增大,复合材料的压缩强度也随之增大。

3 结论

(1) 采用甲基丙烯酸甲酯本体聚合发泡的新方法,制备了多孔 PMMA/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料。该方法步骤简单,易于操作。

(2) 多孔 PMMA/TiO<sub>2</sub> 纳米复合材料的压缩应力-应变曲线具有多孔泡沫材料明显的线弹性段、塑性屈服平台段及致密段特征;在准静态压缩过程中并不具有明显的应变率效应;随着 TiO<sub>2</sub> 含量的增

加,复合材料的压缩弹性模量和压缩强度随之增大;而对于相同 TiO<sub>2</sub> 含量的复合材料来说,随着变形速率的增大,复合材料的压缩强度也随之增大。

参考文献

[ 1 ] Masami O, Pham H N, Pralay M, et al. Biaxial flow-induced alignment of silicate layers in polypropylene/clay nanocomposite foam[ J ] . Nano letters, 2001( 1 ) : 503 - 505 .

[ 2 ] Han Xiangmin, Zeng Changchun, James Lee L, et al. Extrusion of polystyrene nanocomposite foams with supercritical CO<sub>2</sub> [ J ] . Polymer Engineering and Science, 2003, 43: 1261 - 1275 .

[ 3 ] Yuan Mingjun, Turng L S, Gong Shaoqin, et al. Study of injection molded microcellular polyamide-6 nanocomposites[ J ] . Polymer Engineering and Science, 2004, 44: 673 - 686 .

[ 4 ] Cao Xia, James Lee L, Widya Tomy, et al. Polyurethane/clay nanocomposites foams: processing, structure and properties[ J ] . Polymer, 2005, 46: 775 - 783 .

[ 5 ] Di Yingwei, Salvatore Iannace, Ernesto D M, et al. Poly( lactic acid ) /clay nanocomposites: thermal, rheological properties and foam processing[ J ] . Journal of Polymer Science, 2005, 43: 689 - 698 .

[ 6 ] Jiang Yong, Zhang Ping, Liu Zuwu, et al. The preparation of porous nano-TiO<sub>2</sub> with high activity and the discussion of the cooperation photocatalysis mechanism[ J ] . Materials Chemistry and Physics, 2006, 99: 498 - 504 .

[ 7 ] 张平, 丁燕怀, 姜勇, 等. 发泡聚合物基无机纳米复合材料及其制备方法: 中国, CN200610032369. 6[ P ] . 2009-04-08 .

PREPARATION AND THE COMPRESSIVE MECHANICS PROPERTIES OF THE POROUS PMMA/TiO<sub>2</sub> NANOCOMPOSITES

Jiang Yong, Hu Zhaozhui, Ding Yanhuai, Yin Jiuren, Xu Fu, Zhang Ping

( College of Civil Engineering & Mechanics, Institute of Mechanics, Xiangtan University, Xiangtan 411105, China)

**ABSTRACT** The porous PMMA/TiO<sub>2</sub> nanocomposites were prepared by methyl methacrylate bulk polymerization foaming method. Their compressive mechanics properties were studied. The results indicated that the compressive stress-strain curves of the nanocomposites had obvious three phases characters of the porous foams, i. e., linear elastic phase, plastic yield flat phase and compact phase. With increasing of the nanograins content, the compressive elastic modulus and compressive strength of the nanocomposites increased. At the same nanograins content, their compressive strength increased with the increasing of the deformation rate.

**KEYWORDS** methyl methacrylate, PMMA, TiO<sub>2</sub>, compressive mechanics property

预计未来车用塑料用量可达到 10% ~11%

作为车用塑料轻质材料,塑料及其复合材料不仅可减轻零部件约 40% 的质量,而且还可使采购成本大幅降低,所以近年来汽车用塑料的用量迅速上升。车用塑料可以使车减重且制造成本低、性能优异、功能广泛,能使汽车在轻量化、安全性和制造成本等几方面获得更多的突破。据介绍,如果欧洲汽车都采用 PC 材料替代车窗侧和后窗的玻璃,使车身轻量化,可每年节省 21 亿 L 燃油,相当于 24 亿欧元。另外,由于车用塑料的使用使得汽车的整体质量减轻,因此欧洲每

年可减少 10000 kt CO<sub>2</sub> 的排放。

目前在发达国家车用塑料现已占塑料总消耗量的 7% 以上,预计不久的将来车用塑料的用量可达到 10% ~11%。随着汽车轻量化的发展趋势,预计到 2030 年,发达国家汽车平均车用塑料的用量将达到 500 kg 以上。车用塑料今后的发展方向一方面是开发结构件、外装件用的增强塑料、工程塑料、高性能复合材料,另一方面,车用塑料零部件呈现模块化供应、专业化生产、技术含量更高等趋势,同时对材料的可回收性要求更高。( 慧聪)