

激光烧结制备尼龙 12/累托石纳米复合材料*

汪艳^{1,2**} 史玉升¹ 黄树槐¹

(¹ 华中科技大学塑性成形模拟及模具技术国家重点实验室 武汉 430074)

(² 武汉化工学院材料科学与工程系 武汉 430073)

摘要 将有机累托石与尼龙 12 粉末混合,采用激光烧结(SLS)技术制备了尼龙 12/累托石纳米复合材料,这是一种使纳米复合材料的制备与材料的成型同时进行的方法.利用 X-射线衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)等手段对复合材料的结构进行了表征,并对其力学性能及热性能进行了研究.结果表明,尼龙 12 分子在激光烧结过程中插入到累托石层间,形成的复合材料在拉伸强度、弯曲强度、冲击强度等力学性能及热稳定性能方面均优于尼龙 12 烧结试样.

关键词 选择性激光烧结,累托石,尼龙 12,纳米复合材料

聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料因具有传统聚合物/无机填料复合材料无法比拟的优点,如优异的力学性能、热学性能、气液阻隔性能等^[1~4],已成为当今聚合物材料基础研究和开发应用的热点.累托石(REC)是由二八面体云母层与蒙脱石层组成的规则间层粘土矿物,同蒙脱土类似是一种层状硅酸盐,层间具有可交换的水合阳离子,是为数不多的易分散成纳米级微片的天然矿物材料^[5~7],本文选用累托石来制备粘土纳米复合材料.

制备聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的方法有多种,如单体原位聚合插层、聚合物溶液插层、聚合物熔体插层等.聚合物熔体插层工艺简单、灵活、成本低廉、适用性广,可以方便地生产出更多有价值的产品,比其它制备方法具有更多的优点.

本文采用激光烧结制备尼龙/累托石纳米复合材料,这是一种新型的熔融插层法,该方法不需要外界的外强制性机械力,而且在制备纳米复合材料的同时完成材料的成型.选择性激光烧结(selective laser sintering, SLS)技术是采用激光作为热源来烧结粉末材料成型的一种快速成型(rapid prototyping, RP)技术^[8].利用该技术可将热塑性塑料粉末直接成型为任意复杂形状与结构的制品,而不需要任何工装模具^[9].其工艺原理如图 1 所示.

首先,在计算机中建立所要制备试样的 CAD

模型,然后用分层软件对其进行处理得到每一加工层面的数据信息.成型时,设定好预热温度、激光功率、扫描速度、扫描路径、单层厚度等工艺条件,先在工作台上用辊筒铺一层粉末材料,由 CO₂ 激光器发出的激光束在计算机的控制下,根据几何形体各层横截面的 CAD 数据,有选择地对粉末层进行扫描,在激光照射的位置上,粉末材料熔化并凝固在一起,未被激光照射的粉末仍呈松散状,作为成型件和下一层粉末的支撑;一层烧结完成后,工作台下降一截面层的高度,再进行下一层铺粉、烧结,新的一层和前一层自然地烧结在一起,全部烧结完成后除去未被烧结的多余粉末,便得到所要制备的试样.

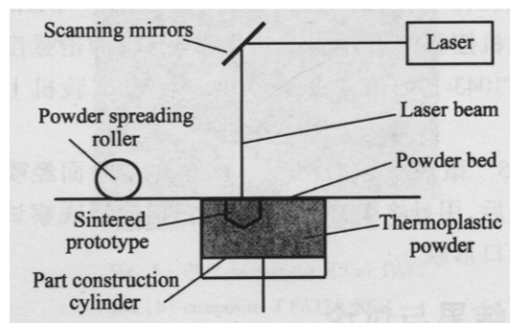


Fig. 1 Schema of the selective laser sintering process

本实验将经过有机处理剂处理的 REC 加入尼龙粉末,经激光烧结制备出了尼龙/累托石纳米复合材料,利用 X 衍射(XRD)、红外光谱(FT-IR)、扫描电镜(SEM)等手段对材料的结构进行了表

征,并测试了复合材料的力学性能及热性能.

1 实验部分

1.1 原料

尼龙选用 ATOFINA 公司产平均粒径为 $50\ \mu\text{m}$ 的尼龙 12 粉末并加入复合抗氧剂;累托石为湖北钟祥产精品钠基累托石,经十八烷基季铵盐处理、干燥研磨为粒径小于 200 目的粉末.

1.2 复合材料的制备

将尼龙 12 粉末与有机累托石混合,在华中科技大学快速制造中心开发的 HRPS-Ⅲ 型快速成型机上直接制备尼龙 12/有机累托石复合材料测试试样,制备参数为激光功率 $8\sim 10\ \text{W}$;扫描速度 $1.2\ \text{m/s}$;烧结间距 $0.1\ \text{mm}$;烧结层厚 $0.15\ \text{mm}$;预热温度 $160\ ^\circ\text{C}$.

1.3 测试

1.3.1 X-射线衍射(XRD) 采用日本 Rigaku 公司制造的 W-FEN100 型 X-射线衍射仪,测试条件为 Cu 靶, $K\alpha$ 射线,管电压 $40\ \text{kV}$,电流 $70\ \text{mA}$,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$.

1.3.2 热失重(TG) 采用德国 Netzsch 公司制造的综合热分析仪, N_2 保护下,以 $10\ \text{K/min}$ 的速率由室温升至 $450\ ^\circ\text{C}$,记录升温过程的 TG 曲线.

1.3.3 红外光谱 用溴化钾压片法制样,在 Nicolet 公司制造的 IMPACT 420 型傅里叶红外光谱仪上进行 FTIR 测试.

1.3.4 力学性能 拉伸强度、弯曲强度分别按 GB/T1040-1992、GB/T9341-1988 在深圳产 WDW-50 型微机控制电子万能试验机上测试;冲击强度按 GB/T1043-1993 在承德产 XJJ-5J 冲击试验机上测试.

1.3.5 微观相态结构 试样冲击断面经喷金处理后,用日本 JSM-5510LV 型扫描电镜观察试样的断口形貌.

2 结果与讨论

2.1 X 射线衍射分析

累托石是由类云母和类蒙脱石组成的 1:1 规则间层矿物,层间距 d_{001} 为 $2\ \text{nm}$ 左右^[5,6].图 2 是经有机试剂处理后的有机累托石(OREC)、PA12 及累托石含量为 10%(质量分数)的尼龙 12/累托石复合材料的 X 射线衍射图.

由图 2(a)可知,OREC 层间距为 $3.65\ \text{nm}$ 左右,比 REC 层间距增大了 $1.65\ \text{nm}$,说明有机试剂

进入了 REC 片层,增大了 REC 片层间的距离.图 2(b)中, $0.42\ \text{nm}$ 处的衍射峰为 PA12 的 γ 晶体的衍射峰.由图 2(c)中可知,在尼龙 12/累托石复合材料中,累托石的层间距进一步增加到 $7.36\ \text{nm}$,表明尼龙 12 大分子进入 REC 片层,生成了插层复合物.

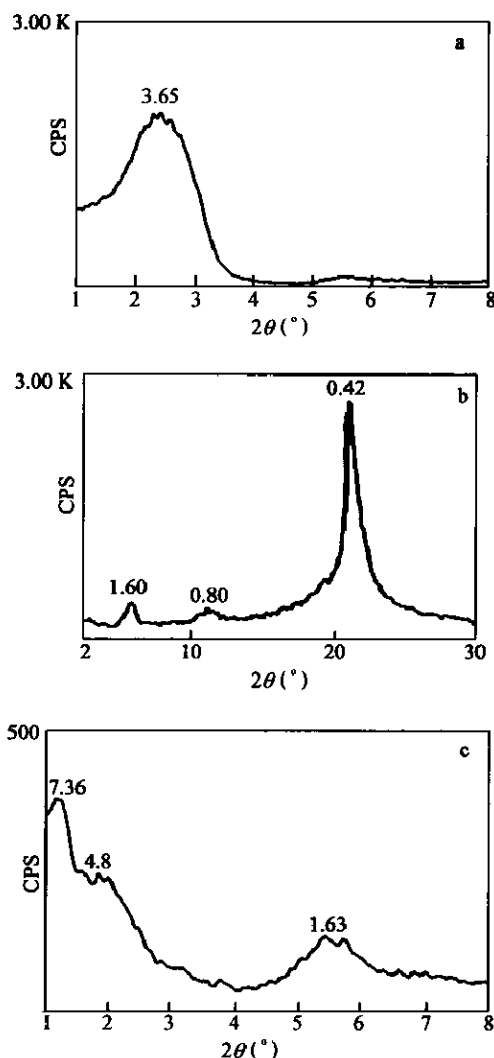


Fig. 2 XRD spectra of (a) OREC, (b) PA12 and (c) composite of PA12/OREC

2.2 FT-IR 分析

图 3 为 REC、OREC、PA12 及 PA12/OREC 复合材料的红外光谱图.

由图 3 可知,REC 有机化后在 2919 、 2850 、 $1481\ \text{cm}^{-1}$ 处出现了新的吸收峰, $2919\ \text{cm}^{-1}$ 和 $2850\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰分别为 CH_3 和 CH_2 的伸缩振动吸收, $1481\ \text{cm}^{-1}$ 处为 CH_3 和 CH_2 弯曲振动吸收,这些吸收峰是有机处理剂的特征吸收峰,表明 REC 的有机化是成功的.图 3(c) $1642\ \text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰为羰基的伸缩振动、 $1550\ \text{cm}^{-1}$ 为 N-H 弯曲

和 C—N 伸缩振动的组合吸收,二者为尼龙 12 的特征峰.与图 3(c)相比,图 3(d)在 3600 cm⁻¹处有一很小的吸收峰,为累托石的 Al—OH 吸收峰,在 1027 cm⁻¹处的吸收峰是累托石的 Si—O 伸缩振动.

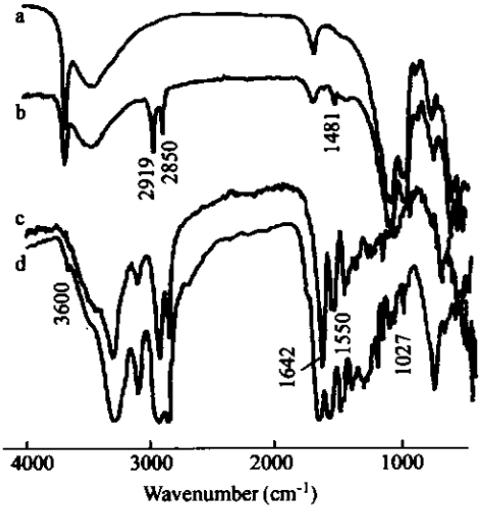


Fig. 3 The FT-IR spectra of (a) REC, (b) OREC, (c) PA12 and (d) composite of PA12/OREC

2.3 复合材料的热性能

图 4 中 (a)、(b) 曲线分别为尼龙 12 及尼龙 12/OREC (OREC 含量为 10 wt%) 复合材料的 TG 曲线,对比这两条曲线可以看出,尼龙 12 的热分解起始温度为 358℃,450℃ 的热失重为 55.77%;而复合材料的热分解起始温度为 385℃,450℃ 的热失重仅为 15.84%.可能是由于以纳米尺度分散的累托石粒子或片层具有阻隔挥发性热分解产物扩散的作用,因此复合材料的热稳定性明显好于尼龙 12.

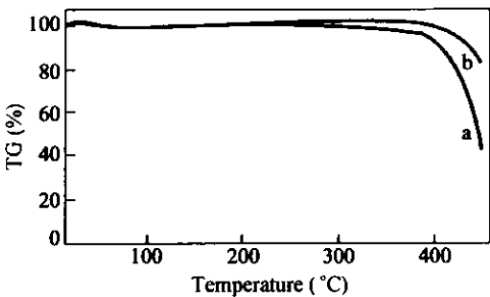


Fig. 4 TG curves of (a) PA12 and (b) composite of PA12/OREC

2.4 力学性能分析

表 1 给出了经激光烧结成型的 PA12 及 PA12/OREC (OREC 含量为 10 wt%) 复合材料的力学性能.从表 1 中可以看出复合材料的拉伸强度、

弯曲强度及模量、冲击强度等力学性能均有不同程度的提高,其中拉伸强度提高了 10.7%,弯曲强度提高了 15.9%,冲击强度提高了 38.7%.

Table 1 The mechanical properties of PA12/OREC (OREC content 10 mass %)

Properties	PA12	PA12/OREC
Tensile strength (MPa)	43.8	48.5
Ultimate elongation (%)	19.6	18.2
Flexural strength (MPa)	50.8	58.9
Flexural modulus (GPa)	1.36	1.58
Impact strength (kJ/m ²)	36.7	50.9

2.5 PA12/OREC 复合材料冲击断面的形貌

图 5(a),图 5(b)分别为经激光烧结成型的 PA12 和 PA12/OREC (OREC 含量为 10 wt%) 样条冲击断面的扫描电镜照片.PA12 烧结样条的断面比较光滑,而 PA12/OREC 烧结样条的断面凹凸不平且有大量的丝状物,这可能与累托石在 PA12 基体中的均匀分散有关.由于 PA12 分子链上的极性基团与累托石片层的极性表面有较强的相互作用,从而可帮助累托石均匀地分散在基体中.

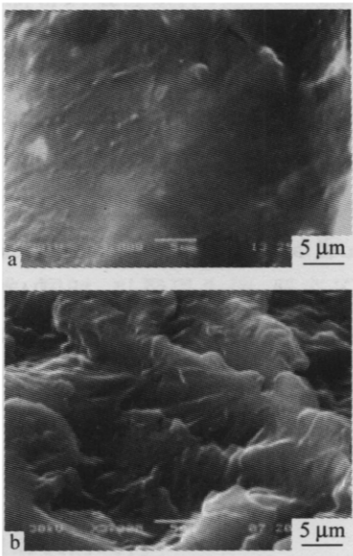


Fig. 5 SEM micrograph of (a) PA12 and (b) composite of PA12/OREC

综上所述可知尼龙 12 粉末与有机累托石的混合物经激光烧结成型后,尼龙 12 插入到有机累托石层间,使其层间距由 3.65 nm 增加到 7.36 nm,形成了尼龙 12/累托石纳米复合材料.尼龙 12/累托石纳米复合材料的拉伸强度、弯曲强度及模量、冲击强度等力学性能及热稳定性能同 PA12 烧结试样相比均有较大幅度的提高.选择性激光烧结(SLS)将尼龙 12/累托石纳米复合材料的制备

与材料的成型同时进行,可直接制备出各种形状的复合材料制品。

REFERENCES

- 1 Wang Shengjie(王胜杰), Li Qiang(李强), Qi Zongneng(漆宗能). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1998, (2): 129 ~ 133
- 2 Liu L M, Qi Z N, Zhu X G. *J Appl Polym Sci*, 1999, 71: 1133 ~ 1138
- 3 Hasegawa N, Okamoto H, Kato M, Usuki A. *J Appl Polym Sci*, 2000, 78: 1918 ~ 1922
- 4 Lincoln D M, Vaia R A, Wang Z G, Hsiao B C. *Polymer*, 2001, 42: 1621 ~ 1631
- 5 Chen Jimei(陈济美). *Acta Mineralogica Sinica*(矿物学报), 1991, 11(1): 86 ~ 91
- 6 Ma Xiaoyan(马晓燕), Lu Haijun(鹿海军), Liang Guozheng(梁国正), Yan Hongxia(颜红侠), Lü Meili(吕美丽). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 2003, (1): 62 ~ 66
- 7 Fang P F, Liu L M, Zhang M, Zhang S P, Wang B, Wang S J. *Wuhan University Journal of Natural Sciences*, 2003, 8(3): 817 ~ 820
- 8 Kruth J P. *Ann CIRP*, 1991, 40(2): 603 ~ 614
- 9 Lin Liulan(林柳兰), Shi Yusheng(史玉升), Zeng Fandi(曾繁涤), Huang Shuhuai(黄树槐). *Function Material*(功能材料), 2003, 34(1): 67 ~ 68

PREPARATION OF PA12/RECTORITE NANOCOMPOSITES BY SELECTIVE LASER SINTERING

WANG Yan^{1,2}, SHI Yusheng¹, HUANG Shuhuai¹

(¹ State Key Laboratory of Plastic Forming Simulation and Die & Mould Technology, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074)

(² Department of Materials Science and Engineering, Wuhan Institute of Chemical Technology, Wuhan 430073)

Abstract The selective laser sintering (SLS) was applied to prepare PA12/rectorite nanocomposites with blended powders of PA12 and organic rectorite. Using this technique, the preparation of nanocomposites and the moulding process are implemented simultaneously. The structure of PA12/rectorite nanocomposites was characterized by XRD, FT-IR and SEM, and their thermal stability and mechanical properties were also studied. The results showed that the organic rectorite was intercalated by PA12 during the sintering process, and the thermal stability and the mechanical properties such as the tensile strength, flexural strength and impact strength of the PA12/rectorite nanocomposites were better than those of sintered pure PA12.

Key words Selective laser sintering, Rectorite, PA12, Nanocomposite