

氧化铝 / 聚砜复合材料的力学性能*

Mechanical Properties of Alumina/Polysulfone Composites

中国科学院金属研究所 孙德亮 林国明 隋国鑫
中国工程物理研究院 张凯 陶萍 吴菊英

[摘要] 制备了不同尺寸 Al_2O_3 颗粒填充聚砜 (PSF) 基聚合物复合材料, 并对复合材料的拉伸性能和冲击性能进行了测试。结果显示, Al_2O_3 填充颗粒越小, 复合材料的拉伸强度越强; 纳米复合材料与微米复合材料的拉伸强度随着填充量增加表现出不同的变化趋势。PSF 基复合材料的冲击强度随填充量的增加迅速下降, 这主要是因为颗粒填料限制了基体的塑性变形能力; 填料颗粒的尺寸对冲击性能也有影响。

关键词: 聚合物基复合材料 拉伸强度 冲击强度 颗粒尺寸

[ABSTRACT] The polysulfone composites filled with Al_2O_3 particles of different size are prepared. Tensile strength and impact strength of the composites are evaluated. The smaller the particle size, the higher the tensile strength for the composites is tested. The composites with nano-sized and micro-sized particles show different trends in tensile strength with particle contents. The impact strength of polysulfone composites reduces with the increasing of the loading level, because the particle filler restricts the plastic deformation ability of matrix. However, the particle size has also effect on the impact strength.

Keywords: Polymer composites Tensile strength Impact strength Particle size

PSF 具有优异的力学性能、尺寸稳定性和化学稳定性, 可以在 149℃ 下长期使用, 广泛应用于电子电气、食品、航空和医疗等领域。目前国内的研究工作多专注于 PSF 膜材料的研究以及其化学改性^[1-3], 对 PSF 复合材料的物理改性关注较少。本文中以 Al_2O_3 颗粒作为无机填料, 添加到 PSF 基体中, 对颗粒的尺寸、填充量等因素引发力学性能变化的机理进行了阐述。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

3 种 Al_2O_3 颗粒(上海加成化工有限公司)的尺寸分

别为 2~4 μm 、500nm、90~150nm; PSF (Solvay 公司, 牌号 UdelP-1700 NT11)。

1.2 样品制备

将 Al_2O_3 颗粒于 120℃ 下在干燥箱中干燥 3h, 与 PSF 基体混合经双螺杆挤出机熔融共混(120r/min); 粉碎, 在 120℃ 下干燥 3h, 经注塑机注塑(FT-200, 丰铁机械有限公司), 注塑温度 300℃, 模温设定为 150℃, 3 段注射压力依次为 30MPa、90MPa、70MPa。经注塑成型的样品条在 120℃ 下退火处理 2h, 自然冷却至室温。

1.3 性能测试

按照 GB/T 1040—2008, 使用计算机控制电子万能试验机(长春智能仪器设备有限公司, WDW-02)测试复合材料的拉伸强度; 传感器最大负荷为 2000N, 拉伸速度为 5mm/min。

按照 GB/T 1043—2008, 使用设备为计算机控制记忆式冲击试验机(长春智能仪器设备有限公司, JJ-20)测试复合材料的冲击强度; 摆锤能量为 2J。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的拉伸强度

图 1 是 3 种不同颗粒填充 PSF 复合材料的拉伸强

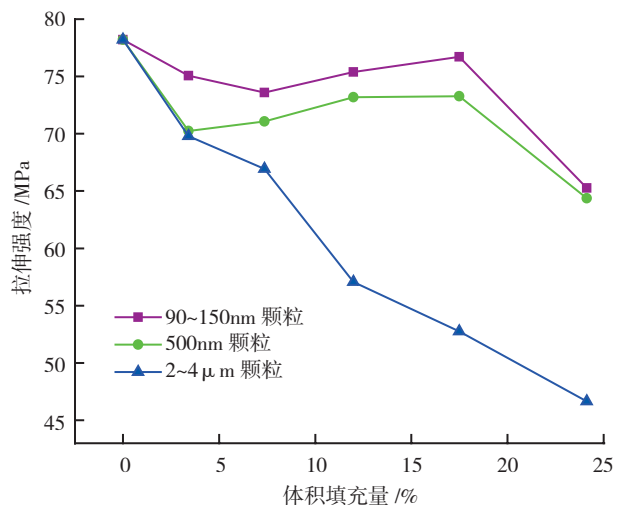


图 1 不同系列 Al_2O_3 /PSF 复合材料的拉伸强度
Fig.1 Tensile strength of different Al_2O_3 /PSF composites systems

* 国家自然科学基金委员会和中国工程物理研究院联合基金项目 (11176034) 资助。

度。在相同填充量下,纳米颗粒填充复合材料的拉伸性能优于微米填充,而且,颗粒尺寸越小,拉伸强度越高。随着填充量的增加,微米颗粒填充与纳米颗粒填充的拉伸强度展现出完全不同的变化趋势。微米颗粒填充复合材料的拉伸强度展现出单边下降的趋势;两种不同尺寸纳米颗粒填充的变化趋势基本一致,最初拉伸强度随颗粒填充体积的增加而下降,随后拉伸强度略有改善,而填充体积达到 24.12% 时,拉伸性能迅速下降。

颗粒填充型聚合物复合材料的拉伸性能同时受到颗粒尺寸、颗粒填充量以及填料与基体之间界面结合状态等诸多因素的影响。

2.1.1 微米 Al₂O₃ 颗粒填充复合材料的拉伸强度

微米颗粒填充 PSF 基本上没有颗粒团聚的存在,在考察拉伸性能的影响因素时相对简单。为了评估颗粒填充 PSF 的拉伸性能,众多研究者基于不同的假设,提出了众多计算公式^[4-7]。

假设填充颗粒在拉伸过程中不传递载荷,而且也不会产生不利影响,那么复合材料的拉伸性能只与基体有关,拉伸强度取决于扣除颗粒后的 PSF 基体的体积含量,于是可以得到一个与填料的填充体积呈线性相关的方程:

$$\sigma_c = \sigma_m (1 - V_p)$$

式中, σ_c 和 σ_m 分别是复合材料与 PSF 基体的拉伸强度; V_p 是填料颗粒的体积填充量。

Nielsen 方程通常用于预测填料与基体之间界面结合较差的时候的拉伸强度^[8],方程为:

$$\sigma_c = \sigma_m (1 - V_p^{2/3}) Q$$

其中, Q 与应力传递不连续性引发的结构上的薄弱点以及两相界面上应力集中有关。当没有应力集中存在的时候, Q 值最大趋向于 1。

基于无机填料与聚合物基体之间没有界面结合的假设, Nicolais 和 Nicodemo 提出了计算方程^[9]:

$$\sigma_c = \sigma_m (1 - 1.21V_p^{2/3}) Q$$

图 2 是微米颗粒填充 PSF 复合材料的试验值与理论值的对比。其中方程中的 Q 暂时取值为 1,即假设没有应力集中效应存在。

在图 2 中,拉伸强度的试验值低于线性方程的值,高于 Nicolais 方程值,而与 Nielsen 方程值相近。对比结果表明,2~4 μm Al₂O₃ 颗粒填充 PSF 复合材料中,填料颗粒与基体之间有弱的界面结合作用。复合材料在受到拉伸应力时,填料颗粒无法有效终止银纹扩展或者有效传递应力载荷,所以拉伸强度低于一般线性方程。试验值与 Nielsen 方程值相近,在体积填充量较高(>10vol%)时,试验值略低于方程值,表明在较高填充量下,填料颗粒带来了轻微的应力集中效应。而

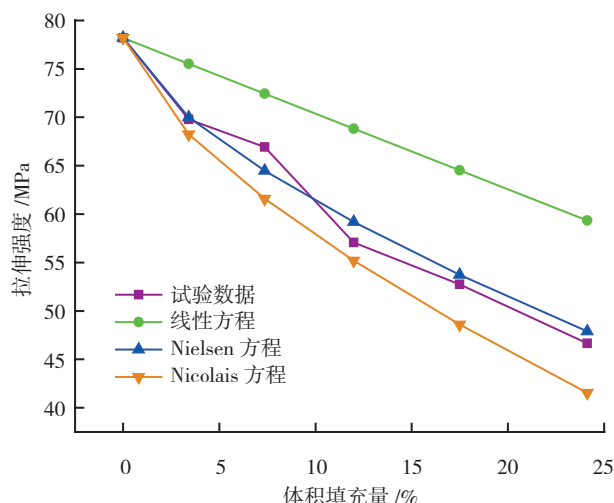


图2 2~4 μm Al₂O₃/PSF 复合材料拉伸强度的试验值与理论方程值
Fig.2 Experimental data and theoretical values of tensile strength of 2~4 μm Al₂O₃ composites

两相之间存在的弱的界面结合作用,所以拉伸强度试验值略高于以没有界面结合为假设前提的 Nicolais 方程值。

2.1.2 纳米 Al₂O₃ 颗粒填充复合材料的拉伸强度

对纳米颗粒填充,纳米颗粒表面能高,表面原子严重失配,处于高度的活化态,与基体直接的界面结合要强于微米颗粒;较强的界面结合作用,使得纳米颗粒在复合材料在受到拉伸应力时,可以有效的分散载荷,拉伸强度较高。在图 1 中,纳米颗粒填充复合材料的拉伸性能优于微米颗粒填充,而且颗粒越小,拉伸强度越高。

同时,因为纳米颗粒具有较高的表面能,在聚合物基体中往往发生颗粒团聚;纳米颗粒团聚也是影响复合材料拉伸强度的重要因素之一。

2.2 Al₂O₃ 颗粒填充 PSF 复合材料的冲击性能

图 3 是不同尺寸的 Al₂O₃ 颗粒填充 PSF 基体复合材料的冲击强度。随着颗粒填充量的增加,复合材料的冲击强度整体上呈下降的趋势。实际上,PSF 基体本身分子链刚性比较大,柔顺性较差,分子链段不能自由弯曲、旋转,当向 PSF 基体中添加无机填料时,容易引发冲击韧性的迅速恶化。在复合材料中,随着 Al₂O₃ 颗粒填充量的增加,填料颗粒之间基体的塑性变形能力受到极大的限制,受到冲击时吸收的能量变少,冲击强度下降;同时随着填充量的增加,Al₂O₃ 颗粒之间的距离变小,甚至开始相互接触,复合材料应力环境发生改变,降低了材料整体的冲击韧性。

填料颗粒的尺寸同样对复合材料的冲击强度有显著的影响。基体与填料之间存在着弱的界面结合作用力,当复合材料受到冲击应力的作用、填料颗粒赤道受

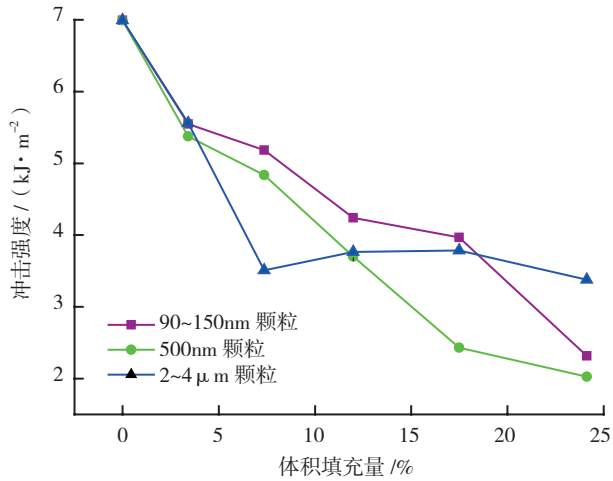


图3 不同系列的Al₂O₃/PSF复合材料的冲击强度
Fig.3 Impact strength of different Al₂O₃/PSF composite systems

力时,颗粒顶端容易产生裂缝孔洞,发生剪切屈服,吸收部分能量,起到了部分增韧的作用。纳米颗粒改善了填料与基体的相容性,颗粒越小,比表面积越大,发生在相界面上的剪切屈服吸收的能量越多^[10]。在试验中,90~150nm Al₂O₃ 颗粒填充 PSF 复合材料的冲击性能优于 500nm 填充。而对于 2~4 μm 的 Al₂O₃ 颗粒填充复合材料,颗粒尺寸较大,对基体连续性破坏较大,但是也不会发生颗粒的大规模团聚,其冲击性能是各种因素综合作用的结果。

3 结论

(1) Al₂O₃/PSF 复合材料的拉伸强度随填料颗粒的减小而增大,根据经验公式的测算,微米颗粒与复合材料之间的界面结合较弱,纳米颗粒填充复合材料的拉伸强度受纳米颗粒团聚、界面、填充量等因素的综合影响,变化趋势为先降低、再升高、后突然降低。90~150nm Al₂O₃ 颗粒在填充体积为 17.49% 时,复合材料达到最高的拉伸强度 76.7MPa。

(2) Al₂O₃ 颗粒填充 PSF 基复合材料的冲击强度,随着填充量的增加而降低,这主要由基体本身性质和填料对塑性变形限制作用决定。颗粒填料的尺寸同样对冲击强度有影响,90~150nm Al₂O₃ 颗粒填充复合材料的冲击强度综合表现最好。

参考文献

[1] 张鹤. 亲水改性聚砜材料的合成及其膜的制备 [D]. 北京: 北京化工大学, 2012.
[2] Meng J, Yuan J, Kang Y, et al. Surface glycosylation of polysulfone membrane towards a novel complexing membrane for boron removal. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 368 (1):197-207.

[3] Kim K, Lee K, Cho K, et al. Surface modification of polysulfone ultrafiltration membrane by oxygen plasma treatment. *Journal of Membrane Science*, 2002, 199 (1):135-145.
[4] Landon G, Lewis G, Boden G. The influence of particle size on the tensile strength of particulate-filled polymers. *Journal of Materials Science*, 1977, 12 (8):1605-1613.
[5] Sumita M, Tsukumo Y, Miyasaka K, et al. Tensile yield stress of polypropylene composites filled with ultrafine particles. *Journal of Materials Science*, 1983, 18 (6):1758-1764.
[6] Danusso F, Tieghi G. Strength versus composition of rigid matrix particulate composites. *Polymer*, 1986, 27 (9):1385-1390.
[7] Liang J, Li R. Prediction of tensile yield strength of rigid inorganic particulate filled thermoplastic composites. *Journal of Materials Processing Technology*, 1998, 83 (1):127-130.
[8] Nielsen L E. Simple theory of stress-strain properties of filled polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 1966, 10 (1):97-103.
[9] Nicolais L, Nicodemo L. Strength of particulate composite. *Polymer Engineering & Science*, 1973, 13 (6):469.
[10] 朱雅红, 马晓燕, 陈娜. 聚合物基复合材料的界面及改性研究. *玻璃钢/复合材料*, 2005, 3:44-48.

(责编 良辰)

(上接第 85 页)

参考文献

[1] 吴平平, 冯东东, 韩哲文. 超级纤维——PBO 的进展. *中国科技成果*, 2004(16):20-23.
[2] 李世涛, 乔学亮, 陈建国. 纳米复合吸波材料的研究进展. *宇航学报*, 2006, 27(2):317-322.
[3] Nornikman H, Ahmad B H, Abdul Aziz M Z A Malek, M F A. Study and simulation of an edge couple split ring resonator (EC-SRR) on truncated pyramidal microwave absorber. *Progress In Electromagnetics Research* 2012, 12(7): 319-334.
[4] 谷国强, 苏勋家, 侯根良, 等. 涂覆型吸波材料的研究现状及展望. *飞航导弹*, 2010(11):85-89.
[5] 康永. 吸波材料研究进展. *江苏陶瓷*, 2011(1):11-13.
[6] Dubnikova I, Kuvardina E, Krashennnikov V. The effect of multiwalled carbon nanotube dimensions on the morphology, mechanical, and electrical properties of melt mixed polypropylene-based composites. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117(1): 259-272.
[7] Qing Y, Zhou W, Luo F. Epoxy-silicone filled with multi-walled carbon nanotubes and carbonyl iron particles as a microwave absorber. *Carbon*, 2010, 48(14): 4074-4080.
[8] Wang Z, Zhao G. Microwave absorption properties of carbon nanotubes-epoxy composites in a frequency range of 2-20 GHz. *Open Journal of Composite Materials*, 2013, 3(2): 17-23.
[9] Cheng B, Meifang Z, Qinghong Z. Electromagnetic wave absorption properties of multi-walled carbon nanotubes decorated with La-doped BaTiO₃ nanocrystals synthesized by a solvothermal method. *Materials Chemistry and Physics*, 2011, 1(15): 596-599.
[10] Wang G, Chen X, Duan Y. Electromagnetic properties of carbon black and barium titanate composite materials. *Journal of Alloys and Compounds*, 2008, 454(1): 340-346.

(责编 小城)