

MC 尼龙 / 纳米 Al_2O_3 复合材料力学性能的研究^{*}

郑立允^{1,2} 赵立新¹ 牛兰芹¹

(1. 河北工程学院机械系, 邯郸 056038; 2. 华中科技大学模具技术国家重点实验室, 武汉 430074)

摘要 采用原位聚合技术制备了纳米 Al_2O_3 增强单体浇铸 (MC) 尼龙复合材料, 用扫描电子显微镜观察其断面形貌及纳米粒子分布状况, 并测试、分析了纳米 Al_2O_3 含量对材料力学性能的影响。结果表明, 采用原位聚合技术可获得纳米粒子分布均匀、综合性能优良的纳米复合材料, 当纳米 Al_2O_3 质量分数为 4% 时, MC 尼龙 / 纳米 Al_2O_3 复合材料的拉伸强度、冲击强度和弯曲强度均达到最大值, 分别比纯 MC 尼龙提高了 19%、33% 和 11%。

关键词 纳米复合材料 浇铸尼龙 原位聚合 力学性能

纳米材料是指尺度为 1 ~ 100 nm 的超微粒经压制、烧结或溅射而成的凝聚态固体。由于纳米粒子尺寸小、比表面积大, 表面原子数、表面能和表面张力随粒径的减小而急剧增大, 因而表现出表面效应、小尺寸效应和宏观量子隧道效应等特点, 从而使纳米粒子呈现出许多不同于常规固体的新奇特性能。将它与种类繁多的聚合物匹配、复合能制备出一类高性能、高功能的聚合物基纳米复合材料^[1~3]。由于聚合物基体具有易加工、耐腐蚀等优异性能, 且能抑制纳米单元的氧化和团聚, 使体系具有较高的长效稳定性, 充分发挥纳米单元的特异性能, 在力学、光学、电学和磁学等方面能产生许多优异的性质, 因而研究聚合物基纳米复合材料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。这类复合材料的开发应用研究已成为跨世纪材料科学的研究热点^[4], 是 21 世纪具有巨大发展潜力的复合材料。

聚合物基纳米复合材料在多个领域所表现的广阔应用前景受到世界各国的高度重视。德国、美国、日本等国家^[4~10]对纳米 SiO_2 、纳米 Al_2O_3 、纳米 TiO_2 、纳米 Fe_3O_4 及纳米炭黑分别进行了接枝聚合研究。美国马里兰大学成功研制出纳米 Al_2O_3 与橡胶的复合材料, 这种材料与普通橡胶相比其耐磨性大为提高, 介电常数提高了近 1 倍。将纳米 TiO_2 、纳米 Cr_2O_3 、纳米 Fe_2O_3 、纳米 ZnO 等具有半导体性质的粉体掺混到树脂中可制得具有良好静电屏蔽性的材料。日本松下电器公司已研制成功树脂基纳米氧化物复合材料, 初步试验表明, 这类复合材料的静电屏蔽性能优于常规树脂 / 炭黑复合材料, 同时还可根据纳米氧化物的类型来改变这种树脂基纳米氧化物复合材料的颜色, 在电器外壳涂料方面有着广阔的应用前景。虽然有关这方面的研究“精彩纷呈”, 但是到目前为止在基础理论方面尚未达到共识, 研究也

仅限于实验室阶段。

笔者采用原位聚合技术以纳米 Al_2O_3 为增强材料、己内酰胺为单体进行原位阴离子聚合, 制备了纳米 Al_2O_3 增强单体浇铸 (MC) 尼龙复合材料, 并评价了其力学性能。

1 实验部分

1.1 原料

己内酰胺: 化学纯, 上海试剂三厂;

氢氧化钠 (NaOH): 分析纯, 天津市森昌工贸有限公司森昌试剂厂;

甲苯二异氰酸酯 (TDI): 分析纯, 上海化学试剂站中心化工厂;

纳米 Al_2O_3 : 比表面积 146.3 m^2/g , 平均粒径 10.4 nm, 中国华泰有限公司;

表面处理剂: 南京曙光化工厂。

1.2 实验仪器、设备

电热干燥箱: FN202-A 型, 长沙仪器仪表厂;

旋片真空泵: 2XZ 型, 临海市精工真空设备厂;

分析天平: BP301S 型, 精度 0.1 mg, 德国 Sartorius 公司;

简支梁摆锤式冲击试验机: UT-10/40 型, 浙江意远机械设备有限公司;

拉力试验机: LJ-5000 型, 重庆川仪四厂;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM6360LV 型, 日本电子株式会社。

1.3 试样制备

(1) 纳米 Al_2O_3 的表面处理

为了减少纳米 Al_2O_3 表面的阻聚基团, 以便合成分子量更高、纳米 Al_2O_3 在基体中分散较好的复

^{*} 河北省教育厅自然科学研究项目 (Z2003103)

收稿日期: 2004-05-11

合材料,对纳米 Al_2O_3 进行了表面处理。纳米 Al_2O_3 表面处理工艺如图 1 所示。采用粒径为 1.0 ~ 1.9 mm 的铅珠进行球磨,球磨温度 90 $^{\circ}\text{C}$,通过油浴加热控制温度。

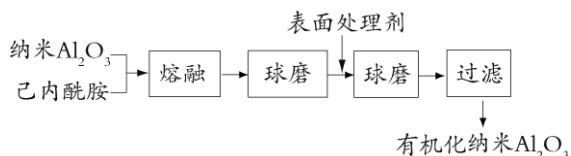


图 1 纳米 Al_2O_3 表面处理工艺

(2) 试样制备工艺

将己内酰胺与有机化纳米 Al_2O_3 按图 2 所示的工艺流程先制备活性料,浇铸后聚合成型,制得 MC 尼龙/纳米 Al_2O_3 复合材料试样,模具预热温度为 140 ~ 160 $^{\circ}\text{C}$,预热时间为 90 min。同法制得 MC 尼龙试样。

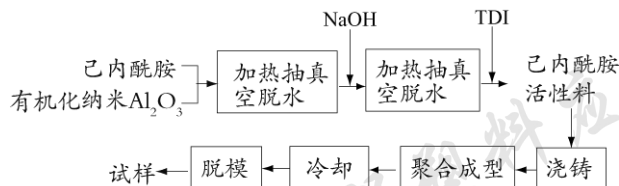


图 2 MC 尼龙/纳米 Al_2O_3 复合材料试样的制备工艺流程

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试;

冲击强度按 GB/T 1043 - 1993 测试;

弯曲强度按 GB/T 9341 - 2000 测试。

2 结果与讨论

2.1 MC 尼龙/纳米 Al_2O_3 复合材料的微观形貌

用 SEM 观察 MC 尼龙/纳米 Al_2O_3 复合材料的断口形貌,见图 3。由图 3 可知,纳米 Al_2O_3 在 MC 尼龙基体中分布比较均匀,纳米 Al_2O_3 与 MC 尼龙两相界面模糊,说明纳米 Al_2O_3 与 MC 尼龙已较好地复合。

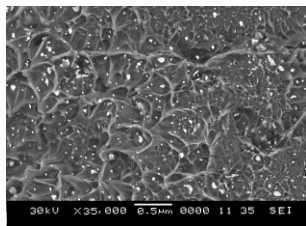


图 3 MC 尼龙/纳米 Al_2O_3 复合材料断口形貌的 SEM 照片

2.2 纳米 Al_2O_3 含量对材料拉伸强度的影响

使用不同含量的纳米 Al_2O_3 与 MC 尼龙进行复合,所得纳米复合材料的拉伸强度和冲击强度与其含量的关系如图 4 所示。由图 4 可以看出,随着纳

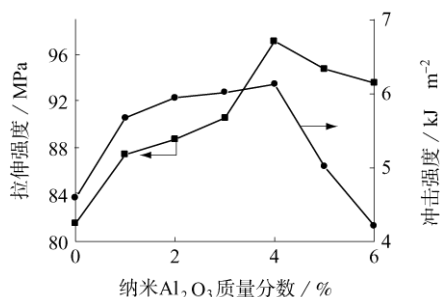


图 4 纳米 Al_2O_3 含量对材料拉伸强度和冲击强度的影响

米 Al_2O_3 含量的增加,MC 尼龙/纳米 Al_2O_3 复合材料的拉伸强度先增加后降低,在纳米 Al_2O_3 质量分数为 4% 时达到最大值,比纯 MC 尼龙提高了 19%。分析其原因,主要是由于纳米 Al_2O_3 的比表面积很大且存在着大量的羟基,与 MC 尼龙分子链之间存在着很强的相互作用,这使得材料的拉伸强度有很大提高;高分子偶联剂的加入极大地改善了两相间的界面粘接,同时偶联剂的长端基还与 MC 尼龙发生缠结,也使体系的拉伸强度明显提高。

2.3 纳米 Al_2O_3 含量对材料冲击强度的影响

由图 4 还可以看出,随纳米 Al_2O_3 含量的增加,MC 尼龙/纳米 Al_2O_3 的冲击强度先增加后降低,当纳米 Al_2O_3 的质量分数为 4% 时材料的冲击强度达到最大值,比纯 MC 尼龙提高了 33%。分析其原因主要有三个:一是在一般的聚合物/无机粒子复合材料中,当无机粒子粒径大时则成为材料的应力集中点,使材料的冲击强度降低,当粒子的粒径小到一定程度时,粒子就可起到分散应力的作用,阻止裂纹扩散,而使材料的冲击强度提高^[10];二是加入纳米 Al_2O_3 后,纳米 Al_2O_3 在结晶过程中起到了成核剂的作用,导致所生成的晶体较小,从而使材料的冲击强度提高^[8];三是高分子偶联剂的加入改善了界面粘接强度,而与基体分子链缠结。

2.4 纳米 Al_2O_3 含量对材料弯曲强度的影响

不同含量的纳米 Al_2O_3 与 MC 尼龙复合所得纳米复合材料的弯曲强度如图 5 所示。由图 5 可见,MC 尼龙/纳米 Al_2O_3 的弯曲强度随纳米 Al_2O_3 含量的增加而先小幅上升后降低,在纳米 Al_2O_3 的质量分数为 4% 时达到最大值,提高了 11%。但从总体上看,纳米复合材料的弯曲强度提高较小。

3 结论

(1) 采用原位聚合技术可获得纳米 Al_2O_3 分布均匀、综合性能优良的 MC 尼龙/纳米 Al_2O_3 复合材料。

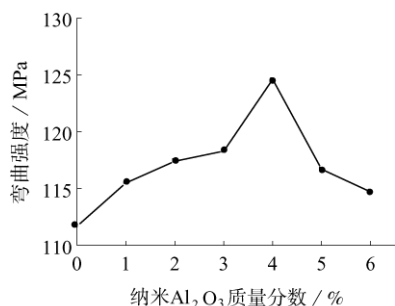


图 5 纳米 Al₂O₃ 含量对材料弯曲强度的影响

(2) 随着纳米 Al₂O₃ 含量的增加, MC 尼龙/纳米 Al₂O₃ 复合材料的拉伸强度、冲击强度和弯曲强度等性能均表现为先增加后降低的趋势。

(3) 在纳米 Al₂O₃ 质量分数为 4% 时, 纳米 Al₂O₃ 增强 MC 尼龙复合材料的拉伸强度、冲击强度和弯曲强度均达到最大值, 分别比纯 MC 尼龙提高了 19%、33% 和 11%。

参考文献

- Hajji P, David L, Gerard J F, et al. Synthesis, structure, and morphology of polymer-silica hybrid nanocomposites based on hydroxyeth-

yl methacrylate. J Polym Sci: Polym Phys, 1999, 37 (22): 3 172

- Hsiue G H, Kuo W J, Huang Y P, et al. Microstructural and morphological characteristics of PS-SiO₂ nanocomposites. Polymer, 2000, 41 (8): 2813
- 章永化, 龚克成. 有机-无机混杂纳米材料. 高技术通讯, 1995 (7): 56
- Fornes T D, Yoon P J, Keskkula H, et al. Nylon 6 nanocomposites: The effect of matrix molecular weight. Polymer, 2001, 42 (25): 9929
- Zou J F, Yu Z Z, Pan Y X, et al. Conductive mechanism of polymer/graphite conducting composites with low percolation threshold. J Polym Sci: Polym Phys, 2002, 40 (10): 954
- Reynaud E, Jouen T, Gauthier C, et al. Nanofillers in polymeric matrix: A study on silica reinforced PA6. Polymer, 2001, 42 (21): 8759
- Li Ying, Yu Jian, Guo Zhaoxia. The influence of silane treatment on nylon 6/nano-SiO₂ in situ polymerization. J Appl Polym Sci, 2002, 84 (4): 827
- Usuki A, Kojima Y, Kawasumi M, et al. Synthesis of nylon 6-clay hybrid. Journal of Materials Research, 1993, 8 (5): 1179
- 乔放, 李强, 漆宗能, 等. 聚酰胺/粘土纳米复合材料的制备、结构表征及性能研究. 高分子通报, 1997 (3): 135
- 石璞, 晋刚. 纳米 SiO₂ 增强增韧聚丙烯的研究. 中国塑料, 2002, 16 (1): 37

STUDY ON MECHANICAL PROPERTY OF MC NYLON/NANO-AL₂O₃ COMPOSITE

Zheng Liyun^{1,2}, Zhao Lixin¹, Niu Lanqin¹

(1. Mechanical Department, Hebei Institute of Engineering, Handan 056038, China;

2. State Key Laboratory of Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China)

ABSTRACT MC nylon/nano-Al₂O₃ composites were prepared by in situ polymerization. Through scanning electron microscope, the nano-composites fracture morphology and nano-particle distribution were observed. The effects of nano-Al₂O₃ content on the mechanical properties of composites were analyzed. The results showed that the nano-composites of well dispersed particles and good integrative properties were obtained by in situ polymerization. And the tensile strength, impact strength, and flexural strength of MC nylon/nano-Al₂O₃ composites reached the maximum which were 119%, 133%, and 111% higher respectively than those of pure MC nylon, in the case of 4% nano-Al₂O₃ particles.

KEYWORDS nano-composite, MC nylon, in situ polymerization, mechanical property

聚乳酸塑料研发成热点

聚乳酸具有良好的力学性能和物理性能, 适用于吹塑、热成型等方法, 加工方便且材料来源广泛。目前日、美、法等国家正在积极开发利用农副产品为原料发酵生产聚乳酸。

聚乳酸可用于制造工业、民用等各种塑料制品, 由于聚乳酸有良好的相容性与可降解性, 在医药领域也有着非常广泛的应用。聚乳酸属于新型聚酯材料, 性能好、可完全降解, 在未来有望代替聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯等材料生产塑料制品, 市场前景十分看好, 因而其研究开发受到各国重视, 并有一定的研究成果问世。

日本钟纺公司以玉米为原料发酵生产聚乳酸, 利用聚乳酸制成生物降解性发泡材料。其制备过程是在聚乳酸中加入一种特殊添加剂, 对其分子结构进行控制, 使之变为易发泡的微粒, 再加入用碳水化合物制成的有机化合物发泡剂,

在成型机中成型, 经高压水蒸气加热成发泡材料。该材料的强度、压缩应力、缓冲性及耐化学药品性等与聚苯乙烯相同, 经焚烧后不污染环境, 其残留物可作肥料。

美国一家研究所研制成功把制乳酪后的废弃土豆转化为葡萄糖浆, 再用细菌发酵成含乳酸的醇液, 经电渗析分离、加热使水分蒸发, 得到可制薄膜的聚乳酸, 可作保鲜袋及代替聚乙烯和防水蜡制备的包装材料。美国 LLC 公司生产聚乳酸的工艺是将玉米淀粉水解为葡萄糖, 再用乳酸杆菌厌氧发酵, 发酵过程用碱液中和, 发酵液经净化后, 用电渗析工艺制成纯度达 99.5% 的 L-乳酸。

法国埃尔斯坦糖厂与一所大学采用甜菜为原料, 先将其分解成单糖, 发酵制备乳酸, 再用化学方法将乳酸聚合为聚乳酸。也可利用工业制糖工序的下脚料贫糖液来生产聚乳酸, 使生产成本大幅度下降。

(秀平)