

低填充 SiO₂/聚丙烯纳米复合材料的拉伸特性

Tensile Characteristics of Low Filler Loaded

SiO₂/PP Nanocomposites

吴春蕾^{1, 2}, 章明秋^{1, 2}, 容敏智²

(1 中山大学材料科学研究所, 广州 510275;

2 中山大学聚合物复合材料及功能材料教育部重点实验室, 广州 510275)

WU Chun-lei^{1, 2}, ZHANG Ming-qiu^{1, 2}, RONG Min-zhi²

(1 Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;

2 Key Laboratory for Polymeric Composites and Functional Materials of
Ministry of Education, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

摘要: 通过对纳米 SiO₂ 辐照接枝聚合改性, 结合熔融共混工艺制备了低填充 SiO₂/PP 纳米复合材料。发现在一定拉伸速度和粒子含量下, 经辐照改性的 SiO₂/PP 纳米复合材料韧性得到显著提高, 同时强度也有所增加。随拉伸速度的升高, 纳米复合材料的模量和强度逐渐增大, 而韧性则随之下降。断面扫描电镜观察表明, 改性纳米粒子填充复合材料韧性提高的机理以空化和基体大面积剪切屈服为主。

关键词: 聚丙烯; 纳米粒子; 纳米复合材料; 拉伸性能

中图分类号: TQ327 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381 (2001) 05-0030-04

Abstract: SiO₂ nanoparticles were modified through irradiation grafting polymerization and then melt-mixed with polypropylene (PP) to prepare low filler loaded SiO₂/PP nanocomposites (typically less than 3vol%). Tensile tests under certain crosshead speeds showed that the addition of grafted nano-SiO₂ into PP resulted in a significant increase in toughness and a slight enhancement of yield strength of PP. With a rise in tensile speed, modulus and strength of the nanocomposites increased, while the toughness decreased. Electronic microscopic observation of the fracture surface suggested that the toughening mechanisms of the modified SiO₂/PP nanocomposites were controlled by micro-cavitation and plastic deformation of matrix.

Key words: polypropylene; nanoparticles; nanocomposites; tensile properties

利用纳米粒子比表面积高、表面活性原子多、与聚合物相互作用强等特性, 将其填充到聚合物中得到聚合物基纳米复合材料。与传统颗粒增强体系相比, 这种纳米复合材料在填充量很低的情况下, 即可显著改善其刚性和韧性, 并兼具重量轻、易加工等优点^[1]。无机纳米粒子/聚合物复合材料的制备方法主要有三种: 溶胶-凝胶法^[2]; 嵌入法^[3]; 直接分散法或熔融共混法^[4]。前两种方法尽管可以得到纳米结构的复合材料, 但工艺条件复杂。第三种方法更为实用和便利, 但在熔融共混过程中, 有限的剪切力很难打散纳米粒子团聚体。因此, 通常需对纳米粒子表面进行接枝聚合物改性, 以增强粒子与聚合物粘结、防止团聚^[1, 5]。本工作用高能辐照接枝聚合的方法对纳米 SiO₂ 进行表面改性, 通过两步熔融共混工艺制备纳米 SiO₂/聚丙烯复合材料, 研究改性前后纳米粒子含量及拉伸速度对材料拉伸性能的影响, 并用扫描电镜观察。

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯均聚物 (T30S, MFI= 3g/10min): 齐鲁石油化工公司塑料厂生产; SiO₂: 平均粒径 15nm, 比表面积 380m²/g, 沈阳化工股份有限公司生产。

1.2 辐照接枝

干燥的纳米 SiO₂ 中加入经正己烷稀释后的 3% 苯乙烯 (St) 溶液, 使 SiO₂/St= 20/100。混合物在室温超声分散 20min 后, 用⁶⁰Co- γ 射线于空气中常温进行辐照, 辐照剂量为 4Mrad。得到的改性粒子 (SiO₂-g-PS) 用苯抽提除去均聚物, 并用热重法测量接枝率、接枝效率和单体转化率 (表 1)。

1.3 复合材料的制备及性能测试

先将辐照接枝改性或未改性的 SiO₂ 与 PP 在开

炼机上进行共混, 制得高浓度母粒, 再将其与 PP 经双螺杆挤出机挤出造粒后, 注射成形为拉伸试样。按 ASTM-D638-97 标准, 利用 Hounsfield 试验机, 分别在 10, 30, 50, 100 和 500mm/min 下进行拉伸试验。断面用 HITACHI S-520 扫描电镜观察。

表 1 SiO₂ 辐照接枝改性的实验结果

Table 1 Details of SiO₂ grafted by irradiation polymerization

辐照剂量	接枝率/ %	接枝效率/ %	单体转化率/ %
2Mrad	3.76	49.4	38.5
4Mrad	4.64	43.9	52.8

2 结果与讨论

2.1 PP/SiO₂ 复合材料的拉伸性能

2.1.1 杨氏模量

图 1 和图 2 表明复合材料的杨氏模量随纳米 SiO₂ 含量和拉伸速度的升高而增大; SiO₂-g-PS/PP 的杨氏模量稍低于 SiO₂/PP, 且随粒子含量的增加呈无规律变化 (图 2)。这反映了刚性粒子对聚丙烯模量提高的贡献与改性后形成相对柔软的界面层引起模量降低之间的矛盾。

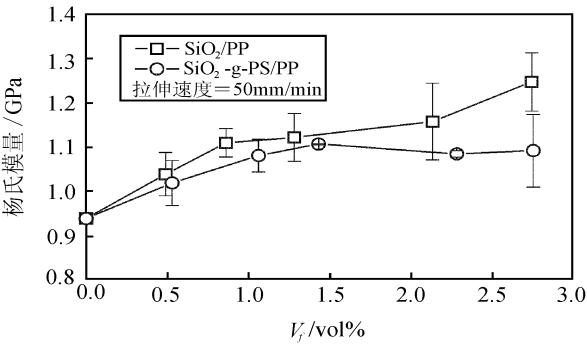


图 1 复合材料杨氏模量与 SiO₂ 含量之间的关系
Fig. 1 Young's modulus of PP nanocomposites as a function of silica content

2.1.2 拉伸屈服强度

复合材料的拉伸屈服强度随粒子含量的增加略有提高, 且随拉伸速度的升高趋于增大 (图 3 和图 4)。Nicolais 提出的屈服应力随粒子含量的增加下降的模型^[6], 显然不适用于本体系。

2.1.3 拉伸曲线下的面积

拉伸曲线下的面积代表拉伸破坏能, 是材料强度和韧性的共同体现。对于强而韧的材料, 拉伸破坏能大, 使用性能也佳。从图 5 看出, SiO₂-g-PS/PP 复合材料的拉伸曲线下的面积有显著提高, 最大为基体的

1.8 倍。从拉伸曲线下的面积对拉伸速度曲线可以看出似乎存在一个临界拉伸速度 $V_{cr} = 50 \text{ mm/min}$ (图 6)。 $V < V_{cr}$ 时, 随拉伸速度的增加, 拉伸曲线下的面积大幅下降; 而 $V > V_{cr}$ 时, 变化不大, 这意味着随拉伸速度的增加, 复合材料的断裂机制发生了改变。

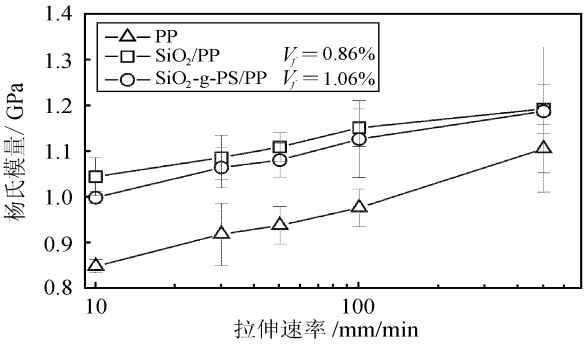


图 2 拉伸速度对复合材料杨氏模量的影响
Fig. 2 Effect of tensile rate on Young's modulus of PP nanocomposites

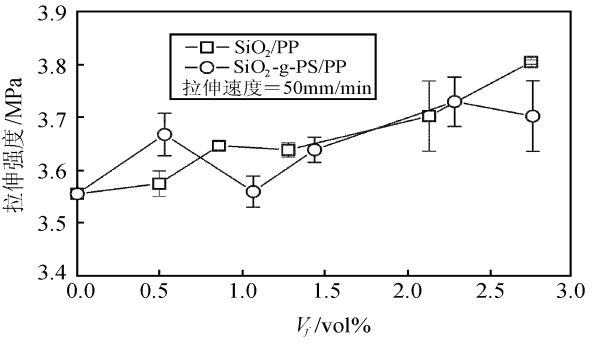


图 3 复合材料拉伸强度与 SiO₂ 含量之间的关系
Fig. 3 Tensile strength of PP nanocomposites as a function of silica content

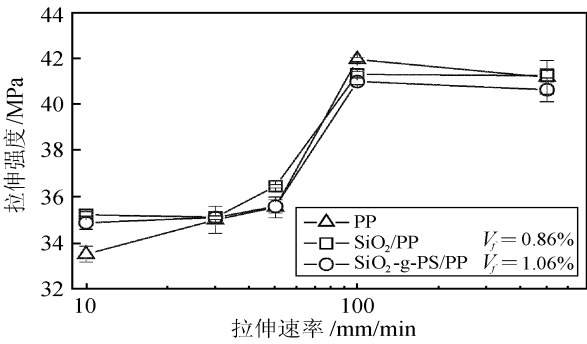


图 4 拉伸速率对复合材料拉伸强度的影响
Fig. 4 Effect of tensile rate on tensile strength of PP nanocomposites

2.2 复合材料拉伸断裂形态分析

从拉伸速度为 50mm/min 的试样断面 SEM 照片

(图7a)看出,聚丙烯断面平整光滑,在垂直于拉伸方向呈层状结构,层间有明显缝隙存在,说明在拉伸过

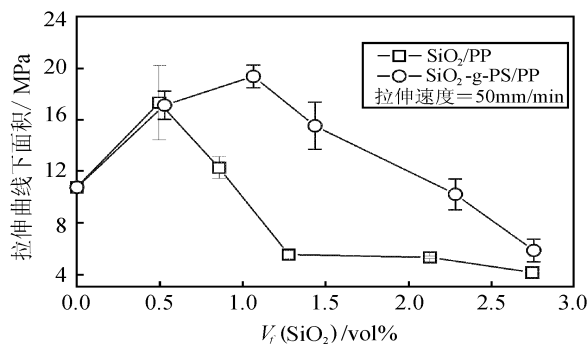


图5 复合材料拉伸曲线下面积与 SiO_2 含量之间的关系

Fig. 5 Area under tensile curves of PP nanocomposites as a function of silica content

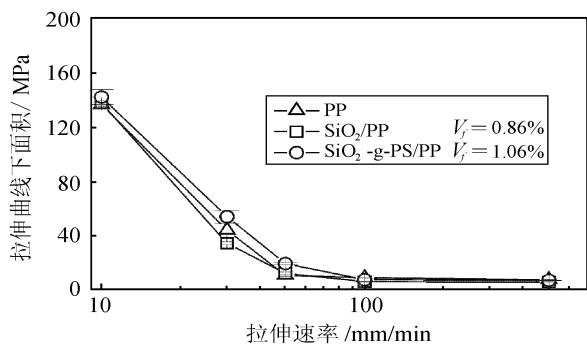


图6 拉伸速率对复合材料拉伸曲线下面积的影响

Fig. 6 Effect of tensile rate on the area under tensile curves of PP nanocomposites

程中细颈内部基体发生了劈裂; SiO_2/PP 复合材料的断面高低不平,呈韧性破坏。除了可以观察到大量分散的 SiO_2 小团聚体外,还可观察到个别的大团聚体存在,团聚体内部基体已得到拉伸,其周围形成了因界面脱粘而致的空洞和因拉伸形成的细纤(图7b)。同样含量下, $\text{SiO}_2\text{-g-PS}/\text{PP}$ 复合材料断面上仍能观察到尺寸较大($\sim 5\mu\text{m}$)的团聚体(图7c),但仔细与图7b相比,可发现团聚体粒径要小得多,且团聚体内部聚合物与外部基体以细纤紧紧相连,这在图7b中难以看到。可能是由于改性后的纳米粒子团聚体本身就构成纳米复合材料,其内部粒子周围的接枝聚合物及均聚物的分子链与基体分子链相互缠结,导致界面作用更强所致,属于复合材料内部存在的应力球双渗透现象^[7]。同时,改性后细纤相连也表明团聚体塑性改善使基体增韧。

随着粒子含量的增加,体系熔融粘度提高,导致严重的团聚现象(图7d),这时聚集体本身成为复合材料的缺陷,产生较大应力集中,因迅速界面脱粘导致

大量空洞形成;空洞很快转化为裂纹,进而穿透团聚体间较薄的基体层,最终导致材料脆性破坏。

图7(e)和(f)分别为10mm/min和500mm/min的拉伸速度下, $\text{SiO}_2\text{-g-PS}/\text{PP}$ 的断口形貌照片。可以

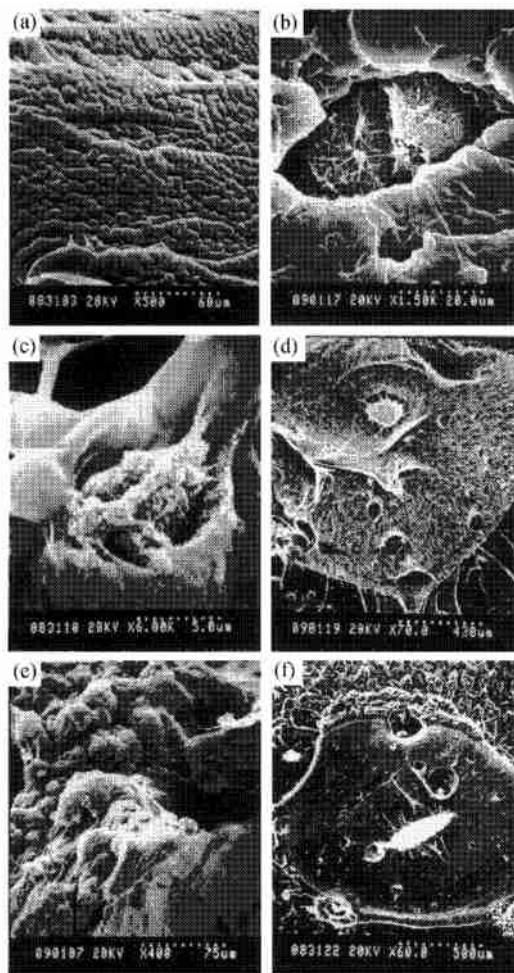


图7 试样拉伸断面的扫描电镜照片

Fig. 7 SEM micrographs of fracture surface of sample

- (a) PP; (b) SiO_2/PP ($V_f = 0.86\text{vol}\%$);
 (c) $\text{SiO}_2\text{-g-PS}/\text{PP}$ ($V_f = 1.06\text{vol}\%$);
 (d) $\text{SiO}_2\text{-g-PS}/\text{PP}$ ($V_f = 2.75\text{vol}\%$);
 (e) $\text{SiO}_2\text{-g-PS}/\text{PP}$ ($V_f = 1.06\text{vol}\%$);
 (f) $\text{SiO}_2\text{-g-PS}/\text{PP}$ ($V_f = 1.06\text{vol}\%$);
 Tensile speed: (a) — (d) 50 mm/min;
 (e) 10 mm/min; (f) 500 mm/min

看到在低速拉伸下,拉伸断面属典型的韧性断裂,基体发生大面积屈服,并形成大量的细纤和空洞,并且难以观察到纳米粒子,它们可能已被大面积屈服的基体和形成的细纤所掩盖;在高速拉伸下,拉伸断面呈脆性破坏特征,能观察到团聚体的存在和因迅速界面脱粘空化而形成的空洞。低速拉伸下,改性的粒子一方面起到应力集中体的作用,另一方面能够有效地传递所施加应力。其断裂过程可描述如下:随拉应力持

续缓慢施加，粒子赤道局部基体先发生塑性形变，当拉应力大于粒子与基体的粘结力时，粒子在平行于拉伸方向的两极开始发生界面脱粘空化；空化现象是树脂基体发生塑性形变的一个标志；拉应力继续增加，空化进一步发展，与此同时，粒子的赤道面受基体挤压，促使基体发生更大塑性形变，最终形成丝束状结构，直至断裂。整个过程服从微观空化和剪切屈服机制。而在高速拉伸时，粒子只起到应力集中体的作用，迅速发生界面脱粘形成大量空洞；随形变的进一步发展，空洞很快转化为裂纹并穿透未能发生充分屈服的基体，导致复合材料准脆性断裂，此时裂纹机制占据支配地位。

3 结论

(1) 由于改性后纳米 SiO₂ 表面接枝分子链与基体大分子链之间的链缠结，加强了界面相互作用。团聚体的尺寸明显减少，且团聚体内的接枝高分子链有效地阻止了粒子间直接接触，加强了粒子间的相互作用。

(2) 经辐照接枝改性后的纳米 SiO₂ 使聚丙烯的模量和强度均有所提高，韧性也显著增大，说明本工作制备的纳米复合材料同时呈现增强和增韧效应。

(3) 复合材料的拉伸性能对拉伸速度具有强烈的依赖性，从所试结果看，10mm/min 拉伸曲线下面积最高为强和塑性的最佳配合。

(4) 复合材料的拉伸断裂形态表明，复合材料韧性的提高，是由于基体大面积剪切屈服所致。

参考文献

[1] Rong M Z, Zhang M Q, Zheng Y X, Zeng H M, Walter R, Friedrich K. Polymer, 2001, 42: 167.

[2] Wei Y, Bakthavatchalam R, Whitecar C. Chem Mater, 1990, 2 (4): 337.

[3] Giannelis E. P Adv Mater, 1996, 8 (1): 29.

[4] Sumita M, Tsukumo Y, Miyasaka K. J Mater Sci, 1983, 18: 1758.

[5] Tsubokawa N, Yoshio S. J Polym Sci, Part A Polym. Chem, 1995, 33: 561.

[6] Nicolais L, Nicodemo L. Polym Eng Sci, 1973, 13: 469.

[7] 容敏智, 章明秋, 郑永祥, 曾汉民. 复合材料学报 (即将发表)

基金项目: 教育部科学技术重点项目 (99198), 广东省自然科学基金项目 (990277) 和广东省自然科学基金研究团队项目。

收稿日期: 2000-11-28; 修订日期: 2001-02-28

作者简介: 吴春蕾 (1972-), 男, 汉族, 出生于山东, 博士研究生, 主要从事聚合物复合材料研究. 联系地址: 广州中山大学材料科学研究所 (510275)。

本文编辑: 李海霞

(上接第 29 页)

[4] M G Lakshmikantha, A Bhattacharya, J A Sekhar. Numerical Modeling of Solidification Combustion Synthesis [J]. Metall. Trans. 1992, 23A: 23-34.

[5] $\frac{1}{2}\sqrt{A}\pm\sqrt{A^3}$, $\sqrt{A}\sqrt{A^3}$, $\sqrt{A^3}-\sqrt{A}$, $\sqrt{A^3}\pm\frac{1}{2}\sqrt{A}$ $\frac{1}{2}\sqrt{A}\pm\sqrt{A^3}$, $\sqrt{A}\sqrt{A^3}$, $\sqrt{A^3}-\sqrt{A}$, $\sqrt{A^3}\pm\frac{1}{2}\sqrt{A}$ $\frac{1}{2}\sqrt{A}\pm\sqrt{A^3}$, $\sqrt{A}\sqrt{A^3}$, $\sqrt{A^3}-\sqrt{A}$, $\sqrt{A^3}\pm\frac{1}{2}\sqrt{A}$ [J]. $\sqrt{A^3}$. 1987, 292 (4): 879-881.

[6] H J Fend, John J, Moor, D G Wirth. Combustion Synthesis of Ceramic-Metal Comosite Materials: the TiC-Al₂O₃-Al System [J]. Metall Trans A, 1992, 23A: 2373-2379.

[7] Yoon Choi, Shi-Woo Rhee. Reaction of TiO₂-Al-C in the Combustion Synthesis of TiC-Al₂O₃ Composite [J]. J Am Ceram Soc, 1995, 78 (4): 986-992.

[8] 张二林. Al/TiC 复合材料反应生成热力学和动力学过程的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学博士论文, 1996.

基金项目: 航空基金资助项目

收稿日期: 2000-12-25; 修订日期: 2001-02-28

作者简介: 杨波 (1971-), 男, 北京航空材料研究院博士后, 主要从事 SHS 合成、铝合金阻尼材料的研究, 联系地址: 北京航空材料研究院二室 (100095)。

本文编辑: 李海霞

(上接第 43 页)

7 结论

(1) 叶轮的內表面均匀地分布着大量的腐蚀坑 (点蚀)。

(2) 母材中 Cr 含量低于 FV520 (B) 材料标准中的 Cr 含量, 这样会降低叶轮的抗蚀性能。

(3) 裂纹起源于最靠近叶轮边缘的点蚀坑。

(4) 叶轮的失效模式为腐蚀疲劳。

8 建议

(1) 从叶轮结构设计、选材、制造或使用等方面进一步分析共振产生的原因, 并对共振加以控制。

(2) 采取电化学保护、添加缓蚀剂或更换耐点蚀材料等方法消除或减缓点蚀的发生。

参考文献

[1] 中国腐蚀与防护学会编委会编. 金属腐蚀手册 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987.

[2] 上海交通大学编写组. 金属断口分析 [M]. 北京: 国防工业出版社, 1979.

收稿日期: 2000-11-10; 修订日期: 2001-02-10

作者简介: 张峥 (1965-), 男, 博士, 联系地址: 北京航空航天大学一系八研 (100083)。

本文编辑: 孙常青