

在位分散聚合聚甲基丙烯酸甲酯/二氧化硅 纳米复合材料研究*

欧玉春 杨 锋 庄 严 漆宗能

(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 应用在位分散聚合方法制备了分散相粒径介于 130 nm 左右的聚甲基丙烯酸甲酯/二氧化硅 PMMA/SiO₂ 纳米复合材料, 并利用 SEM, DMA, TGA 等手段研究了该体系的性能. 结果表明, 经表面处理的 SiO₂ 无机填料在复合材料基体中分散均匀, 界面粘结好. SiO₂ 填充粒子的用量对基体的热稳定性, 动态力学行为, 光学行为以及拉伸强度, 弹性模量, 断裂伸长率等力学性能都有较大影响.

关键词 纳米复合材料, 原位聚合

无机刚性粒子填充是增韧增强聚合物基体的一种简便而行之有效的办法^[1,2], 它能有效地提高基体的强度, 刚度, 但也同时导致其脆性增加. 这是由于刚性粒子与聚合物基体间结构差别较大, 二者相容性较差, 使刚性粒子在基体中分散不均匀造成的. 为弥补材料性能上的不足, 首先需要填充粒子在基体中分散均匀, 其次要使二者间有良好的界面结合. 纳米级填充材料由于尺寸小, 表面非配对原子多, 与聚合物结合能力强, 并且对聚合物基体的物理, 化学性质产生特殊的作用, 因而日益受到人们的关注^[3,4]. 用在位分散聚合制备纳米复合材料是一种较为新颖的方法, 该方法应用在位填充, 使纳米粒子在单体中均匀分散, 然后进行聚合反应, 既实现了填充粒子的均匀分散, 同时又保持了粒子的纳米特性. 另外, 在位填充过程中基体只经一次聚合成型, 不需热加工, 避免了由此产生的降解, 从而保证了基体各种性能的稳定.

本文采用纳米级 SiO₂ 作为填充材料, 选取 PMMA 作为聚合物基体制备了分散相粒径在 130 nm 左右的纳米复合材料, 并研究了该体系的各项性能.

1 实验部分

1.1 主要原材料

德国 Degussa 公司产 AEROSIL R972 纳米级 SiO₂, 粒径约 16 nm. 甲基丙烯酸甲酯 (MMA): 化学纯, 北京化工厂生产, 经蒸馏纯化. 过氧化苯甲酰 (BPO): 表面处理剂: 带有羟基的丙烯酸酯, 由本实验室合成.

1.2 样品制备

利用表面处理剂对 SiO₂ 进行表面处理. 在锥形瓶中加入 20 ml 的 MMA, 搅拌下加入

* 1995-10-03 收稿; 1996-02-01 修稿

不同重量分数(wt%)的处理过的 SiO_2 粉末以及引发剂,应用本体法聚合制备 PMMA/ SiO_2 纳米复合材料样品.并用以上方法制备未处理的 SiO_2 填充 PMMA 样品以便比较.

1.3 性能测试

1.3.1 SEM 观察断面形貌 液氮浸泡 PMMA/ SiO_2 试样,使之在预制品处发生脆性断裂,断面喷金后置于 HitachiS-530 扫描电子显微镜下观察断面形貌.

1.3.2 溶解实验取纯 PMMA 及 SiO_2 含量分别为 5%,10%,15%的试样各 0.1 g,分别加入 10 g 三氯甲烷溶剂中,放置数天后观察试样.

1.3.3 DMA 测试 美国 PERKIN-ELMER 公司产 DMA7 型动态力学分析仪,测试频率 1 Hz,升温速率 $5^\circ\text{C}/\text{min}$,温度扫描范围: $0^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$.

1.3.4 TGA 测试 美国 PERKIN-ELMER 公司产 TGA-7 型热分析仪.测试温度范围: $100^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$.

1.3.5 力学性能测试 英国产 Instron1122 万能测试仪.拉伸满量程 50 KG,拉伸速度 5 mm/min,测试温度 20°C ,走纸速度 5 mm/min,试样采用非国标试样.

1.3.6 光学行为测试 日本产分光光度计 Hitachi-340.

2 结果与讨论

2.1 SEM 观察

电镜照片显示, SiO_2 填充粒子经表面处理后在基体中分散均匀,其中 SiO_2 填充量为 5%时,粒子填充密度较小(图 1a);当 SiO_2 填充量达 10%时, SiO_2 粒子均匀地分布于整个基体中,无明显的空隙产生.链式排布较多(图 1b).而 SiO_2 填充量达到 15%时,填充粒子密度过大,断面的形貌已不很清晰(图 1c).

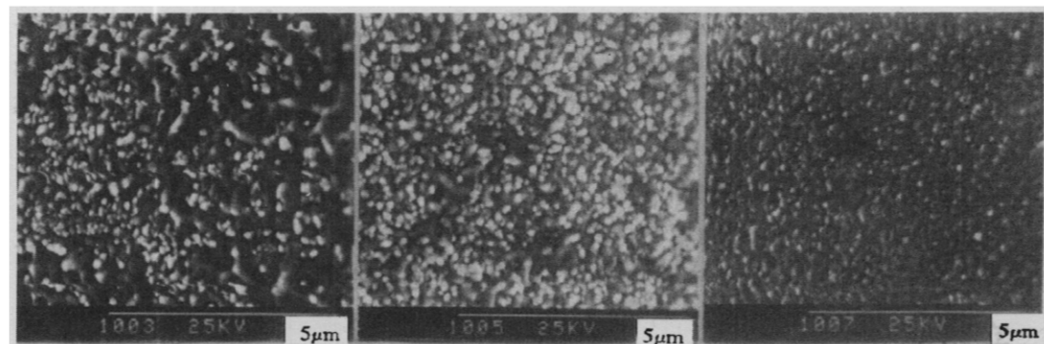


Fig.1 SEM Micrographs of PMMA/ SiO_2 nano-composites

a. PMMA/5% SiO_2 ; b. PMMA/10% SiO_2 ; c. PMMA/15% SiO_2

2.2 溶解实验

在良溶剂三氯甲烷中,纯 PMMA 完全溶解,随着 SiO_2 含量的增加,试样溶解性越来越差,当 SiO_2 含量达 15%时,试样已经变成完全不溶(Table 1).以上结果表明, SiO_2 在基体中起到了交联点的作用.一方面,在 SiO_2 粒子表面高分子链缠结形成物理交联;另一方面, SiO_2 表面的表面改性剂与基体聚合形成化学交联.随着 SiO_2 含量的增加,试样从可溶的线型结构向不溶不熔的交联网状结构过渡,因而出现了以上溶解行为.

Table 1 Solubility of different SiO₂ contents PMMA/SiO₂ composites

Sample	Content of SiO ₂ (wt%)	Solubility	Swelling
1	0	Completely soluble	—
2	5	Soluble	—
3	10	Insoluble	good
4	15	Completely insoluble	excellent

2.3 动态力学行为

从动态力学性能-温度谱图可以看出,纯 PMMA 的玻璃化转变温度(T_g)和损耗峰值最大. SiO₂ 粒子的填充使基体的 T_g 和损耗峰下降,随着 SiO₂ 含量的增加,对应试样的 T_g 值增大,损耗峰值也表现出同样的增长趋势.

造成基体 T_g 下降的原因主要是(1) 纯 PMMA 其 T_g 值较高,而表面处理剂在聚合过程中形成柔软的聚合物界面层,其 T_g 值较低,二者间有较好的相容性,致使基体 T_g 值下降;(2) 少量表面处理剂在加工过程中从粒子表面扩散到基体中,与基体产生内增塑作用;(3) SiO₂ 的填充使得其周围基体的自由体积略有增加也会导致 T_g 的下降.表面处理后的 SiO₂ 粒子在基体中实际起到交联点的作用,一方面其表面有利于 PMMA 链段的缠结,形成物理交联;另一方面,其表面的表面处理剂与基体聚合,形成填充粒子与基体间良好的界面结合,起到化学交联点的作用,因此,随着 SiO₂ 粒子含量增加,交联密度增大,使 T_g 有上升的趋势.以上两种趋势综合作用的结果,致使基体的 T_g 值出现先降后升的现象.

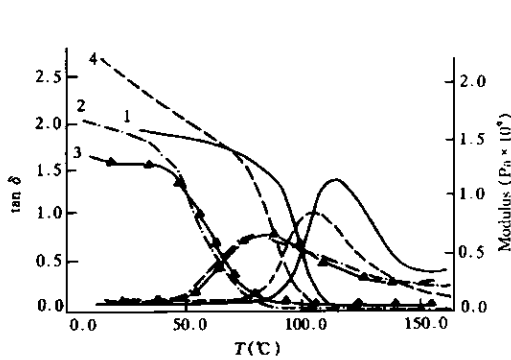


Fig. 2 Dynamic mechanical spectra of different SiO₂ contents PMMA/SiO₂ composites

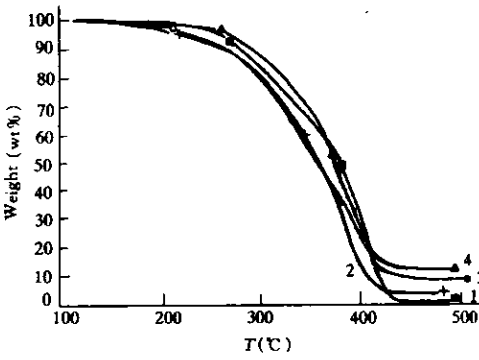


Fig. 3 TGA curve of different SiO₂ contents PMMA/SiO₂ composites

损耗模量用来描述聚合物分子各种运动以及链段和次级运动的难易程度.对于纯 PMMA 而言,由于 T_g 附近分子链段运动解冻,因而出现了较大的损耗峰. SiO₂ 粒子的填充对基体损耗模量的影响有两个方面的作用:(1) 由于 SiO₂ 粒子与基体间表面粘结较好,存在一个界面层,它是由柔性高分子链组成,使基体的损耗模量下降,另外 SiO₂ 粒子的填充增加了基体的自由体积,也会造成基体损耗模量下降;(2) 由于 SiO₂ 在基体中实际起到交联点的作用,交联作用的存在使基体链段运动受到限制,从而使其损耗模量上升,以上两种因素综合作用的结果使基体中 SiO₂ 粒子含量较少时前一种影响居主导地位,使得损耗模量下降;而 SiO₂ 粒子含量较多的情况下,交联密度明显上升,分子链段运

动受限严重,反而造成了基体损耗模量升高.实验结果表明与以上分析较为吻合.

2.4 热失重现象分析

Table 2 Ipdt temperature and TG residual indice of PMMA composites

Content of SiO ₂ (wt%)	A*	K*	T* (°C)	Ipdt (°C)	Residual percent (wt%)
0	0.406	0.911	380.25	348.63	0.0
5	0.381	0.907	358.25	327.29	3.045
10	0.425	0.848	397.20	340.80	8.260
15	0.460	0.837	427.85	351.18	12.700

Note: $T_A^* = 875A^* + 25$; $ipdt = 875A^* K^* + 25^{[5]}$

纯 PMMA 和含 15% SiO₂ 的 PMMA 有较高的热分解温度 T_d , 而 SiO₂ 含量为 5% 和 10% 的试样热分解温度 (T_d) 值较低, 试样残留物含量随 SiO₂ 含量增加而增加 (Fig3, Table2). 热分解温度 T_d 变化受两方面因素影响: (1) SiO₂ 起交联点作用使热分解温度 T_d 升高^[5]; (2) 表面处理剂在基体中聚合不完全, 分子量较低且柔性较大, 使热分解温度下降. 含 5%, 10% SiO₂ 试样由于两方面作用互为抵消, 故热分解温度 T_d 与纯 PMMA 相差不多. 而含 15% SiO₂ 的试样由于交联密度大, 其热分解温度 T_d 上升明显.

试样中残留物实际为填充的 SiO₂, 故随试样中 SiO₂ 含量的增加, 残留物含量增多.

2.5 力学性能测试

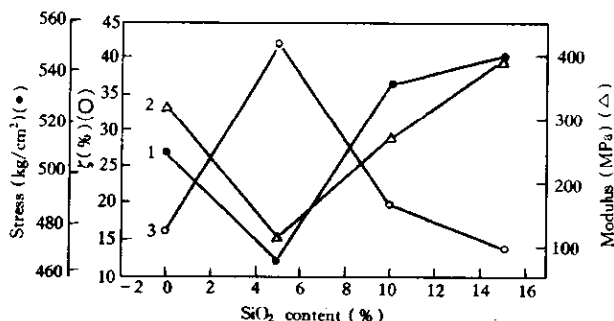


Fig. 4 Mechanical properties of the PMMA/SiO₂ composites

(●) Tensile strengths of the PMMA/SiO₂ composites

(△) Modulus of the PMMA/SiO₂ composites

(○) Elongation at break of the PMMA/SiO₂ composites

Table 3 Mechanical properties of the PMMA/SiO₂ composites

Content of SiO ₂ (wt%)	σ (kg/cm ²)	E (MPa)	ξ (%)
0	507.8	317.4	16
5	466.8	111.1	42
10	535.8	267.9	20
15	547.2	390.9	14

* The fracture type is tough fracture while the others are brittle fracture

分子链间键合的干扰,反而使基体强度下降^[6].随着 SiO₂ 粒子含量的增加,交联密度提高,有利于提高基体强度,使拉伸强度上升.当交联密度超过一定值后,由于可运动链段单元长度减小又造成拉伸强度有下降趋势,使拉伸强度趋于平缓. SiO₂ 填充对基体弹性模

SiO₂ 加入后使拉伸强度下降,而后随 SiO₂ 含量增大拉伸强度提高,基体弹性模量表现为先降低后升高的趋势,而少量 SiO₂ 粒子的填充能够提高基体的断裂伸长率 (ξ),但随着 SiO₂ 含量的增加,断裂伸长率随之下降 (Fig4, Table 3).

SiO₂ 粒子的加入起应力集中点的作用,在其含量较少时,起不到阻止裂纹扩展作用,而且由于 SiO₂ 粒子的填充增加了

量的影响因素主要有两个:一方面,由于 SiO_2 填充粒子与基体的热膨胀系数不同而产生的少量内应力以及未分散的聚结体中存在少量气泡和加工过程中带入的少量气泡造成弹性模量 E 降低^[7]. 另一方面,随着 SiO_2 填充粒子含量的增加交联度增大,使弹性模量升高. SiO_2 粒子本身模量大,它的填入也使 E 明显提高. 当 SiO_2 粒子含量较少时,前一个因素起主要作用,造成弹性模量下降. 随着 SiO_2 含量增大,交联和刚性粒子对基体弹性模量的贡献成为主要因素,故而弹性模量也随之提高. 而断裂伸长率的变化则是由于经表面处

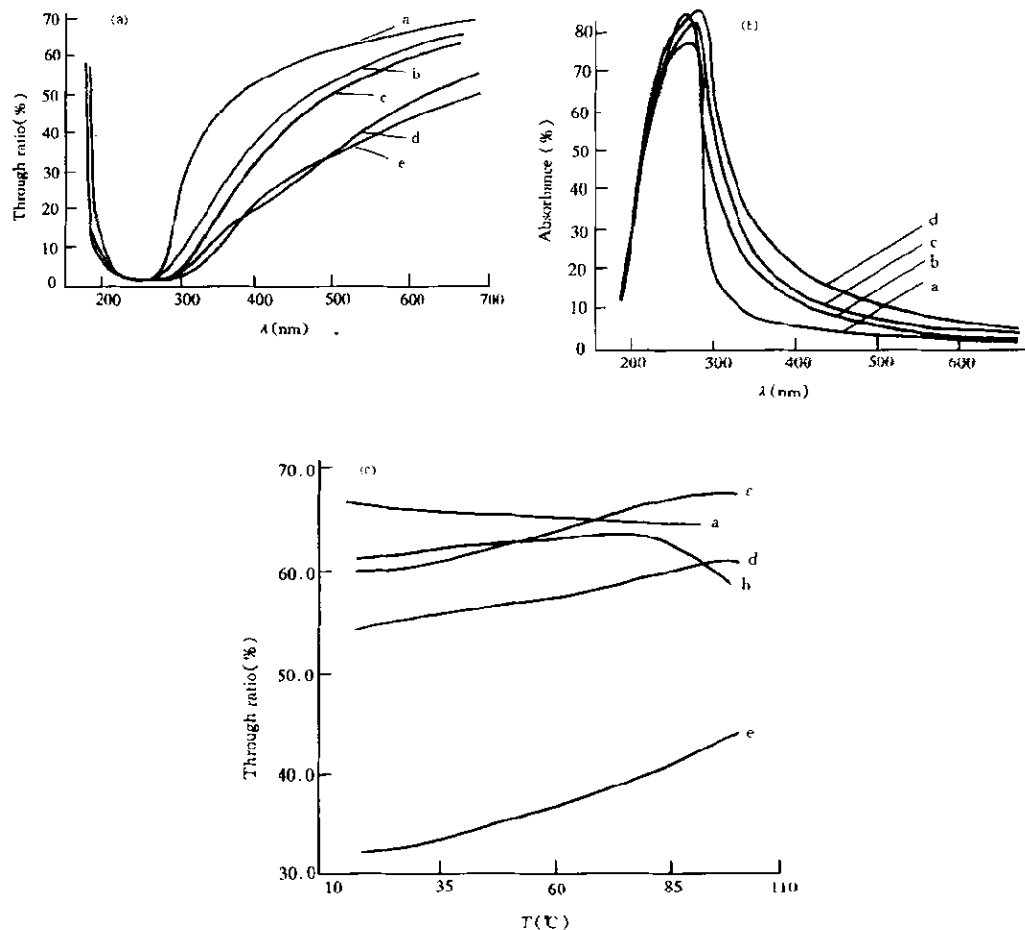


Fig. 5 The light effect of the PMMA/ SiO_2 composites

a. Transparence of the PMMA/ SiO_2 composites

b. Absorbance of the PMMA/ SiO_2 composites

c. Temperature effects on the transparence of the PMMA/ SiO_2 composites

理过的 SiO_2 粒子表面与基体间有较好的界面结合,使粒子与基体界面粘合力较高,在一定的应力条件下,少量粒子的空洞化过程将吸收相当一部分能量,使基体的韧性提高. 另外,在 SiO_2 含量较少条件下,粒子在基体中移动容易,其粘性拖滞作用也可提高基体韧

性,因而可以看到 SiO_2 含量为 5% 的试样甚至表现为韧性断裂. 另一方面,由于 SiO_2 填充粒子在基体中起交联作用,会使材料的脆性增加,随着 SiO_2 含量的增大,其结果使断裂伸长率不断下降.

2.6 SiO_2 填充对 PMMA 基体光学行为的影响

2.6.1 常温下全波长范围内的透过率、吸收率 纯 PMMA 对光线除少量反射外(主要是试样表面光洁度不很高),对 200~300 nm 的光波还有很强的吸收. 当填充了经表面处理后的 SiO_2 粒子后,由于 SiO_2 组分对光波也有吸收,并且吸收峰波长高于 PMMA 组分,致使 PMMA/ SiO_2 复合体系的吸收峰变宽并向高波长方向偏移. 各试样在波长为 200~300 nm 的紫外区时透过率均为 0,这与它们在此处的吸收最强相一致. 随波长增加,各试样的透过率均随之增大. 其中加入 SiO_2 的试样其透过率均低于纯 PMMA 试样,这是因为 SiO_2 组分粒径约为 100 多纳米,与可见光的波长为同一数量级,因而对光波也有部分的吸收和反射作用造成的. 而对于 SiO_2 组分含量为 5% 的试样来说,未经表面处理的试样其透过率要明显低于经过表面处理的试样,其原因是未经表面处理的 SiO_2 其表面自由能高,易于聚结成团,在 PMMA 中分散不均匀,因而对光线的吸收和反射都很多.

2.6.2 定波长下透过率随温度变化 在 450 nm 定波长光波照射下,纯 PMMA,处理和未处理 SiO_2 填充 PMMA 体系透过率随温度变化曲线:在低于体系玻璃化转变温度的范围内,处理 SiO_2 填充体系的透过率低于纯 PMMA,但远高于未处理 SiO_2 填充体系,这与常温下可见光区的透过率高低顺序是一致的. 随着温度的升高,纯 PMMA 的透过率稍有下降,这是由于在升温下易于运动单元对光的吸收所致. 而填充 PMMA 体系在升温过程中由于基体膨胀,单位截面积内 SiO_2 数目减小,使基体透过率有所上升,而且透过率随温度的变化在低于玻璃化温度范围内是可逆的. 值得注意的是,在升温曲线上含 5% 和 10% 处理 SiO_2 填充 PMMA 体系的透过率分别从 80 和 90℃(它们的 T_g 分别为 78 和 83℃)开始有所下降,这与它们处于玻璃化转变区有关. 在该区域材料由玻璃态向高弹态转变时,一方面由于自由体积增大,基体内部均匀程度下降,造成折光指数不同,使得透过率降低. 另一方面运动单元增多,对光波吸收增强也会使透过率降低.

REFERENCES

- 1 Suetsuge Y. The Six Annual Meeting, PPS, Nice, France, 1990, 17~18
- 2 Wang G. PPS-Regional Meeting of A/A, Shanghai, China, 1991, 189~190
- 3 Novotny V. Colloids Surfaces, 1987, 24:361~367
- 4 Kojima Y, Usuki A, Kawasumi M, et al. J mater Res 1993, 8:1185~1192
- 5 Gao Jiawu(高家武), Testing of Polymer materials(高分子材料近代测试技术), 1994, 5:74~77
- 6 Lan Liwen(蓝立文). Polymer Physics(高分子物理), 1993, 5:99~102
- 7 H S Kats, J V Milewski. Handbook of Fillers and Reinforcements for Plastics. New York: Van Nostrand Reinhold Company, 1978

STUDY OF THE POLYMETHYLMETHACRYLATE/SiO₂ NANO-COMPOSITES BY *IN-SITU* POLYMERIZATION

OU Yuchun, YANG Feng, ZHUANG Yan, QI Zongneng

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract The (PMMA)/SiO₂ nano-composites was prepared by *in-situ* polymerization, and the properties of this nano composites was studied by the SEM, DMA, TGA and so on. The obtained reveal that the inorganic component SiO₂ which has been interfacially modified was dispersed evenly in the composites, while the unmodified ones tend to agglomerated, and the mechanical properties of treated SiO₂ filled PMMA is prior to the untreated ones. It was supposed that the SiO₂ particles formed as crosslink point in the matrix because the good interfacial adhesion with PMMA while untreated ones less to do so comparely. Furthermore, the contents of the SiO₂ component also have some influence on the thermal stability, dynamic mechanical behavior, light effect and mechanical properties of the composites.

Key words Nano-composites, In-situ polymerization