

SA 型透明尼龙/纳米 SiO₂ 复合材料力学性能及热性能研究*

赵磊¹ 王倩² 李新法¹ 牛明军¹ 曲良俊³ 蒋爱云¹ 陈金周¹

(1. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052; 2. 河南广播电视台大学, 郑州 450002; 3. 中原工学院, 郑州 450052)

摘要 以 SA 型透明尼龙(PA)为基体,以 KH-550 处理的纳米 SiO₂ 为填料,采用熔融共混法制备了 SA 型透明 PA/纳米 SiO₂ 复合材料。用微机控制电子万能试验机及简支梁冲击试验机测试了其力学性能;用维卡软化温度测定仪及差示扫描量热仪测试了其热性能。结果表明,SA 型透明 PA/纳米 SiO₂ 复合材料的弯曲弹性模量、弯曲强度和拉伸弹性模量均有较大提高,而拉伸强度、缺口冲击强度稍有降低;SA 型透明 PA/纳米 SiO₂ 复合材料的耐热性有明显提高。

关键词 透明尼龙 纳米 SiO₂ 力学性能 热性能

自 20 世纪 60 年代透明尼龙(PA)问世以来,由于它具有力学强度高,冲击韧性好,耐热性、耐磨性和耐油性优异等特点,已被广泛应用于精密光学仪器、观察镜、仪表盘、透明耐油箱(管)、体育器材、纺织配件、打火机油槽等诸多领域^[1,2]。国内尚未见到有关透明 PA 的研究报道。为此,自 1999 年以来郑州大学材料科学与工程学院与平顶山市华伦塑料有限公司合作,首次以国产廉价直链型脂肪族二元胺和对苯二甲酸、间苯二甲酸等为单体,采用多元无规共缩聚合成工艺,制备出半芳香(SA 型)透明 PA^[3],并对其注射成型工艺、流变性能、力学性能和热性能等进行了研究^[4~6]。笔者以 SA 型透明 PA 为基体,KH-550 处理的纳米 SiO₂ 为填料,采用熔融共混法制备了 SA 型透明 PA/纳米 SiO₂ 复合材料。重点讨论了 SA 型透明 PA/纳米 SiO₂ 复合材料的力学性能及热性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

SA 型透明 PA: 平顶山市华伦塑料有限公司;

纳米 SiO₂: 经 KH-550 处理,非晶白色球状粒子,技术指标如表 1 所示,舟山明日纳米有限公司。

表 1 纳米 SiO₂ 技术指标

项 目	技术指标
比表面积/cm ² ·g ⁻¹	640 ±20
粒径/nm	20 ±5
纯度/%	>99.9
表面羟基含量/%	36
松装密度/g·cm ⁻³	0.15
摇实密度/g·cm ⁻³	0.22
紫外光反射率/%	>83

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机: TE-34 型,化学工业部化工机械研究所;

注塑机: JPH-30 型,顺德市秦川恒利塑机有限公司;

万能制样机: ZHY-W 型,承德试验机总厂;

简支梁冲击试验机: XJU-22 型,承德精密试验机厂;

微机控制电子万能试验机: CMT-5104 型,深圳新三思试验设备有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: DSC204 型,德国 Netzsch 公司;

维卡软化点测定仪: XWB-300C 型,承德试验机总厂。

1.3 试样制备

在经充分干燥的 SA 型透明 PA 中分别加入质量分数为 1%、2%、3%、4%、5% 的纳米 SiO₂,将物料混合均匀后,经双螺杆挤出机挤出造粒,用注塑机注塑成纳米 SiO₂ 含量不同的标准试样。

1.4 性能测试

弯曲性能按 GB/T 16419-1996 测试;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试;

维卡软化温度按 GB 1634-1979 测试;

DSC 分析: 取 8 mg 样品,在 N₂ 保护下,采用铝坩埚作参比,用 DSC 仪测试其热行为。测试条件为氮气流速 30 mL/min,升温速率 10℃/min。

2 结果与讨论

2.1 透明 PA/纳米 SiO₂ 复合材料的力学性能

(1) 弯曲性能

图 1 为 SA 型透明 PA/纳米 SiO₂ 复合材料的弯

* 河南省自然科学基金资助项目(511051200)

收稿日期: 2006-02-10

曲性能与纳米 SiO_2 含量的关系曲线。由图 1 可知,随着纳米 SiO_2 含量的增加,SA 型透明 PA/纳米 SiO_2 复合材料的弯曲强度较纯 SA 型透明 PA 稍有提高,当纳米 SiO_2 的质量分数为 3% 时增幅最大,而复合材料的弯曲弹性模量则随着纳米 SiO_2 含量的增加而显著增大,当纳米 SiO_2 的质量分数为 3% 时,其弯曲弹性模量也较大。

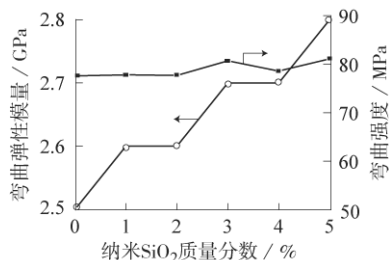


图 1 SA 型透明 PA/纳米 SiO_2 复合材料的弯曲性能与纳米 SiO_2 含量的关系曲线

(2) 拉伸性能

图 2 为 SA 型透明 PA/纳米 SiO_2 复合材料的拉伸性能与纳米 SiO_2 含量的关系曲线。

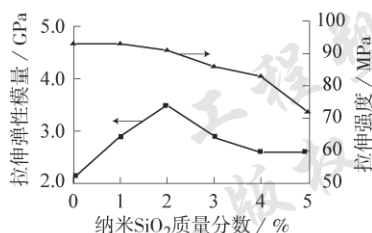


图 2 SA 型透明 PA/纳米 SiO_2 复合材料的拉伸性能与纳米 SiO_2 含量的关系曲线

由图 2 可以看出,SA 型透明 PA/纳米 SiO_2 复合材料的拉伸弹性模量均高于纯 SA 型透明 PA 的拉伸弹性模量,且随纳米 SiO_2 含量的增加呈先增大后减小的趋势,当纳米 SiO_2 的质量分数为 2% 时提高幅度最大;而复合材料的拉伸强度均低于纯 SA 型透明 PA 的拉伸强度,且随着纳米 SiO_2 含量的增加而降低,但是在试验范围内降幅并不是很大。

根据上述分析可知,SA 型透明 PA/纳米 SiO_2 复合材料的弯曲弹性模量、弯曲强度和拉伸弹性模量均高于纯 SA 型透明 PA 的弯曲弹性模量、弯曲强度和拉伸弹性模量。这是因为当该复合材料受到外界作用力时,纳米 SiO_2 粒子就产生应力集中效应,与 PA 基体之间易产生微裂纹,同时粒子之间的基体也发生塑性变形,将外界作用力传递到无机粒子上进行吸收,而且纳米 SiO_2 粒子本身的弹性模量较大,因而使体系的弹性模量提高,从而达到增强的目的^[7]。

(3) 冲击性能

图 3 为 SA 型透明 PA/纳米 SiO_2 复合材料的缺口冲击强度与纳米 SiO_2 含量的关系曲线。

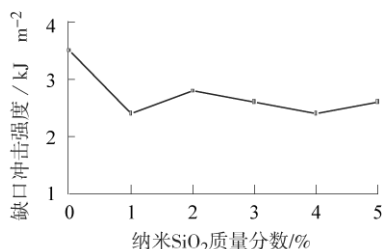


图 3 SA 型透明 PA 纳米 SiO_2 复合材料的缺口冲击强度与纳米 SiO_2 含量的关系曲线

由图 3 可知,与纯 SA 型透明 PA 相比,SA 型透明 PA/纳米 SiO_2 复合材料的冲击韧性稍差。其原因可这样来解释:塑料的拉伸强度和冲击韧性都与材料本身内部缺陷或外部应力所引起的裂缝或银纹有关。从断裂力学的角度来看,塑料的拉伸断裂及冲击断裂过程是一个裂缝扩展过程。因此塑料的拉伸强度和冲击韧性的改变与塑料中裂缝的扩展或消失相关^[8]。由于纳米 SiO_2 粒子易团聚,当其团聚至一定尺寸时,其体积超过 SA 型透明 PA 的裂缝内部空隙,致使纳米 SiO_2 粒子的团聚体不能进入裂缝内部,使裂缝不能转化成银纹,此时纳米粒子起到应力集中作用而使 SA 型透明 PA/纳米 SiO_2 复合材料的韧性降低。

2.2 透明 PA/纳米 SiO_2 复合材料的耐热性

(1) 维卡软化温度

图 4 为 SA 型透明 PA/纳米 SiO_2 复合材料的维卡软化温度与纳米 SiO_2 含量的关系曲线。

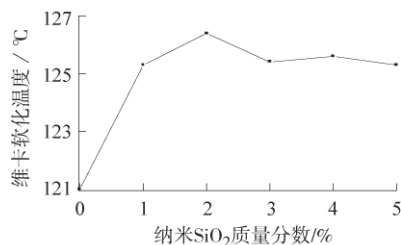


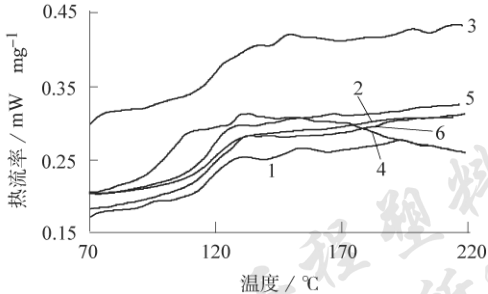
图 4 SA 型透明 PA/纳米 SiO_2 复合材料的维卡软化温度与纳米 SiO_2 含量的关系曲线

由图 4 可知,SA 型透明 PA/纳米 SiO_2 复合材料的维卡软化温度随着纳米 SiO_2 含量的增加而呈先增大后减小的趋势。当纳米 SiO_2 质量分数为 2% 时,复合材料的维卡软化温度最高,纳米 SiO_2 质量分数大于 3% 以后,复合材料的维卡转化温度的变化较小。这是因为纳米 SiO_2 含量较少时在基体中的密度小,对提高复合材料耐热性的贡献较小,随着

纳米 SiO₂含量的增多,复合材料的耐热性逐渐提高,但当纳米 SiO₂含量较大时,由于纳米粒子的比表面积大、表面能高,易团聚,故在基体中分散不均匀,使复合材料的耐热性提高得不明显。

(2) DSC 分析

图 5 为纯 SA 型透明 PA 及其纳米 SiO₂复合材料的 DSC 曲线。由图 5 可知,纯 SA 型透明 PA 的 DSC 曲线在 90 ~110℃ 出现一个台阶。这是由于温度达到试样的玻璃化转变温度 (T_g) 时其比热容增大,吸收了更多的热量,基线发生偏移^[9]。通常确定 T_g 的方法有多种,这里采用的是先由玻璃化转变前后的直线部分取切线,再在实验曲线上取一点,使其平分两切线间的距离,这一点所对应的温度即为 T_g 。按上述方法确定纯 SA 型透明 PA 的 T_g 为 100.7℃。



1—纯 SA 型透明 PA; 2—含 1% 纳米 SiO₂; 3—含 2% 纳米 SiO₂; 4—含 3% 纳米 SiO₂; 5—含 4% 纳米 SiO₂; 6—含 5% 纳米 SiO₂

图 5 纯 SA 型透明 PA 及其纳米 SiO₂复合材料的 DSC 曲线

表 2 列出纯 SA 型透明 PA 及 SA 型透明 PA/纳米 SiO₂复合材料的 DSC 分析数据。由表 2 可以看出,SA 型透明 PA 中加入纳米 SiO₂后 5 种复合材料的 T_g 均在 120℃ 左右,都高于纯 SA 型透明 PA 的 T_g ,其中纳米 SiO₂的质量分数为 2% 的复合材料提高最多,这说明 SA 型透明 PA/纳米 SiO₂复合材料的耐热性高于纯 SA 型透明 PA。这是由于纳米 SiO₂ 的加入减小了分子链的活动性,阻碍了链段的

运动,使得复合材料的 T_g 升高。

表 2 纯透明 SA 型 PA 及其纳米 SiO₂复合材料 DSC 分析结果

项目	纳米 SiO ₂ 质量分数 / %					
	0	1	2	3	4	5
$T_{onset} / ^\circ\text{C}$	91.6	114.8	111.8	112.9	112.9	110.6
$T_{mid}(T_g) / ^\circ\text{C}$	100.7	120.4	121.3	120.4	119.1	120.9
$T_{end} / ^\circ\text{C}$	109.8	126.0	130.7	127.9	125.2	131.2

注: T_{onset} 为峰起始温度; T_{mid} 为峰顶温度; T_{end} 为峰结束温度。

3 结论

在 SA 型透明 PA 中加入纳米 SiO₂后,复合材料的力学性能得到改善,弯曲弹性模量、弯曲强度和拉伸弹性模量均有较大的提高;而拉伸强度和冲击强度基本保持或略有下降。纳米 SiO₂ 的加入明显提高了 SA 型透明 PA/纳米 SiO₂ 复合材料的耐热性。在试验范围内当纳米 SiO₂ 的质量分数为 2% 时复合材料具有最好的综合力学性能和耐热性。

参考文献

1 曲良俊,牛明军,蒋爱云,等.透明尼龙研究进展.塑料工业,2003,31(增刊):16
2 彭治汉,施祖培.塑料工业手册.北京:化学工业出版社,2001.379
3 曲良俊,牛明军,蒋爱云,等.SA 型透明尼龙的注射成型与力学性能.塑料工业,2004,32(1):23
4 李新法,张丽,曲良俊,等.注塑工艺及调湿处理对半芳香透明尼龙力学性能的影响.工程塑料应用,2005,33(4):28
5 Chen Jinzhou, Qu Liangjun, Li Xinfu, et al. Rheological behavior of semi-aromatic transparent polyamide. Journal of Applied Polymer Science, 2005, 97(4): 1586
6 蒋爱云,李新法,曲良俊,等.SA 型透明尼龙的热性能.高分子材料科学与工程,2005,21(6):146
7 郑亚萍,宁荣昌.SiO₂ 复合材料的研究.机械科学与技术,2001,20(6):892
8 Rong Minzhi, Zhang Mingqiu, Liu Hong, et al. Synthesis of silver nanoparticles and their self-organization behavior in epoxyresin. Polymer, 1999, 40(22): 6169
9 容敏智,章明秋,郑永祥,等.纳米 SiO₂ 增韧增强聚丙烯的界面效应与逾渗行为.复合材料学报,2002,30(1):1

STUDY ON MECHANICAL PROPERTIES AND THERMAL PROPERTIES OF SA TYPE TRANSPARENT NYLON/NANO-SiO₂ COMPOSITE

Zhao Lei¹, Wang Qian², Li Xinfu¹, Niu Mingjun¹, Qu Liangjun³, Jiang aiyun¹, Chen Jinzhou¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China;

2. Henan Radio and Television University, Zhengzhou 450002, China;

3. Zhongyuan University of Technology, Zhengzhou 450052, China)

ABSTRACT SA type transparent nylon (SATPA) /nano-SiO₂ composites were prepared by using melt blending method with SATAP as matrix material, nano-SiO₂ treated with KH-550 as modifier. The mechanical and thermal properties of SATPA/SiO₂ composites were studied. The results showed that the flexural strength, flexural modulus and tensile modulus of composites were superior to those of SATPA, while the tensile strength and impact strength decreased lightly; the thermal properties of composites were

markedly superior to those of SATPA. Both Vicat softening temperature and T_g of composites were higher than that of SATPA.

KEYWORDS transparent nylon, nano-SiO₂, mechanical property, thermal property

挖掘塑料机械出口潜力迫在眉睫

我国塑料机械已成为传统机械制造业中发展最为迅猛的行业之一,年需求量加大。我国塑料机械工业的高速发展缘于下列因素:一是国内塑料加工业的高速发展,对塑料机械的需求旺盛;二是对高技术含量装备的需求所带来的设备更新及陈旧设备的淘汰。

由统计数据可以看出,塑料制品产量的增长引发了塑料机械销售额的增长。塑料加工业良好的发展前景仍将是我国塑料机械业高速发展的主要动力。入世后给我国塑料机械工业的发展至少带来了两个有利条件:一是有利于出口;二是有利于引进技术,包括外商来华合资和独资办企业所带来的先进制造技术。

我国是世界塑料机械生产大国,但多年来出口额一直只占全部销售额的 5%~10%,这与塑料机械大国(如意大利出口额占其总产值 50%左右)相比是十分不相称的。根据我国目前塑料机械的生产能力及出口潜力,增加出口应当是我们进一步发展的基本出路之一。我们必须充分利用入世所带来的机遇,努力创造条件,增加出口,以拓展我国塑料机械工业发展的空间。(塑机网)

新型聚碳酸酯高清晰大型显示屏

英国 Cambridge 公司开发了一项名为 Screen Technology 的投影成像技术,可在大型屏幕上显示出高清晰度的图像,并且可在任意的角度和距离观看。其中的 ITrans 成像系统是采用了拜耳材料创新集团生产的牌号为 Makrolon 的聚碳酸酯制造而成。

据 Screen Technology 公司项目主管 Tony Kellett 称,采用 Makrolon 牌号 DPI126-5 品级聚碳酸酯制造的成像系统,符合 Screen Technology 的各项指标要求,包括高折射指数和可模塑成型性能。这种高清晰度显示屏的像素比目前市场上较高分辨率的大型电子显示屏高出 3 倍多。

Screen Technology 公司最近已开始全面将其应用于制造商业广告用的大型显示屏系统。这家英国企业预计到 2020 年可年产 3 万 m² 该种高清晰显示屏。(慧聪网)

废编织袋可再生为工程管材

最近武汉工程大学的一项可使废旧编织袋变成高级工程管材的技术通过了湖北省科技厅组织的技术认证。专家认为,该项具有自主知识产权的研究成果能节约大量原油,对推动我国各种工程管道建设具有积极意义。

我国每年产生的废旧编织袋近 300 万 t,成为很难自然降解的“白色污染”的主要组成部分之一。而生产 1 t 聚丙烯管材需消耗 25 t 原油,这对石油资源并不很充足的我国来说是一种压力。武汉工程大学与洪湖科技公司合作,从 2002 年起开始研究利用废旧编织袋制造聚丙烯管材。通过对废旧编织袋回收料的增韧、增强、改性,制造出一种性能稳

定、重复性好、工艺性能优良的聚丙烯管材专用料。

据称,用该工艺和技术生产聚丙烯管材,只需添加 1/5 左右的新料,管材的性能则与全部用新料生产的管材相当,价格降低约 30%。目前已有上海、湖北等地的 3 家企业运用该工艺与技术形成了年产 5 万 t、年产值 5 亿元的生产能力。据测算,如果每年将废旧编织袋全部回收用于再生聚丙烯管材,将节约原油 7500 万 t,产值达 400 亿元。(塑料网)

独山子石化公司铬系聚乙烯管材通过国家认证

最近独山子石化公司生产的铬系聚乙烯管材专用料在国家化学建筑材料测试中心一次性通过了 1 万 h 的长期寿命评价测试,取得了该中心的 PE80 产品认证,成为中石油公司第一家通过 PE80 产品认证、可提供高档聚乙烯管材专用料的石化企业。

该公司的铬系聚乙烯管材专用料是一种乙烯和丙烯共聚的宽分子量分布的中密度聚乙烯,较其它高密度聚乙烯管材专用料能降低下游生产企业的成本。该系列产品具有较高的强度、良好的加工性能及抗蠕变性能等优点,可用于燃气管、城市给水管等特殊要求管材的生产。(天山网)

PET 加工设备升级加速

目前,全球对聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)制品的需求增长率约为 8%。这一巨大市场促进了 PET 预制型坯加工行业的发展。

最近,瑞士 Netstal 公司推出了具有 PET 专用螺杆的加工设备。新螺杆增加了“挤料注塑”功能,即在注塑过程中螺杆可继续高速旋转,使一套现有的 600 t 设备的产量由 500 kg/h 增加到 700 kg/h。它适用于各种规格的 PET 加工设备,并且式样可以翻新改造。加拿大 Husky 公司也正在用新开发的 Hy PET 系统替代已经建立的 G-PET 型坯模塑系统。与 G-PET 系统相比,新系统具有单面模具及改进的冷却与型坯处理系统,成型周期可缩短 5% 左右,减少加工耗能,设备占地面积也可减少 20%。(塑料网)

亚普汽车部件研发中心扬州奠基

最近由国家开发投资公司控股的扬州亚普汽车塑料件有限公司在扬州总部举行公司更名暨研发中心奠基庆典仪式。亚普汽车部件有限公司由国家开发投资公司和上海汽车工业有限公司合资经营,是专业从事汽车油箱系统开发、制造和销售的集团化公司。公司在全国拥有 8 家分厂,其产品填补了我国汽车塑料油箱制造的空白,并一直是汽车油箱行业的领跑者。经营规模为亚洲同行业领先,占有国内轿车塑料油箱市场的半壁江山。其制造水平和经营规模均进入世界汽车塑料油箱制造前 10 强。客户群包括大众、通用、福特、标致/雪铁龙等欧美著名汽车集团在中国的合资企业,为桑塔纳、捷达、富康、奥迪 A6 和 A4、帕萨特、波罗、标致 307 和 206、蒙迪欧、福克斯、嘉年华、千里马等知名汽车品牌配套油箱。目前,上海大众、福特在我国生产的全系列车型油箱均由亚普公司独家包揽。(工塑网)