

MC 尼龙/CaCO₃ 纳米复合材料的制备及力学性能研究^{*}林 轩^{1,3} 张平民¹ 曾余平² 尹周澜¹ 陈启元¹

(1. 中南大学化学化工学院,长沙 410083; 2. 广州南方尼龙制品公司,广州 510700; 3. 湛江师范学院化学系,湛江 524048)

摘要 用超声分散原位聚合法制备了铸型(MC)尼龙/CaCO₃ 纳米复合材料,用扫描电镜(SEM)对纳米CaCO₃ 粒子在基体中的分散情况进行了表征,研究了纳米CaCO₃ 用量对复合材料力学性能的影响。研究表明,纳米CaCO₃ 对MC尼龙具有增韧和增强的双重效果,复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度随着纳米CaCO₃ 用量的增加先提高后降低,而断裂伸长率随着纳米CaCO₃ 用量的增加而降低,当纳米CaCO₃ 的用量为2%~3%时复合材料的综合性能最好。

关键词 铸型尼龙 纳米CaCO₃ 复合材料 力学性能 超声分散

铸型(MC)尼龙是一种新型的工程塑料,它以内酰胺为主要原料,在常压下通过碱性阴离子引发聚合后直接注入预热到一定温度的模具中继续聚合而成。其聚合温度低、工艺简单、结晶度高、生产成本低、设备效率高,而且具有力学性能好、减震耐磨、耐腐蚀、自润滑、耐油脂、耐化学药品、使用温度范围较宽、应用范围广等优点^[1]。然而与金属相比,MC尼龙还存在强度、模量和热变形温度较低,尺寸稳定性较差,有一定脆性和难以承受重负荷等缺点,因而限制了其应用范围,为此,人们对MC尼龙进行了各种改性研究^[2]。传统的改性方法都是以牺牲材料某方面性能为代价的,一般在增加材料的冲击韧性时,其拉伸强度、刚度等相关性能却降低,而在增加材料的拉伸强度、刚度时,其韧性却变差。

无机纳米粒子的出现为MC尼龙的改性提供了新途径。由于无机纳米粒子(尺寸为1~100 nm)具有尺寸小、表面积大、表面非配对原子多、与聚合物结合能力强等特点,显著区别于其它粒子材料和块料,并对聚合物基体的物理、力学性能产生特殊的作用,引起科学界的广泛关注。目前,聚合物/无机纳米复合材料的研究已成为材料科学研究的热点。已有的研究表明^[3~9],无机纳米粒子对塑料具有增韧和增强的双重效果,并且在力学、光学、电学和磁学等方面产生出许多优异的特性,因而有着广阔的发展前景,是探索高性能复合材料的一条重要途径。

有关MC尼龙/CaCO₃ 纳米复合材料的研究报导很少。笔者用原位分散聚合法制备了一系列MC尼龙/CaCO₃ 纳米复合材料,并对其结构和力学性能进行了表征。

1 实验部分

1.1 原材料

纳米CaCO₃:平均粒径40 nm,广平化工实业有限公司;

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 仪器及设备

超声清洗仪:SB3200型,上海新芝生物技术研究;

旋片真空泵:2XZ-2型,浙江黄岩求精真空泵厂;

电热鼓风干燥箱:CS101-2型,中国重庆银河试验仪器有限公司;

调温电热套:DW-2型,山东鄄城县光华仪器厂;

不锈钢模具:200 mm×200 mm×40 mm和200 mm×200 mm×20 mm,自制;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-5600LV型,日本JEOL公司。

1.3 复合材料试样的制备

将己内酰胺和纳米CaCO₃ 加入干燥洁净的三口烧瓶中,加热熔融,超声分散,在真空度大于0.1 MPa和温度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,解除真空,将溶液调至一定温度,加入定量的TDI,搅拌均

^{*} 广东省自然科学基金资助项目(011786)

收稿日期:2005-04-17

匀, 浇注入预热至 160°C 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/ CaCO_3 纳米复合材料试样。

1.4 性能测试

拉伸强度、断裂伸长率按 GB/T 1040 - 1992 测试;

缺口冲击强度按 GB/T 1040 - 1993 测试;

将试样的液氮脆断面真空喷金后, 用 SEM 观察。

2 结果与讨论

2.1 MC 尼龙/ CaCO_3 纳米复合材料的结构

图 1 为含 3% 纳米 CaCO_3 的复合材料液氮脆断面的 SEM 照片。由图 1 可见, 纳米 CaCO_3 粒子比较均匀地分散到 MC 尼龙的基体中, 粒径约为 40 nm。说明通过超声分散原位聚合法制备 MC 尼龙/ CaCO_3 纳米复合材料是可行的。

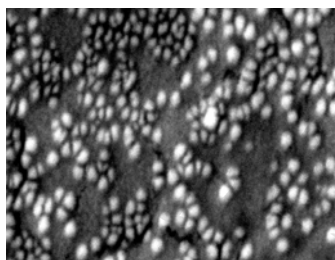


图 1 MC 尼龙/ CaCO_3 纳米复合材料液氮脆断面的 SEM 照片

2.2 MC 尼龙/ CaCO_3 纳米复合材料的力学性能

图 2 为 MC 尼龙/ CaCO_3 纳米复合材料的拉伸强度与纳米 CaCO_3 用量的关系。由图 2 可见, 随着纳米 CaCO_3 用量的增加, 复合材料的拉伸强度呈先提高后降低的趋势, 在纳米 CaCO_3 用量为 3% 时, 复合材料的拉伸强度达到最大值, 比基体提高 9.9%; 用量再增加, 复合材料的拉伸强度有所降低。

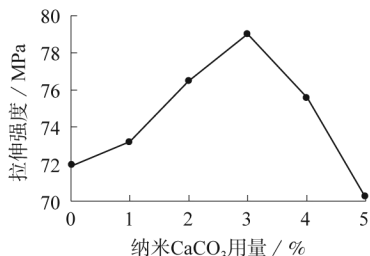


图 2 复合材料的拉伸强度与纳米 CaCO_3 用量的关系

图 3 为 MC 尼龙/ CaCO_3 纳米复合材料的断裂伸长率与纳米 CaCO_3 用量的关系。由图 3 可见, 复合材料的断裂伸长率随着纳米 CaCO_3 用量的增加而降低, 当纳米 CaCO_3 的用量达到 4% 之后, 复合材料的断裂伸长率基本不变。

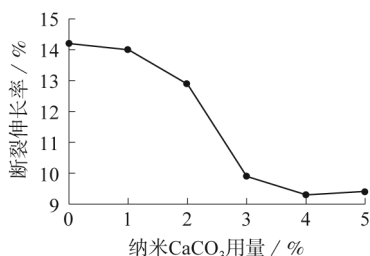


图 3 复合材料的断裂伸长率与纳米 CaCO_3 用量的关系

图 4 为 MC 尼龙/ CaCO_3 纳米复合材料的缺口冲击强度与纳米 CaCO_3 用量的关系。由图 4 可见, 复合材料的缺口冲击强度随着纳米 CaCO_3 用量的增加也是呈先升后降的趋势, 在纳米 CaCO_3 用量为 2% 时, 复合材料的缺口冲击强度达到最大值, 比基体提高 21.9%; 用量再增加, 复合材料的缺口冲击强度反而降低。

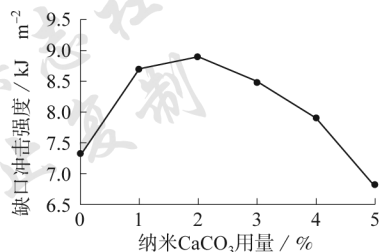


图 4 复合材料的缺口冲击强度与纳米 CaCO_3 用量的关系

综上所述, MC 尼龙/ CaCO_3 纳米复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度随着纳米 CaCO_3 用量的增加先提高后降低, 而其断裂伸长率随着纳米 CaCO_3 用量的增加而降低, 当纳米 CaCO_3 的用量为 2% ~ 3% 时, 复合材料的综合性能最好。也就是说, 纳米 CaCO_3 的用量在一定的范围内时, 对 MC 尼龙具有增强和增韧双重效果, 当纳米 CaCO_3 的用量超过某一定值时, 复合材料的力学性能反而变差。这是由于纳米 CaCO_3 粒子粒径小, 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、增韧的双重效果。但纳米粒子的均匀分散量具有一定的饱和值, 当超过一定限度时, 纳米粒子将产生团聚, 在复合材料内部形成缺陷, 受到外力作用时, 在此处最先破坏, 所以力学性能反而降低^[10]。

至于为什么 MC 尼龙/ CaCO_3 纳米复合材料的断裂伸长率随着纳米 CaCO_3 用量的增加而降低, 笔者认为这是由 MC 尼龙和 CaCO_3 之间的作用力特点决定的。从 MC 尼龙和 CaCO_3 的分子结构来看, MC

尼龙分子的主要官能团是酰胺键, CaCO₃ 表面基团为碳酸根离子和钙离子, 所以 MC 尼龙分子和纳米 CaCO₃ 粒子之间只存在分子间作用力, 而没有化学键, 其中主要是 MC 尼龙分子的酰胺键和纳米 CaCO₃ 的碳酸根之间的氢键作用。而氢键是有方向性的, 当 MC 尼龙大分子受外力作用移动时, MC 尼龙分子和纳米 CaCO₃ 之间的氢键作用受到破坏, 所以纳米 CaCO₃ 的加入虽可使 MC 尼龙的拉伸强度和缺口冲击强度提高, 但却使其断裂伸长率降低。

3 结论

(1) 用超声分散原位聚合法制备 MC 尼龙/CaCO₃ 纳米复合材料是可行的。在复合材料中纳米 CaCO₃ 粒子比较均匀地分散在 MC 尼龙基体中。

(2) MC 尼龙/CaCO₃ 纳米复合材料的拉伸强度和缺口冲击强度随着纳米 CaCO₃ 用量的增加先提高后降低, 而其断裂伸长率随着纳米 CaCO₃ 用量的增加而降低, 当纳米 CaCO₃ 用量为 2% ~3% 时复合材料的综合性能最好。纳米 CaCO₃ 的用量在一定的范围内时, 对 MC 尼龙具有增强和增韧双重效果。

参考文献

- 1 王有槐. 铸型尼龙实用技术. 北京: 中国石化出版社, 1994.
- 2 孙向东, 孙旭东, 张慧波. MC 尼龙改性研究的新进展. 工程塑料应用, 2003, 31(2): 59
- 3 黄锐, 王旭, 李忠明. 纳米塑料. 北京: 中国轻工业出版社, 2002.
- 4 Bian L J, Qian X F, Yin F J, et al. Preparation and properties of rare earth oxide/polyimide hybrids. Polymer Testing, 2002(21): 841
- 5 Siegel R W, Chang S K, Ash B J, et al. Mechanical behavior of polymer and ceramic matrix nanocomposites. Scripta Mater, 2001(44): 2061
- 6 Yang D, Westreich P, Frindt R F. Transition metal dichalcogenide/polymer nanocomposites. Nanostructured Materials, 1999, 12(1): 467
- 7 Trindade T, Neves M C, Barros A W V. Preparation and optical properties of CdSe/polymer nanocomposites. Scripta Mater, 2000(43): 567
- 8 Gonsalves K E, Chen X H, Baraton M I. Mechanistic investigation of the preparation of polymer/ceramic nanocomposites. Nanostructured Materials, 1997(9): 181
- 9 Enomoto H K, Lerner M M. Synthesis of polymer/1T - TaS₂ layered nanocomposites. Materials Research Bulletin, 2002(37): 1499
- 10 张以河, 付绍云, 李国耀, 等. 聚合物基纳米复合材料的增强增韧机理. 高技术通信, 2004(5): 99

STUDY ON PREPARATION AND MECHANICAL PROPERTIES OF MC NYLON/CaCO₃ NANO COMPOSITES

Lin Xuan^{1,3}, Zhang Pingmin¹, Zeng Yuping², Yin Zhoulan¹, Chen Qiyuan¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China;

2. Nanfang Nylon Products Co. Ltd., Guangzhou 510700, China;

3. Chemistry Department, Zhanjiang Normal College, Zhanjiang 524048, China)

ABSTRACT Monomer casting (MC) nylon/CaCO₃ nano composites were prepared by ultrasonic dispersion in situ polymerization method. The dispersion of nano-CaCO₃ in the matrix was observed by scanning electron microscopy (SEM) and the effects of nano-CaCO₃ content on the mechanical properties of the composites were studied. Experimental results showed that nano-CaCO₃ had double effects of toughening and reinforcing on MC nylon. The tensile strength and notch impact strength of the composites increased first and decreased afterwards as the increase of nano-CaCO₃ content, but the elongation at break of the composites decreased as the increase of nano-CaCO₃ content. When nano-CaCO₃ content was 2.0%~3.0% , the mechanical properties of the composites were the best.

KEYWORDS monomer casting nylon, nano-CaCO₃, composite, mechanical property, ultrasonic dispersion

新一代钢塑共挤胶粘剂——钢衬胶

由中国兵器工业集团第五三研究所控股的济南泰和树脂有限公司隆重推出新一代钢塑共挤胶粘剂——钢衬胶。该胶属溶剂型, 单组分, 适用于极性材料粘接, 具有热收缩率低、抗蠕变、粘接强度高、不粘模口、工艺简单等优点。

本公司同时推出 J-628 聚氨酯胶粘剂, 专用于金属与 PET 膜复合。该胶属溶剂型, 单组分, 具有高的初粘力和结晶速度, 无需熟化, 工艺简单, 是替代进口胶粘剂的理想产品。

济南泰和树脂有限公司

地址: 济南市天桥区新黄路 16 号

邮编: 250033

电话: 0531 - 85936134(传真), 85913268, 85954227