

选区激光烧结制备 PS/Al₂O₃ 纳米复合材料的研究^{*}

郑海忠^{1,2} 张 坚¹ 鲁世强^{1,2} 徐志锋¹

(1. 南昌航空工业学院, 南昌 330034; 2. 南京航空航天大学, 南京 210016)

摘要 试探性地利用选区激光烧结制备 PS/Al₂O₃ 纳米复合材料, 利用乳液聚合方法改性纳米 Al₂O₃, 并在相同工艺条件下对 PS/Al₂O₃ 纳米复合材料成型粉末 (NH1) 与纯聚苯乙烯 (PS) 粉末选区激光烧结试样的力学性能进行了比较。结果表明, NH1 烧结试样 (PS/Al₂O₃ 纳米复合材料) 较纯 PS 的拉伸强度提高了 2 倍左右, 最大值达到 29.8 MPa; 缺口冲击强度提高了 20% ~ 50%, 最大值达到 10.5 kJ/m²; 洛氏硬度仅增加约 5%; 并利用场发射扫描电子显微镜对试样的冲击断面进行了微观结构分析, 发现纳米 Al₂O₃ 经乳液聚合改性后在基体中分散良好, 起到很好的增强增韧作用。

关键词 选区激光烧结 乳液聚合 聚合物基纳米复合材料 聚苯乙烯 Al₂O₃

聚合物基纳米复合材料是无机刚性粒子以纳米尺寸数量级(至少在一维方向上小于 100 nm)分散在有机聚合物基体(连续相)中形成的有机/无机复合材料^[1,2]。近年来, 常见的纳米复合材料制备方法有: 溶胶-凝胶法、直接共混法、插层法、原位聚合法等^[3~8]。这些方法各具特点, 在工业化生产中应用比较广泛; 但无机纳米粒子分布不是很均匀, 且工艺过程复杂, 在产品开发方面不具有优势。

笔者试探性地把选区激光烧结 (SLS) 引入到有机/无机纳米复合材料的制备领域。由于纳米粒子粒径小, 比表面积大, 界面原子多, 存在大量的悬键和不饱和键, 使得纳米粒子具有较高的化学活性, 极易团聚形成带有若干弱连接界面的尺寸较大的团聚体^[9]。同时无机纳米粒子与有机基体之间存在着极性差异, 导致界面相容性较差。因此, 克服无机纳米粒子的团聚, 制得纳米粒子与聚合物均匀混合的复合粒子是获得高性能纳米复合材料的前提。笔者运用乳液聚合法制备核壳式纳米三氧化二铝-聚苯乙烯(纳米 Al₂O₃-PS)复合粒子用来改善纳米 Al₂O₃ 表面的极性, 并加入到聚苯乙烯 (PS) 中制得成型粉末 (NH1)。采用 SLS 制备 NH1 烧结试样 (PS/Al₂O₃ 纳米复合材料), 同时利用场发射扫描电子显微镜分析和力学性能测试研究了 PS/Al₂O₃ 纳米复合材料的力学性能及其增强增韧机理。

1 实验部分

1.1 主要原料

纳米 Al₂O₃: 平均粒径 60 nm, 江苏河海纳米科技股份有限公司;

偶联剂: KH-570, 南京康普顿曙光有机硅化工有限公司;

苯乙烯: 化学纯, 广东汕头市西陇化工厂产, 用 10% 的 NaOH 水溶液洗三次, 再用蒸馏水洗至中性, 用无水 Na₂SO₄ 干燥后减压蒸馏;

十二烷基硫酸钠 (SDS): 广东汕头市西陇化工厂;

辛基苯基聚氧乙烯醚: OP-10, 无锡市科技实验二厂;

过硫酸铵 (APS): 分析纯, 上海试剂二厂产, 经重结晶后使用。

1.2 仪器与设备

超声波清洗器: KQ-2200E 型, 上海精密仪器仪表有限公司;

高速离心机: XYJ-2 型, 上海精密仪器仪表有限公司;

磁力加热搅拌器: CL-2 型, 上海华岩仪器设备有限公司;

高速混合机: SHR 系列, 江苏省张家港市鸿运机械制造有限公司;

电热鼓风干燥机: DGF402 型, 上海建恒仪器有限公司;

快速成型机: HRPS-III A 型, 武汉湖滨机电技术产业有限公司;

洛氏硬度计: XHR-150 型, 辽宁营口市材料试验机有限公司;

冲击试验机: XJJ-50 型, 河北承德试验机有限

^{*} 江西省自然科学基金资助项目 (0550098), 江西省材料科学与工程研究中心基金资助项目 (ZX200301020), 南昌航空工业学院基金资助项目 (EC200401021)

责任公司;

拉伸试验机: LDT 型, 河北承德试验机有限责任公司;

场发射扫描电子显微镜(FE - SEM): Sirion 200 型, 美国 FEI 公司。

1.3 试样的制备

(1) 纳米 Al₂O₃ 的乳液聚合改性

称取 10 g 已干燥的纳米 Al₂O₃, 放入装有适量去离子水的烧杯中, 用超声波强力分散 30 min 后, 加入定量的偶联剂 KH-570 和无水乙醇, 继续用超声波分散 30 min, 然后用蒸馏水洗涤及离心分离数次, 75℃干燥, 得到烷基化纳米 Al₂O₃ 粉末。

将烷基化纳米 Al₂O₃ 粉末投入到装有蒸馏水的烧杯中, 超声分散, 同时慢慢加入配制好的乳化剂 SDS 和引发剂 APS, 分散 10 ~20 min 后, 移入到四口烧瓶中磁力搅拌并加热, 当温度升至反应温度时, 开始以一定的速度滴加苯乙烯单体, 滴加结束后, 在恒定的温度下反应 5 h, 进行破乳、洗涤、干燥, 得到白色粉状核壳式纳米 Al₂O₃ - PS 复合粒子。

(2) NH1 的制备

按照纳米 Al₂O₃ 的加入量与 PS 的质量比为 1 : 19, 将已制得的核壳式纳米 Al₂O₃ - PS 复合粒子加入到一定量的 PS 中, 并加入适量的光吸收剂、润滑剂等, 一并放入高速混合机, 在 80℃下混合 30 min 左右, 出料, 烘箱干燥, 即得用于 SLS 的 PS/Al₂O₃ 纳米复合材料成型粉末 NH1。

(3) PS/Al₂O₃ 纳米复合材料的 SLS

SLS 成型原理如图 1 所示, 主要设备由激光器及光路系统、升降工作台、料盒升降缸和铺粉装置等组成。先将加工腔加热至略低于 NH1 的熔点, 然后在工作台上铺设一层极薄的 NH1, 在计算机控制下用激光束对零件截面轮廓内的 NH1 照射加热到接近完全熔化状态, 随之冷却凝固为固体层。重复上述过程, 一层叠加一层, 直至最终形成所需的三维实

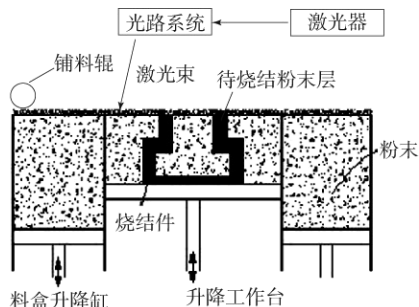


图 1 SLS 原理示意图

体 PS/Al₂O₃ 纳米复合材料试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1447 - 1983 测定;

洛氏硬度按 JB/T 7409 - 94 测定;

缺口冲击强度按 GB/T 1451 - 1983 测定。

2 结果与讨论

2.1 激光功率对烧结试样拉伸强度的影响

在扫描速率为 1 100 mm/s、铺粉层厚和扫描间距均为 0.1 mm、预热温度为 95℃、其它工艺参数一定的条件下, 激光功率对纯 PS 和 NH1 烧结试样拉伸强度的影响如图 2 所示。

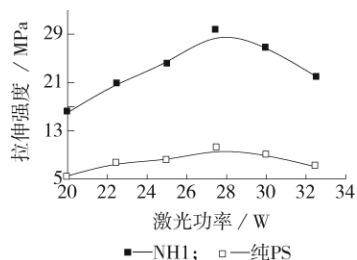


图 2 激光功率对烧结试样拉伸强度的影响

从图 2 可以看到, NH1 烧结试样的拉伸强度较纯 PS 提高 2 倍左右; 在激光功率 20 ~27.5 W 时, 烧结试样的拉伸强度随着激光功率的增加而提高, 当激光功率为 27.5 W 时, 纯 PS 和 NH1 烧结试样的拉伸强度分别达到最大值 10 MPa 和 29.8 MPa, 而后随着激光功率进一步提高, 烧结时所产生的热量较高, 发生 PS 烧损甚至气化, 大量的大分子发生降解, 导致 PS 和 NH1 烧结试样的拉伸强度均降低。

2.2 激光功率对烧结试样缺口冲击强度的影响

图 3 为激光功率对纯 PS 和 NH1 烧结试样缺口冲击强度的影响。从图 3 可看出, NH1 烧结试样的缺口冲击强度较纯 PS 提高 20% ~50%; 随着激光功率的增加, 二者的变化趋势相同, 在激光功率 20 ~27.5 W 时, 缺口冲击强度随着激光功率的增加而增大, 当激光功率为 27.5 W 时, 均达到最大值, 纯 PS 烧结试样的缺口冲击强度为 7.4 kJ/m², NH1 烧

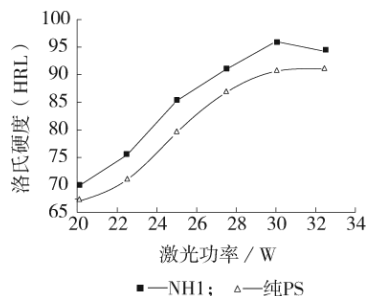


图 3 激光功率对烧结试样缺口冲击强度的影响

结试样的缺口冲击强度达到 10.5 kJ/m^2 , 激光功率超过 27.5 W 后, 两者的缺口冲击强度均逐步降低。

2.3 激光功率对烧结试样洛氏硬度的影响

在其它工艺参数一定, 扫描速率为 1100 mm/s 的条件下, 激光功率对纯 PS 和 NH1 烧结试样洛氏硬度的影响如图 4 所示。

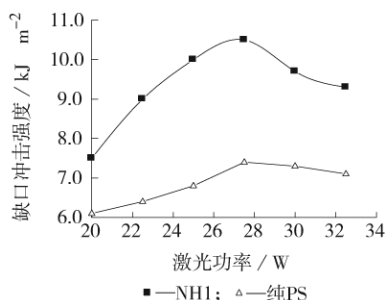


图 4 激光功率对烧结试样洛氏硬度的影响

从图 4 可看出, 在一定的范围内, 随着激光功率的提高, 纯 PS 和 NH1 烧结试样的洛氏硬度均逐渐提高, 当激光功率为 30 W 时, NH1 烧结试样的洛氏硬度达到最大值, 为 HRL 96, 比 20 W 时提高了 30% 以上。激光功率超过 30 W 后, 洛氏硬度开始缓慢降低。而 NH1 烧结试样的洛氏硬度仅比纯 PS 提高 5% 左右, 可见纳米 Al_2O_3 对试样洛氏硬度的影响有限, 影响试样硬度的关键因素是激光烧结工艺。

2.4 SLS 试样的微观结构

为了检测纳米 Al_2O_3 经包覆后在 PS 基体中的分散及粘接情况, 利用 FE-SEM 对 NH1 烧结试样进行了观察。图 5 是激光功率 27.5 W 、扫描速率 1100 mm/s 时 NH1 烧结试样的 FE-SEM 照片。从图 5 可以看到, PS 为连续相且呈长链结构, 纳米 Al_2O_3 粒子为分散相, 以单个粒子的形式存在, 平均粒径小于 100 nm , 且分布比较均匀, 其通过物理吸附或化学结合分布在 PS 长链中间或链上, 与基体 PS 间的粘接较好。试验表明核壳式纳米 Al_2O_3 -PS 复合粒子不但均匀地分散在 PS 基体中, 而且与 PS 的界面相容性也很好。

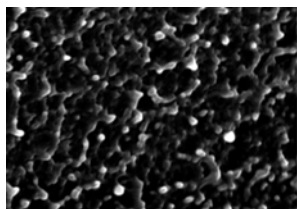
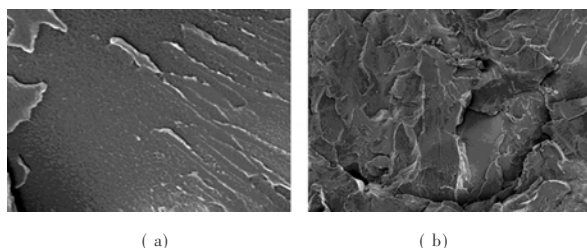


图 5 NH1 烧结试样的 FE-SEM 照片 ($\times 50000$)

图 6 为纯 PS 烧结试样和 NH1 烧结试样冲击断面口形貌的 FE-SEM 照片。



a—纯 PS, b—NH1

图 6 烧结试样冲击断面口形貌的 FE-SEM 照片 ($\times 400$)

从图 6a 可以看出, 纯 PS 烧结试样的冲击断面上几乎没有多少新的断面形成, 而图 6b 中 NH1 烧结试样的冲击断面却有着较多的小断面。这主要是因为纳米 Al_2O_3 使 PS 基体形成了更多的断面, 吸收了更多的冲击能, 提高了冲击强度。由于纳米 Al_2O_3 经乳液聚合形成核壳式复合粒子, 大大改善了纳米 Al_2O_3 表面的极性, 使纳米 Al_2O_3 与 PS 基体具有较好的界面相容性, 从而能均匀地分散在基体中, 当基体受到冲击时, 纳米 Al_2O_3 与基体之间产生微裂纹 (银纹), 吸收能量, 抑制裂纹扩展, 所以 NH1 烧结试样的冲击强度要高于纯 PS 烧结试样, 且提高幅度为 20% ~50%, 由此表明, 纳米 Al_2O_3 较好地起到了增韧增强的作用。

3 结论

(1) 将 SLS 先进制造技术引入到了 PS/ Al_2O_3 纳米复合材料的制备中, 利用乳液聚合方法改性纳米 Al_2O_3 , 可直接制备纳米粒子分散较均匀的三维实体 PS/ Al_2O_3 纳米复合材料试样。

(2) 在扫描速率一定的条件下, 激光功率对纯 PS、NH1 烧结试样力学性能的影响趋势是一致的。添加纳米 Al_2O_3 使 PS 的拉伸强度提高了 2 倍左右, 缺口冲击强度提高幅度为 20% ~50%; 当激光功率为 27.5 W 、扫描速率为 1100 mm/s 时, PS/ Al_2O_3 纳米复合材料的最大拉伸强度达到 29.8 MPa , 缺口冲击强度最大值达到 10.5 kJ/m^2 , 但其硬度仅比纯 PS 烧结试样增加约 5%。

(3) 通过 FE-SEM 观察发现, 纳米 Al_2O_3 经表面改性后, 增加了与 PS 基体间的相容性, 在基体中分散良好, 较好地起到了增强增韧的作用。

参考文献

- 1 Zhang Q, Wang K, Men Y, et al. Dispersion and tensile behavior of polypropylene/montmorillonite nano composites produced via melt intercalation. Chinese Journal of Polymer Science, 2003, 21(3): 359
- 2 郝向阳, 刘吉平, 田军, 等. 聚合物基纳米复合材料的研究进展. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(4): 38
- 3 陈大柱, 何平笙, 姚远. 高抗冲聚苯乙烯粘土纳米复合材料的制

- 备、热稳定性及流变性能. 高分子学报, 2005(1): 102
- 4 张志刚, 吴洪才, 刘效增, 等. 低能离子注入对聚吡咯甲烯的改性. 材料研究学报, 2004, 18(4): 419
- 5 肖泳, 胡克鳌. 聚环氧乙烷/Lix MoO₃ 纳米复合材料的制备及性能. 材料工程, 2001(3): 7
- 6 纪秋龙, 章明秋, 容敏智. 纳米碳化硅填充环氧树脂复合材料的摩擦磨损特性. 复合材料学报, 2004, 21(6): 14
- 7 张明, 高歌, 赵大成, 等. TiO₂ 纳米粒子包覆聚苯乙烯球的结晶性能与表面光电势特性. 高等学校化学学报, 2004, 25(11): 2 122
- 8 陈爱华, 王海桥, 赵彬, 等. Fe₃O₄ /聚吡咯复合材料的制备及表征. 复合材料学报, 2004, 21(2): 157
- 9 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构. 北京: 科学出版社, 2001.

PREPARATION OF PS/Al₂O₃ NANOCOMPOSITE BY SELECTIVE LASER SINTERING

Zheng Haizhong^{1,2}, Zhang Jian¹, Lu Shiqiang^{1,2}, Xu Zhifeng¹

(1. Nanchang Institute of Aeronautical Technology, Nanchang 330034, China;

2. Nanjing University of Aeronautics & Astronautics, Nanjing 210016, China)

ABSTRACT Al₂O₃/PS nanocomposites was prepared by selective laser sintering (SLS). The nano-Al₂O₃ particle was modified by emulsion polymerization, and the mechanical properties of polystyrene(PS) powder sintered parts were compared with that of PS/Al₂O₃ nanocomposite molding powder(NH1) sintered parts at the same process conditions. The results showed that the tensile strength of NH1 sintered parts was up to 29.8 MPa, which was twice as much as PS sintered parts. And the notched impact strength of NH1 sintered parts was up to 10.5 kJ/m², which was 20% ~50% higher than that of PS sintered parts, but the Rockwell hardness increased 5% only. The FE-SEM micrograph analysis results showed that the nano-Al₂O₃ modified by emulsion polymerization dispersed well in matrix, and it served the function of toughening and strengthening.

KEYWORDS selective laser sintering(SLS), emulsion polymerization, polymer matrix nanocomposite, mechanical properties, polystyrene, Al₂O₃

第一届新三思试验机与试验技术论坛召开

2005年8月21日上午,“第一届新三思试验机与试验技术论坛”在风景秀丽的湖南省张家界召开。来自全国各地的近百名试验行业的嘉宾参加了会议。开幕式上,新三思公司董事长黄志方作了题为《历史赋予我们的重要使命》的讲话;张家界市科技局局长丁云勇先生代表张家界市委、市政府到会并发表了讲话;中国科学院、中国工程院两院资深院士师昌绪先生出席了开幕式,并进行了演讲。

开幕式之后论坛演讲开始。技术总监安建平代表新三思公司作了题为《技术为先——不断进取的新三思公司》的专题演讲;新三思公司总经理雷庆安作了《威士控制器——新一代嵌入式试验控制器》的专题演讲,正式推出了新三思公司研制成功的新一代嵌入式控制器。本次会议共征集了关于试验机与试验技术的论文38篇,在论坛演讲中,共有15位专家登台宣讲了论文。会议期间,代表们利用休息时间参观了新三思最新推出的新一代嵌入式试验控制器。

参加会议的嘉宾对新三思公司的飞速发展给予了高度评价,并向新三思公司提出了殷切希望,希望新三思公司注意高温试验和低温试验、试验机的设计应当实行模块化设计,高校领域对于电子万能试验机在高校的教学应用还有很大的要求等等。新三思公司认真听取客户的中肯意见并将在实际工作当中予以改进。

聚碳酸酯背光膜前景看好

日前在京举办的“2005第四届中国国际电源产业展览会”上,美国GE高新材料集团特种薄膜板材部在中国区市场部经理陈志荣士表示,由于电子消费品市场增长迅速,中

国的背光膜市场前景非常看好。背光膜主要用于附着在手机和其它电器的显示器背后,目的是防止静电击穿。GE高新材料一直致力于研发采用性价比更高的新材料生产这一产品。GE是全球首家用聚碳酸酯生产背光膜的企业,其生产的聚碳酸酯背光膜在形状稳定、耐刮划、耐腐蚀等各方面都有很大的优势。陈志荣士表示,由于中国参考欧盟RoSH法规制定的《电子信息产品污染防治管理办法》将于年内出台,将对中国电子塑料配件行业提出更高的要求。而用聚碳酸酯生产的背光膜在环保方面比其它材料更胜一筹,因而有更广阔的前景。

(郝红)

尼龙拉伸取向改性剂

瑞士Ems-Grivory公司新开发出无定型尼龙共聚物,用于改进半结晶型尼龙的拉伸取向性,如无定型尼龙共聚物与半结晶尼龙的共混物新牌号Grivory G FE 4494和G FE 4483的结晶性和玻璃化转变温度都低于共混物组分中的半结晶尼龙,因而易于拉伸取向,并可在较低温度下进行拉伸加工。改性后的共混物适用于吸塑成型和拉伸取向加工工艺,用于制备香肠外包装、收缩包装袋等要求高收缩率和由于提高取向度而具有高收缩率的中高档制品。

(唐伟家)

环烯烃共聚物阻隔性树脂新牌号

德国Ticona公司推出环烯烃共聚物新牌号Topas 80007 F-400,可单独(100%)作为阻隔层膜材料,或用它与其它树脂的共混物作为阻隔性树脂。这种新牌号加工性能好,具有适宜的加工温度范围,与聚烯烃特别是线型低密度聚乙烯(LLDPE)粘结良好,赋予多层膜良好的防湿性、刚性和低翘曲性。

(唐伟家)