

PP/SiO₂ 纳米复合材料的研究

刘喜军 李青山 陈洪明[#]

(齐齐哈尔大学材料科学与工程系 齐齐哈尔 161006 [#]黑龙江省齐齐哈尔林业干部学院 齐齐哈尔 161006)

摘 要 采用聚丙烯 (PP)、纳米 SiO₂、界面处理剂及其它助剂, 通过共混法制备 PP/SiO₂ 纳米复合材料, 对 PP/SiO₂ 纳米复合材料的结构和力学性能进行了分析和研究。结果表明: 当 $w(\text{PP}):w(\text{SiO}_2)=100:12$ 时, 复合材料的抗张强度大幅度提高并出现峰值, 纳米 SiO₂ 含量低于 6 份时复合材料的破坏均属韧性断裂; 当 $w(\text{PP}):w(\text{SiO}_2)=100:4$ 时, 复合材料的冲击强度大幅度提高并出现峰值。由上述结果可知, 纳米 SiO₂ 对 PP 有增强增韧功能。

关键词 纳米复合材料 聚丙烯 纳米 SiO₂ 性能

Study on PP/SiO₂ Nano-composite

Liu Xijun, Li Qingshan

(Department of Material Science and Engineering, Qiqihaer University, Qiqihaer 161006)

Chem Hangming[#]

([#]Qiqihaer Institute of Forestry Staff, Qiqihaer 161006)

Abstract Through blending method, the PP/SiO₂ nano-composite was prepared by use of PP, nano-SiO₂, interface treating agent and other agents. And the structure and the mechanic properties of the blend were analyzed and determined. The results showed that the tensile strength of the blend was markedly improved and had a peak value when SiO₂/PP was 12/100(wt). And the breaking belonged to tough failure as SiO₂ content was below 6/100. And the impact strength of the blend was markedly improved and had a peak value when SiO₂/PP was 4/100. From the results above, we know that the nano-SiO₂ has the strengthening and toughening effects.

Key words Nano-composite, PP, Nano-SiO₂, Properties

纳米复合材料是 20 世纪 80 年代初由 Roy 和 Komarnei 提出的^[1~3]。聚合物/无机纳米复合材料是无机纳米填料均匀分散在有机聚合物骨架中, 以其大的比表面积与骨架材料相互作用, 使复合材料的力学性能显著提高。纳米颗粒的特性主要表现为体积效应 (小尺寸效应)、表面及界面效应、量子尺寸效应。纳米复合材料的制备方法主要有溶胶-凝胶法、插层复合法、原位聚合、共混法等^[1~5]。而共混法以其工艺简单、易于工业化越来越受到人们的重视。目前国内共混法纳米复合材料的研究工作主要有聚合物/纳米 CaCO₃^[6~8]、聚合物/纳米 SiO₂^[9,10]以及聚合物/纳米 TiO₂、聚合物/纳米 Al₂O₃ 复合材料^[11~14]等。通常为了提高纳米微粒的分散能力、降低团聚, 必须对纳米粒子表面进行改性。纳米 SiO₂ 分子是三维链状结构, 表面存在不饱和残键及不同键

刘喜军 男, 40 岁, 副教授, 现主要从事高分子材料的共混与复合研究。 E-mail: Liuxijun2002@163.com

黑龙江省教育厅重点资助项目 (10511Z020)

2001-08-08 收稿, 2002-07-02 修回

合状态的羟基, 高温下具有高强、高韧、稳定性好等特性, 是目前国内工业产量较大的品种^[13,14]。目前与纳米 SiO_2 复合的高分子树脂有 PMMA、EVA、PI、UP、橡胶等。本文选择 PP、纳米 SiO_2 为主要原料, 采用熔融共混挤出的方法制备 PP/ SiO_2 纳米复合材料, 期望能大幅度提高 PP 的力学性能, 扩大 PP 的应用范围。

1 实验部分

1.1 实验原料、仪器设备

聚丙烯(中国石油大庆石化分公司), 纳米 SiO_2 (MN1S-0210, 舟山明日纳米材料有限公司), 常规 SiO_2 (沉淀法, 浙江临安橡胶材料厂), 界面处理剂 A(南京曙光化工厂), 界面处理剂 B(自制), 抗氧剂 1010(天津力生化工厂), 抗氧剂 168(北京化工三厂), 抗氧剂 DLTP(北京化工三厂)。

PP/ SiO_2 纳米复合材料由 GRH-10-II 型高速加热混合机、TE-34 型双螺杆挤出机组制备; 由 FH-100 型卧式注射成型机、HY-W 型万能制样机制备标准样条; 抗张强度和断裂伸长率由 CSS-2200 型电子万能试验机测定; 冲击强度由 JJ-20 型记忆式冲击试验机测定; 硬度由 XHR-150 塑料洛氏硬度计测定; SEM 由 JEM-100CXII 扫描电子显微镜测定;

1.2 工艺流程图

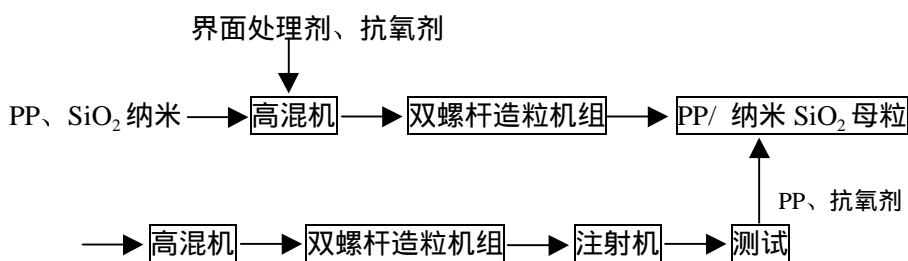


图 1 PP/纳米 SiO_2 共混改性工艺流程

Fig.1 Technology of the PP/ SiO_2 nano-composite

1.3 工艺流程说明

将无机填料在烘箱中 120°C 干燥 4h, 按比例称取原料依次加入高速混合机中, 室温混合 2~3min, 静置 10min 后取出, 在双螺杆共混挤出造粒机组中熔融共混制得 PP/ SiO_2 纳米复合材料(具体工艺参数见表 1)。考虑到纳米粒子的团聚问题, 实验采取二步法, 首先将纳米 SiO_2 制成母粒, 然后再与 PP 共混。制得的粒料按 GB12670-90 试验方法中的 4.1.2 注射试样的制备进行标准样条的制备。

表 1 工艺参数一览表

Tab.1 Technology parameter

螺杆转速/ $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	喂料速度/ $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	熔体压力/ $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$	切粒速度/ $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$
70~80	10~20	1.1~1.2	300

一~六区及机头温度分别为 150、170、180、190、200 和 190°C

1.3 分析检测方法

样条经注射成型后, 按 GB2918 之规定, 在低温调温调湿箱中放置 24h 后进行检测。抗张强度、断裂伸长率按 GB/T1040-92 测定, 悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T1843-1996 测定, 洛氏硬度按 GB 9342-88 测定, 选 HRL 标准, 压头直径为 6.35mm, 总试力为 588.4N。测试结果见表 2。

2 结果与讨论

2.1 填料含量对抗张强度的影响

随着纳米 SiO_2 含量的增加, 共混物的抗张强度呈现先低、后高、再低的变化趋势, 并在 $w(\text{PP}):w(\text{SiO}_2)=100:12$ 时达到最大值(见表 2)。纳米 SiO_2 粒子在共混物起到了应力集中物的作用, 当含量较低时, 阻止裂纹扩展的作用不明显, 由于其对 PP 分子链运动的干扰增加了, 导致基体树脂强度下降; 当含量达到一定值后, 粒子可均匀分布在高分子链的空隙中, 能明显阻止裂纹的产生和发展, 使共混物的抗张强度上升; 但当含量超过一定值后, 粒子过于接近, 微裂纹易发展成宏观开裂, 造成共混物的抗张强度下降。比较 PP/ SiO_2 纳米复合材料(见图 2)及 PP 空白样的应力-应变曲线(见图 3)。发现三个试样都在较短的时间内达到最大应力, 但填料含量大的试样断裂伸长率小, 而空白样断裂伸长率大。

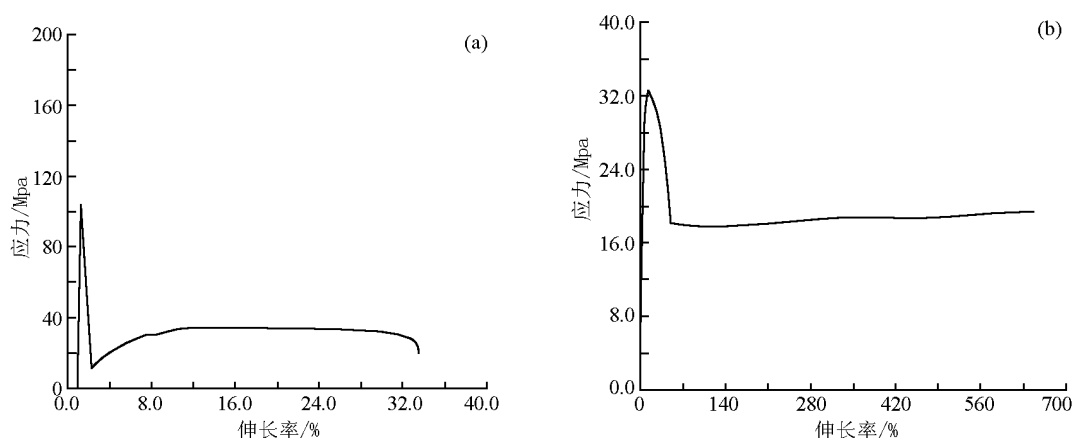


图 2 PP/ SiO_2 纳米复合材料的应力-应变曲线

Fig.2 Stress-strain curve of the PP/ SiO_2 nano-composite materials

a $w(\text{PP}):w(\text{SiO}_2)=100:12$

b $w(\text{PP}):w(\text{SiO}_2)=100:4$

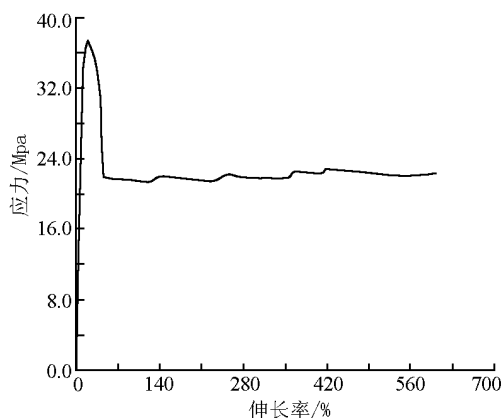
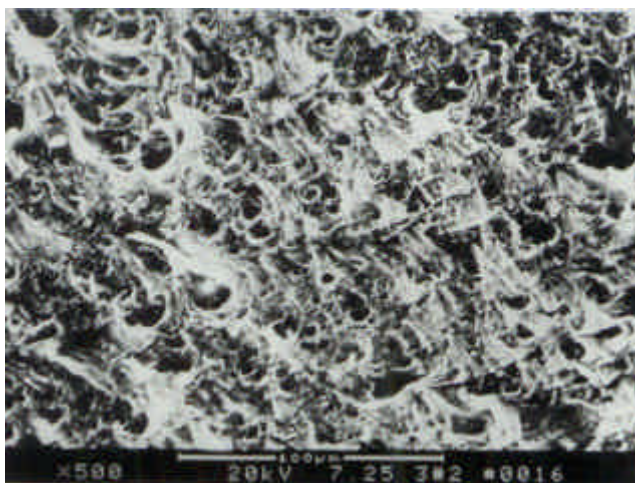


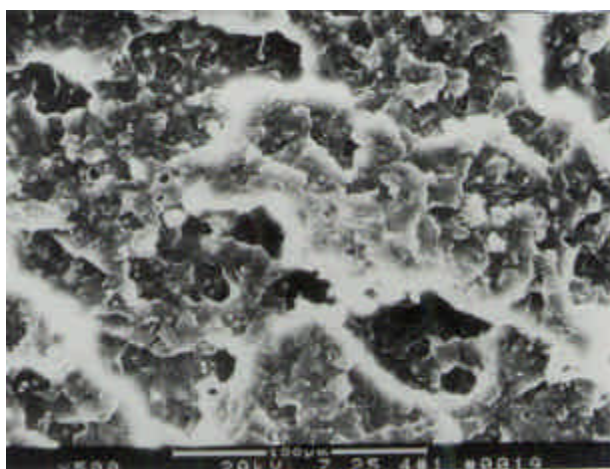
图 3 PP 空白样的应力应变曲线

Fig.3 Stress-strain curve of the PP materials

图 4 PP/SiO₂ 纳米复合材料的拉伸断裂面 SEM 照片Fig.4 SEM of the PP/SiO₂ nano-composite materials

2.2 填料含量对韧性的影响

随着纳米 SiO₂ 含量的增加, 共混物的冲击强度呈现先低、后高、再低的变化趋势, 并在 $w(\text{PP}):w(\text{SiO}_2)=100:4$ 时达到最大值(见表 2)。纳米粒子的比表面积大, 因而填料与基体接触面积增大, 纳米粒子的存在产生应力集中效应, 材料受冲击时会引发周围的树脂产生很多的微开裂, 使基体树脂裂纹扩展受阻和钝化而终止, 裂纹不至于发展为破坏性开裂, 可吸收更多的冲击能。PP 的结晶速度非常快, 易生成大球晶, 纳米 SiO₂ 可作为异相成核剂, 使 PP 球晶尺寸大大降低, 增加材料的抗冲性能。当填料用量过大时, 填料粒子过于接近, 易发生团聚, 冲击产生的微裂纹易发展为宏观开裂, 体系性能开始变差。

图 5 PP/SiO₂ 纳米复合材料的脆断(液 N₂ 温区)断面 SEM 照片Fig.5 SEM of the PP/SiO₂ nano-composite materials breaking belonged (liquid N₂)

2.3 填料含量对硬度的影响

随着纳米 SiO₂ 含量的增加, 共混物的硬度呈现先低、后高的变化趋势。含量较低时, 纳米 SiO₂ 粒子在 PP 中起到晶种的作用, 诱导 PP 异相成核, 材料的硬度降低; 含量增加到一定程度

后, 填料自身硬度对共混物硬度的贡献开始显现, SiO_2 三维链状晶体结构使复合材料的硬度增大。与纳米 SiO_2 相比, 基体树脂的空穴无法容纳常规粒径 SiO_2 , 加之纳米 SiO_2 粒子表面活性中心比常规粒径 SiO_2 多, 导致 PP/ SiO_2 纳米复合材料的抗张强度、断裂伸长率、冲击强度、硬度比 PP/ SiO_2 常规复合材料高。常规 SiO_2 粒径大, 在基体树脂中的分散不均匀, 导致共混物的硬度较低。

表 2 实验数据一览表

Tab.2 Experiment evidence

序号	PP/(wt)%	填料/(wt)%	抗张强度/Mpa	断裂伸长率/%	冲击强度/ $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	洛氏硬度(HRL)
0	100	0	35.46	>600.0	0.26	68.9
1	100	1	24.72	>600.0	2.84	50.8
2	100	2	23.48	556.1	2.83	55.3
3	100	3	23.77	159.0	2.29	61.8
4	100	4	29.76	459.9	5.39	72.7
5	100	5	30.43	198.0	2.31	73.6
6	100	6	25.23	189.0	3.05	73.6
7	100	8	21.78	28.89	2.26	65.8
8	100	10	33.80	27.73	2.03	74.1
9	100	12	104.76	25.55	2.09	75.0
10	100	13	23.39	20.45	2.26	74.8
12	100	15	22.49	11.99	2.40	75.7
13*	100	4	27.19	94.80	0.20	52.1
14*	100	12	23.32	25.10	0.21	56.2

* 除 13 和 14 填料为常规 SiO_2 外, 其余填料均为纳米 SiO_2

3 结论

随着 SiO_2 含量的增加, PP/ SiO_2 纳米复合材料的抗张强度呈现先降低后升高再下降的态势, 并在 $w(\text{PP}):w(\text{SiO}_2)=100:12$ 左右时出现峰值。断裂伸长率随填料含量的增加而降低。

随着 SiO_2 含量的增加, PP/ SiO_2 纳米复合材料的冲击强度呈现先升高后下降的态势, 并在 $w(\text{PP}):w(\text{SiO}_2)=100:4$ 左右时出现峰值。硬度随 SiO_2 含量的增加而升高; 纳米 SiO_2 在 PP 树脂中起到了增强增韧的作用。

参考文献

- [1] 贺 鹏, 赵安赤. 高分子通报, 2001, (1): 74~82.
- [2] 钟明强, 王亮梅, 益小苏. 合成树脂与塑料, 2000, 17(6): 37~40.
- [3] 邓 辉, 施冬梅, 杜仕国. 现代化工, 2000, 20(11): 62~64.
- [4] 王一中, 张 楠, 余鼎声. 工程塑料应用, 1999, 27(12): 1~3.
- [5] 欧玉春, 杨 锋, 庄严等. 高分子学报, 1997, (1): 199~204.
- [6] 王 旭, 黄 锐. 中国塑料, 1999, 13(10): 22~25.
- [7] 李 远, 陈建国, 陈腊琼 等. 塑料工业, 2001, 29(1): 16~20.
- [8] 任显诚, 白兰英, 王贵恒. 中国塑料, 2000, 14(1): 22~26.
- [9] 陈 艳, 王新宇, 高宗明 等. 高分子学报, 1997, (1): 73~78.
- [10] 郭卫红, 李 盾, 唐颂超. 塑料工业, 1998, 26(5): 10~14.
- [11] 董元彩, 孟 卫, 魏 欣 等. 塑料工业, 1999, 27(6): 37~38.
- [12] 黄 平. 现代塑料加工应用, 2000, 12(5): 38~41.
- [13] 左美祥, 马全利, 黄志杰. 化工新型材, 1997, 27(4): 18~19.
- [14] 未 明, 黄志杰, 左美祥 等. 化工新型材料, 1998, 28(8): 31~32.