

文章编号: 1673-9981(2010)04-0726-03

# 纳米自增强复合材料的动态流变行为研究\*

王明辉, 章明秋, 容敏智, 阮文红\*

(中山大学化学与化学工程学院 聚合物复合材料与功能材料教育部重点实验室, 广东 广州 510275)

**摘要:**采用动态流变学方法研究了纳米二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)/聚丙烯(PP)复合材料的熔体流变行为. 通过探讨纳米粒子接枝改性、粒子含量和制备方法对复合材料熔体动态粘弹响应的影响, 研究纳米复合材料宏观流变性质与微观结构参数之间的关系. 结果表明, 纳米粒子表面处理、含量和加工方法对聚合物复合材料熔体的动态粘弹响应有明显影响, 低频率 $\omega$ 区域粘弹函数对纳米复合材料的结构变化存在敏感响应. 接枝改性纳米粒子的加入使复合材料的低 $\omega$ 区域动态储能模量( $G'$ )与 $\omega$ 的对数关系 $\lg G' \sim \lg \omega$ 出现第二平台特征, 纯PP和未改性纳米粒子填充体系中未出现此现象, 证实了复合材料中纳米填料网络结构的存在, 且出现填料网络结构的纳米粒子逾渗值低至0.87%(体积分数), 说明少量纳米粒子的加入即可引起复合材料结构和界面特性的变化.

**关键词:** 纳米二氧化硅; 聚丙烯; 动态流变行为; 网络结构

**中图分类号:** TQ317.3 **文献标识码:** A

有机聚合物/无机纳米粒子复合材料的研究近年来引起广泛关注, 少量的纳米粒子加入就可以明显改善聚合物材料的强度、韧性和阻隔性能. 由于纳米粒子的独特性能, 纳米复合材料具有更为复杂的结构和界面特性, 复合材料内部的微观结构, 特别是填料网络结构对复合材料的流变行为有着显著的影响<sup>[1]</sup>. 与静态流变相比, 多相/多组份聚合物体系的动态粘弹响应对形态结构的变化更为敏感, 通过动态流变学研究可以获得在很宽的温度和频率范围内有关体系分散状态、结构变化方面的重要信息<sup>[2-3]</sup>.

为此, 本文采用旋转流变仪研究纳米二氧化硅(SiO<sub>2</sub>)/聚丙烯(PP)复合材料的熔体流变行为, 以期建立纳米复合材料微观结构和界面特性与其流变行为的相互关系.

## 1 实验部分

**原料:** 气相法二氧化硅(SiO<sub>2</sub>), 牌号 Aerosil 200, Degussa 公司产品, 平均粒径 12nm; 等规聚丙烯

(PP), 牌号 H1500, 韩国现代石油化工公司, 密度 0.9 g/cm<sup>3</sup>, 熔体指数 11.4 g/10min; 丙烯酸丁酯(BA), 化学纯.

**方法:** 通过<sup>60</sup>Co 射线辐照引发纳米粒子表面的接枝聚合反应, 接枝改性后纳米粒子记做 SiO<sub>2</sub>-g-PBA. 将改性和未改性纳米粒子和 PP 熔融共混, 制备纳米复合材料. 随后部分试样在 150 °C 下进行冷拉处理, 制得的试样记做 Drawn SiO<sub>2</sub>-g-PBA/PP. 采用高级旋转流变仪(TAARES/RFS, 美国 TA 公司)测试纳米粒子的流变行为.

## 2 结果与讨论

图 1 给出频率为 1 rad/s、温度为 180 °C、纳米粒子体积含量为 2.25% 条件下, PP 及其纳米复合材料的储能模量  $G'$ -应变曲线. 可以看出, 聚丙烯及其复合材料的线性粘弹行为区域非常宽且对纳米粒子的加入不敏感. 因此, 频率扫描实验时将应变固定为 1% 可以满足材料处于线性粘弹行为区域的要

收稿日期: 2010-10-20

\* 基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50773095); 广东省粤港关键领域重点突破资助项目(2007A010501006)

作者简介: 王明辉(1982—), 男, 河南人, 博士.

求. 纳米粒子的加入使 PP 的  $G'$  有不同程度的提高, 这应该与不同的填料-基体界面相互作用和填料的不同网络结构有关. 这些网络结构来源于填料表面由于基体聚合物分子链在界面的相互作用而导致的更大的粒子“有效体积”<sup>[4]</sup>.

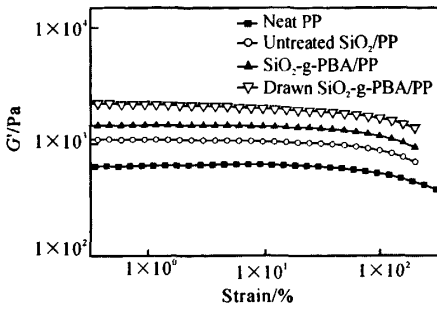


图1 储能模量随应变的变化

图2给出不同纳米粒子含量下PP及其复合材料的储能模量  $G'$  随频率  $\omega$  变化的曲线. 在高  $\omega$  区域, 纳米粒子对基体的粘弹行为影响不大. 而在低  $\omega$

区域粘弹函数对纳米复合材料的结构变化存在敏感响应, 随着纳米粒子含量的增加, 复合材料  $G'$  随之提高. 对于典型的聚物流体来说, 在低  $\omega$  终端区域, 对数关系  $\lg G' \sim \lg \omega$  曲线的斜率为 2 (即  $G' \propto \omega^2$ ). 未改性纳米粒子的加入对复合材料的性能产生非常微弱的增强效应, 其复合材料在低粒子含量下低  $\omega$  的  $\lg G' \sim \lg \omega$  曲线的斜率略低于 2, 这主要是由于未改性纳米填料与基体间相容性较差, 且团聚严重, 所以具有很弱的界面粘结和填料网络; 只有当纳米粒子的体积分数达到一个较高的值 (如 12.42%) 时,  $\lg G' \sim \lg \omega$  呈现平台, 这时频率对储能模量基本上没有影响. 而对接枝改性粒子填充体系, 在低的填料含量下, 就会出现第二平台粘弹响应, 这主要由于纳米粒子表面接枝聚合物分子链和基体分子链的相互缠结, 使得复合材料具有较强的界面作用, 引起复合材料内部微观结构的改变, 诱导复合材料中形成有效填料网络结构. 出现第二平台响应的纳米粒子逾渗值低至 0.87% (体积分数), 比球状粒子理论上的逾渗阈值 (30%)<sup>[5]</sup> 低很多, 说明少量纳米粒子的加入即可引起复合材料结构和界面特性的

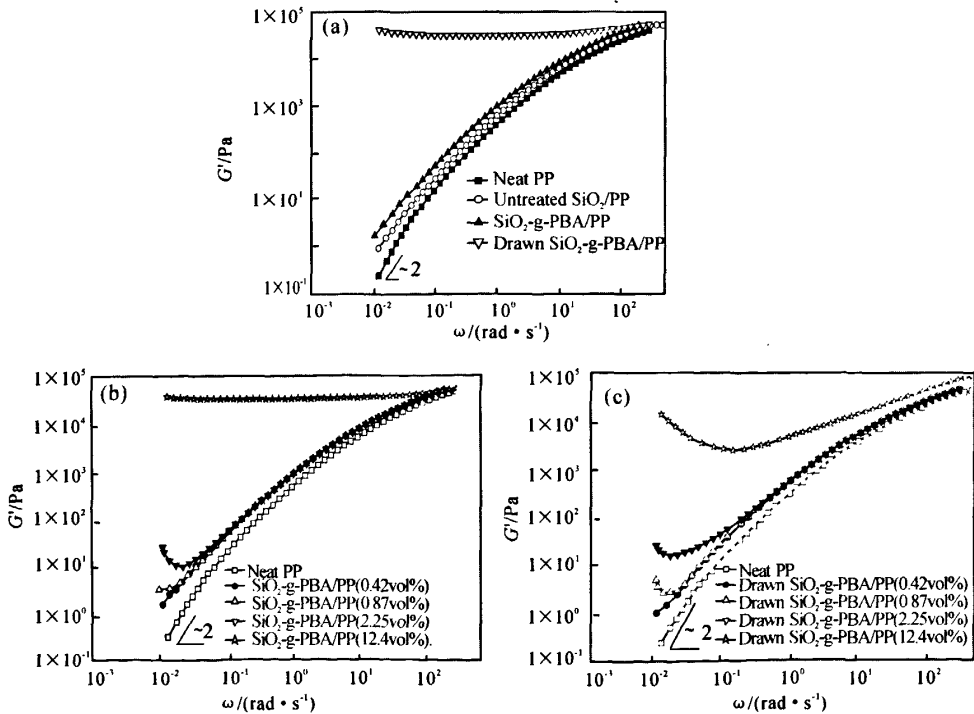


图2 180°C时不同粒子含量的PP及其复合材料的储能模量随频率变化

变化. 实际上仔细观察会发现 Drawn  $\text{SiO}_2$ -g-PBA/PP 复合材料中出现第二平台响应的纳米粒子逾渗阈值更低, 说明冷拉处理在复合材料中能提供更强的界面粘结和更有效的填料粒子网络. 值得注意的是, 当改性纳米粒子的含量超过似液-似固转变阈值后, 终端区域  $G'$  会随着  $\omega$  的降低进一步提高, 这种特殊的转折现象在一般聚合物体系中是观察不到的, 可能可以归因于纳米填料网络在长时松弛下的重组, 进一步说明纳米粒子加入对复合材料微观结构的影响.

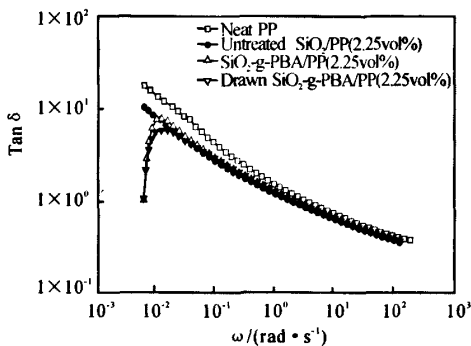


图3 纳米粒子体积分数为 2.25% 时损耗角正切随频率变化

图3给出的PP及其复合材料的损耗因子  $\tan\delta$ -频率  $\omega$  曲线上, 可以看到在  $\text{SiO}_2$ -g-PBA/PP 和 Drawn  $\text{SiO}_2$ -g-PBA/PP 中同样出现了低频转变, 进一步证实了纳米复合材料中存在有效的粒子-聚合物网络结构<sup>[6]</sup>.

#### 参考文献:

- [1] KRISHNAMOORTI R, GIANNELIS E P. Rheology of end-tethered polymer layered silicate nanocomposites [J]. *Macromolecules*, 1997, 30: 4097-4102.
- [2] 郑强, 杨碧波, 吴刚. 多组分高分子体系动态流变学研究 [J]. *高等学校化学学报*, 1999, 20: 1483-1490.
- [3] 郑强, 赵铁军. 多相/多组分聚合物动态流变行为与相分离的关系 [J]. *材料研究学报*, 1998, 12: 225-231.
- [4] LEONOV A I. On the rheology of filled polymers [J]. *J Rheol*, 1990, 34: 1039-1068.
- [5] KIRKPATRICK S. Percolation and Conduction [J]. *Rev Mod Phys*, 1973, 45: 574-588.
- [6] MEMON N A. Rheological properties and the interface in polycarbonate/impact modifier blends; Effect of modifier shell molecular weight [J]. *J Polym Sci Pol Phys*, 1998, 36: 1095-1105.

## The dynamic rheological characterization of nano-silica/polypropylene composites

WANG Ming-hui, ZHANG Ming-qiu, RONG Min-zhi, RUAN Wen-hong

(Key Laboratory for Polymeric Composite and Functional Materials of Ministry of Education, School of Chemistry and Chemical Engineering, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

**Abstract:** The rheological behaviors of nano-silica/polypropylene (PP) were studied by means of dynamic rheological tests. The development of microstructure for PP nanocomposites was investigated through examining the influence of nanoparticles treatment, volume fraction and processing method on dynamic rheological functions. Results reveal that the rheological functions vary with above factors. The viscoelasticity of nanocomposites at low frequency ( $\omega$ ) range is sensitive to the structure evolution. The second plateau appears in the logarithmic plots of the dynamic storage modulus versus frequency,  $\lg G' \sim \lg \omega$ , in low  $\omega$  range for grafted nanoparticles filled systems, confirming the occurrence of network structure of filler in nanocomposites. Moreover, the critical filler loading for percolation for grafted nanoparticles system is less than 0.87 vol%. The studies on rheological properties of nanocomposites elucidate that the microstructure and interfacial characteristics of polymeric materials could be changed by addition of small amount of nanoparticles.

**Key words:** nano-silica; propylene (pp); dynamic rheological behavior; network structure