复合材料学报 第19卷 第1期 2月 2002年
ACTA MATERIAE COMPOSITAE SINICA Vol. 19 No. 1 February 2002

文章编号: 1000-3851(2002)01-0001-04

纳米 SiO_2 增韧增强聚丙烯的界面效应与逾渗行为

容敏智[1,2], 章明秋[1,2], 郑永祥[1,3], 曾汉民[1,2]
(1. 中山大学 材料科学研究所, 广州 510275; 2. 中山大学 聚合物复合材料和功能材料教育部重点实验室, 广州 510275;
3. 中国科学院化学研究所 工程塑料国家重点实验室, 北京 100080)

摘 要: 报道了聚苯乙烯辐射接枝纳米二氧化硅微粒(SiO_2-g-PS)填充聚丙烯(PP)的增强增韧作用,并从界面效应和逾渗行为的角度对此类复合材料的力学行为进行了分析。结果表明,接枝纳米微粒填充入聚合物时所形成的微粒/聚合物复合颗粒可以整体发挥协同作用,带来较强的界面效应,并有可能导致双逾渗行为,从而有利于发挥纳米微粒的特殊性能。

关键词: 辐射接枝改性; 纳米微粒; 聚丙烯; 界面效应; 逾渗行为
中图分类号: TB332 **文献标识码:** A

INTERFACIAL EFFECTS AND PERCOLATION BEHAVIOR IN SILICA NANOPARTICLES FILLED POLYPROPYLENE COMPOSITES

RONG Min-zhi[1,2], ZHANG Ming-qiu[1,2], ZHENG Yong-xiang[1,3], ZENG Han-min[1,3]
(1. Materials Science Institute Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;
2. Key Laboratory of Polymeric Composite and Functional Materials of the Ministry of Education, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China;
3. State Key Laboratory of Engineering Plastics, The Academy of Sciences of China, Beijing 100080, China)

Abstract: The tensile strength and the area under the tensile stress-strain curve of irradiation grafted and nano-silica filled polypropylene are studied to understand the interfacial effects and the percolation behavior induced by the nanoparticles. It is found that the nanoparticle agglomerates has a microstructure consisting of nanoparticles and grafted polymer after irradiation grafting polymerization, and thus a strong interfacial interaction can be established easily between the nanoparticles and matrix. In addition, an effect of double percolation of stress volumes, which might be responsible for the improvement of the tensile properties of the nanocomposites, is discussed in detail.

Key words: irradiation grafting polymerization; nanoparticles; polypropylene; interfacial effect; percolation

采用纳米微粒填充改性聚合物是形成高性能高分子复合材料的重要手段。通常认为,优化这种复合材料性能的关键在于实现纳米微粒在聚合物中的超细微分散,因此目前的研究主要利用特殊的制备方法(如插层聚合和溶液共混等),以改善纳米微粒在聚合物基体内的分散[1~2],但这些分散方法均不能将纳米微粒象普通添料那样在聚合物加工中广泛应用。

如果利用常规的共混加工方法将纳米微粒直接添加到聚合物中,受动力学因素的控制,只有极少量的纳米微粒可能在较高粘度的树脂基体中形成初级微粒水平分散,大部分纳米微粒仍将以团聚体形式存在,这些团聚体的结构较为松散,在材料受力时容易产生应力集中而率先破坏,裂纹扩展阻力不大。

为了解决这个问题,我们利用辐射化学方法对纳米微粒进行表面接枝,使聚合物单体在微粒表面形成由共价键连结的大分子接枝链。由于单体的渗透作用,即使处在团聚体内部的微粒也被有效接枝

收稿日期: 2000-04-20; 收修改稿日期: 2000-06-20
基金项目: 国家杰出青年科学基金项目(59725307); 教育部科学技术重点项目(98069, 99198), 广东省科技计划项目重大专项(A10702)和广东省自然科学基金项目(990277)
作者介绍: 容敏智(1961), 男, 博士, 副教授, 主要从事纳米复合材料的研究。

和包裹,然后利用常规聚合物共混加工手段,将接枝后的纳米微粒填充入聚合物[3]。虽然大部分接枝改性纳米微粒仍将以团聚体形式在基体内分散,但由于这类团聚体已不再是传统意义上松散的微粒团聚体,而可作为许多微型(尺寸在几百纳米范围内)的微粒/聚合物(该聚合物由在纳米微粒上的接枝物和接枝时单体形成的均聚物构成)复合颗粒整体发挥协同作用。接枝分子链对微粒团聚体的撑开和分隔作用促使纳米微粒在这些微型复合颗粒中良好分散,并通过接枝分子链与聚合物基体(即改性对象)间的亲和作用,使得纳米微粒与接枝物等组成的微型复合颗粒对聚合物基体的形变产生显著效应[4,5]。通过对聚苯乙烯辐射接枝纳米二氧化硅微粒(SiO_2-g-PS)填充聚丙烯(PP)的拉伸行为的分析,初步阐述了这种复合材料中的界面效应和逾渗行为,力图为开拓纳米复合材料新的制备方法提供依据。

1　实验方法

纳米 SiO_2 为联邦德国 DEGUSSA 公司的气相二氧化硅 Aerosil 380, BET 比表面积为 380±30 m^2/g,平均原始粒径 7 nm。接枝单体苯乙烯为上海化学试剂站中心化工厂生产。聚丙烯为广州石化总厂 F401 粉状聚丙烯料(MI= 6.7 g/10 min)。先将纳米 SiO_2 在马福炉中于 120 ℃预处理 5 小时,然后采用共辐射接枝方法,在空气气氛、室温下用 ^{60}Co 辐照源照射浸润于有机单体溶液中的纳米 SiO_2。辐射剂量为 10 Mrad,接枝单体加入量为纳米 SiO_2 重量的 20 %,测得接枝率为 2.71 %,均聚物含量为 11.9 %。

接枝改性并经干燥处理后的纳米 SiO_2 使用前须进行研磨,并与 PP 粉料混合均匀。于 200 ℃下,在 XJ-01 型反应式挤出机中混炼约 6 min 后挤出,造粒。然后利用模压方法制备复合材料板材。按参考文献[6]推荐的小试样拉伸方法,在模压的板材上截出哑铃形的拉伸试样,并进行相关的拉伸试验。所用仪器为国产 LWK-5 型拉力机,拉伸速率为 10 mm/min。每组试样测试 5 条试样,计算平均值。

2　结果与讨论

2.1　纳米 SiO_2/聚丙烯复合材料的增强行为

图 1 为聚苯乙烯辐射接枝纳米二氧化硅微粒(SiO_2-g-PS)填充 PP 的拉伸行为,可见随 SiO_2 体积含量的增加,材料的强度先增加而后基本保持不变。众所周知,颗粒填充聚合物复合材料的拉伸性能与两相界面相互作用的本质关系密切,并可通过应力传递和诱导基体剪切屈服而影响材料的整体行为。

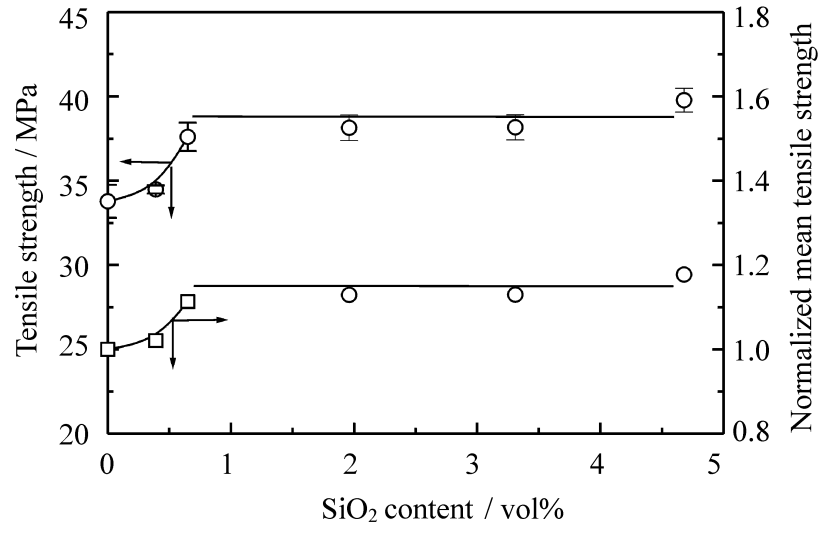

图 1　SiO_2-g-PS 填充 PP 复合材料的拉伸强度与 SiO_2 含量的关系

Fig. 1　Tensile strength of SiO_2-g-PS nanocomposites as a function of SiO_2 content

一般的无机微粒填充聚合物,在受拉力截面上基体树脂的面积必然小于纯树脂构成的材料;若微粒与基体的界面粘结较差,在外力作用下基体树脂易从填料颗粒表面拉开,因承受外力的总面积减小,所以通常填充塑料的拉伸强度均较未填充体系有所下降[4]。此外,由于填料本身是刚性的,在外力作用下不可能变形,因而复合材料的断裂伸长率亦有所降低。

Jancar 等曾详细研究了界面粘结强度对颗粒填充高分子复合材料拉伸行为的影响[8],发现对于组分间无粘结的情况,利用改进的 Nicolais 和 Narkis 方程[9]可以描述复合材料拉伸屈服强度的下限;而当组分间具有理想界面粘结、并且颗粒体积超过一定的临界值时,复合材料拉伸屈服强度的上限应为基体屈服强度的 1.33 倍。在相互作用应力集中区域,还可以确定临界颗粒体积分数以下的复合材料屈服强度对填料含量的依赖性。从报道的 $CaCO_3$ 填充 PP 的试验结果看,理论模型较好地与实验相吻合。

根据 Jancar 等的模型,可将受拉应力作用下的颗粒填充复合材料水平均分成若干层,每层的厚度等于微粒的直径。在单轴拉应力下,每个单元层都表现出同样的形变。如果每个单元层都完全屈服,则要求应力场必须有最小的重叠,该重叠用 cd/2 表示,d 为颗粒填料的直径,c 为大于 1 的比例常数,与塑性形变区域尺寸有关。屈服面积分数定义为 f_y:

$$f_y = F(c)V_f^2 \qquad (1)$$

式中 V_f 为颗粒体积分数,F(c)正比于每个颗粒填料所引致的平均屈服面积。

对于随机分布的单分散颗粒填充聚合物体系, 当界面为理想粘合时, 复合材料屈服强度的上限为:

$$e_{yc}/e^*_{ym} = 1 + 0.33F(c)V_f^2 \quad (0 < F(c)V_f^2 \leq 1) \qquad (2)$$

$$e_{yc}/e^*_{ym} = 1.33 \quad (1 < F(c)V_f^2) \qquad (3)$$

其中 e_{yc} 和 e_{ym} 分别代表复合材料和基体的屈服强度, 在此情况下, 颗粒周围的应力场交叠使得基体树脂发生剪切屈服成为主要的能量耗散机制。

对于辐射接枝改性纳米微粒填充 PP 体系(图 1), 其 e_{yc} 与 V_f 的关系基本符合上述式(2)和式(3), 表明该体系组分间存在较好的界面粘结。但微粒含量较高时, $e_{yc}/e^*_{ym} = 1.15$ 而不是 1.33, 估计这与不同的基体特性有关, 因为试验所用的 PP 本身的韧性较低。此外, 从图 1 可见在 $V_f > 0.65$ vol% 时, 复合材料的拉伸屈服强度已基本保持不变, 根据 $f_y = F(c)V_f^2 = 1$, 可知此时的 $F(c) \approx 2.4\times10^4$。由于 F(c) 表征了单个填料颗粒周围屈服区域相联结的增长速率, 说明纳米微粒所产生的增强效应远远超过普通颗粒(如文献[8]中 10 μm 的 $CaCO_3$ 颗粒填充 PP 的 F(c) 仅为 3 或 15)。

2.2 纳米 SiO_2/聚丙烯复合材料的增韧行为

逾渗过程描述了具有随机几何结构的无序多元体系临界转变, 其主要特征是: 当组元的局部几何关联程度达到一临界值时, 体系突然出现长程关联性, 体系的宏观性质发生突变。除了上面提到的 Jancar 等的工作外[8], 逾渗模型还成功地描述了颗粒填充高分子复合材料及高分子共混物的脆-韧转变, 即由于微粒引起基体层的剪切屈服, 这些已屈服的基体层相互连接, 扩展到一定程度时出现一条贯穿整个屈服区的剪切屈服通道, 体系断裂行为从脆性断裂转为韧性断裂, 在这当中基体层厚度(分散相相邻微粒间的距离)是一个关键控制因素, 只有低于一定的临界基体层厚度 f_c($f_c = d[(\pi/6V_{fc})^{1/3} - 1]$, d 为微粒直径, V_{fc} 为脆-韧转变时的微粒临界体积分数), 复合材料的韧性才会显著增加[10~12]。

对于所研究的纳米 SiO_2-g-PS/聚丙烯复合材料, 由于也存在着韧性随纳米微粒的加入而大幅提高的趋势, 因此笔者认为其微观机理应遵循逾渗模型。图 2 展示了复合材料拉伸曲线下的面积(该参量表征了材料的韧性[13])与 SiO_2-g-PS 复合微粒含量的关系(此处不直接用 SiO_2 的含量作图, 是由于在电子显微镜下只能观察到 SiO_2-g-PS 复合微粒), 由此可知对应于复合材料韧性显著增加的 SiO_2-g-PS

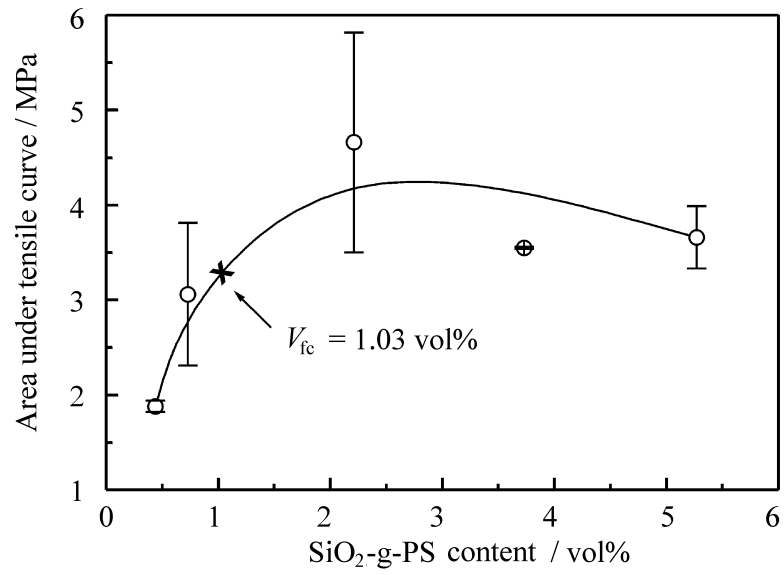

图 2 SiO_2-g-PS 填充 PP 复合材料的拉伸下的积分面积与 SiO_2-g-PS 含量的关系

Fig. 2 Area under tensile curve of SiO_2-g-PS/PP nanocomposites as a function of SiO_2-g-PS content

临界体积分数 $V_{fc} = 1.03$ vol%, 结合透射电镜(TEM)估算的 SiO_2-g-PS 在该含量时粒径约为 100 nm[4], 可求得临界基体层厚度 f_c 为 270 nm。假定每个 SiO_2-g-PS 复合微粒引起的剪切应力集中用微粒周围形成的应力体积球描述, 则相邻应力体积球的关联导致该基体层发生剪切屈服。根据应力体积球的体积分数 Q 与填料微粒含量 V_f 的关系:

$$Q = [(d + f_c)/d]V_f \qquad (4)$$

求得一系列 Q(见表 1), 并以复合材料拉伸曲线下的积分面积对 Q 作图(图 3), 从中得到临界应力体积分数 $Q_c = 53$ vol%。

表 1 SiO_2-g-PS/PP 复合材料中的一些结构参数

Table 1 Microstructural parameters of SiO_2-g-PS/PP nanocomposites

Volume fraction of SiO_2/ vol%	0.39	0.65	1.96	3.31	4.68
Volume fraction of SiO_2-g-PS / vol%	0.44	0.73	2.21	3.73	5.27
TEM diameter of SiO_2-g-PS / nm	80	90	125	150	175
Q/ vol%	0.38	0.48	0.72	0.75	0.89

傅强等[12]研究 $CaCO_3$ 填充 HDPE 体系的脆-韧转变时, 应用逾渗理论计算出 Q_c 为 52 vol%, 其所用 $CaCO_3$ 填料的粒径为 6.66 μm, 7.44 μm 和 15.9 μm, 临界体积分数 V_{fc} 分别为 9.3 vol%, 10.7 vol% 和 22.3 vol%, 可见随着微粒尺寸的减小, 临界体积用量趋于减小, 但 Q_c 基本不变, 均在 52 vol% 附近。本工作所得的 Q_c 也为 53 vol% 左右, 符合一般的逾

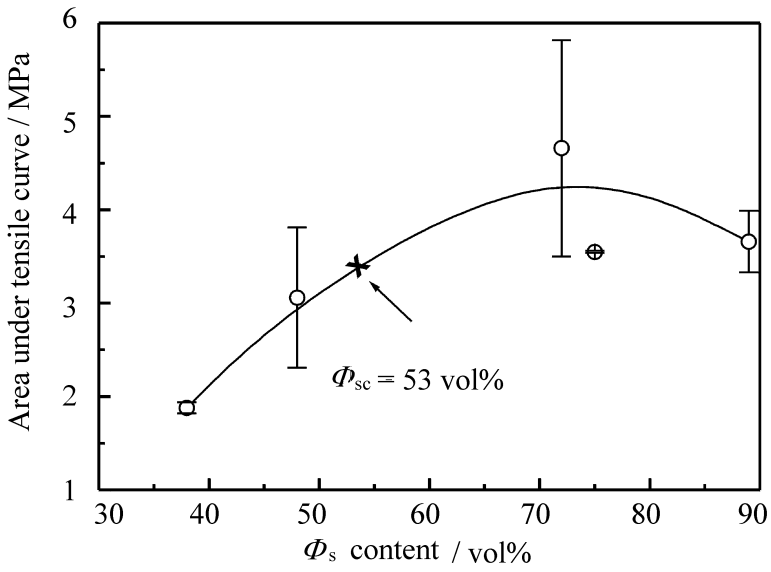

图 3　SiO_2-g-PS 填充 PP 复合材料的拉伸曲线下的积分面积与应力体积分数 Q_s 的关系

Fig. 3　Area under tensile curve of SiO_2-g-PS/ PP nanocomposites as a function of stress volume fraction Q_s

渗行为。然而,值得注意的是本体系所需的纳米填料的临界体积分数远远低于常规微粒填充体系,这说明在本体系中应该存在着不同的逾渗机理。

仔细分析本体系的微观结构,可知实际上存在着两个可以产生逾渗的组元,即纳米微粒团聚体(由纳米 SiO_2、接枝聚合物和均聚物所组成的 SiO_2-g-PS 复合颗粒)本身可以形成逾渗结构,同时这些团聚体又能够在 PP 基体内形成逾渗。根据标度理论[14],这种分散相内和基体连续相内应力体积球的双逾渗,将大大降低逾渗阈值,即此时复合材料的临界应力体积分数应为分散相内和基体连续相内临界应力体积分数的乘积,因而整个体系的表观临界应力体积分数有所减小。根据以上分析,可以推测在纳米 SiO_2-g-PS/ PP 体系中存在双渗逾行为,从而导致以上较为特殊的逾渗行为。

这种双逾渗结构可以设想是通过以下过程实现的:即在以分散相形式存在的接枝物与微粒复合体内部,通过调节纳米微粒、接枝物及均聚物的含量,使微粒所引起的应力体积球达到重叠;由于分散相表面的接枝分子链通过与基体树脂分子链的缠结而形成较厚的界面层,因而控制适当的相比例,可进一步在基体树脂中实现更大范围由分散相构成的应力体积球的关联。对于这一设想,笔者曾利用不同种类的接枝物和改变接枝物含量进行研究,并初步证实了有关双逾渗的设想,这里不作详细讨论。

参考文献:

[1] Giannelis E P. Polymer layered silicate nanocomposites [J]. Adv Mater, 1996, 8(1): 29- 35.

[2] Carrotenuto G, Nicolais L, Kuang X, et al. A method for the preparation of PMMA-SiO_2 nanocomposites with high homogeneity [J]. Appl Comp Mater, 1995, 2: 385.

[3] 容敏智,章明秋,曾汉民,等. 纳米无机粒子增韧增强塑料及其制备方法 [P]. 中国专利: CN99116017, 1999.

[4] Rong M Z, Zhang M Q, Zeng Y X, et al. Structure-property relationships of irradiation grafted nano-inorganic particle filled polypropylene composites [J]. Polymer, 2001, 42(1): 161-183.

[5] Rong M Z, Zhang M Q, Zeng Y X, et al. Irradiation graft polymerization on nano-inorganic particles: an effective means to design polymer based nanocomposites [J]. J Mater Sci Lett, 2000, 19(13): 1159- 1161.

[6] 周维祥. 塑料测试手册[M]. 北京:化学工业出版社, 1987. 126- 128.

[7] Ahmed S, Jones F R. A review of particulate reinforcement theories for polymer composites [J]. J Mater Sci, 1990, 25: 4933- 4942.

[8] Jancar J, Dianselmo A, Dibenedetto A T. The yield strength of particulate reinforced thermoplastic composites [J]. Polym Eng Sci, 1992, 32: 1394- 1399.

[9] Nicolais L, Narkis M. Stress-strain behavior of styrene-acrylonitrile/ glass bead composites in the glass region [J]. Polym Eng Sci, 1971, 11: 194- 199.

[10] Wu S. Phase structure and adhesion in polymer blends: a criterion for rubber toughening [J]. Polymer, 1985, 26: 1855- 1863.

[11] 漆宗能. 高聚物的增韧. 见:高新技术新材料要览(曾汉民主编)[M]. 北京:中国科学技术出版社, 1993. 492- 498.

[12] Fu Q, Wang G. Polyethylene toughened by $CaCO_3$ particles-percolation model of brittle-ductile transition in HDPE/ $CaCO_3$ blends [J]. Polym Int, 1993, 30: 309- 312.

[13] Friedrich K. Microstructural efficiency and fracture toughness of short fiber/ thermoplastic matrix composites [J]. Comp Sci Technol, 1985, 22: 43- 74.

[14] Zallen R. The Physics of Amorphous Solids [M]. New York: Wiley, 1983.