

核壳式纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PS}$ 复合粒子的表征及增韧选区激光烧结聚苯乙烯的研究

Study on Characterization of Core-shell Nano- $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PS}$ Composite Particles and Toughening Polystyrene Prepared by SLS

张 坚, 郑海忠, 徐志锋, 孙胜伟, 刘越华

(南昌航空工业学院, 南昌 330034)

ZHANG Jian, ZHENG Hai-zhong, XU Zhi-feng, SUN Sheng-wei, LIU Yue-hua
(Nanchang Institute of Aeronautical & Technology, Nanchang 330034, China)

摘要: 运用 TEM, FTIR 对乳液聚合方法制备纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PS}$ 复合粒子结构进行了表征, 结果表明, 制备出的复合粒子具备以纳米氧化铝为核、以聚苯乙烯为壳的核壳式结构; 并将核壳式复合粒子用来增韧选区激光烧结聚苯乙烯, 结果发现, 其缺口冲击强度达到 12.1 kJ/m^2 , 较纯聚苯乙烯提高了 50% 左右, 比添加未经任何改性处理纳米氧化铝粒子的复合材料提高了 30%; 利用 FE-SEM 对试件的冲击断面进行了微观结构分析, 结果表明: 核壳式纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PS}$ 复合粒子改善了纳米粒子与基体表面极性的差异, 增强了其与聚合物基体之间的界面相容性, 从而改性了选区激光烧结制备聚苯乙烯基复合材料, 并很好地起到增韧的效果。

关键词: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PS}$ 复合粒子; 核壳式结构; 乳液聚合; 选区激光烧结; 增韧

中图分类号: TB33 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2007)03-0024-04

Abstract: Surface of nano- Al_2O_3 particle was covered with PS by emulsion polymerization to prevent the reunion. The structure of emulsion polymeric $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PS}$ composite particle was characterized by TEM and FTIR. The results indicate that the composite particles are approximate ball shape and the particle consists of centered core(Al_2O_3) and outer shell(PS). The composite particles were used as fillers to toughen PS based composites prepared by selective laser sintering (SLS). It was founded the notched impact strength of treated composites increased 50% than that of unfilled PS and increased 30% than that of untreated composites, the maximum value was 12.1 kJ/m^2 ; FE-SEM studied the tensile fracture surfaces of the sintered specimens. It was noted the fracture surfaces of composites with treated nanoparticles were rougher than those of unfilled PS and those of the untreated composite, and the interfacial compatibility and adhesion property are improved, which toughened PS prepared by SLS well.

Key words: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PS}$ composite particles; core-shell structure; emulsion polymerization; selective laser sintering(SLS); toughening

聚苯乙烯(Polystyrene, PS)具有优异的介电性和电绝缘性,而且其价格低廉、模塑性好、透明、容易着色、刚度好、吸湿低,因此在各行各业中有着广泛的应用。但 PS 又是一种典型的硬而脆的塑料,其韧性较差,使其在许多方面的应用受到了限制。近年来,国内外对无机刚性粒子增韧聚合物进行了广泛的研究,发现将纳米粒子填充到聚合物中,可得到综合性能优良的复合材料^[1,2]。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,在纳米塑料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。

本工作在前期研究^[9]的基础上采用选区激光烧结(Selective Laser Sintering-SLS)制备 PS 基纳米复合材料。作为其独特的应用分层制造理念,激光瞬态能量输入机制为任意形状的纳米复合材料制备提供了一种新的制备途径^[10],且 SLS 是一种对粉末直接成型的技术。其烧结成形过程基于叠层原理(如图 1 所示)进行加工的,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。对于加工塑料件,可以完全用激光烧结高分子材料,从而得到最终成型件。首先,将加工腔加热至略低于待烧结高分子材料

的熔点温度,然后在工作台上铺设一层极薄的待烧结粉末,激光束在计算机控制下对零件截面轮廓内的粉末进行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体原型或零件。在整个烧结过程中,每层的未烧结粉末自然成为下一层粉末和烧结体的支撑。

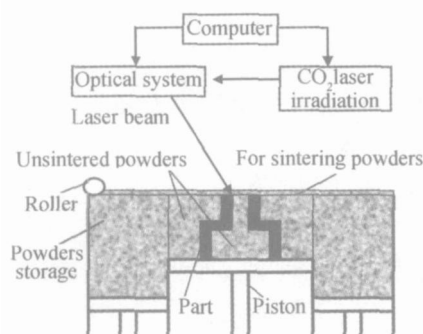


图1 选区激光烧结原理

Fig. 1 The principle of SLS

针对PS脆性较大的问题,本研究采用纳米 Al_2O_3 粒子来增韧选区激光烧结PS。但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,使得纳米颗粒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^[11]。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,克服无机纳米颗粒的团聚,制得纳米颗粒与高分子材料均匀混合的复合粒子是获得高性能的纳米复合材料的前提,从而为无机-有机纳米复合材料的制备开创了广阔的前景。本工作运用乳液聚合法制备核壳式纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PS}$ 复合粒子来改性选区激光烧结聚苯乙烯,国内外文献未见公开报道;同时,利用红外光谱(FTIR)和透射电镜(TEM)对乳液聚合产物结构进行了表征;用场发射扫描电子显微镜(FE-SEM)对激光烧结试样的缺口冲击断面进行了观察,并分析讨论了核壳式复合粒子增韧选区激光烧结聚苯乙烯的机理。

1 实验

1.1 原料

聚苯乙烯选用燕山石化公司产粒料,粉碎至平均粒径为 $80\mu\text{m}$;苯乙烯(St):化学纯,广东汕头市西陇化工厂,用10%的NaOH水溶液洗三次,再用蒸馏水洗至中性,然后用无水 Na_2SO_4 干燥,最后减压蒸馏;纳米 Al_2O_3 :江苏海纳纳米科技股份有限公司生产,平均

粒径为 60nm ;偶联剂:KH-570,南京康普顿曙光有机硅化工有限公司;乳化剂: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;引发剂:过硫酸铵(APS),分析纯,上海试剂二厂产品,经重结晶后使用。

1.2 复合粒子的乳液聚合反应

将经硅烷偶联剂(KH-570)处理的纳米 Al_2O_3 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和引发剂(APS),分散10~20min;然后移入到四口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5h,进行破乳、洗涤、干燥,得到白色粉状复合粒子。

1.3 复合材料的选区激光烧结

将纳米粒子与PS(纳米 Al_2O_3 与PS加入量比为1:19)及适量的光吸收剂、润滑剂(光吸收剂和润滑剂的加入是为了提高PS的热吸收性,减小成型件的变形,改善成型件的强度、质量等)等一起放入高速混合机,在 80°C 下混合30min左右,出料,烘箱干燥,在武汉滨湖机电技术产业有限公司生产的HRPS-A型快速成形机直接制备纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PS}$ 复合材料测试件,工艺参数为:激光功率10~28W,扫描速度 1100mm/s ,铺粉厚度 0.1mm ,扫描间距 0.1mm ,预热温度 80°C 。

1.4 测试表征

1.4.1 红外光谱(FTIR) 乳液聚合产物经洗涤、抽提、干燥等处理后,利用红外光谱仪来表征纳米 Al_2O_3 表面的接枝情况。

1.4.2 透射电镜(TEM) 将复合粒子用无水乙醇稀释,用Tecnai G220透射电子显微镜观察纳米 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PS}$ 核壳式复合粒子的形态、粒径大小及分布。

1.4.3 冲击性能测试 缺口冲击韧性实验按GB/T 1043-93在承德产XJF-50型试验机上进行测试。

1.4.4 冲击断面分析 对于聚合物等不导电材料,场发射扫描电子显微镜系统能够提供优异的低加速电压性能,用较高的分辨率观察固体样品表面显微结构、形貌,以获得高质量的真实表面图像。因此,用美国FEI公司产Sirion 200型FE-SEM观察试样的断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 FTIR 分析

图2为乳液聚合产物的FTIR谱线。在波数为 3025cm^{-1} 和 3060cm^{-1} 附近是典型的苯环上的C-H的伸缩振动吸收峰;波数为 2923cm^{-1} 和 2838cm^{-1} 附

近是饱和的 CH 和 CH₂ 伸缩振动吸收峰; 波数 1600cm⁻¹ 为苯环骨架上 C=C 的伸缩振动吸收峰; 1470cm⁻¹ 附近属于苯环上 C-H 的面内伸缩振动; 波数 1400cm⁻¹ 为 CH₂ 的面内弯曲振动。以上波谱分析结果表明, 纳米氧化铝表面已接枝了聚苯乙烯。

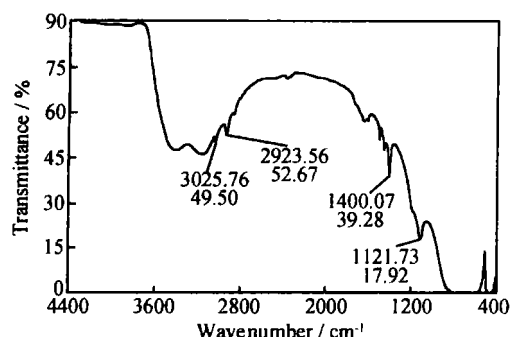


图 2 纳米 Al₂O₃/PS 复合粒子的红外光谱图

Fig.2 FTIR of nano-Al₂O₃/PS composite particle

2.2 TEM 分析

图 3 为纳米 Al₂O₃/PS 复合粒子的 TEM 照片。图 3a 显示乳液聚合产物一般呈球状, 其粒径大约为 60~100nm, 而且在无水乙醇中的分散性较好, 基本上是以单个粒子的形式存在。图 3b 为单个复合粒子的 TEM 照片, 从图中可以清晰地看到, 复合微球的中间部分颜色较深, 边缘颜色较浅, 具有核壳式结构, 纳米氧化铝基本上以原来的形状存在, 粒径大约为 60nm 左右, 外面包裹了一层物质, 厚度约为 10~20nm。结合红外光谱分析可知, 外层物质为聚苯乙烯。所以本试验制备的复合粒子结构是以纳米氧化铝为核、以聚苯乙烯为壳的核-壳式结构。

2.3 冲击断面分析

图 4 为选区激光烧结试件的冲击断面的 FE-SEM 图片, 其中图 4a 为未加纳米 Al₂O₃ 的聚苯乙烯, 图 4b

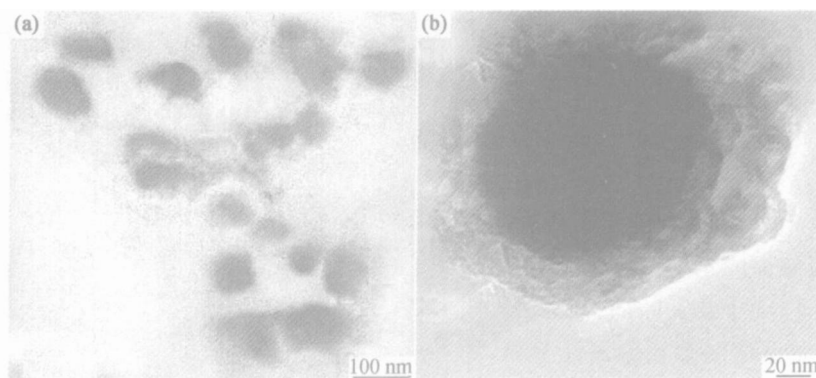


图 3 复合粒子的 TEM 照片 (a) 复合粒子; (b) 单个复合粒子

Fig.3 TEM images of composite particle (a) composite particles; (b) single composite particle

为添加了表面未经任何改性处理的纳米 Al₂O₃ 的聚苯乙烯基复合材料, 图 4c 为核壳式复合粒子改性聚苯乙烯。从图 4a 中可以看出, 纯聚苯乙烯的冲击断面上几乎没有多少新的断面形成, 为典型的脆性断裂; 而图

4b 所示的纳米 Al₂O₃/PS 复合材料冲击断面有小断面的产生, 但存在着大量的解理断面, 而且分布不均匀, 存在着孔洞; 在图 4c 可以看到有很多新断面形成, 而且均匀地分布在冲击断面上。

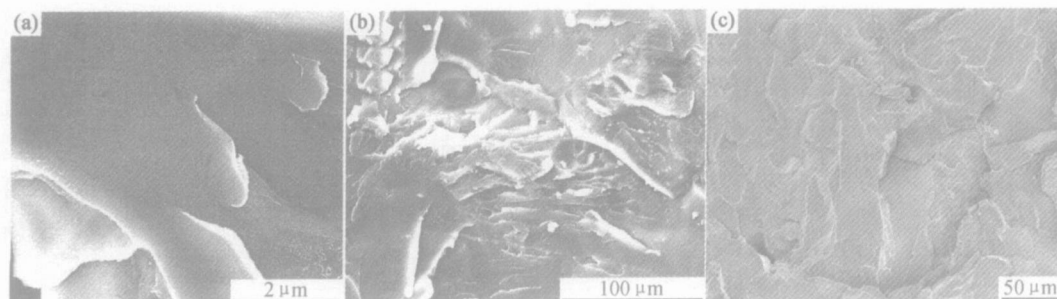


图 4 激光烧结试件冲击断口的 FE-SEM 图 (a) 未加纳米 Al₂O₃ 的聚苯乙烯;

(b) 未经任何改性处理的复合材料; (c) 核壳式复合粒子改性聚苯乙烯

Fig.4 FE-SEM of the tensile fracture surfaces of specimens

(a) unfilled PS; (b) untreated composite; (c) treated composite

2.4 复合材料的单缺口冲击强度

表 1 显示了激光烧结成型的 PS 及 Al₂O₃/PS 复合材料的单缺口冲击强度。由表 1 可知,复合材料的冲击强度均有不同程度的提高,而且添加核壳式复合粒子的纳米复合材料冲击强度要高于添加未经任何改性纳米 Al₂O₃ 的复合材料,大约提高了 30%;与纯 PS 相比,添加核壳式复合粒子的纳米复合材料的缺口冲击强度提高了 50% 左右。

表 1 激光烧结试件的缺口冲击强度

Table 1 The notched impact strength of laser sintered specimens

Property	PS	Untreated composite	Treated composite
Notched impact strength/(kJ/m ²)	8.3	9.1	12.1

结合图 4 激光烧结试样的冲击断口形貌,复合材料的冲击强度要高于纯 PS,主要因为当基体受到冲击时,纳米 Al₂O₃ 与基体之间产生微裂纹(银纹),吸收能量,抑制裂纹扩展,从而使聚苯乙烯基体形成了更多的断面,提高了冲击强度。而添加核壳式复合粒子的纳米复合材料冲击强度要高于添加未经任何改性纳米 Al₂O₃ 的复合材料,主要由于纳米 Al₂O₃ 经乳液聚合形成核壳式复合粒子,大大改善了纳米 Al₂O₃ 表面的极性,使纳米 Al₂O₃ 与聚苯乙烯基体具有较好的界面相容性,正是形成了这种相容性,纳米 Al₂O₃ 才能较好地与基体 PS 相粘接,在冲击过程中较好地吸收了能量,从而推迟了裂纹的扩展,所以添加核壳式复合粒子的复合材料缺口冲击强度要高于添加未经任何改性纳米 Al₂O₃ 的复合材料。

区别于其他烧结方式,激光烧结的最大特点就是极大地缩短了烧结时间,即瞬时熔化,及时冷却。在 SLS 烧结过程中,表面包裹的聚苯乙烯与复合粒子周围的聚合物在激光烧结过程中被瞬间高能熔化,由于它们的极性相同,所以在快速冷却过程中相互粘结,纳米粒子被聚合物熔液包围,而且随着聚合物熔液一起流动。同时,快速急冷的聚合物形成内部交链网络起阻隔作用,网络内外的纳米粒子也难以相互聚集变大;纳米粒子被牢牢地固定在聚合物基体中,保持了均匀混合在聚合物基体中的无机纳米粒子不发生团聚。即聚合物材料为无机纳米粒子提供了一个优良的载体环境,并可提高纳米微粒的稳定性,防止它的凝聚,从而获得纳米粒子在聚合物基体中的均匀分布,而且与聚苯乙烯基体间的界面粘结性较好,大大改善了它们之间的相容性,从而起到较好地增韧效果。

3 结论

- (1) 采用乳液聚合方法制备的纳米 Al₂O₃/PS 复合粒子具有以 Al₂O₃ 为核、以 PS 为壳的核壳式结构。
- (2) 核壳式复合粒子加入到聚苯乙烯中经选区激光烧结后,由于纳米 Al₂O₃ 经乳液聚合改性,表面极性大大改善,增加了其与聚合物基体之间的相容性,从而改性了选区激光烧结制备聚苯乙烯基复合材料,并很好地起到增韧的效果,为 SLS 技术在有机-无机纳米复合材料领域中的应用,为制得性能优异的纳米复合零件铺下了基础。

参考文献

[1] 肖泳, 胡克鳌, 吴人洁. 聚环氧乙烷/Lix MoO₃ 纳米复合材料的制备及性能[J]. 材料工程, 2001, (3): 7- 9.

[2] RONG Y, CHEN HZ, WU G, et al. Preparation and characterization of titanium dioxide nanoparticle/ polystyrene composites via radical polymerization [J]. Materials Chemistry and Physics, 2005, 91(2- 3): 370- 374.

[3] 张明, 高歌, 赵大成, 张丹, 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[J]. 高等学校化学学报, 2004, 25 (11): 2122- 2124.

[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[J]. 材料研究学报, 2004, 18(4): 419- 423.

[5] 陈爱华, 王海桥, 赵彬, 等. Fe₃O₄/ 聚吡咯复合材料的制备及表征[J]. 复合材料学报, 2004, 121(2): 157- 160.

[6] 沈志刚, 赵微微, 黎华明, 等. 新型茂钛催化剂原位本体聚合法制备间规聚苯乙烯/ 蒙脱土纳米复合材料[J]. 高分子学报, 2004, (1): 50- 53.

[7] 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[J]. 复合材料学报, 2004, 21(6): 14- 20.

[8] 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[J]. 高分子学报, 2005, (1): 102- 107.

[9] 张坚, 徐志锋, 郑海忠, 等. 选择性激光烧结法制备聚合物/ Al₂O₃ 纳米复合材料[J]. 材料工程, 2004, (5): 36- 39.

[10] COSTACHE F, MARIAN A, BUCU D M, et al. Selective laser sintering processing of metallic components by using a Nd: YAG laser beam [J]. Proceedings of SPIE-The International Society for Optical Engineering, 2000, (4068): 555- 561.

[11] 张立德, 牟季美. 纳米材料和纳米结构[M]. 北京: 科学出版社, 2001.

基金项目: 江西省自然科学基金资助项目(0550098) 和江西省材料科学与工程中心基金资助项目(ZX200428006)

收稿日期: 2006-04-24; 修订日期: 2006-09-15

作者简介: 张坚(1961-)男, 教授, 博士, 主要从事特种加工及激光快速成形研究, 联系地址: 江西南昌上海路 173 号, 南昌航空工业学院院办(330034)。