

文章编号:1673-9981(2010)04-0729-07

原位接枝改性纳米二氧化硅/聚丙烯复合材料的性能研究*

阮文红¹, 章明秋¹, 周彤辉¹, 王跃林², 容敏智¹

(1. 中山大学材料科学研究所, 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;
2. 广州吉必时科技实业有限公司, 广东 广州 510510)

摘 要:通过熔融共混过程中原位接枝的方法制得聚丙烯酸丁酯接枝改性纳米二氧化硅/聚丙烯复合材料,并探讨了制备复合材料的最佳加工条件,研究了复合材料的机械性能、结晶性能、微观形貌以及动态粘弹行为.结果表明,少量纳米粒子(质量分数 $\leq 3\%$)的加入即可对聚丙烯起到同时增强增韧的作用,制备原位接枝改性纳米二氧化硅/聚丙烯复合材料的适宜加工条件为熔融共混温度 180 °C,共混时间 10 min,转子转速 60 r/min.结晶行为的研究表明,除了一些纳米粒子作为成核剂,大部分纳米粒子可能分布在基体的无定形相并起到物理交联的作用.微观形态观察表明,在拉伸和冲击作用下,因与聚合物基体间具有良好的界面结合,改性纳米粒子从基体中脱粘时引发基体发生强烈的塑性变形,从而吸收大量的能量,并阻碍裂纹的扩展,对聚丙烯起到增强和增韧的作用.动态粘弹行为的研究进一步说明改性纳米粒子与基体之间的界面相互作用得到大大加强.

关键词:聚丙烯; 纳米二氧化硅; 原位接枝; 聚丙烯酸丁酯; 增韧增强

中图分类号: TB332; TQ325.1

文献标识码: A

在本工作的第一部分^[1],已经报道了在熔融混合聚丙烯和纳米二氧化硅粒子的过程中加入反应性单体,制备原位接枝改性纳米二氧化硅/聚丙烯复合材料的技术路线,并研究了原位接枝反应的机理和复合材料的微观结构.本文主要通过研究加工条件对纳米复合材料机械性能的影响,确定最佳工艺条件,在此基础上研究纳米二氧化硅的原位接枝改性对复合材料结晶性能、微观形貌以及动态粘弹行为的影响,通过对原位接枝改性纳米二氧化硅/聚丙烯复合材料加工-结构-性能关系的研究,初步探讨原位接枝改性纳米粒子对聚丙烯起增韧增强作用的机理.

1 试验部分

1.1 原料及试剂

气相纳米二氧化硅 Aerosil 200, 联邦德国 Degussa 公司生产,平均粒径 7 nm,比表面积 200 m²/g;等规聚丙烯(PP)H1500,韩国现代化学集团,熔融指数 11.45 g/10min(ASTM D569-90);苯乙烯,天津市医药公司生产,分析纯;引发剂过氧化二异丙苯(DCP),广州合诚化学有限公司生产;偶联剂 γ -(甲基丙烯酰氧基丙基)三甲氧基硅烷,即 KH570,南京曙光化工总厂生产.

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:阮文红(1968—),女,吉林省吉林市人,工学博士.

1.2 主要设备

转矩流变仪 Rheocord 300p(德国 Haake 公司生产),行星式球磨机 QM-ISP2(南京大学仪器厂生产),直立式注射机 Y-350(台湾煜达机械有限公司生产),简支梁冲击试验机 XJJ-5(河北省承德市试验机厂生产),万能拉伸试验机 H10KS(英国 Hounsfield 公司生产),扫描电子显微镜 JEOL-5400(日本电子株式会社生产),差热扫描量热分析仪 MDSC1910(美国 TA Instruments 公司生产),偏光显微镜 Orthoplan Pol(德国 LEITZ 公司生产),动态超显微硬度计 DUH-W201S(日本岛津公司生产)。

1.3 纳米粒子预处理

将纳米粒子在 140 °C 下真空干燥 5 h 以除去纳米粒子表面上吸附的水份。然后将干燥的纳米粒子和 KH570(质量比 2:1)以及一定量的溶剂(甲苯)置于三颈烧瓶中超声分散 0.5 h,再将其于 120 °C 下加热回流 10 h(氮气保护)。将产物过滤,滤渣晾干后用索氏抽提器抽提 12 h,除去均聚的 KH570。抽提产物干燥后即得到接枝了 KH570 的纳米粒子。

1.4 纳米复合材料的制备和表征

将预处理后得到的纳米粒子、PP 基体以及适量的引发剂和接枝单体混合均匀后进入 Haake 转矩流变仪中熔融共混十分钟,温度 180 °C,转速 60 rpm。先制得高粒子含量的母料(SiO₂ 质量分数 30%, BA 质量分数 30%, PP 质量分数 40%),进行破碎,然后将破碎后母料与不同比例的 PP 粒料进行混合,熔融共混,获得不同纳米粒子含量的纳米复合材料。将纳米复合材料破碎后用 Y-350 型直立式注射机在 200 °C 下注射成标准样条。在 H10KS 万能试验机上按照 ASTM D638-98 标准测试哑铃型样条的拉伸强度,滑动横梁速度为 50 mm/min。在简支梁冲击试验机上按照 ISO179-2 标准测定样条的缺口冲击强度,测试温度 25 °C,摆锤速率 3.8 m/s。冲击样条尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm,铣缺口后,初始缺口长度为 2 mm,跨距为 40 mm。每组样品至少测试五个。

用扫描电子显微镜(SEM)观察冲击断口表面形态以及拉伸后颈缩区域的脆断面(断面与拉伸方向平行);用扫描量热分析仪(DSC)测试复合材料的非等温熔融和非等温结晶行为,加热和冷却速率均为 10 °C/min,保护气体为氮气。将制得的纳米复合

材料切下一小片,在热台上热压成透明的薄膜,然后在偏光显微镜下观察复合材料的结晶形态。用动态超显微硬度计测量材料的表面硬度,加载力为 300 mN,压入方式为 Load-unload 模式。

2 结果与讨论

2.1 纳米粒子含量对纳米复合材料机械性能的影响

为了使原位接枝反应有效地进行,采取先制备高含量纳米粒子的母料,再进行稀释制备复合材料的方法。通过改变单体、引发剂的浓度以及熔融共混条件可以制备一系列具有不同单体转化率和接枝率的母料。选择单体转化率为 77.0%、接枝率为 15.90%的母料,用 PP 粒料稀释成合适的浓度制备相应的纳米复合材料。图 1 给出了纳米二氧化硅含量对复合材料机械性能的影响(加工条件均为共混温度 180 °C,共混时间 10 min,转子转速 60 r/min)。与未处理纳米二氧化硅相比,原位接枝改性纳米二氧化硅的加入能够在整个填料含量范围内提高聚丙烯的缺口冲击强度,同时 SiO₂-g-PBA/PP 复合材料的拉伸强度和杨氏模量都有所提高。结果表明,原位接枝改性的纳米粒子对复合材料可同时起到增强和增韧的作用,而柔性聚丙烯酸丁酯均聚物(PBA)尽管能够对基体起到增韧效果,却使基体的拉伸强度和刚性大幅度下降。从图 1(d)还可以看到,加入未改性纳米粒子,复合材料的屈服应力虽未下降,但却使复合材料的断裂伸长率以及应力-应变曲线的下的面积大幅度下降,而原位接枝改性纳米粒子的加入虽使复合材料的屈服应力略有下降,但却使复合材料的断裂伸长率以及应力-应变曲线的下的面积提高,说明纳米粒子的加入使复合材料的韧性大大提高。综合考虑纳米复合材料的性能,特别是缺口冲击强度这个限制聚丙烯在工程领域方面应用的关键指标,纳米二氧化硅的适宜用量为质量分数小于 3%。

熔融共混的工艺条件对纳米复合材料的机械性能也有着重要的影响。图 2 给出了熔融共混温度、混合时间和混合器转子的转速对纳米复合材料缺口冲击强度以及拉伸强度的影响。结果表明,随着熔融共混工艺条件的变化,复合材料的缺口冲击强度和拉伸强度几乎有着同样的变化趋势。随共混温度的提

高,复合材料的缺口冲击强度和拉伸强度降低.随转子转速和共混时间的变化,复合材料的缺口冲击强度和拉伸强度出现一个极大值,而且复合材料的缺口冲击强度和拉伸强度随转速改变的变化幅度比随共混温度和共混时间改变的变化幅度要大得多.这是因为对于聚丙烯这种具有相对柔性分子链的非牛顿型流体,温度的提高使熔体粘度下降不多,却使聚合物基体发生降解,从而使复合材料的机械性能变差.但聚丙烯的熔体粘度对于剪切速率的变化较

为敏感,所以转子转速的提高会使熔体的粘度下降,这对促进纳米粒子在聚合物基体中的分散是有一定好处的;另一方面,转子转速的提高和共混时间的延长也会造成基体的降解,会对复合材料的性能造成不良影响,因此,纳米复合材料的机械性能随着转子转速和共混时间的变化会出现一个最佳值.综合考虑复合材料的机械性能和能量消耗,合适的加工条件应该为熔融共混温度 180 °C,共混时间 10 min,转子转速 60 r/min.

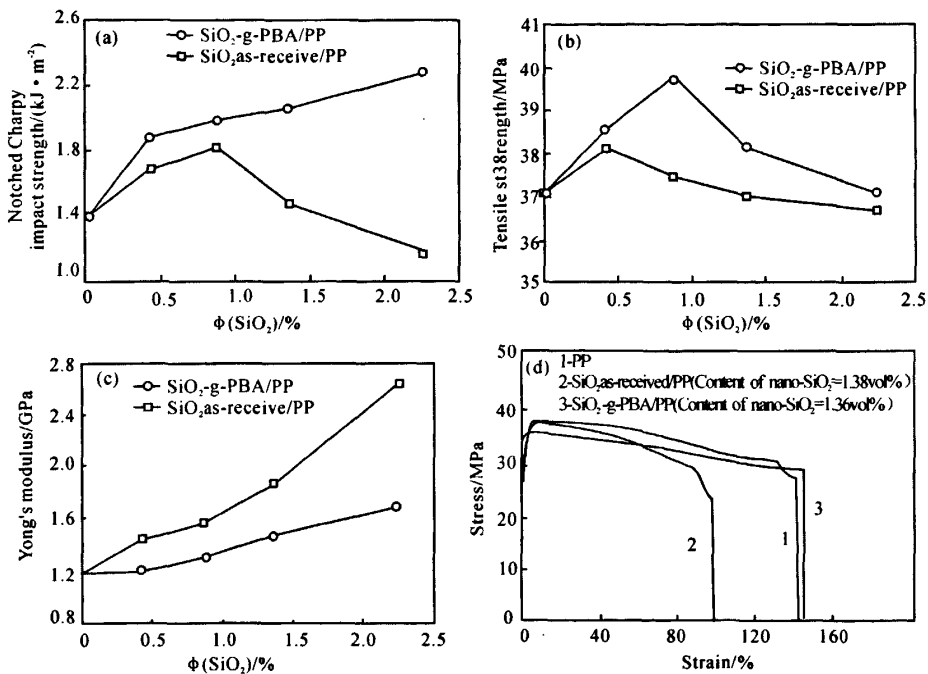


图1 复合材料的机械性能

(a) 缺口冲击强度; (b) 拉伸强度; (c) 杨氏模量; (d) 应力-应变曲线

2.2 纳米复合材料结晶性能

为了进一步探讨纳米粒子对聚丙烯基体起增韧增强作用的机理,研究了原位接枝改性纳米粒子对基体结晶行为的影响.表1显示了聚丙烯及其纳米复合材料非等温结晶和熔融行为的 DSC 测试数据.结果表明,纳米粒子的加入对聚合物基体的熔点没有影响,这意味着聚丙烯的晶型并未发生变化.另一方面,随着纳米二氧化硅粒子的加入,聚合物的过冷温度 ΔT 降低,表明纳米粒子的成核效应使复合材料的结晶速率加快.与填充未改性纳米二氧化硅的

体系相比,原位接枝改性纳米二氧化硅/聚丙烯复合材料具有更低的过冷温度和更高的结晶度.一些研究结果^[2-4]表明,填料对聚合物基体结晶行为的影响,并不仅仅表现为成核作用,填料和基体之间的界面应力也会对基体的结晶产生影响.均匀分散的纳米粒子具有更强的界面作用和更高的界面应力集中,从而保证更好的界面应力传递,所以其体系的结晶速率和结晶度比填料非均匀分散的体系要高.由此也证明了原位接枝改性纳米粒子在复合材料中的分散更为均匀,界面粘结更好.

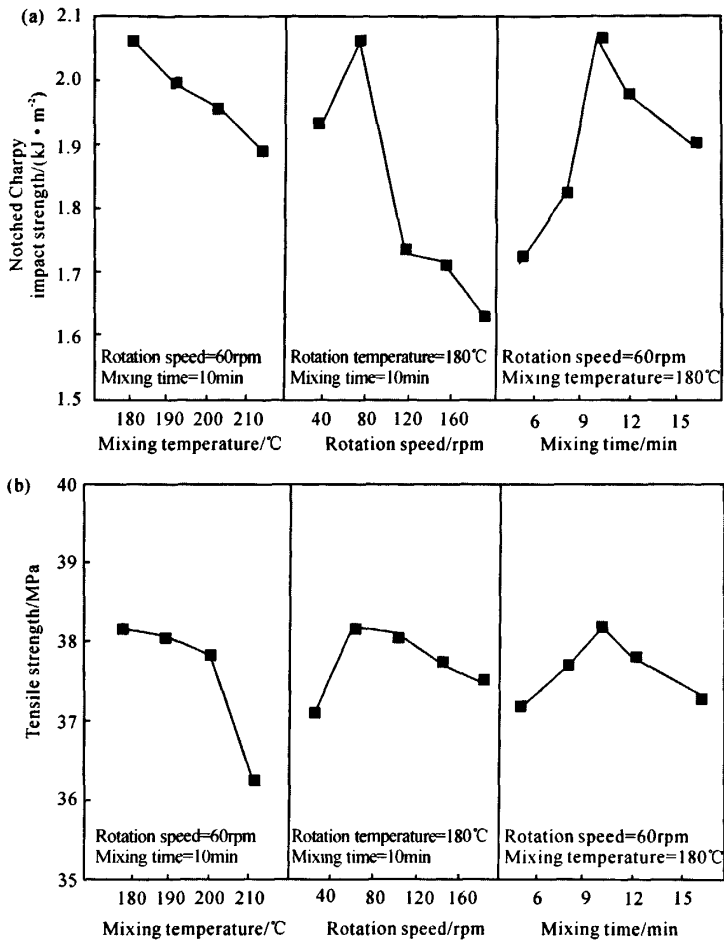


图2 加工条件对复合材料机械性能的影响

(a) 缺口冲击强度; (b) 拉伸强度(SiO_2 as-received/PP 中 SiO_2 的体积分数为 1.30%, SiO_2 -g-PBA/PP 中 SiO_2 的含量为 1.36%)

表1 聚丙烯以及纳米复合材料的非等温结晶和熔融数据

试样	$T_m^a / ^\circ\text{C}$	$T_c^b / ^\circ\text{C}$	$\Delta T^c / ^\circ\text{C}$	$X_c^d / \%$
PP	162.96	112.89	50.07	46.7
SiO_2 /PP	162.92	118.39	44.53	44.9
SiO_2 -g-PBA/PP (接枝率=11.76%)	162.90	122.12	40.78	46.62
SiO_2 -g-PBA/PP (接枝率=15.91%)	161.76	122.21	39.55	45.53

从聚丙烯的偏光显微照片(图3(a))可以看出,聚丙烯的结晶形态是典型的球晶^[6], 纳米粒子的成

核效应使基体结晶速率提高,同时使邻近的球晶相互碰撞而停止生长,所以纳米粒子的加入会使球晶的尺寸变小(图3(b)),改性纳米粒子的加入使球晶之间的边界变得模糊(图3(c)),这是由于纳米粒子表面的接枝聚合物分子链与基体聚合物分子链之间的相互扩散和缠结所导致的.将复合材料的结晶形态和表1的DSC数据结合起来考虑,纳米粒子的加入对基体的结晶形态、结晶度和熔点几乎没有影响,可以认为除了一些纳米粒子作为成核剂以外,大部分纳米粒子可能分布在基体的无定形相中.

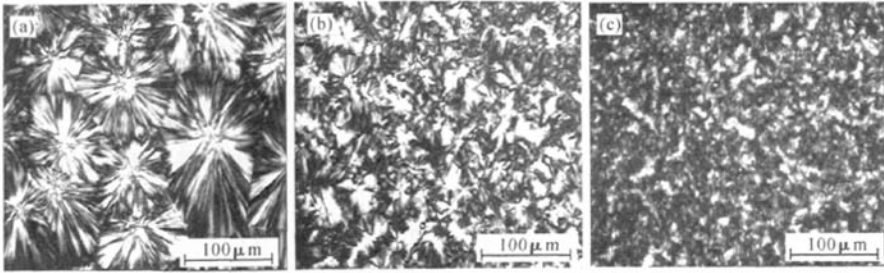


图 3 聚丙烯及其纳米复合材料的偏光显微镜照片

(a) PP; (b) SiO₂ as-received/PP($\varphi(\text{SiO}_2)=1.30\%$); (c) SiO₂-g-PBA/PP($\varphi(\text{SiO}_2)=1.36\%$).

2.3 纳米复合材料的微观形态

为了进一步弄清拉伸过程中的变形以及增强机理,对拉伸断面的微观形貌进行观察(图 4)。从图中可以看到,纯 PP 的拉伸断面(图 4 (a))比较平整,只是在某些区域发生略微的塑性变形;在未改性纳米二氧化硅/聚丙烯复合材料的拉伸断面(图 4 (b))上,出现一些由于填料和基体之间的脱粘所形成的孔隙,这些孔隙尺寸较大,边缘比较光滑,周围没有发现基体的拉伸变形,这表明未改性纳米粒子在聚合物基体中形成较大的团聚体,与基体之间的界面

粘结也较弱;而在接枝改性纳米二氧化硅/聚丙烯复合材料的拉伸断面(图 4 (c))上可以清楚地看到基体发生塑性变形,并被拉出很多同心微纤簇,这是因为复合材料在受力过程中纳米粒子首先形成应力集中,随后在纳米粒子与基体脱粘的过程中,由于强烈的界面相互作用而诱导了界面基体韧带的强烈拉伸和周围基体的塑性变形,从而吸收大量的能量并阻碍裂纹的扩展,使得复合材料的拉伸韧性大大提高,这与拉伸实验的结果是一致的。

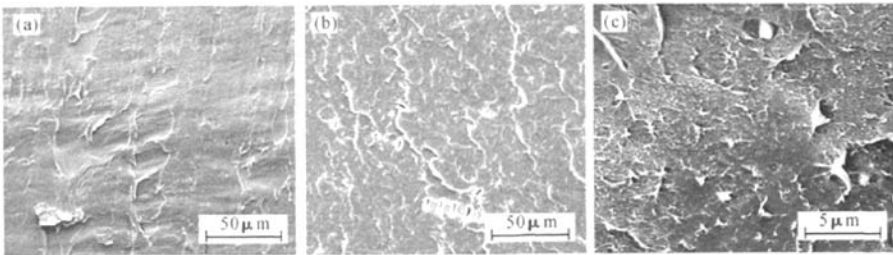


图 4 聚丙烯及其纳米复合材料的拉伸断面扫描电镜照片

(a) PP; (b) SiO₂ as-received/PP; (c) SiO₂-g-PBA/PP

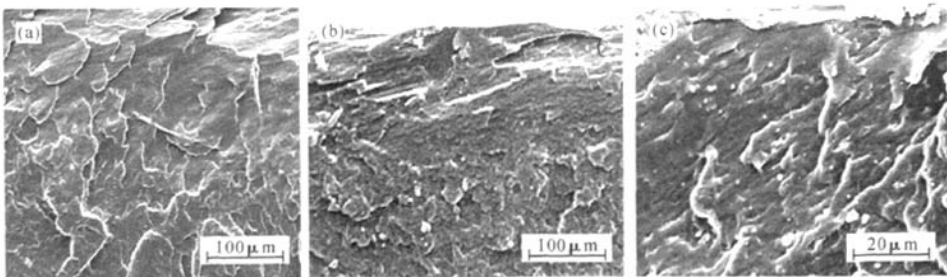


图 5 聚丙烯及其纳米复合材料缺口冲击断面的 SEM 照片

(a) PP; (b) SiO₂ as-received/PP($\varphi(\text{SiO}_2)=1.30\%$); (c) SiO₂-g-PBA/PP($\varphi(\text{SiO}_2)=1.36\%$)

对聚丙烯复合材料缺口冲击断面的扫描电镜观察(图5)表明,纯PP邻近缺口处的冲击断面相对较平整,平整区域的高度大约为0.3 mm(图5(a));尽管未改性纳米二氧化硅/聚丙烯邻近缺口处平整区域的尺寸有所减少(图5(b)),但是仍然是脆性断裂^[8,9];而接枝改性纳米二氧化硅/聚丙烯复合材料邻近缺口处的冲击断面上几乎没有平整区域,可以观察到明显的塑性变形,说明接枝改性纳米粒子在缺口处可以诱发周围基体的塑性变形,使复合材料的抗冲击性能大大提高。

2.4 纳米复合材料的动态显微硬度表征

动态显微硬度测试中的 Load-unload 模式能够通过记录纯聚丙烯及其复合材料在预设的压力范围内,硬度计压头压入深度随加载力的变化情况,以及力卸载后压头回复过程来揭示改性纳米粒子的加入对复合材料塑性变形的影响。图6给出聚丙烯及其复合材料 load-unload 模式下记录的动态硬度测试曲线,力卸载后压头回弹的深度对应于材料的弹性形变,而压头压入深度与回弹深度之差则对应于材料的塑性变形。可以看出改性纳米粒子的加入使聚丙烯的塑性变形有所增加,说明通过接枝改性使纳米粒子在基体中的分散更均匀,也使得应力集中点更为均匀,有利于引发周围基体的塑性变形,这对复合材料力学性能的提高是有利的。

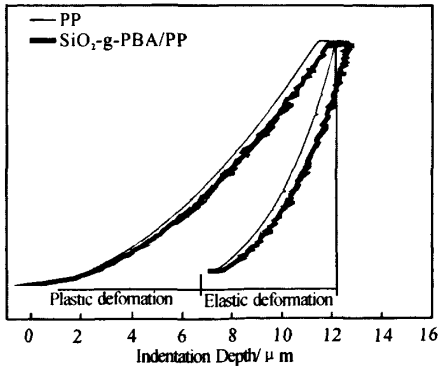


图6 聚丙烯及其纳米复合材料的动态硬度 load-unload 模式测试所得曲线

3 结论

通过熔融共混过程中对纳米粒子进行原位接枝改性的方法,制得聚丙烯酸丁酯接枝改性纳米二氧化硅/聚丙烯复合材料,使得少量纳米二氧化硅(质量分数 $\leq 3\%$)的加入即可对聚丙烯起到同时增强增韧的作用。原位接枝聚丙烯酸丁酯改性纳米二氧化硅/聚丙烯复合材料的适宜加工条件为熔融共混温度 180 °C,共混时间 10 min,转子转速 60 r/min。

由于纳米二氧化硅的成核效应使得聚丙烯的结晶速率加快,而对基体的结晶度和熔点几乎没有影响。纳米复合材料的结晶行为研究表明大部分纳米粒子可能分布在基体的无定形相并起到物理交联的作用。

形态观察表明,复合材料在受到外力作用时,改性纳米粒子作为应力集中点,在与基体脱粘过程中由于较强的界面粘结作用可引发基体发生塑性变形,从而吸收大量的能量,提高复合材料的刚性、拉伸和冲击性能。动态显微硬度的研究进一步证明改性纳米粒子的加入使聚合物基体的塑性形变增加。

综上所述,本工作所提出的原位接枝改性制备无机纳米粒子填充聚合物复合材料的技术路线是可行的。进一步的研究工作将着重于选择不同的接枝单体以调节界面的特性,并研究不同界面对纳米复合材料韧性和强度的影响,以更深入地探讨纳米粒子增强增韧聚合物的机理。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] 张云灿,潘恩黎,许慎,等. CaCO₃ 刚性粒子增韧 HDPE 的脆韧转变研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(6): 64-67.
- [3] LONG Y, SHANKS R A. PP/elastomer/filler hybrids. II. Morphologies and fracture [J]. J Appl Polym Sci, 1996, 62(4): 639-646.
- [4] RYBNIKAR F. Orientation in composite of polypropylene and talc [J]. J Appl Polym Sci, 1989, 38(8): 1479-1790.

Polypropylene composites with nano-silica modified by in-situ grafting polymerization II : performance characterization

RUAN Wen-hong¹, ZHANG Ming-qiu¹, ZHOU Tong-hui¹, WANG Yue-lin², RONG Min-zhi¹

(1. *Materials Science Institute, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China*; 2. *Guangzhou GBS High-Tech & Industry Co., Ltd., Guangzhou 510510, China*)

Abstract: Nanocomposites consisting of polypropylene homopolymer filled with in-situ grafted nano-silica were prepared by a conventional melt compounding technique. The influence of processing conditions on mechanical properties of the nanocomposites was discussed. The mechanical performance, crystallization behaviors, morphology and dynamic mechanical behaviors of the nanocomposites were studied. It can be concluded from the results that the notched Charpy impact strength is significantly increased and toughening effect can be attained by adding low loading (mass fraction $\leq 3\%$) of the in-situ grafted nanoparticles. Meanwhile, the tensile strength can also be increased. The reasonable processing conditions of mixer can be set as 180°C for 10min and rotation speed of 60rpm. The in-situ grafting polymerization makes dispersion of silica in the polymer matrix become much more homogeneous. Filler/matrix interaction will be enhanced due to interdiffusion and entanglement between the grafting polymer and the matrix. Studies on crystalline characteristics imply that besides some nanoparticles can be as nucleation agents; most nanoparticles might be distributed in the amorphous phase of the matrix and play physical crosslinking roles. Upon the applied tensile or impact stress, the modified nano-silica can induce great plastic deformation of the surrounding matrix, leading to absorbing substantial energy and block crack propagation. Studies on dynamic viscoelastic behavior also indicate the strong filler/matrix interface interaction.

Key words: polypropylene; nano-silica; in-situ grafting PBA; toughening; reinforcement