

MC 尼龙 6/纳米 ZnO 复合材料的研究^{*}

周 莉^{1,2} 臧树良¹ 田彦文²

(辽宁石油化工大学化学与材料学院,抚顺 113001; 2. 东北大学材料与冶金学院,沈阳 110004)

摘要 采用硅烷偶联剂 KH-550 修饰纳米 ZnO,制备了 MC 尼龙 6/纳米 ZnO 复合材料。力学性能测试表明,当纳米 ZnO 质量分数为 1% 时复合材料的力学性能最优,拉伸强度比纯 MC 尼龙 6 提高 25.6%,断裂伸长率提高 165.6%,简支梁冲击强度提高 70.1%,这说明纳米 ZnO 可起到同时增强增韧的作用。扫描电子显微镜分析表明,纳米 ZnO 质量分数为 1% 时,纳米 ZnO 在 MC 尼龙 6 基体中分散最好,达到了纳米级分散;由 X 衍射分析发现,纳米 ZnO 没有改变 MC 尼龙 6 的结晶形态,纳米 ZnO 质量分数为 1% 时复合材料的结晶形态结构优越。

关键词 原位聚合 法 MC 尼龙 6 纳米 ZnO 硅烷偶联剂

纳米材料由于平均粒径小、表面原子多、比表面积大和表面能高,因而显示出独特的小尺寸效应、表面效应等特性,具有许多常规材料无可比拟的性能^[1-3]。

目前有关纳米材料改性铸型(MC)尼龙的研究已有一些成果^[4-9],但是采用硅烷偶联剂修饰纳米 ZnO 合成的 MC 尼龙 6/纳米 ZnO 复合材料还未见报道。纳米 ZnO 与聚合物具有良好的相容性,掺混到聚合物中可制得具有良好静电屏蔽性的材料^[10],另外纳米 ZnO 的填充对 PA6 复合材料摩擦系数的改善有明显的效果^[11]。MC 尼龙的主要用途是代替金属制作轴承、轴瓦和齿轮等摩擦副部件,纳米 ZnO 非常适用于提高 MC 尼龙的综合性能,而且纳米 ZnO 的成本较低,具有一定经济价值。

纳米材料改性 MC 尼龙 6 是通过纳米材料在 MC 尼龙 6 中的分散来达到改性的目的,纳米材料的修饰和分散直接影响到 MC 尼龙 6/纳米 ZnO 复合材料的性能。通过对纳米粒子的表面处理(改性)既可以减小纳米粒子之间的相互作用,有效防止纳米粒子的团聚,又可以增强纳米粒子与聚合物基体的相容性。这是因为通用的表面活性剂的亲水端能与纳米粒子表面的羟基反应,其另一端亲油性较好,能与基体分子反应,使纳米粒子在聚合物基体中均匀分散,起到增强增韧基体的作用。有机硅烷偶联剂是一种较好的无机粒子表面改性剂,周燕等^[12]对硅烷偶联剂改性纳米 ZnO 的作用机理进行了深入的研究;刘卫平、陈尔凡等^[13-14]用硅烷偶联剂对纳米 ZnO 晶须进行了表面改性;梁中华、张海渡等^[15-16]将硅烷偶联剂用于纳米 ZnO 粉体表面改性,均取得了较好的效果。由于硅烷偶联剂 KH-550 与 MC 尼龙 6 的单体己内酰胺有良好的相容性,

所以笔者采用 KH-550 修饰纳米 ZnO 并合成了 MC 尼龙 6/纳米 ZnO 复合材料,并对其进行了表征。

1 实验部分

1.1 主要原料

己内酰胺:工业纯,日本进口;

NaOH:分析纯,沈阳化学试剂厂;

2,4-甲苯二异氰酸酯(TDI):分析纯,天津市运盛化学试剂科技有限公司;

纳米 ZnO:粒径 20 nm,浙江舟山明日纳米材料有限公司;

硅烷偶联剂:KH-550,盖州市恒达化工有限责任公司。

1.2 设备、仪器

电热鼓风干燥箱:101-1 型,上海阳光实验仪器有限公司;

旋片真空泵:2XZ-4 型,巩义市英谷予华仪器厂;

真空干燥箱:DZ-1A 型,天津市泰斯特仪器有限公司;

超声波清洗器:KQ-2500 型,巩义市英谷予华仪器厂;

集热式恒温加热磁力搅拌器:DF-101S 型,巩义市英谷予华仪器厂;

万能材料拉伸机:5567 型,英国 Anstron 公司;

冲击试验机:IMPATS-15 型,意大利 Acsfaar 公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6360LV 型,日本 JEOL 公司;

^{*} 国家自然科学基金资助项目(50174015)

收稿日期:2008-01-13

X 射线衍射 (XRD) 仪: D/max - RB 型, 日本理学公司。

1.3 试样制备

(1) 纳米 ZnO 的修饰

将预先真空干燥的纳米 ZnO 加入到一定量的溶剂中, 在超声状态下滴加已溶解稀释的硅烷偶联剂, 边搅拌边加热一定时间, 过滤、洗涤、烘干、研细, 备用。

(2) 纳米复合材料试样制备

将己内酰胺熔融后按配方加入一定量的修饰纳米 ZnO, 除水一定时间, 超声分散, 加入适量 NaOH, 在减压状态下继续加热使物料反应一段时间, 加入 TDI 活化剂, 摇匀, 浇铸于事先预热好的模具中, 把模具放入烘箱中加热聚合, 30 min 后脱模, 即成型为试样。试样编号见表 1。

表 1 试样编号

编 号	纳米 ZnO 质量分数 / %
G9	1
G7	2
G8	3

1.4 性能测试与表征

拉伸性能参照 GB/T 1040 - 1992 测试;
冲击性能参照 GB/T 1043 - 1993 测试;
将试样脆断、喷金, 用 SEM 观察微观形貌并拍照;

用 XRD 仪检测材料结构, 检测条件为 Cu K α 辐射, 管压 40 kV, 管流 100 mA。

2 结果与讨论

2.1 MC 尼龙 6 / 纳米 ZnO 复合材料的力学性能

图 1 为纳米 ZnO 含量对 MC 尼龙 6 / 纳米 ZnO 复合材料拉伸性能的影响。

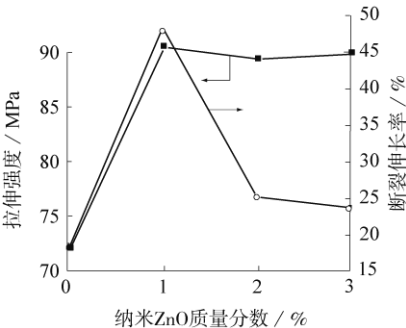


图 1 纳米 ZnO 含量对 MC 尼龙 6 / 纳米 ZnO 复合材料拉伸性能的影响

由图 1 可见, 纳米 ZnO 的加入使 MC 尼龙 6 / 纳米 ZnO 复合材料的拉伸强度提高。随着纳米 ZnO

含量的增加, 复合材料的拉伸强度出现了先增加后降低的趋势, 当纳米 ZnO 的质量分数为 1% 时, 复合材料的拉伸强度最高, 达到 90.45 MPa, 比纯 MC 尼龙 6 提高 25.6%。

由图 1 还可看出, 纳米 ZnO 的加入使 MC 尼龙 6 / 纳米 ZnO 复合材料的断裂伸长率有了大幅度提高, 随着纳米 ZnO 含量的增加, 复合材料的断裂伸长率也出现了先增加后降低的趋势, 当纳米 ZnO 质量分数为 1% 时, 复合材料的断裂伸长率最大, 达到 48.34%, 比纯 MC 尼龙 6 的断裂伸长率提高 165.6%。

图 2 为纳米 ZnO 含量对 MC 尼龙 6 / 纳米 ZnO 复合材料冲击强度的影响。由图 2 可见, 当纳米 ZnO 质量分数为 1% 时, MC 尼龙 6 / 纳米 ZnO 复合材料的冲击强度最大, 达到 12.08 kJ/m², 比纯 MC 尼龙 6 提高 70.1%。随着纳米 ZnO 含量的进一步增加, 复合材料的冲击强度呈起伏状大幅度降低。

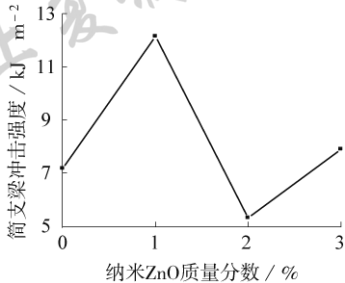


图 2 纳米 ZnO 含量对 MC 尼龙 6 / 纳米 ZnO 复合材料冲击强度的影响

综上所述, 在 MC 尼龙 6 中加入质量分数为 1% 的硅烷偶联剂修饰纳米 ZnO 时, 所合成的 MC 尼龙 6 / 纳米 ZnO 复合材料的综合力学性能最优。这说明纳米 ZnO 对 MC 尼龙 6 可起到同时增强增韧的作用。这是由于纳米 ZnO 的粒径小、比表面积大、表面层内原子所占的比例大、表面的缺陷多, 能与 MC 尼龙 6 基体形成多而结合良好的界面, 两者的相互作用对聚合物基体起到了同时增强增韧的作用。随着纳米 ZnO 含量的进一步增加, 复合材料的各项力学性能都出现了降低的趋势, 这是因为纳米 ZnO 的分散具有一定的饱和值, 当其用量超过某一限度时, 纳米 ZnO 就容易发生团聚, 使粒子间的相互作用减弱, 成为最薄弱的环节, 在复合材料内部形成缺陷, 当受到外力时, 此处最先破坏, 力学性能反而降低。

2.2 MC 尼龙 6 / 纳米 ZnO 复合材料的结构和微观形貌

图 3 为不同纳米 ZnO 含量的 MC 尼龙 6 / 纳米

ZnO 复合材料的 XRD 谱图。表 2 列出 3 种 MC 尼龙 6/纳米 ZnO 复合材料的 XRD 谱图计算数据。

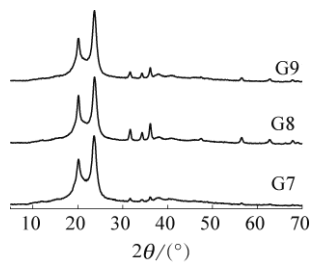


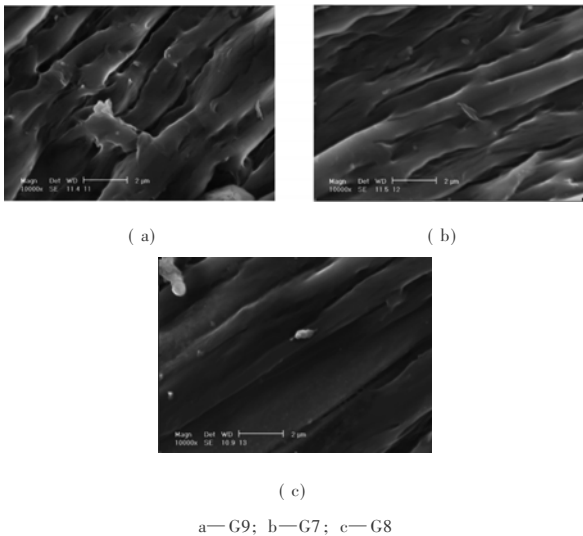
图 3 MC 尼龙 6/ZnO 纳米复合材料的 XRD 谱图

表 2 MC 尼龙 6/纳米 ZnO 复合材料的 XRD 谱图计算数据

试样	相对结晶度 /%	ZnO(100) 峰强度	α_1 / α_2
G7	81.2	1 296	0.60
G8	79.2	2 225	0.72
G9	85.7	627	0.65

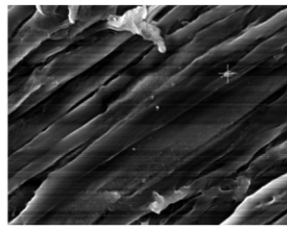
由图 3、表 2 可见,MC 尼龙 6/纳米 ZnO 复合材料的特征衍射峰均出现在 20.0°和 23.9°左右,这是 MC 尼龙 6 在(200)和(002,202)晶面的 α 晶的特征衍射峰,说明纳米 ZnO 没有改变 MC 尼龙 6 的结晶形态。G9 与 G7 和 G8 相比,相对结晶度高,说明试样的力学强度高;纳米 ZnO 的峰强度相对较低,说明纳米 ZnO 分散得好。从 3 种试样综合结晶形态和纳米 ZnO 的分散情况看,G9 试样优于 G7、G8 试样。

图 4 为 3 种 MC 尼龙 6/纳米 ZnO 复合材料的 SEM 照片(图 4 中白色小亮点为纳米 ZnO,黑色暗区为 MC 尼龙 6 基体,大片白色亮区是脆断后突出来的 MC 尼龙 6 基体)。从图 4 可以看出,G9 试样中纳米 ZnO 粒径小于 100 nm,粒子分布均匀;而 G8 试样出现了大块白色体,对 G8 试样独立的大块白

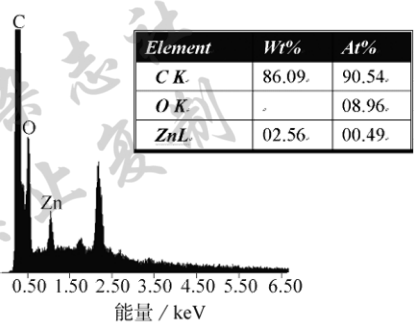


色体进行能谱检测见图 5,证实大块白色体是纳米 ZnO 的团聚体而不是基体。说明当纳米 ZnO 的质量分数达到 3% 时,已经出现较为严重的团聚现象。与力学性能测试数据相符。

由图 4 可见,用质量分数为 1% 硅烷偶联剂修饰纳米 ZnO 所合成的 MC 尼龙 6/纳米 ZnO 复合材料中纳米 ZnO 在 MC 尼龙 6 中的分散性最好。



(a)



(b)

a—G8; b—在 a 图上固定一点的能谱图

图 5 G8 试样的能谱检测

3 结论

采用硅烷偶联剂修饰纳米 ZnO 合成了 MC 尼龙 6/纳米 ZnO 复合材料。力学性能测试表明,当纳米 ZnO 质量分数为 1% 时复合材料的力学性能最优,拉伸强度比纯 MC 尼龙 6 提高 25.6%,断裂伸长率提高 165.6%,简支梁冲击强度提高 70.1%。这说明纳米 ZnO 对 MC 尼龙 6 起到了同时增强增韧的作用。SEM 分析表明,纳米 ZnO 质量分数为 1% 时,纳米 ZnO 在 MC 尼龙 6 基体中达到了纳米级分散,分散性最好;由 XRD 分析发现,纳米 ZnO 质量分数为 1% 时所合成的纳米复合材料的综合结晶结构形态优越,但纳米 ZnO 没有改变 MC 尼龙 6 的结晶形态。

参考文献

[1] Tao Jiang, Wang Yuhua, Yeh J T, et al. Study on solvent permeation resistance properties of nylon 6/clay nanocomposite[J]. European Polymer, 2005, 41: 459 - 466.

[2] Fornes T D, Paul D R. Structure and properties of nanocomposite base on nylon-11 and nylon-12 compared with those based on nylon-6[J]. Macromolecules, 2004, 37: 7 698 - 7 709.

[3] Dong Weifu, Liu Yiqun, Zhang Xiaohong, et al. Preparation of

图 4 3 种 MC 尼龙 6/纳米 ZnO 复合材料试样的 SEM 照片

- high barrier and exfoliated-type nylon-6/ultrafine full-vulcanized powdered rubber/clay nanocomposites[J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 4 551 - 4 553.
- [4] 李国禄,刘金海,李玉平,等. 纳米 Si_3N_4 颗粒填充铸型尼龙的摩擦学性能研究[J]. *河北工业大学学报*, 2002, 31(1): 92 - 94.
- [5] 余鼎声,张楠,徐日炜,等. 阴离子开环原位聚合法制备尼龙 6/蒙脱土混杂复合材料[J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2000, 27(4): 32 - 35.
- [6] 林轩,张平民,曾余平,等. MC 尼龙/纳米 CaCO_3 复合材料的制备及力学性能研究[J]. *工程塑料应用*, 2005, 33(7): 7 - 9.
- [7] 陈婉吟,林志勇,杨俊,等. MC 尼龙 6/ TiO_2 原位纳米复合材料的制备和表征[J]. *工程塑料应用*, 2004, 32(12): 4 - 7.
- [8] 郑立允,赵立新,牛兰芹. MC 尼龙 6/纳米 Al_2O_3 复合材料力学性能的研究[J]. *工程塑料应用*, 2004, 32(8): 12 - 14.
- [9] Qu Liangwei, Veca L M, Lin Yi, et al. Soluble nylon-functionalized carbon nanotubes from anionic ring-opening polymerization from nanotube surface[J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 10 328 - 10 331.
- [10] 骆天荣,张立中,赵永红,等. 用于塑料的改性纳米 ZnO 复合粒及其制备方法: 中国, 02121012. 8[P]. 2002-12-18.
- [11] 肖国安,张儒祥. 几种纳米/PA6 复合材料摩擦及加工性能研究[J]. *湖南文理学院学报: 自然科学版*, 2005, 17(2): 31 - 33.
- [12] 周燕,邓建成,管小艳. 硅烷偶联剂对纳米氧化锌表面改性的机理研究[J]. *湘潭大学自然科学学报*, 2006, 28(4): 53 - 56.
- [13] 刘卫平,周建萍,丘克强,等. 氧化锌晶须表面改性及表征[J]. *塑料工业*, 2004, 32(5): 47 - 50.
- [14] 陈尔凡,周本廉. 偶联剂对 T - ZnO 晶须/环氧树脂复合材料的影响[J]. *塑料工业*, 2003, 31(4): 19 - 21.
- [15] 梁中华,王津,傅正,等. 纳米氧化锌/PP 复合材料抗菌性能的研究[J]. *塑料科技*, 2005(1): 28 - 30.
- [16] 张海渡,吴承训. 添加氧化锌晶须的聚丙烯腈导电性研究[J]. *合成技术与应用*, 2004, 19(1): 10 - 12.

STUDY ON MC NYLON 6/ZnO NANOCOMPOSITES

Zhou Li^{1,2}, Zang Shuliang¹, Tian Yanwen²

(1. School of Materials & Chemistry, Liaoning University of Petroleum and Chemical Technology, Fushun 113001, China;

2. School of Materials & Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110004, China)

ABSTRACT MC nylon 6/ZnO nanocomposites were synthesized with the nano-ZnO modified by silane coupling agent. Testing results showed that the mechanical properties of MC nylon 6/ZnO nanocomposites were the best when the adding amount of nano-ZnO was 1%. Compared with the properties of pure MC nylon 6, the tensile strength increased 25.6%, fracture elongation increased 165.6% and impact strength increased 70.1%. The above results showed that the strength and toughness of the nanocomposites was improved for the nano-sized dispersal of nano materials in MC nylon 6/ZnO nanocomposites. Analyzing by SEM and XRD could conclude that the dispersing effect of nano-ZnO was the best, and the crystal morphology of MC nylon 6/ZnO nanocomposites was optimized when the adding amount of nano-ZnO was 1%. The crystal morphology of MC nylon 6 was not changed for adding nano-ZnO.

KEYWORDS in situ polymerization, MC nylon 6, nano-ZnO, silane coupling agent

ABS 新品助力国产冰箱升级

大庆石化公司化工研究所实验室研发的 ABS 专用树脂用于冰箱内胆,具有冲击性能好、耐高低温、无毒、表面光泽性好等性能,符合人们对冰箱产品环保、美观和耐用的消费需求。

据了解,冰箱板材 ABS 树脂是应用于冰箱内胆的高附加值树脂产品,在节能和环保方面具有一定优势,是不可替代的冰箱板材专用料。由于生产板材 ABS 树脂的技术含量较高,国产板材 ABS 树脂的综合性能一直达不到冰箱生产线的加工要求,我国电冰箱生产所需 ABS 专用树脂需大量从国外进口,年进口量超过 20 万吨。

为满足市场需求,大庆石化分公司在 2007 年研发的小粒径 PB 聚合、附聚、高胶 ABS 接枝聚合成套技术的基础上,成功开发出具有自主知识产权的冰箱板材 ABS 专用树脂生产技术。经检测,采用该技术生产的产品性能指标均优于国外同类产品。

(慧聪网)

深圳环保新型塑料研发全国居首

深圳市塑胶行业协会最近披露,深圳环保新型塑料材料

研发水平居全国首位,企业自主创新能力不断加强,拥有自主知识产权产品的比例逐年增大,节能降耗水平大力提升,深圳塑胶行业的整体竞争力已达到一定水平。

2007 年深圳市规模以上塑胶企业工业总产值为 550 亿元,占全市工业总产值的 4.5%,占全国塑料工业总产值的 9%。目前在深圳注册企业中,经营范围涉及塑料、橡胶的企业达 14000 多家。2007 年深圳塑料原料进出口量 380 万吨,进出口额为 52 亿美元,在全国处于领先地位。随着深圳在全球制造业地位的不断提升,世界主要原料生产商纷纷投资深圳,如美国杜邦和 GE、韩国 LG、日本宝理、大日精化等,都在深圳开设了万吨以上的加工企业。

(芳)

安徽国风研发出两种新型 BOPP 薄膜

安徽国风塑业金菱里克公司研发的超透明型双向拉伸聚丙烯(BOPP)薄膜和双面热封型 BOPP 薄膜最近通过安徽省科技厅组织的成果鉴定。该公司科技人员通过精选原料及添加剂、调整工艺配方及条件、改造关键设备并通过反复的技术论证和多次现场实验,开发出这两款性能优、透明度高、附加值高的新型塑料薄膜。

(工程塑料网)