

PP 纳米复合材料断面形貌分析及拉伸行为有限元模拟^{*}

高明瑞^{1,2} 伍玉娇^{1,2} 陈雨玲^{1,2} 谢高福¹ 李娟^{1,2}

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550003; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要 采用熔融共混法制备了聚丙烯(PP)/纳米TiO₂复合材料,利用扫描电子显微镜(SEM)、透射电子显微镜(TEM)分析了复合材料的冲击和拉伸断裂行为,最后采用有限元法对复合材料的拉伸行为进行了数值模拟。结果表明,复合材料的冲击韧性较纯PP有很大程度的改善,但其拉伸断裂方式仍为脆性断裂。拉伸过程中,大的团聚体首先与基体PP相脱离,纳米粒子及其表面的柔性界面层作为一个整体与基体PP脱粘。当无机纳米粒子的质量分数较小(1%)时,单个粒子的微区应力场受其他粒子的影响不大,微区应力场重叠或交叉现象不明显;在不同载荷作用下,无机纳米粒子与PP相互作用区域应力增量最为明显,即当应力增大时,界面相首先发生破坏,无机纳米粒子与基体脱粘。

关键词 聚丙烯 纳米TiO₂ 断面形貌 拉伸行为 有限元分析

材料的韧性是评价聚合物及其复合材料力学性能的重要指标,脆性断裂时材料吸收弹性储能,仅有部分应变储能被分散,剩余的能量转化为动能,因此悬臂梁冲击试验时试样断成两半并飞出;而韧性断裂时,试样部分断裂并在断裂面处出现应力发白区,而且常常伴随有纤维状聚合物出现。陈明等^[1]采用Vu-Khanh-plot理论结合扫描电子显微镜(SEM)照片探讨了聚氯乙烯(PVC)/甲基丙烯酸甲酯-丁二烯-苯乙烯塑料(MBS)的断裂韧性。杨鸣波等^[2]结合SEM照片研究了不同接枝物配比对云母填充聚丙烯(PP)复合材料界面结合、断裂行为参数的影响。何嘉松等^[3]对液晶聚合物(LCP)/尼龙6共混体系受拉后的断面形貌观察表明,在增容体系中,LCP微球很好地镶嵌在尼龙6基体中,粒子脱落的空洞发生了较大的形变。因此,断面形貌分析始终是聚合物材料强韧化研究的基本方法。

笔者以复合材料微观结构表征为基础,探讨PP/TiO₂复合材料的韧性,并借助有限元分析来构建数学模型,进一步明确材料参数与性能的关系,为高性能聚合物复合材料的开发提供必要的依据和指导。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: T30S, 广东茂名石化公司;

纳米TiO₂: 金红石型, 粒径20 nm左右, 安徽科纳新材料有限公司;

钛酸酯偶联剂: NDZ-201, 南京道宁化工有限公司;

无水乙醇: 99.7%, 上海和逸化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

同向双螺杆混炼挤出机: TSE-40A型, 南京瑞亚高聚物设备有限公司;

注射成型机: CJ80MZ-NC II型, 震德塑料机械有限公司;

液晶式摆锤冲击试验机: ZBC-4B型, 深圳新三思计量技术有限公司;

微机控制电子万能试验机: WDW-10C型, 上海华龙测试仪器有限公司;

SEM: KYKY-2800B SEM型, 北京中科科仪技术发展有限责任公司;

透射电子显微镜(TEM): Tecnai GF2型, 美国FEI公司。

1.3 试样制备

在一定工艺条件下用偶联剂NDZ-201对纳米TiO₂进行有机改性^[4], 采用熔融共混法制备TiO₂质量分数为1%、1.5%、2%、2.5%的PP/纳米TiO₂复合材料, 然后注射成型制出标准试样。

1.4 性能测试

拉伸性能按GB/T 1040.1-2006测试, 拉伸速率50 mm/min;

缺口冲击性能按GB/T 1843-1996测试;

断面喷金后在SEM下进行形貌分析;

用TEM考察纳米粒子在基体中的分散性, 测试前需将试样低温冷冻超薄切片, 厚度大约100 nm, 测试时发射电压80 kV。

^{*} 贵州省自然科学基金项目(黔科合J字[2010]2004)、贵州大学研究生创新基金资助项目

收稿日期: 2010-12-10

2 结果与讨论

2.1 复合材料的力学性能

表 1 列出了纯 PP 和 PP/纳米 TiO₂ 复合材料的力学性能。由表 1 可以看出,在 PP 中加入少量有机改性纳米 TiO₂ 即可大幅提高 PP 的力学性能,复合材料 PP-1 的拉伸强度和冲击强度较纯 PP 分别提高了约 13.6% 和 60.7%。可见,纳米 TiO₂ 对 PP 起到了既增强又增韧的作用。

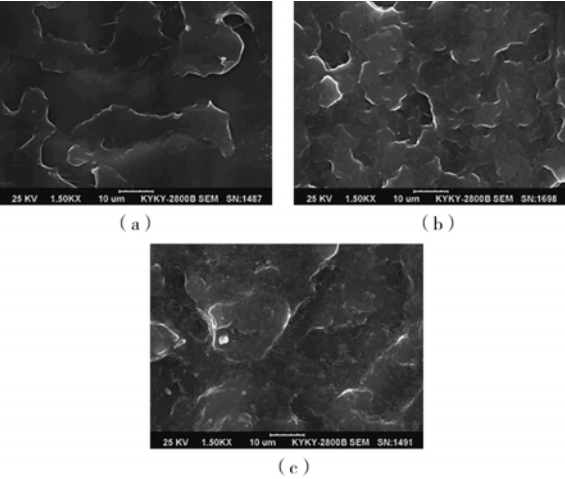
表 1 纯 PP 和 PP/纳米 TiO₂ 复合材料的力学性能¹⁾

试样	拉伸强度/MPa	拉伸屈服强度/MPa	冲击强度/kJ·m ⁻²
PP	36.0	21.0	4.141
PP-1	40.9	24.7	6.653
PP-1.5	40.6	24.9	6.604
PP-2	41.0	24.3	6.495
PP-2.5	39.8	23.0	6.151

注:1) PP-1、PP-1.5、PP-2、PP-2.5 分别代表纳米 TiO₂ 的质量分数为 1%、1.5%、2%、2.5%,下同。

2.2 复合材料的断裂行为

纯 PP 及其复合材料的冲击试样断面形貌如图 1 所示。由图 1 可知,同纯 PP 缺口冲击断面呈光滑的层片状相比,复合材料的冲击断面褶皱数明显增加,这表明通过对纳米 TiO₂ 的钛酸酯偶联剂改性,在纳米 TiO₂ 粒子外层形成一层基于共价键和氢键连接的柔性界面结构,在基体与无机粒子两相间起到桥梁作用,有利于材料在断裂时吸收较多的能量。因此复合材料的冲击强度较纯 PP 有大幅提高。

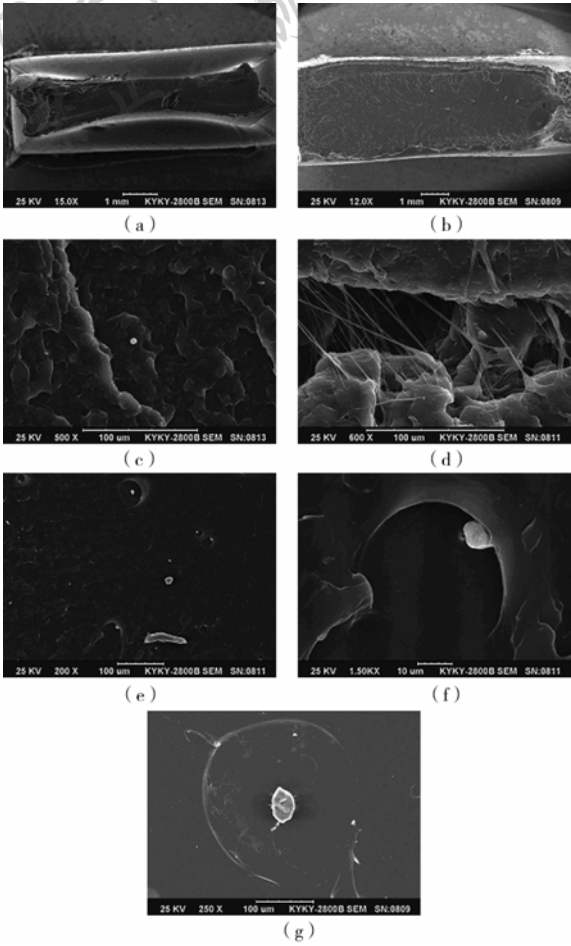


a—PP; b—PP-1; c—PP-2

图 1 纯 PP 及其复合材料的冲击断面形貌

图 2 示出纯 PP 及 PP-1 复合材料拉伸试样的断面形貌。由图 2 可知,纯 PP 及 PP-1 复合材料的断面均具有典型的皮芯结构,注塑试样多层次结构的产生主要依赖于注塑条件,如注射温度、注塑压

力等,此外材料的拉伸也会对该结构产生影响。纯 PP 断面(图 2a)较为平整,无大的凸凹与起伏,为脆性断裂;PP-1 复合材料断面(图 2b)局部略有粗糙,但整体仍较为光滑,断面垂直于主拉伸方向(图 2c),因此复合材料的拉伸断裂方式仍应为脆性断裂,但断面边缘已经出现了具有韧性断裂典型特征的纤维区(图 2d)。PP-1 的拉伸断裂源区(图 2e~图 2g)光滑平坦,出现了一些大的圆形和半圆形空穴,每个空穴里都有一个团聚体,团聚体表面可见聚合物拉伸时被拔出去的痕迹,但很难看到丝状纤维,周边基体也非常光滑。说明当拉伸断裂时,不是基体与填料的脱粘,而是纳米粒子及其表面的柔性界面层作为一个整体与基体的脱粘,而后基体发生屈服直至破坏,进而说明经过有机改性的纳米粒子与聚合物基体形成的界面层起到了良好的传递载荷、缓冲应力的作用。

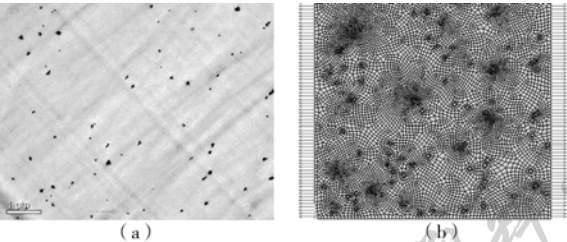


a—PP; b~g—PP-1(其中 b 为 PP-1 宏观断裂图, c 为其典型断面图, d 为非典型纤维区图, e~g 为断面圆形、半圆形空穴结构图)

图 2 纯 PP 及 PP-1 复合材料拉伸试样的断面形貌

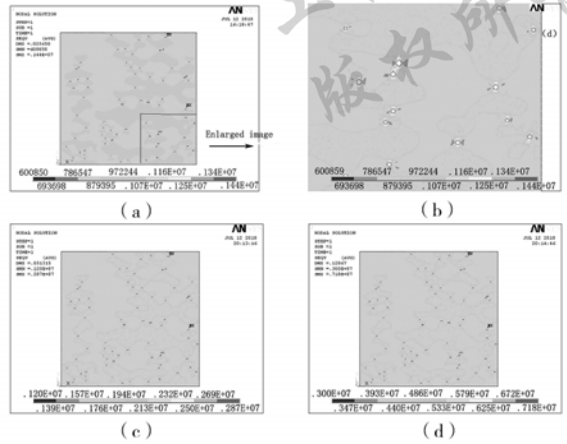
2.3 复合材料拉伸行为的数值模拟

选取 PP-1 复合材料拉断试样的 TEM 照片对体系的拉伸行为进行有限元模拟。首先基于 TEM 反映的复合材料微观结构信息, 建立了与实际体系相符的具有非均匀粒子分布结构的平面微穴有限元模型(见图 3)。其次, 为简化计算, 笔者暂不考虑中间相界面层对体系力学性能的影响, 即 PP/纳米 TiO₂ 复合材料由 PP、TiO₂ 粒子两部分组成, 且将两相材料都假设为各向同性的线弹性材料。由于两相与中间相界面层的作用力很弱, 无机粒子粒径非常小, 故可以将粒子视为基体中的微穴。图 4 仅列出了微穴模型在拉伸应力为 1、2、5 MPa 时的应力分布图, 此时材料处于线弹性区。



a—TEM 照片; b—有限元微穴模型

图 3 PP-1 复合材料拉断试样的 TEM 照片及有限元微穴模型



a—1 MPa; b—a 的部分放大图; c—2 MPa; d—5 MPa

图 4 不同轴向拉伸应力下有限元微穴模型模拟结果

研究发现, 当复合材料中纳米 TiO₂ 粒子的质量分数较小(1%) 时, 单个粒子的微区应力场受其他粒子影响不大, 微区应力场重叠或交叉现象不明显; 在不同载荷作用下, 无机纳米粒子与 PP 相互作用区域应力增量最为明显, 即当应力增大时, 界面相首先发生破坏, 无机纳米粒子与基体脱粘^[5-6]。由图 4 可知, 拉伸应力为 1、2、5 MPa 时, 对应的模型应变分别为 0.1205%、0.2410%、0.6025%。依据拉伸应力应变结果作出模型的应力应变模拟曲线(见图

5)。由图 5 可知, 在线弹性区, 数值模拟值同实测值有一定程度的吻合, 从而支持了所建模型的合理性。利用模拟技术可以在实验开始前对材料进行设计和优化, 为实验研究提供有效的理论指导, 缩短研究周期, 因此必将更多地为工程技术人员所应用。

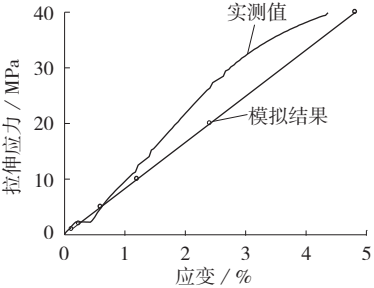


图 5 低应变下拉伸应力微穴模型模拟结果与实测值比较

3 结论

(1) 纳米 TiO₂ 质量分数为 1%~2.5% 的 PP/纳米 TiO₂ 复合材料的冲击韧性同纯 PP 相比大为改善。

(2) PP/纳米 TiO₂ 复合材料的拉伸断裂方式仍为脆性断裂, 拉伸过程中, 大的团聚体首先与基体 PP 脱离, 纳米粒子及其表面的柔性界面层作为一个整体与基体脱粘, 最后才是 PP 基体的屈服破坏。

(3) 复合材料的拉伸行为有限元模拟结果表明, 在线弹性区, 实测值与模拟结果有一定程度的吻合。纳米粒子的质量分数较小(1%) 时, 单个粒子的微区应力场受其它粒子影响不大, 微区应力场重叠或交叉现象不明显; 在不同载荷作用下, 无机纳米粒子与 PP 相互作用区域应力增量最为明显, 即当应力增大时, 界面相首先发生破坏, 无机纳米粒子与基体脱粘。

参考文献

[1] 刘浪, 陈明, 郭春梅, 等. PVC/MBS 共混物的断裂研究[J]. 合成树脂与塑料, 2009, 26(3): 26-28.

[2] 王磊, 谢邦互, 杨鸣波, 等. 接枝物包覆合成云母填充聚丙烯复合材料的界面形态及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(9): 31-34.

[3] 郑学品, 何嘉松. LCP 微球对 LCP/尼龙 6 共混体系力学性能的影响[J]. 复合材料学报, 2009, 26(2): 47-53.

[4] 伍玉娇, 何辉, 蒙日亮, 等. PP/纳米 TiO₂ 复合材料的晶体形貌和非等温结晶行为[J]. 中国塑料, 2010, 24(5): 51-58.

[5] Kim G M, Michler G H. Micromechanical deformation processes in toughened and particle-filled semi-crystalline polymers[J]. Polymer, 1998, 39(23): 5689-5703.

[6] Michael J, Zoltan M. Filler/matrix debonding and micro-mechanisms of deformation in particulate filled polypropylene composites under tension[J]. Polymer, 2010, 51(9): 2040-2048.

NUMERICAL SIMULATION OF TENSILE BEHAVIOR AND FRACTURE MORPHOLOGY ANALYSIS FOR PP NANOCOMPOSITES

Gao Mingrui^{1,2}, Wu Yujiao^{1,2}, Chen Yuling^{1,2}, Xie Gaofu¹, Li Juan^{1,2}

(1. Materials and Metallurgy College of Guizhou University, Guiyang 550003, China;

2. The National Engineering Research Center of Composite Modified Polymer Materials, Guiyang 550014, China)

ABSTRACT Polypropylene(PP)/nano-TiO₂ composites were prepared by the melt intercalation molding. The tensile and impact properties were studied based on the SEM and TEM micrographs, and then numerical simulation of tensile behaviors was carried out using a finite element method. Results showed that the toughening properties of PP were improved by the addition of nano-TiO₂ and the mode of tensile fracture was brittleness. Aggregates of nano-particles would be debonding with polypropylene firstly during the tensile process, also the interface between matrix and particles along with the particles debonded with the matrix at the same time. If the volume fraction of particles was less, other particles had little influence on the local stress field of a certain particle, no obvious overlap or cross of the stress field could be found between two neighboring particles. While applying different loads, the stress jumps to maximum stress value in the interaction region of the two phase firstly, and then it occurred that the particles debonded with the matrix.

KEYWORDS PP, nano-TiO₂, fracture morphology, tensile behavior, finite element analysis

北京新规拟要求百米高楼用A类阻燃材料

据悉,北京市首部规范建筑外保温材料的地方标准已经拟定并征求社会意见。为确保高层建筑的防火安全,即将出台的《民用建筑外保温防火设计规程》拟规定,建筑高度在100 m以上的住宅和公共建筑,全部外墙外保温材料须采用A级保温材料,即不燃材料。

业内人士表示,目前建筑工地所用的彩钢板夹层多为聚苯乙烯等易燃材料,加上彩钢板特殊的结构,水和灭火剂只能喷到彩钢板外面的钢板上,加大了灭火难度。此外,聚苯乙烯泡沫塑料燃烧时还会产生大量有毒浓烟。

对低层建筑,标准则分类进行了规范。超过24 m的幕墙建筑,全部外保温层须使用A级保温材料。但出于成本考虑,建筑高度低于24 m的住宅和办公楼,则可使用热塑性保温材料,这种保温材料遇火收缩、融化,有熔融滴落产生。但采用这种材料时须按规定设置防火隔离带。(工塑网)

全球塑料盖市场持续扩张

据弗里多尼亚集团公司最新发布的一份报告称,到2014年,全球对瓶盖和密封产品的需求预计将每年增长4.6%,达到400亿美元。作为其中最大产品种类的塑料盖及密封产品的增长速度将继续高于平均水平。

推动这一市场不断发展的有利因素包括全球化、城市化以及产品组合向更高值密封产品转变的趋势,比如儿童安全盖、防窃启盖和配药盖等。美国仍是需求最大的市场,但需求增长最快的是亚洲、非洲/中东地区、中南美以及东欧。

(中化)

盱眙打造中国环保塑料油箱生产研发基地

近日,由南京紫炫投资管理股份有限公司等投资2亿人民币兴建的中国环保塑料油箱生产项目在盱眙开工建设。

该项目主要采用节能环保新概念技术生产新型环保塑料油箱,符合国家鼓励类节能环保项目要求,发达国家已将本系列产品列为节能环保项目,拥有自主知识产权。该项目

于今年底即可投入生产。项目全面投产后,预计年产(销)量60万套,实现销售额2亿元以上。盱眙将用五年时间把该项目建成中国环保塑料油箱系列产品生产研发基地。

(工塑网)

国内最大的汽车PVB膜片厂投产

国内最大产能的专业汽车聚乙烯醇缩丁醛(PVB)膜片企业——武汉泓锦旭隆新材料有限公司日前在武汉市蔡甸后官湖工业园正式投产,这是华中地区首家专业生产汽车玻璃中间膜的企业。该公司与华中科技大学合作,研制出汽车领域的PVB膜片、光伏太阳能级PVB膜片和中高档建筑级PVB膜片,是国内第一家自主研发并生产汽车夹层玻璃PVB膜片的企业,产品填补了国内空白,打破了国外厂商在该领域的市场垄断。

据悉,我国每年对汽车PVB膜片的需求量为15万t左右,80%以上依赖进口。该公司2008年正式入驻该园区,通过3年的建设,目前年产能达到2万t规模,产值过10亿元。

(中聚)

美国研究人员开发自我修复生物聚合物

爱荷华州立大学材料科学与工程学副教授美国能源部艾姆斯实验室研究员Michael Kessler正在研发能够在降解和裂解过程中“自我愈合”的生物聚合物。该技术现已发展为一整套系统,在其中嵌入了催化剂和置于复合材料中且含有液体修复剂的微胶囊。随着复合材料发生裂解,微胶囊破裂并释放出修复剂,修复剂与催化剂发生反应形成三维聚合物链并填充裂缝。据研究人员称,此项技术提升了材料寿命,降低了保养要求。

该研究项目是Kessler和著名化学教授、艾姆斯实验室研究员Richard Larock共同开发基于植物油的生物聚合物项目的延续。据Kessler介绍,现在面临的最大问题是研究人员是否能够把自我修复生物聚合物的修复效率提升至标准复合材料的90%的水平。

(慧聪)