

四脚状氧化锌晶须增强聚丙烯复合材料*

陈尔凡¹ 郝春功¹ T.Vladkova²

1. 沈阳化工学院材料科学与工程系 沈阳 110142
2. 索菲亚化工冶金技术大学, 索菲亚, 保加利亚

摘要 研究了四脚状氧化锌晶须用量、表面处理剂对其聚丙烯复合材料的力学性能、流变行为、耐热性等影响. 结果表明: 晶须用量为 10%, 硅烷偶联剂 KH-570 用量为 0.5% 时, 复合材料的拉伸强度提高到 118.6%, 弯曲强度提高到 118.3%. 红外光谱分析: 经偶联剂处理后的晶须表面出现了羰基、C-O-C、Si-O 等基团. SEM 分析表明: 复合材料的断裂界面明显得到改善. T-ZnO_w/PP 复合材料的非牛顿指数大于纯 PP 而更趋于牛顿性流体, 体系的流动性和加工性得到明显改善.

关键词 四脚状氧化锌晶须, 复合材料, 聚丙烯, 增强

分类号 TQ325.1

文章编号 1005-3093(2007)05-0465-06

Polypropylene composite reinforced with tetra-pod like zinc oxide whiskers

CHEN Erfan^{1**} HAO Chungong¹ T.Vladkova²

1. Department of Materials Science and Engineering, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang 110142
2. Sofia University of Chemical Technology and Metallurgy, Sofia, Bulgaria

* Supported by National Natural Science Foundation of China No.59431040, Scientific Research Foundation of Education Department of Liaoning Province No.9810301003 and Emphasis Applying Development Foundation of Shenyang Government No.1032040-1-03-01.

Manuscript received October 13, 2006; in revised form May 27, 2007.

** To whom correspondence should be addressed, Tel:(024)81505602, E-mail:cef5556@163.com

ABSTRACT The amounts of tetra-pod like zinc oxide whiskers (T-ZnO_w) used, the surface treating of the whiskers, the mechanical properties, rheological behavior and heat-resistance of the polypropylene composites were investigated. The results showed that the tensile strength of the composites was enhanced to 118.6%, bending strength enhanced to 118.3%, when KH-570 was used as a coupling agent, the amount of KH-570 to be 1.0w%, the amount of whiskers about 10w% in the system. The infrared spectrometry showed that the surface of whiskers was increased carbonyl, C-O-C, Si-O groups after treating by the coupling agents. Furthermore, scanning electron microscopy analyses revealed the improved morphologies of the fractured surfaces of the composites. The non-Newtonian exponential of T-ZnO_w/PP was higher than that of PP generally, so it was more like Newtonian fluid and the melt flow ability and processing stability of PP were obviously improved after the adding of T-ZnO_w to PP.

KEY WORDS T-ZnO whiskers, composite, polypropylene, reinforcing

作为一种新颖的增强材料, 四脚状氧化锌晶须 (T-ZnO_w) 具有独特的三维空间结构、高强、坚韧、耐热、耐磨、耐老化、导电、阻尼、杀菌等许多功

能^[1], 在 高 分 子 行 业 中 有 着 广 泛 的 应 用 前 景. 作 为 通 用 型 热 塑 性 树 脂, 聚 丙 烯 (PP) 的 综 合 物 性 好, 材 料 成 本 低, 在 各 个 行 业 中 都 获 得 了 广 泛 的 应 用. 但 是, PP 本 身 韧 性 差、模 塑 收 缩 率 大、耐 低 温 性 差 等 不 足, 极 大 地 限 制 了 其 发 展 和 应 用. 而 长、短 纤 维 (GF, CF, Kevlar Fiber) 增 强 PP 都 存 在 着 在 复 杂 模 具 中 难 以 分 布 均 匀, 并 有 取 向 性, 影 响 制 品 性 能 等 缺 点. 本 文 用 自 制 的 T-ZnO_w 来 增 强 聚 丙 烯, 研 究 复 合 材 料 的 界 面 性 质、力 学 和 耐 热 性 等 性 能.

* 国家自然科学基金重点项目 59431040; 辽宁省教育厅科学研究基金项目 9810301003; 沈阳市应用开发重点项目 1032040-1-03-01 资助.

2006 年 10 月 13 日收到初稿; 2007 年 5 月 27 日收到修改稿.

本文联系人: 陈尔凡, 教授

1 实验方法

实验用原料有: 聚丙烯 (PPH-XD-045) 四脚状晶须 (T-ZnO_w), 自制^[2]、硅烷偶联剂 (KH-550, 560, 570)、钛酸酯偶联剂 (NDZ-101, 105, 201)、抗氧化剂 (1010) 和抗氧化剂 (DLTP)。

将自制的四脚状 T-ZnO_w 在 110 °C 干燥 12 h; 将一定配比的溶剂 - 偶联剂在超声波作用下完全溶解, 将适量的晶须缓慢加入其中进行均匀地表面处理, 在室温放置一段时间后蒸出溶剂, 60 °C 下真空干燥 2 d 后得到处理好的氧化锌晶须. 然后将处理好的氧化锌晶须与聚丙烯在捏合机中混匀, 用挤出机进一步混合、造粒得到四脚状氧化锌晶须增强聚丙烯复合材料. 注射制样后进行性能测试.

按国家标准 GB/T 1043-92 规定的方法测试复合材料的拉伸性能, 拉伸速度 50 mm/min, 测试温度为 20 °C; 按国家标准 GB/T 1043-93 塑料简支梁冲击实验方法测试复合材料的冲击性能; 按国家标准 GB/T 9341-2000 试验方法进行复合材料的三点弯曲性能测试, 压头直径 8.00 mm, 跨距 40 mm, 加载速度 50 mm/min; 用国产 XLY-I 型毛细管流变仪测试复合材料的流变性能: 毛细管长 40 mm, 直径为 1 mm, $L/D=40$, 忽略入口效应; 用 KBr 压片法在 NEXUS470 红外光谱仪上测试晶须的表面改性情况; 在氮气保护下以 20 °C/min 升温速率在 25-500 °C 范围内对 PP、PP/T-ZnO_w 进行热重分析; 在试样拉伸、冲击断口截面取样, 断口表面喷金处理, 用 JEOL JSM-6360LV 型扫描电子显微镜观察材料断口的形貌, 以考察晶须与基体树脂的结合情况.

2 结果与讨论

2.1 晶须用量对复合材料力学性能的影响

从图 1 可见: 随着晶须用量的增加, 拉伸强度和断裂伸长率不断增加, 大约在含量为 10% 处有一最大值, 其拉伸强度提高到 118.6%, 断裂伸长率提高到 132.36%. 其后随填充量的增大, 拉伸强度有所下降. 这个结果符合骨架材料增强原理, 即其用量有最佳值. 晶须用量过多, 起粘接作用的 PP 减少, 导致复合材料的性能下降. 图 2 为晶须增强聚丙烯复合材料的拉伸应力 - 应变曲线, 复合材料的拉伸行为完全反应了材料的断裂行为. 初期为无损伤线弹性变形阶段, 到达 A 点后, 晶须承担起载荷传递和桥联作用, 使材料表现为韧性断裂. 随着晶须用量的增加形变量增大 (图 2b,c), 用量过大反而使形变量降低 (图 2d), 因其基体所形成的分子间作用力减弱^[3]. 拉伸行为表明, 基体所受拉应力通过界面层向晶须传递,

晶须承担了部分拉应力, 从而使复合材料的拉伸强度提高; 同时, T-ZnO_w 的四脚状各向同性使之在基体中易于分散, 导致更明显的增强效果.

图 3 表明: 随着晶须含量的增加, 冲击强度有所降低, 晶须含量在 0-12% 时, 下降速度较缓慢, 当晶须含量超过 12% 时, 其冲击强度下降较快. 其原因

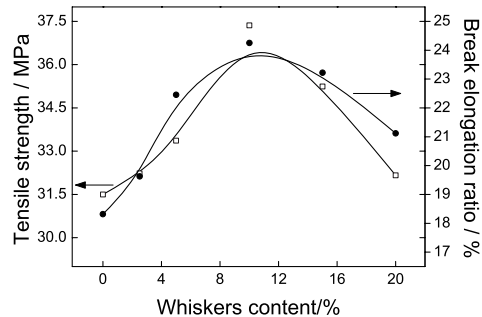


图 1 晶须含量与拉伸强度关系曲线图

Fig.1 Tensile strength against whisker content (KH-570, 0.5%)

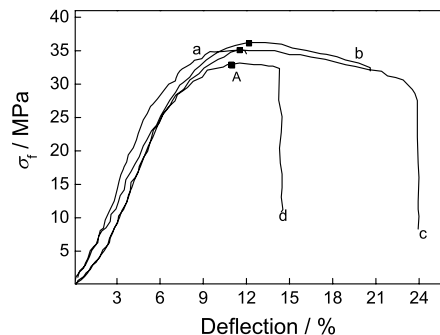


图 2 拉伸应力 - 应变曲线

Fig.2 Tensile stress-strain in curves of the composite on mass fraction of T-ZnO_w (a: 0%; b: 5.0%; c: 10.0%; d: 15.0%.)

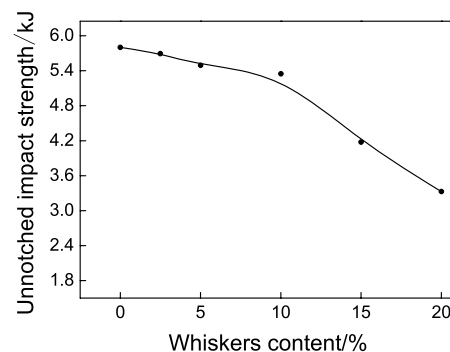


图 3 晶须含量与无缺口冲击强度关系曲线

Fig.3 Unnotched impact strength against whisker content the amount (KH-570, 0.5%)

是: 脆性增强体 (T-ZnO_w) 使复合材料的异性材料间出现脱粘和裂纹现象, 当其数量增加到一定值后, 这种现象会出现协同作用, 使其冲击强度出现突变^[4].

表 1 给出了晶须增强聚丙烯复合材料的三点弯曲强度和挠度强度. 随着晶须用量的增加其弯曲强度、弯曲模量和挠度强度均有所提高, 当晶须含量达到 15% 时, 其弯曲强度提高到 118.3%, 弯曲模量有较大提高 116.0%, 挠度强度提高到 118.4%.

表 1 晶须含量对弯曲强度的影响

Table 1 Data of 3-point flexural testing on mass fraction of T-ZnO_w

Whiskers content /%	Bending strength /MPa	Curving module /GPa	Flexibility strength /MPa
0	68.460	0.86	68.090
5.0	72.107	1.10	63.000
10	80.680	1.30	79.130
15	81.857	1.86	80.357

从图 4 可以看出, 当晶须含量较少时具有与纯 PP 树脂相似的趋势, 当晶须含量较大 (图 4 中 d 达到 15%) 时为脆性弯曲, 使弯曲强度 - 应变曲线迅速下降. 即晶须同时有承担载荷传递及桥联和脆性增强体的异性材料间的脱粘和产生裂纹现象的双重作用. 在其用量较少时, 表现出承担载荷传递及桥联作用; 超过一定数量后, 异性材料间的脱粘和产生裂纹现象产生协同作用显现, 反而使其性能下降.

2.2 晶须的表面处理对复合材料性能的影响

晶须与聚合物基体之间良好的界面性能, 使晶须能很好地传递应力、分散应力, 起到补强增韧作用.

表 2 表明: 晶须经 KH-570 偶联剂处理后, 其拉伸强度提高到 114.2%, 无缺口冲击强度提高到 122.8%, 弯曲强度提高到 107.6%. 偶联剂分子一端通

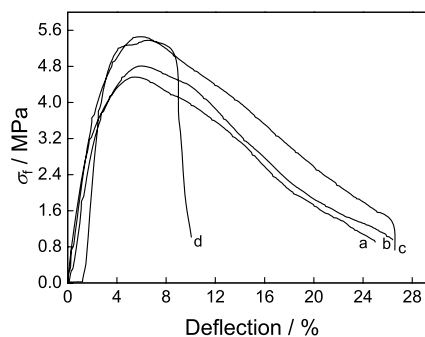


图 4 晶须含量与弯曲强度 - 位移曲线

Fig.4 Bending strength-deflection curves of specimens on mass fraction of T-ZnO_w (a: 0%; b: 5.0%; c: 10.0%; d: 15.0%.)

过范德华力与聚丙烯大分子结合, 另一端与 T-ZnO_w 形成较强的氢键, 在晶须与基体之间形成有效界面层, 起到桥联效应和吸收能量的作用, 有利于 T-ZnO_w 的增强补韧作用^[5]. 而未经偶联剂处理过的复合材料, 其亲水性的 T-ZnO_w 与聚合物难以相容, 易造成相分离, 使材料的力学性能降低.

用硅烷偶联剂 KH-570 改性后, 晶须表面组成发生显著改变, 在 1714 cm⁻¹ 有一明显的羰基伸缩振动吸收峰, 1125 cm⁻¹ 处有一 C-O-C 伸缩振动吸收峰 (图 5). 用 KH-560 改性后只在 1112 cm⁻¹ 处有 C-O-C 伸缩振动吸收峰. 用钛酸酯偶联剂 NDZ-101、105、201 改性后 ZnO_w 的表面组成也发生了显著改变, 在 2845-3000 cm⁻¹ 出现新峰, 为甲基 C-H 伸缩振动吸收峰, 1451 cm⁻¹ 为羰基振动伸缩吸收峰, 1121 cm⁻¹ 为 Si-O 吸收峰 (图 6). 由此可见, 用偶联剂处理后的晶须表面增加了羰基、C-O-C、Si-O 等基团, 有利于晶须与 PP 树脂的更好地相容.

由表 3 可见: 用偶联剂处理过的晶须增强 PP 的力学性能比未经处理的有明显改善, 因为偶联剂的加

表 2 偶联剂处理晶须对其复合材料力学性能的影响

Table 2 Effect of different coupling agents on mechanical properties of composite

Surface treating	Tensile strength/MPa	Unnotched impact strength/J·cm ⁻²	Bending strength/MPa
PP+whiskers	33.082	4.354	72.325
PP+whiskers(KH-550)	33.582	4.986	78.653
PP+whiskers(KH-560)	35.098	3.998	78.987
PP+whiskers(KH-570)	37.812	5.349	86.654
PP+whiskers(NDZ-101)	33.180	4.687	76.124
PP+whiskers(NDZ-105)	32.166	4.025	74.743
PP+whiskers(NDZ-201)	35.386	4.232	80.659

Notes: whiskers content/10%, content of coupling agent/0.5%.

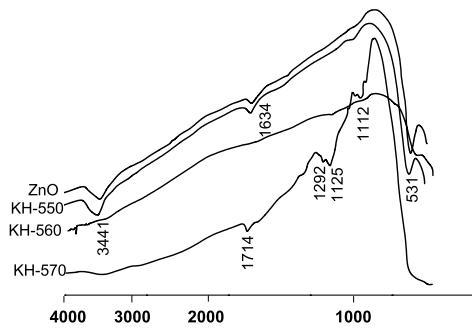


图5 硅烷偶联剂改性后的 T-ZnO_w 的红外光谱图

Fig.5 IR spectra of PP/T-ZnO_w composites modified by silane coupling agent

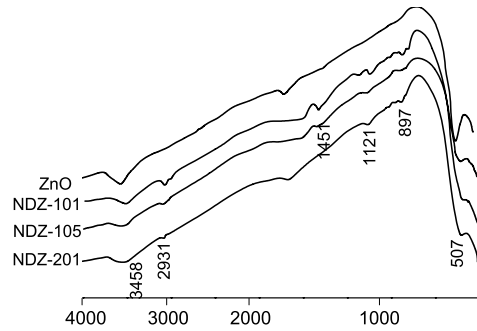


图6 钛酸酯偶联剂改性后的 T-ZnO_w 的红外光谱图

Fig.6 IR spectra of PP/T-ZnO_w composites modified by titanate coupling agent

表3 不同用量的偶联剂对其复合材料力学性能的影响

Table 3 Effect of coupling agent content on mechanical properties of composite

Coupling agent content/%	Tensile strength/MPa	Unnotched impact strength/J·cm ⁻²	Bending strength/MPa
0	33.082	4.354	68.090
0.2	34.772	4.508	74.698
0.5	37.362	5.349	83.587
1.0	36.414	5.987	80.324
1.5	35.450	6.543	76.153
2.0	34.040	6.894	70.197

Notes: whiskers content/10%, coupling agent/KH-570.

入有利于晶须的均匀分散; 偶联剂用量较少时, 晶须不能在树脂中均匀分散; 偶联剂用量为 0.5%, 其氨基与 T-ZnO_w 表面结合形成较强的氢键, 而有机成分则与基体 PP 相结合, 形成较强的单分子界面层, 有利于拉伸强度和弯曲强度的提高; 但是, 进一步增加偶联剂用量, 偶联剂在 T-ZnO_w 表面形成多分子层, 只有靠近晶须里层的偶联剂分子与晶须的氧原子形成较强的氢键, 其它的偶联剂分子仅靠微弱的分子间范德华力聚集在基体周围^[6], 从而降低材料的拉伸强度和弯曲强度, 而有利于冲击强度的提高. 当偶联剂的用量为 2.0% 时, 复合材料的冲击强度提高到 158.3%. 偶联剂大大改善了树脂与 T-ZnO_w 的亲合, 其协同性加强, 使宏观裂纹在扩展时遇到强度更高的 T-ZnO 晶须而发生偏转和扭折; 偶联剂在两硬相之间起着缓冲作用, 能有效地吸收冲击能, 使复合材料具有较高的冲击强度.

2.3 复合材料的流变性和热性能

聚合物的流变行为对材料的成型加工及制品性能产生重要影响, 本文研究了晶须增强 PP 体系的加工流变行为. 表 4 为不同用量晶须对 T-ZnO_w/PP 复合材料的牛顿指数 (n) 的影响. 从表 4 可以看出: 填充体系均小于 1, 呈现典型的假塑性行为; 加入晶须

后, 体系的 n 值大于纯 PP, 而且随晶须用量的增加其熔体更趋于牛顿性流体.

图 7 为在 220 °C、剪切速率恒定时, T-ZnO_w/PP

表4 晶须用量与 n 值的关系

Table 4 Relationship of whiskers content with n value

Whiskers content/%	0	5	10	15
n	0.58	0.64	0.69	0.73

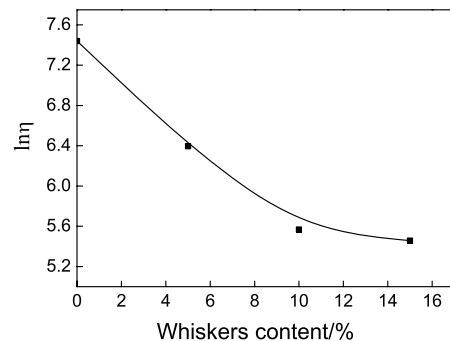


图7 晶须用量对粘度的影响

Fig.7 Effect of whiskers content on viscosity

体系的粘度与晶须用量的关系. 加入晶须后, 体系的粘度普遍小于纯 PP 试样; 随着晶须用量的增加, 体系粘度降低, 表现出很好的流动性. 晶须的加入使 PP 熔体中 PP 大分子之间的相互缠结减弱而出现解缠, 导致流动阻力减小.

图 8 为 220 °C 下、晶须用量分别为 0 phr 和 10 phr 时, 体系的粘度随时间变化的曲线. 图 8 表明: 随着时间的增加, 纯 PP 的粘度持续下降, 5 min 后粘度下降速率提高, 而 T-ZnO_w/PP 体系的黏度随熔融时间变化的趋势不如 PP 显著: 在 0~5 min 范围内基本保持恒定, 5 min 后粘度才稍有下降. 由此可见, 加入晶须后, 体系的加工性得到了改善.

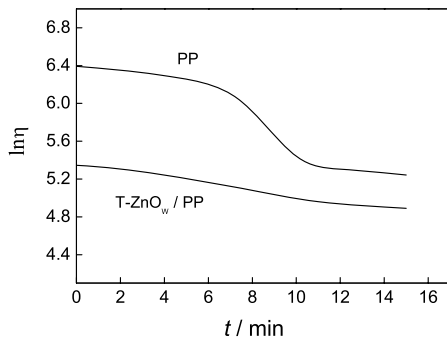


图 8 熔融时间对粘度的影响

Fig.8 Effect of melting time on viscosity

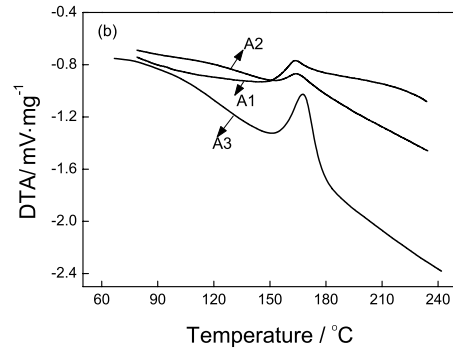
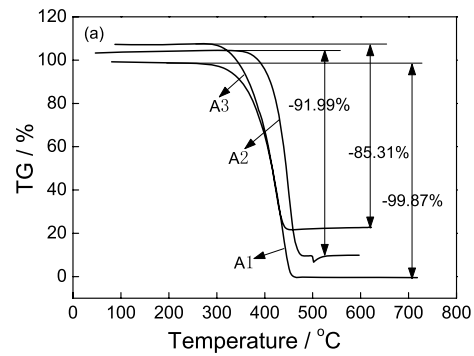


图 9 PP/T-ZnO_w 的 TG/DTA 曲线

Fig.9 TG/DTA curves of PP/T-ZnO_w, (a) TG curves, (b) DTA curves A1: neat PP; A2: PP/T-ZnO_w (10%); A3: PP/T-ZnO_w (15%)

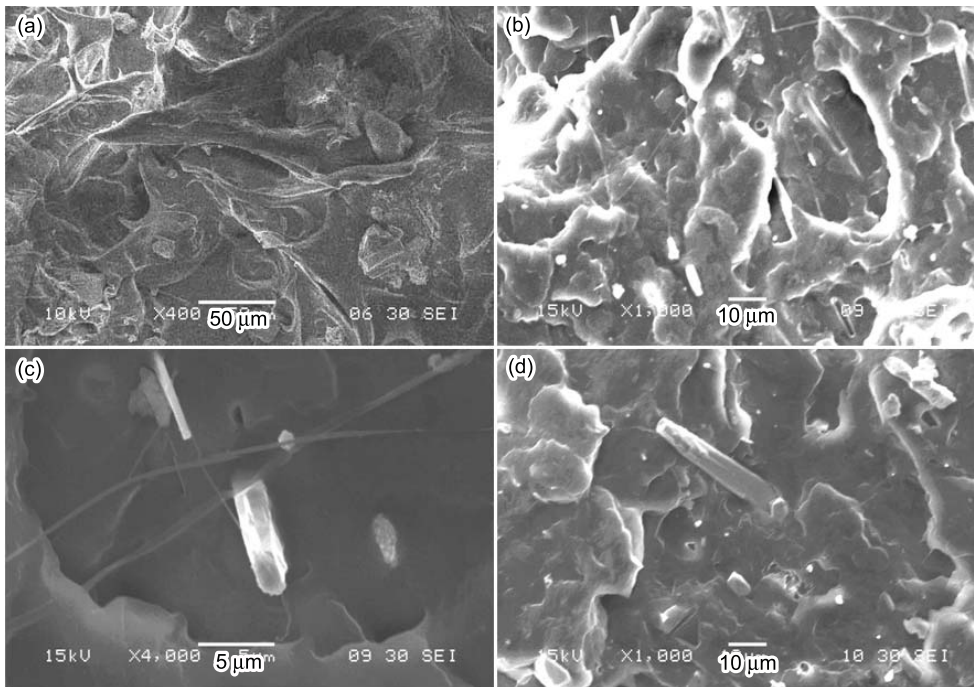


图 10 复合材料断面形貌的扫描电镜

Fig.10 SEM photographs of the fracture surface of composite, (a) no whiskers (b) whiskers-(T-ZnO_w 10%, KH-570 0.5%) (c) no surface treating-(T-ZnO_w 10%) (d) surface treating-(T-ZnO_w 15%, KH-570 0.5%)

由 PP 和不同质量分数的 T-ZnO_w 组成的复合材料其 TG 曲线总体变化相似(图 9a), A1 失重 99.87%, A2 失重 91.99%, A3 失重 85.31%; DTA 曲线有较大的放热峰, A1、A2、A3 样品的熔点分别为 164.1 °C, 165.7 °C, 168.0 °C (图 9b). 其原因是, 晶须尖端的纳米效应^[7]起成核剂的作用, 使晶体排列更规整, 结晶度增加, 熔点升高. 另一方面, T-ZnO_w 对 PP 的热性能影响随着 T-ZnO_w 质量分数的增加而略有提高.

T-ZnO_w/PP 复合材料试样经液氮低温脆断并于表面上喷金处理, 然后用扫描电子显微镜观察其微观形态(图 10).

图 10a、图 10b 说明晶须的加入容易诱导基体发生屈服应变, 增加了耗散冲击能, 使体系断裂为韧性断裂^[8]. 图 10c 未加入界面改性剂的 T-ZnO_w/PP 复合材料中有大量裸露的晶须, 其与基体树脂间的界面清晰且分散不均匀, 当复合材料受到拉伸破坏时, T-ZnO_w 从 PP 基体中拔出, 留下了比较光滑的孔洞; 而图 10d 经偶联剂处理过的复合材料中几乎没有裸露的晶须, 两相界面模糊, 说明 T-ZnO_w 能够被基体树脂很好地包覆, 与基体树脂形成了较好的界面层.

3 结 论

1. 用硅烷偶联剂 KH-570 处理四脚状晶须, 在其表面形成羰基、C-O-C、Si-O 等基团有利于界面结合; 随偶联剂用量的增加, 在 T-ZnO_w 表面形成多分子层. 四脚状晶须质量分数为 10% 左右时, 复合材料的拉伸强度达最大值(118.6%), 当晶须含量达到 15% 时, 其弯曲强度提高到 118.3%.

2. 四脚状氧化锌晶须增强聚丙烯复合材料的非牛顿指数普遍大于纯 PP 而更趋于牛顿性流体, 体系

的流动性和加工性得到明显改善. 晶须的尖端成核及导热作用使复合材料的耐热性有所提高.

参 考 文 献

- 1 Tian Yanzhuan, Chen Erfan, Cheng Yuanjie, Zhou Benlian, Tetrapod-like ZnO whiskers and its application, *Journal of the Chinese Ceramic Society*, **28**(2), 165(2000) (田雅娟, 陈尔凡, 程远杰, 周本廉, 四脚状氧化锌晶须及应用, *硅酸盐学报*, **28**(2), 165(2000))
- 2 Chen Erfan, Tian Yanzhuan, Cheng Yuanjie, Zhou Benlian, Preparing of tetrapod-like ZnO whiskers CN1271786A(2000) (陈尔凡, 田雅娟, 程远杰, 周本廉, 四脚状氧化锌晶须的制备方法, 中国专利, CN 1271786A, 2000-11-01)
- 3 M.N.Bureau, F.Perrin, J.Denault, J.I.Dickson, Interlaminar fatigue crack propagation in continuous glass fiber/polypropylene composites, *International Journal of Fatigue*, **24**, 104(2002)
- 4 Zhang Dingan, Ma Sheng, Ding Xin, Wang Yimin, Mechanical behaviors of jute fiber reinforced polypropylene composite, *FRP/CM*, **2**, 3(2004) (张定安, 马胜, 丁辛, 王依民, 黄麻纤维增强聚丙烯的力学性能, *玻璃钢/复合材料*, **2**, 3(2004))
- 5 David Harper, Michael Wolcott, Interaction between coupling agent and lubricants in wood-polypropylene composites, *Composites: Part A*, **35**, 390(2004)
- 6 Y.S.Thio, A.S.Argon, R.E.Cohen, Role of interfacial adhesion strength on toughening polypropylene with rigid particles, *Polymer*, **45**, 3144(2004)
- 7 Wu Wei, Qian Qi, Nanometer SiO₂ modified PP crystallization structure and characteristic research, *China Plastics*, **16**(1), 25(2002) (吴唯, 钱琦, 纳米 SiO₂ 改性 PP 的结晶结构与特性研究, *中国塑料*, **16**(1), 25(2002))
- 8 M.Avella, E.Martuscelli, M.Raimo, R.Partch, S.G.Gangolli, B.Pascucci, Polypropylene reinforced with silicon carbide whiskers, *Journal of Materials Science*, **32**, 2414(1997)