

# 纳米无机粒子对塑料增强增韧的 “裂缝与银纹相互转化”机理

张金柱<sup>1,2</sup> 汪 信<sup>1</sup> 陆路德<sup>1</sup> 徐迎宾<sup>2</sup>

(1. 南京理工大学化工学院, 南京 210094; 2. 广州花都科苑企业有限公司, 广州 510860)

**摘要** 首次提出纳米无机粒子对塑料增强增韧作用的“裂缝与银纹相互转化”机理, 通过扫描电镜 (SEM) 和透射电镜 (TEM) 等实验手段, 分析讨论了该机理的合理性。“裂缝与银纹相互转化”机理成功地解释了纳米无机粒子对塑料改性的一些实验结果, 并对纳米无机粒子在塑料改性中的应用起到指导作用。

**关键词** 纳米无机粒子 增强增韧 裂缝与银纹相互转化 机理

不同纳米无机粒子 (如  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{CaCO}_3$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{SiC/SiN}_4$  等) 对通用塑料 (PS、PP、PVC、HIPS) 和一些工程塑料 (PA、PET、ABS 等) 在一定程度上可同时起到增强增韧的效果。人们对这种独特性能产生了极大兴趣, 同时提出了不同的机理给予解释。如熊传溪等<sup>[1]</sup> 提出的聚合物基体层厚度与临界基体层厚度的大小与冲击能分配关系的增韧机理; 贾巧英等<sup>[2]</sup> 提出的纳米粒子通过晶界区的快速扩散而产生相对滑移, 使初发的微裂纹迅速弥合的增强增韧机理; 杨伏生等<sup>[3]</sup> 提出的纳米粒子产生应力集中, 同时由于纳米粒子与基体界面作用较强而不能脱粘, 因此能够引发基体树脂产生更多的微裂纹, 吸收更多的外界能量而增韧等。以上机理都是针对某些特定体系, 它们都存在一定的局限性。至今关于纳米无机粒子对塑料的增强增韧机理还没有得到统一的解释。

由于塑料的冲击韧性, 拉伸、弯曲性能都与材料本身内部缺陷或外部应力所引起的裂缝或银纹有关, 因此笔者对纳米粒子对塑料的增强增韧提出了“裂缝与银纹相互转化”机理。

## 1 “裂缝与银纹相互转化”机理的主要内容

从断裂力学的角度来看, 塑料的冲击断裂及拉伸断裂过程是一个裂缝扩展过程, 因此塑料的冲击韧性和拉伸强度的改变与塑料中裂缝的扩展或消失相关。基于此认识, 笔者提出的纳米无机粒子对塑料增强增韧的“裂缝与银纹相互转化”机理内容如下:

(1) 塑料在外力 (或外部能量) 作用下由于结构缺陷或结构不均匀性所造成的应力集中而产生银纹化。

(2) 塑料由于形成银纹要额外消耗大量能量,

这些能量包括生成银纹时的塑性功, 银纹扩展时的粘弹功, 形成银纹空洞的表面功, 以及高分子链断裂的化学链断裂能。

(3) 在应力作用下银纹进一步发展成裂缝。

(4) 纳米无机粒子进入裂缝空隙内部, 通过无机纳米粒子活性表面与高分子链的分子间作用力形成图 1 所示的几种“丝状连接”结构, 而使产生的裂缝又转化为银纹状态。



图 1 纳米无机粒子与裂缝高分子链作用形式示意图

(5) 裂缝被终止而转化为银纹延迟了塑料的破裂, 因此需要再消耗更多的外界能量或更大的应力才使材料断裂, 从而提高了塑料的冲击韧性和拉伸强度。

(6) 当纳米无机粒子含量过多形成团聚体至一定尺寸时, 由于其体积超过裂缝体内部空隙, 纳米无机粒子的团聚体不能进入裂缝内部, 使裂缝不能转化成银纹, 此时纳米无机粒子起到应力集中作用而使基体韧性和强度降低。

## 2 “裂缝与银纹相互转化”机理的实验依据

### 2.1 银纹的结构特征

银纹的构造不同于空隙造成的裂缝。通常银纹的厚度为 1 nm 左右, 而它的平面尺寸可以很大。银纹体的质量不是零, 其内部有“银纹质”填充着。实验证明银纹质是由高度取向的高分子纤维束和空穴组成。图 2 为揭示聚丙烯 (PP) 中银纹内部结构的扫描电镜 (SEM) 照片。

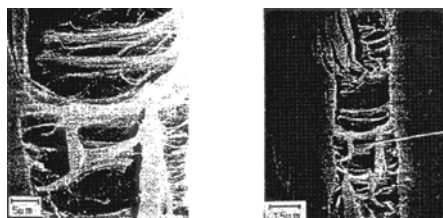


图2 PP中银纹内部结构的SEM照片

由实验结果可归纳出银纹的结构特征如下<sup>[4]</sup>:

(1) 银纹由伸长的孔洞和在主应力方向上取向的微纤组成,这种内部结构很像海绵状物。表面银纹、内部银纹以及裂缝尖端的银纹通常都有这种海绵状的特征,这意味着银纹的结构并不明显依赖于环境条件。

(2) 孔洞含量一般为50%~80%。每个孔洞的直径约20 nm,孔洞互连,中间仅被微纤阻隔,形成一个连续的网络。

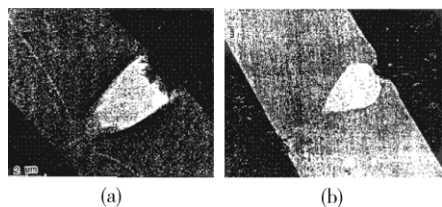
(3) 在负载下银纹微纤沿形变方向高度取向,它们的直径为6~45 nm。

因此,在银纹内部结构中,存在着被高分子链微纤阻隔的孔洞,而孔洞的直径在一定纳米级范围。在纳米无机粒子/塑料复合体系中,一定大小的纳米无机粒子可以进入上述孔洞产生相互作用力而影响着银纹向裂缝的发展。

另外,在银纹内部结构中,银纹微纤跨越和相互联结在基体的壁上,这壁实质上亦可以看作是微裂缝的壁。因此,只要这种微裂缝的壁上存在着高分子链微纤,那么裂缝就不至扩展成宏观开裂。

## 2.2 银纹转化为裂缝的断裂过程

通常认为在银纹的中肋上发生微纤断裂。透射电镜(TEM)观察表明,所有的微纤断裂都是在银纹-本体聚合物的界面上开始引发的亦即在活性区内开始,而不管它是不是由缺陷引发的,图3所示为含和不含杂质的银纹微纤破坏的TEM照片。从这些TEM显微照片可清楚地看出,中肋位于梨状孔洞较低一端以下,所以它并不包含在初始的破坏过程中<sup>[5,6]</sup>。



a—不含杂质; b—含有杂质

图3 不含杂质和含有杂质的银纹微纤破坏的TEM照片

银纹转化为裂缝的断裂过程可总结如下:

(1) 当银纹在厚度方向生长,在银纹-本体界面上引发微纤断裂,并扩展形成较大的孔洞。引发过程常常发生在银纹中的非均质部位,例如外来物质或杂质的周围。

(2) 每一个这样的孔洞开始生长时都是独立的,而后相互紧密接触,最后在垂直于应力方向形成一个裂缝。

(3) 当裂缝达到某一尺寸,它们穿过中肋或沿银纹平面已银纹化和未银纹化材料的界面区通过破坏更多的微纤而不断推进。

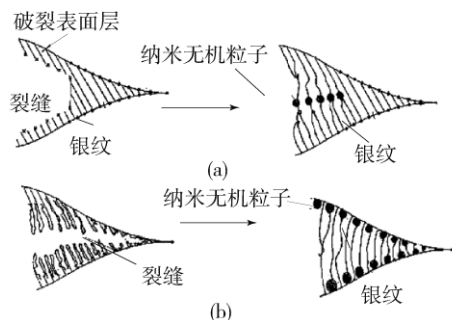
因此,裂缝通过破坏微纤而逐渐推进和扩展,在此过程中,若存在额外的物质与高分子微纤作用力,这种裂缝扩展将被阻延,亦即向原银纹转变。纳米无机粒子的存在就可以提供这种作用力。

## 2.3 纳米无机粒子与高分子链的作用行为

塑料的宏观断裂可分成两个阶段,即裂缝的引发阶段和裂缝的扩展阶段。在这两个阶段中,高分子链的断裂起着重要作用。

当外界应力作用在分子链上时,在分子范围内会引起各种响应。此时高分子的卷曲分子链倾向于沿应力方向松开和伸直;半伸展的分子链导致完全伸直;已完成伸直的链产生普弹形变。这些完全伸直的分子链将承担总负荷的主要部分。因为主链上的主价键有高的断裂能,所以在分子链断裂前发生分子间的滑移或流动(次价键的断裂)。

图4为纳米无机粒子与高分子链连接示意图。在外界应力作用下形成裂缝的断裂高分子链(图4a)或卷曲高分子链(图4b)可以同纳米无机粒子活性表面产生较强的作用力而重新连接起来,形成类似原银纹状态结构,从而阻止了裂缝的扩展。使得要进一步提高外界能量或应力才能发生宏观断裂。这样复合材料的韧性和强度就得到提高。



a—断裂高分子链; b—卷曲高分子链

图4 纳米无机粒子与高分子链连接示意图

### 3 “裂缝与银纹相互转化”机理在塑料改性中的指导作用

(1) 高分子量玻璃态塑料和结晶态塑料都能形成银纹。非晶玻璃态塑料(PS、HIPS、ABS、PC、其它苯乙烯类塑料、PVC 等)内部比结晶塑料在外力作用下更易形成银纹,因此玻璃态塑料在银纹向裂缝扩展和裂缝向银纹转化过程中,纳米无机粒子增强增韧的影响更大。结晶塑料(PP、PE、PA6 等)形成的银纹内部结构与非晶塑料中的银纹基本相似,但是银纹微纤更细,银纹的形态和结构受结晶结构的影响,形成的银纹数量亦较少。由于不同塑料产生的银纹数量及形态和结构有所不同,因此纳米无机粒子对不同塑料的增强增韧效果亦将不同。

(2) 纳米无机粒子对塑料的增强增韧作用是通过进入材料的裂缝空隙内部而产生的。而塑料由于银纹扩展形成的裂缝空隙的体积分数很小,因此纳米无机粒子的加入量就不能超过这些裂缝的体积分数,这就是许多塑料改性体系加入很少量纳米无机粒子就能起到增强增韧效果的原因所在。而当纳米无机粒子加入量超过裂缝空隙体积时,纳米无机粒子只能起到应力集中点的作用,反而引起材料性能的下降。因此在用纳米无机粒子改性塑料过程中,纳米无机粒子的加入量一定要控制在较小范围。

(3) 纳米无机粒子对塑料的增强增韧作用又是通过活性表面和活性原子中心与高分子链产生化学键或分子间作用而使裂缝两壁的高分子链产生连接。这种作用力的大小将决定银纹的稳定性程度及破坏这种银纹化结构所消耗外界额外能量的多少或外界应力的多少。因此用纳米无机粒子改性塑料时,如何保护或增加纳米无机粒子的表面活性和反应中心非常关键。通常用于处理纳米粒子的偶联剂可能使纳米粒子的表面活性中心被掩盖或消失,因

此,偶联剂使用与否及选择合适与否至关重要。

### 4 结论

(1) “裂缝与银纹相互转化”机理主要内容为:在无纳米无机粒子时,塑料在内、外应力作用下,形成的银纹可进一步发展成破坏性裂缝,导致材料宏观断裂。而在纳米无机粒子存在下,纳米无机粒子进入形成的裂缝空隙内部,通过纳米无机粒子活性表面和活性原子中心与高分子链的作用力形成“丝状连接”结构,而使产生的裂缝又转化为银纹状态。

(2) 由于裂缝被终止而转化为银纹状态阻断了塑料的断裂,因此需要再消耗更多的外界能量或更大的应力才能使材料断裂,从而提高了塑料的冲击韧性和拉伸强度。

(3) 当纳米无机粒子含量过多形成团聚体至一定尺寸时,由于团聚体尺寸超过裂缝体内部空隙,纳米无机粒子不能进入裂缝内部,使裂缝不能转化成银纹状态,此时纳米无机粒子起到应力集中点作用而使材料韧性和强度降低。

(4) “裂缝与银纹相互转化”机理成功地解释了纳米无机粒子对塑料改性的一些实验结果,并对纳米无机粒子在塑料改性中的应用起到指导作用。

### 参 考 文 献

- 1 熊传溪,闻获江,皮正杰.超微细  $Al_2O_3$  增韧增强聚苯乙烯的研究.高分子材料科学与工程,1994(4):69
- 2 贾巧英,马晓燕.纳米材料及其在聚合物中的应用.塑料科技,2001(2):6
- 3 杨伏生,周安宁,李天良,等.聚合物增强增韧.中国塑料,2001,15(8):6
- 4 Thomas E L. 聚合物的结构与性能.施良和,沈静姝译.北京:科学出版社,1999.
- 5 Kausch H H. *Crazing in Polymers*. (Vol 52/53 of Adv Polymer Sci.) Berlin: Springer-Verlag, 1983.
- 6 Kausch H H. *Crazing in Polymers*. (Vol 91/92 of Adv Polymer Sci.) Berlin: Springer-Verlag, 1990.

## MUTUAL TRANSFER MECHANISM OF CRACK AND CRAZE OF TOUGHENING AND REFORCEING OF PLASTICS MODIFIED BY INORGANIC NANOPARTICLES

Zhang Jinzhu<sup>1,2</sup>, Wang Xin<sup>1</sup>, Lu Lude<sup>1</sup>, Xu Yingbin<sup>2</sup>

(1. College of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China

2. Guangzhou Huadu Keyuan Enterprise Co. Ltd., Guangzhou 510860, China)

**ABSTRACT** Mutual transfer mechanism of crack and craze of toughening and reforceing of plastics modified by inorganic nanoparticles is first presented, the rationality of this mechanism is analyzed and discussed by means of SEM and TEM. This mechanism explains successfully the experimental results of plastics modified by inorganic nanoparticles and plays guide role in application of inorganic nanoparticles in the plastics modification.

**KEYWORDS** inorganic nanoparticle, toughening and reforceing, mutual transfer of crack and craze, mechanism