

MC 尼龙 / Sm_2O_3 纳米复合材料的制备及性能研究^{*}

林 轩 尹国强 周红军

(仲恺农业工程学院化学化工学院,广州 510225)

摘要 用原位分散聚合法制备了一系列 MC 尼龙/ Sm_2O_3 纳米复合材料,并对其结构和力学性能进行了表征。结果表明,纳米 Sm_2O_3 使 MC 尼龙晶格尺寸发生了一定程度的改变;纳米 Sm_2O_3 的加入可以明显改善 MC 尼龙的力学性能,对 MC 尼龙同时具有增强和增韧双重效果;MC 尼龙/ Sm_2O_3 纳米复合材料的力学性能随着纳米 Sm_2O_3 用量的增加呈先升高后降低的趋势。当纳米 Sm_2O_3 的质量分数为 0.5% 时,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率达到最大值,分别比 MC 尼龙提高了 18.8% 和 91.5%,当纳米 Sm_2O_3 的质量分数为 1.0% 时,复合材料的缺口冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量达到最大值,分别比 MC 尼龙基体提高了 36.6%、11.2% 和 11.5%。

关键词 MC 尼龙 纳米 Sm_2O_3 纳米复合材料 原位聚合 力学性能

单体浇注(MC)尼龙是以己内酰胺为主要原料,在常压下,通过阴离子聚合而成的一种新型工程塑料。MC 尼龙正逐步替代铜、铝、钢铁等多种金属材料而广泛应用于纺织、橡胶、石化、轧钢、矿山机械、汽车等工业部门^[1]。但是与金属相比,MC 尼龙还存在强度、模量和热变形温度较低,吸水率较大,尺寸稳定性较差等缺点,因而限制了它的应用范围。于是,科技工作者对 MC 尼龙进行了各种改性研究^[2],结果表明,传统的改性方法都是以牺牲材料某方面的性能为代价,在增加材料的冲击韧性时,其拉伸强度、刚度等相关性能却下降,而在增加材料的拉伸强度、刚度时,其韧性却变差,实属顾此失彼。

无机纳米粒子的出现为 MC 尼龙的改性提供了新途径。近年来,有关 MC 尼龙/无机纳米复合材料的研究报道逐渐增多^[3-7],已有的研究表明,无机纳米粒子对 MC 尼龙具有增韧、增强双重效果,引起人们的广泛关注。有关 MC 尼龙/ Sm_2O_3 纳米复合材料的研究鲜有文献报导。笔者用原位分散聚合法制备了一系列 MC 尼龙/ Sm_2O_3 纳米复合材料,并对其结构和力学性能进行表征。

1 实验部分

1.1 主要原材料

纳米 Sm_2O_3 粉:粒径约 50 nm,自制;

己内酰胺:工业级,中国石化股份公司巴陵分公司;

NaOH:分析纯,汕头市光华化学厂;

甲苯二异氰酸酯(TDI):分析纯,上海试剂一厂。

1.2 主要仪器及设备

超声清洗仪:SB3200 型,上海新芝生物技术研究

电热鼓风干燥箱:CS101-2 型,常温 ~300℃,重庆银河实验仪器有限公司;

旋片真空泵:2XZ-2 型,浙江黄岩求精真空泵厂;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-5600LV 型,日本 JEOL 公司;

X 射线衍射(XRD)仪:D/Max2550 型,日本理学公司。

1.3 试样制备

将己内酰胺和经偶联剂改性的纳米 Sm_2O_3 加入干燥的三口烧瓶中,加热熔融,超声分散一定时间,在真空度大于 0.1 MPa、110 ~130℃条件下,抽真空脱水至出现大气泡,然后解除真空,加入定量的 NaOH,继续抽真空脱水至出现大气泡,再抽 10 min 以上真空,然后解除真空,将溶液调至一定温度,加入定量的 TDI,搅拌均匀,浇注入经 160℃预热的模具中,恒温反应 30 min,自然冷却至室温,脱模,即得到 MC 尼龙/ Sm_2O_3 纳米复合材料,制成标准试样。

1.4 性能测试与表征

SEM 分析:复合材料试样的冲击断口真空喷金后,采用 SEM 观测微观结构并拍照;

XRD 测试:将复合材料制成粉,在 XRD 仪上进行测试,Cu 靶 K_α 射线,管电流 300 mA,管电压 40 kV,波长 0.154 nm;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 进行测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1043-1993 进行测试;

弯曲性能按 GB/T 9341-2000 进行测试。

^{*} 广东省自然科学基金资助项目(011786)

收稿日期:2008-05-25

2 结果与讨论

2.1 纳米 Sm₂O₃在 MC 尼龙基体中的分散情况

图 1 为 Sm₂O₃ 质量分数 1% 的 MC 尼龙/Sm₂O₃ 纳米复合材料的冲击断口的 SEM 照片。从图 1 可以看出, 纳米 Sm₂O₃ 粒子在 MC 尼龙基体中的分散较均匀, 只存在少数粒径大于 100 nm 的团聚体。由此说明通过原位分散聚合法制备 MC 尼龙/Sm₂O₃ 纳米复合材料是可行的。

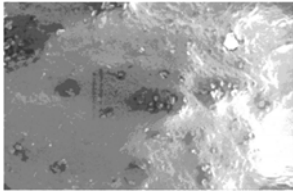
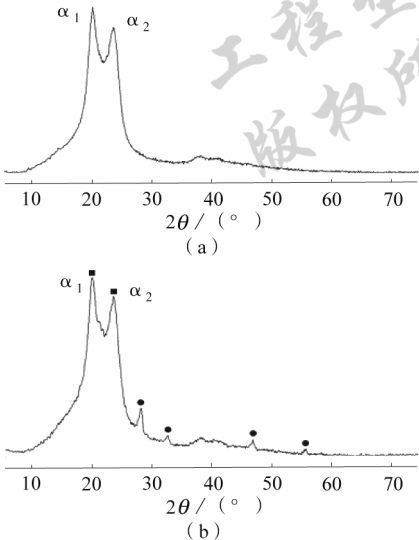


图 1 MC 尼龙/Sm₂O₃ 纳米复合材料的 SEM 照片 (×10000)

2.2 MC 尼龙/Sm₂O₃ 纳米复合材料的晶体结构

图 2 为 MC 尼龙和 Sm₂O₃ 质量分数 1% 的 MC 尼龙/Sm₂O₃ 纳米复合材料的 XRD 谱图。从图 2b 可以看出, MC 尼龙/Sm₂O₃ 纳米复合材料除了出现 MC 尼龙的特征衍射峰外, 还出现了 Sm₂O₃ 的特征衍射峰。



a—MC 尼龙; b—MC 尼龙/Sm₂O₃ 纳米复合材料

图 2 MC 尼龙和 MC 尼龙/Sm₂O₃ 纳米复合材料的 XRD 谱图

尼龙(PA) 6 是一种多晶型聚合物, 在不同条件下, 将出现 α (单斜晶系) 和 γ (六方晶系) 两种不同的晶体结构^[8], 通常 PA6 以 α 晶型存在。在 XRD 谱图上, α 晶型分别在 20.5°、24.0°处有两个特征衍射峰, γ 晶型是不太稳定的晶型, 其在 21.5°处有特征衍射峰。由图 2 可见, MC 尼龙/Sm₂O₃ 纳米复合材料在 19.98°、23.56°处出现了两个衍射峰, 这归属于 MC 尼龙在 (200) 和 (002, 202) 晶面的 α 和 α' 晶

型的特征衍射峰, 而没有出现 γ 晶型的特征衍射峰。这说明纳米 Sm₂O₃ 没有改变 MC 尼龙的结晶形态, 但与 MC 尼龙相比, MC 尼龙/Sm₂O₃ 纳米复合材料的 α_1 和 α_2 特征衍射峰的位置 (2θ) 却发生了轻微的位移, 具体数据见表 1, 这一结果与文献[9]一致。

表 1 MC 尼龙及其纳米复合材料的 XRD 特征衍射峰

	MC 尼龙	MC 尼龙/Sm ₂ O ₃ 纳米复合材料
α_1 的峰值 ($2\theta / (^\circ)$)	20.08	19.98
α_2 的峰值 ($2\theta / (^\circ)$)	23.72	23.56

根据布拉格方程 $d_{hkl} = \frac{\lambda}{2} \cos(2\theta)$ 可知, MC 尼

龙/Sm₂O₃ 纳米复合材料中 MC 尼龙基体的晶面间距 (d_{hkl}) 发生了改变, 而 d_{hkl} 与晶胞参数 ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$) 有关, 由此说明 Sm₂O₃ 使 MC 尼龙的晶格尺寸发生了一定程度的改变。这可能是由于纳米 Sm₂O₃ 粒子与 MC 尼龙分子存在较强的相互作用, 引起 MC 尼龙的晶格畸变所致。

2.3 MC 尼龙/Sm₂O₃ 纳米复合材料的力学性能

2.3.1 纳米 Sm₂O₃ 用量对复合材料拉伸强度和断裂伸长率的影响

图 3、图 4 分别为纳米 Sm₂O₃ 用量对复合材料拉伸强度、断裂伸长率的影响。由图 3、图 4 可知, 随着纳米 Sm₂O₃ 用量的增加, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均呈先升高后降低的趋势, 当纳米 Sm₂O₃ 的质量分数为 0.5% 时, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均达到最大值, 分别比 MC 基体提高了 18.8% 和 91.5%, 当纳米 Sm₂O₃ 的用量继续增加, 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均有所下降。

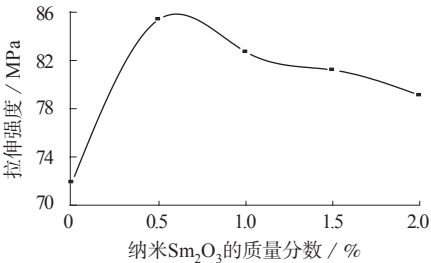


图 3 纳米 Sm₂O₃ 用量对复合材料拉伸强度的影响

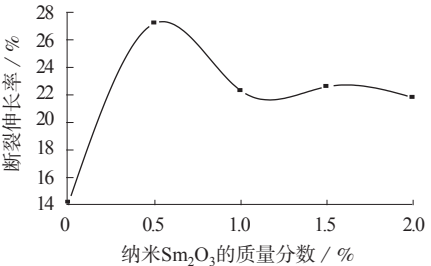


图 4 纳米 Sm₂O₃ 用量对复合材料的断裂伸长率的影响

2.3.2 纳米 Sm_2O_3 用量对复合材料缺口冲击强度的影响

图 5 为纳米 Sm_2O_3 用量对复合材料缺口冲击强度的影响。由图 5 可知, 随着纳米 Sm_2O_3 用量的增加, 复合材料的缺口冲击强度呈先升高后降低的趋势。当纳米 Sm_2O_3 的质量分数为 1.0% 时, 复合材料的缺口冲击强度达到最大值, 比 MC 尼龙基体提高了 36.6%, 当纳米 Sm_2O_3 的用量继续增加, 复合材料的缺口冲击强度反而下降。

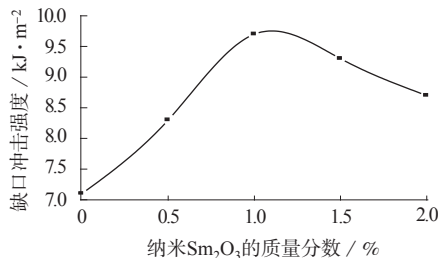


图 5 纳米 Sm_2O_3 用量对复合材料缺口冲击强度的影响

2.3.3 纳米 Sm_2O_3 用量对复合材料弯曲强度、弯曲弹性模量的影响

图 6、图 7 分别为纳米 Sm_2O_3 用量对复合材料弯曲强度、弯曲弹性模量的影响。由图 6、图 7 可见, MC 尼龙/ Sm_2O_3 纳米复合材料的弯曲强度、弯曲弹性模量随着纳米 Sm_2O_3 用量的增加, 也都呈先升高后降低的趋势。当纳米 Sm_2O_3 的质量分数为 1.0% 时, 复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量达到最大值, 分别比 MC 尼龙基体提高了 11.2% 和 11.5%。当纳米 Sm_2O_3 的用量继续增加, 复合材料的弯曲强度和弯曲弹性模量均有所下降。

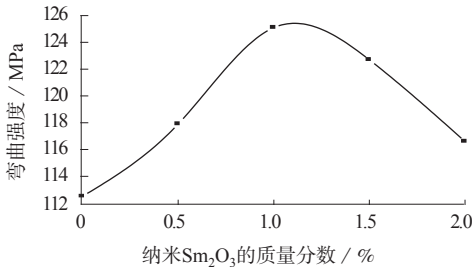


图 6 纳米 Sm_2O_3 用量对复合材料弯曲强度的影响

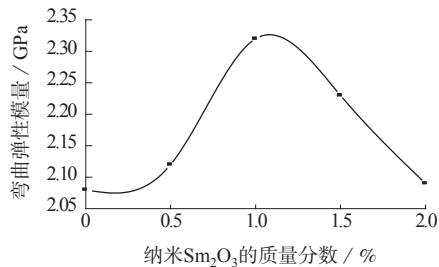


图 7 纳米 Sm_2O_3 用量对复合材料弯曲弹性模量的影响

2.4 纳米 Sm_2O_3 对 MC 尼龙的增强增韧机理探讨

上述研究结果表明, 在 MC 尼龙基体中加入少量的纳米 Sm_2O_3 便可明显改善 MC 尼龙的力学性能, 而且对 MC 尼龙同时具有增强和增韧双重效果。这一结果与常规材料和微米材料的改性效果截然不同, 究其原因, 可能是由于纳米粒子的增强和增韧机理与常规材料和微米材料的增强和增韧机理不同引起的。

关于聚合物基纳米复合材料的增强增韧作用, 人们从不同的角度提出了多种不同的机理。综合起来主要有物理化学增强增韧机理^[10]、微裂纹化增强增韧机理^[11-12]、裂缝与银纹相互转化增强增韧机理^[13]和临界基体层厚度增强增韧机理^[10]等。笔者认为无机纳米粒子对聚合物基体的增强增韧作用是由于无机纳米粒子和聚合物基体之间存在强烈的物理化学作用引起的, 认同物理化学增强增韧机理。这是由于稀土纳米氧化物粒子的粒径小, 比表面积大, 表面层内原子所占比例大, 由于量子隧道效应等原因在粒子表面形成大量的活性点, 可与 MC 尼龙产生强烈的物理化学作用, 使复合材料可以承受更大拉力或冲击载荷, 因而对 MC 尼龙具有增强、增韧的能力。

从 MC 尼龙和 Sm_2O_3 的分子结构来看, MC 尼龙分子之间的作用力本质与 MC 尼龙分子与稀土纳米氧化物之间的作用力本质不同, MC 尼龙分子之间只存在分子间作用力, 其中主要是酰胺键之间的氢键作用, 而纳米 Sm_2O_3 粒子表面存在大量的 Sm 原子、氧原子和羟基, 一方面氧原子和羟基可与 MC 尼龙分子的酰胺键之间形成氢键, 另一方面 Sm 原子存在空的 f 轨道可与 MC 尼龙分子酰胺键上的 N 原子形成配位键。由此可见, 纳米 Sm_2O_3 粒子与 MC 尼龙分子之间的作用力既有物理作用也存在化学作用, 比 MC 尼龙分子之间的作用力大得多, 纳米 Sm_2O_3 粒子在 MC 尼龙基体中起到物理化学交联点的作用, 因而可显著提高 MC 尼龙的综合性能。

3 结论

(1) 用原位分散聚合法制备 MC 尼龙/ Sm_2O_3 纳米复合材料是可行的。

(2) 纳米 Sm_2O_3 没有改变 MC 尼龙的结晶形态, 但使其晶格尺寸发生了一定程度的改变。

(3) 纳米 Sm_2O_3 的加入可明显改善 MC 尼龙的力学性能, 随着纳米 Sm_2O_3 用量的增加, 复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、缺口冲击强度、弯曲强度和

弯曲弹性模量都呈先升高后降低的趋势,当纳米 Sm_2O_3 的质量分数为0.5%时,复合材料的拉伸强度和断裂伸长率达到最大值,分别比MC尼龙提高了18.8%、91.5%,当纳米 Sm_2O_3 的质量分数为1.0%时,复合材料的缺口冲击强度、弯曲强度和弯曲弹性模量达到最大值,分别比MC尼龙基体提高了36.6%、11.2%和11.5%,在一定的用量范围内,纳米 Sm_2O_3 对MC尼龙同时具有增强和增韧双重效果。当纳米 Sm_2O_3 的用量超过某一定值时,复合材料的力学性能反而变差。

(4) 纳米 Sm_2O_3 粒子与MC尼龙分子之间的作用力既有物理作用也存在化学作用,纳米 Sm_2O_3 粒子在MC尼龙基体中起到物理化学交联点的作用,因而可显著提高MC尼龙的综合性能。

参考文献

- [1] 王有槐. 铸型尼龙实用技术[M]. 北京: 中国石化出版社, 1994.
- [2] 孙向东, 孙旭东, 张慧波. MC尼龙改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(2): 59-61.
- [3] 周莉, 田彦文, 臧树良, 等. 纳米 ZnO 对MC尼龙结构和性能的影响[J]. 复合材料学报, 2007, 24(2): 68-72.
- [4] Lin Xuan, Zhang Pingmin, Yin Zhoulan, et al. Study on preparation and property of La_2O_3 /MC nylon nanocomposites[J]. Journal of Rare Earths, 2005, 23(6): 680-684.
- [5] 林轩, 张平民, 尹周澜, 等. MC尼龙/纳米碳酸钙复合材料最优制备工艺的研究[J]. 塑料工业, 2003, 31(12): 31-33.
- [6] 黄丽丹, 林志勇, 钱浩, 等. MC尼龙6/纳米 TiO_2 原位复合材料性能研究[J]. 塑料工业, 2005, 33(1): 16-18.
- [7] 郑立允, 赵立新, 牛兰芹. MC尼龙/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.
- [8] Kohan M I. Nylon plastics handbook[M]. New York: Hanser Publishers, 1995: 92-113.
- [9] 曲桂杰, 唐功本. 浇铸尼龙-6的结晶与熔融[J]. 应用化学, 1995(2): 76-79.
- [10] 刘晓洪, 王令, 胡银霞. 钼酞醛树脂/ TiO_2 纳米复合材料的研究[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(2): 5-7.
- [11] John F T, Matthew S T, Brian S H, et al. Matrix and fiber influences on the cryogenic micro cracking of carbon fiber/epoxy composites[J]. Composites Part A, 2003, 41: 323-329.
- [12] 郑亚萍, 宁荣昌. 纳米 SiO_2 /环氧树脂复合材料性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(5): 148-150.
- [13] 张金柱, 汪信, 陆路德等. 无机纳米粒子对塑料的增强增韧的“裂缝与银纹相互转化”机理[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(1): 20-22.

PREPARATION AND PROPERTIES OF MC NYLON/ Sm_2O_3 NANOCOMPOSITES

Lin Xuan, Yin Guoqiang, Zhou Hongjun

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongkai University of Agriculture and Engineering, Guangzhou 510225, China)

ABSTRACT A series of MC nylon/ Sm_2O_3 nanocomposites were prepared via in situ polymerization, and their structure and properties were characterized. The result showed that: nano- Sm_2O_3 didn't change the crystal structure of MC nylon, but changed the crystal lattice size of MC nylon; nano- Sm_2O_3 could obviously increase the mechanical properties of MC nylon, with the double result of strengthening and toughing MC nylon at the same time; the tensile strength, elongation at break, impact strength, flexural strength and flexural modulus of nanocomposites first increased, then decreased as the addition of the content of nano- Sm_2O_3 . When the content of nano- Sm_2O_3 was 0.5%, the tensile strength and elongation at break of nanocomposites reached maximum, which was 18.8% and 91.5% higher respectively than MC nylon. When the content of nano- Sm_2O_3 was 1.0%, the impact strength, flexural strength and flexural modulus of nanocomposites reached maximum, which was 36.6%, 11.2% and 11.5% higher respectively than MC nylon.

KEYWORDS MC nylon, nano- Sm_2O_3 , nanocomposites, in situ polymerization, mechanical property

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在5000字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址:济南市108信箱杂志社(250031) 电话:0531-85878057

传真:0531-85878224 E-mail:epa@epa1973.com