

文章编号:1673-9981(2010)04-0659-04

微米二氧化硅改性聚丙烯复合材料的力学性能研究

刘益片, 章明秋, 容敏智, 阮文红

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

摘要:以球磨接枝方式制备了聚丙烯酸酯(PBA)接枝微米级二氧化硅,并通过转矩流变仪与聚丙烯(PP)熔融共混得到接枝微米二氧化硅改性聚丙烯复合材料.利用红外光谱、热重分析、万能力学试验机、扫描电镜技术研究了球磨接枝原理以及复合材料的性质.结果表明,球磨过程中,PBA通过化学键的形式接枝到微米二氧化硅表面,使其在聚丙烯集体中得到较好的分散,而且粒子表面的接枝聚合物链与基体大分子链相互缠结,这样的结构增强了微米粒子与基体间的界面相互作用,从而对复合材料力学性能的提高起到了有利作用.

关键词:微米二氧化硅;聚丙烯;球磨接枝;力学性能;微观结构

中图分类号: TQ317.3

文献标识码: A

纳米二氧化硅填充聚合物材料的研究是近年来的热点.纳米粒子表面能大,与聚合物相容性差,且易团聚,这使得纳米粒子不能很好地发挥其与基体的相互作用从而有效地传递载荷,此后人们通过化学方法^[1]、球磨方式^[2]、原位接枝^[3]及辐照^[4]等方式往二氧化硅表面接枝聚合物,从而增加粒子与聚合物的界面相容性,使纳米粒子能充分发挥其优异性能^[5-6].本文研究在高温牵伸分散的加工工艺下,接枝聚丙烯酸丁酯改性微米级二氧化硅填充聚丙烯复合材料的力学性能及其机理^[7-9].

1 实验部分

1.1 原料及试剂

微米级二氧化硅($S=7$,平均粒径 $1.5\ \mu\text{m}$);等规聚丙烯(PP)H1500(韩国现代化学集团生产,熔融指数 $11.45\ \text{g}/10\ \text{min}$,ASTMD569-90);丙烯酸丁酯(BA天津市大茂化学试剂厂生产,分析纯);偶氮二异丁氰(AIBN,引发剂).

1.2 主要设备

转矩流变仪 Rheocord300p(德国 Haake 公司

产);行星式球磨机 QM-ISP2(南京大学仪器厂产);傅里叶变换红外光谱分析仪 TENSOR27(德国 BRUKER 公司产);热重分析仪 Netzsch TG-209(德国耐驰仪器制造有限公司产);万能力学性能测试机(深圳新三思材料检测有限公司产);扫描电子显微镜 JEOL-5400(日本电子株式会社产).

1.3 微米粒子的接枝改性

将微米粒子在 $140\ ^\circ\text{C}$ 下真空干燥 $5\ \text{h}$,除去表面吸附的水分,然后将干燥的微米粒子和丙烯酸丁酯(BA)以一定的质量比投入球磨罐中,再加入适量引发剂,转速 $450\ \text{rpm}$,反应 $2\ \text{h}$,反应完成后将接枝后的二氧化硅过 $75\ \mu\text{m}$ 的筛子,干燥后用索氏提取器以丙酮为溶剂抽提 $36\ \text{h}$,除去均聚的聚丙烯酸丁酯(PBA)^[2].抽提产物干燥后即得到接枝了PBA的微米粒子($\text{SiO}_2\text{-g-PBA}$),经红外光谱证实 SiO_2 已成功接枝上PBA,利用热重分析仪(TGA)测定PBA接枝到微米粒子表面的百分率.

1.4 复合材料的制备和表征

将接枝改性后的微米粒子、PP基体以一定得比例混匀后投入转矩流变仪中熔融共混 $10\ \text{min}$,温度 $170\ ^\circ\text{C}$,转速 $60\ \text{r}/\text{min}$.先制得高粒子含量的母粒

收稿日期:2010-10-20

作者简介:刘益片(1985—),女,广东河源人,硕士研究生.

A: $w(\text{SiO}_2\text{-g-PBA}) = 10\%$, $w(\text{PP 基体}) = 90\%$. 然后将破碎后母料与不同比例的 PP 粒料混合, 熔融共混制得不同 $\text{SiO}_2\text{-g-PBA}$ 含量的复合材料. 将复合材料在 $170\text{ }^\circ\text{C}$ 下用模具压成 1 mm 厚的薄片, 然后在 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 的烘箱里以 40 mm/min 的速度单轴拉伸样条, 制得牵伸分散微米粒子的样条, 再将样条裁成长 80 mm , 宽 10 mm 的标准样条, 在万能力学试验机上按 GB/T16421-1996 测试其拉伸性能. 最后用扫描电子显微镜 (SEM) 观察复合材料样条的脆断面 (通过冷冻拉伸样条切片制得).

2 结果与讨论

2.1 微米 SiO_2 粒子表面接枝的效果

为了证实球磨法确实能使聚丙烯酸丁酯 (PBA) 通过化学键作用接枝到二氧化硅表面及测定 PBA 接枝到粒子表面的百分含量, 我们采用傅里叶红外光谱和热重分析仪来表征. 图 1 为 $\text{SiO}_2\text{-g-PBA}$ 的红外

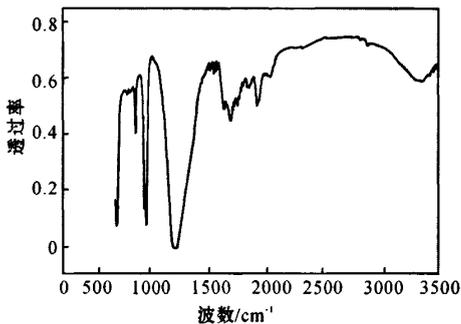


图 1 $\text{SiO}_2\text{-g-PBA}$ 的 FTIR 图

外光谱图. 从图 1 可以看到, 在 1785 cm^{-1} 处存在典型的羰基吸收峰, 证明在球磨过程中通过力的作用在 SiO_2 表面的确生成了 PBA. 从 $\text{SiO}_2\text{-g-PBA}$ 的 TGA (图 2) 可以看到, 热失重从 $310\text{ }^\circ\text{C}$ 开始, 到 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 时达到最大失重率, 最大失重率为 5.12% . 由于均聚物在丙酮抽提过程中已被除去, 且在 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 之前 SiO_2 还没有分解, 所以此时失重的便是接枝到 SiO_2 表面的 PBA 的质量, 即 SiO_2 的接枝率. 在以下的工作中我们选用的是接枝率为 5% 的 $\text{SiO}_2\text{-g-PBA}$ 粒子来制备进一步研究的复合材料.

2.2 复合材料的力学性能

根据表 1 数据可知: 相对于纯 PP 的弹性模量 (2065.42 MPa), 填充二氧化硅后复合材料的弹性模量均有不同程度的提高; 相对于纯 PP 的拉伸强度 (182.42 MPa) 填充二氧化硅后其拉伸强度大大增强. 结果表明高温牵伸分散的方法能很好地促进二氧化硅粒子在基体中的均匀分布, 进而提高复合材料的力学性能.

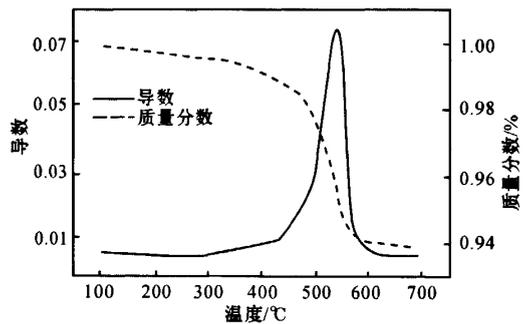


图 2 $\text{SiO}_2\text{-g-PBA}$ 的 TGA 图

表 1 二氧化硅填充 PP 复合材料的低温拉伸性能比较

SiO_2 填充比例 $w/\%$	弹性模量/MPa				拉伸强度/MPa						
	0	0.25	1	3	0	0.1	0.25	0.75	1	2	3
PP+ SiO_2	2065.42	2803.54	2957.04	2883.71	182.42	217.81	230.14	234.62	240.73	249.88	211.91
PP+ $\text{SiO}_2\text{-g-PBA}$	—	3308.18	3399.35	3368.58	—	237.90	240.41	243.51	246.27	255.52	227.68

比较表 1 中数据可以明显看出, 相对于填充未处理的 SiO_2 的复合材料的拉伸强度, 填充接枝 PBA 的二氧化硅复合材料的拉伸强度和弹性模量有较大幅度提高. 填充未接枝的 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ SiO_2 的拉伸强度 (填充量为 2% 时拉伸强度的最大值) 相对于

纯 PP 的拉伸强度提高了 37% ; 填充接枝的 $1.5\text{ }\mu\text{m}$ SiO_2 的拉伸强度 (填充量为 2% 时拉伸强度的最大值) 相对纯 PP 提高了 40.1% . 结果表明, 接枝的 PBA 与基体 PP 在熔融共混中相互缠绕, 大大增强 SiO_2 与 PP 的界面作用, 有助于 SiO_2 在基体 PP 中

更均匀地分散,对复合材料的力学性能起到非常好的促进作用。

2.3 接枝二氧化硅在基体聚丙烯中的分布情况及两者的界面特性

为了解析填充二氧化硅提高 PP 的力学性能的机理,我们采用扫描电子显微镜(SEM)研究复合材料的界面特性。图 3(a)是未改性的 SiO₂/PP 复合材料的 SEM 照片。由图 3(a)可见,粒子团聚比较严重且分散不均匀,粒子像是嵌在基体中;而经过接枝改性的 SiO₂ 在基体 PP 中的分散效果很好(图 3(b))。

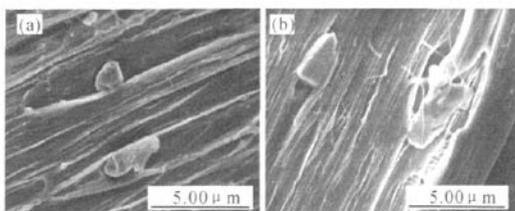


图 3 SiO₂/PP 复合材料扫描电子显微镜照片
(a) PP+SiO₂; (b) PP+SiO₂-g-PBA

3 结论

采用球磨方法,能够使聚丙烯酸丁酯通过化学键接枝到微米级 SiO₂ 粒子表面。SiO₂ 表面接枝的 PBA 分子链和基体大分子链间相互缠结在一起,可促进粒子在聚合物基体中得到较好的分散;另外高温拉伸也可使得粒子更均匀地分散在基体 PP 中,从而使粒子与基体间界面的相互作用大大增强,显著提高复合材料的机械性能。

Research of mechanical properties of polypropylene composites with micro-silica modified by ball-milling grafting polymerization

LIU Yi-pian, ZHANG Ming-qiu, RONG Min-zhi, RUAN Wen-hong
(Materials Science Institute, Sun Yet-sen University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Polypropylene(PP) composites with polybutyl acrylate(PBA) and micro-silica modified by ball-milling grafting polymerization were prepared by a conventional melt compounding technique. The mechanism of the graft polymerization and the structure of the microcomposites were studied by infrared spectroscopy (IR), thermogravimetry(TGA), universal material testing machine and scanning electron microscopy(SEM). The results show that PBA has been grafted to the surface of micro-silica by chemical bonds during the ball-milling grafting polymerization. The modified micro-silica particles were homogeneously

参考文献:

- [1] SPANGE S. Silica surface modification by cationic polymerization and carbenium intermediates[J]. Progress in Polymer Science, 2000, 25: 781-849.
- [2] RUAN W H, ZHANG M Q, RONG M Z, et al. Mechanical properties of nanocomposites from ball-milling grafted nano-silica/ polypropylene block copolymer [J] Polymers and Polymer Composites, 2004, 12(4): 1-12.
- [3] 周彤辉, 阮文红, 王跃林, 等, 原位接枝改性纳米二氧化硅/聚丙烯复合材料 I: 结构表征[J]. 复合材料学报, 2006, 23(2): 71-76.
- [4] RONG M Z, ZHANG M Q, ZHENG Y X, et al, Improvement of tensile properties of nano-SiO₂/PP composites in relation to percolation mechanism[J]. Polymer 2001, 42(7): 3301-3304.
- [5] 余东升, 姜通武, 张玉清. 纳米二氧化硅表面接枝聚合改性研究进展[J]. 涂料工业, 2010, 40(7): 62-66.
- [6] ZHOU Tong-hui, RUAN Wen-hong, WANG Yue-lin, et al. Polypropylene composites with nano-silica modified by in-situ grafting polymerization II: Performance characterization[J] Acta Material Compositae sinica, 2007. 24(3): 45-51.
- [7] 容敏智, 章明秋, 郑永祥, 等. 纳米增韧增强聚丙烯的界面效应与逾渗行为[J]. 复合材料学报, 2002, 19(1): 1-4.
- [8] WU C L, ZHANG M Q, RONG M Z. Grafting polymerization onto nanosilica and its effect on mechanical properties of PP composites[J]. Acta Material Compositae Sinica, 2002, 19(6): 61-67.
- [9] WU C L, ZHANG M Q, RONG M Z, et al. Tensile performance improvement of low nanoparticles filled-polypropylene composites [J]. Composites Science and Technology, 2002, 62(10): 1327-1340.

dispersed in PP matrix and a strong interfacial interaction were established by the chain entanglement between the grafted polymer and the matrix, which is highly beneficial to increase the toughening and tensile strength of the composites.

Key words: micro-silica; polypropylene; ball-milling grafting polymerization; mechanical properties; micro-structure