

聚丙烯/ 纳米蒙脱土复合材料的超声研究

徐 进¹, 胡建恺¹, 张谦琳², 潘志云¹, 阳明书³, 杨红伟³, 张送根⁴

(1. 中国科技大学 电子工程与信息科学系, 合肥 230026, 2. 中国科技大学研究生院, 北京 100039,
3. 中国科学院化学所, 北京 100080, 4. 中国科学院电子所, 北京 100080)

摘要: 文章对用熔体插层方法制备的聚丙烯/ 蒙脱土纳米复合材料进行了超声实验研究。对一组采用不同蒙脱土掺杂比及不同方法掺杂的样品用超声脉冲回波法和声显微法测量了在不同频率下的纵波、横波声速, 计算了这组样品的剪切模量、杨氏模量、泊松比和声品质因数, 并据此分析了材料的特点。

关键词: 聚丙烯/ 蒙脱土纳米复合材料; 声速; 弹性模量

中图分类号: TB559

文献标识码: A

Ultrasonic study on polypropylene/ montmorillonite nanocomposites

XU Jin¹, HU Jian-kai¹, ZHANG Qian-lin², PAN Zhi-yun¹,

YANG Ming-shu³, YANG Hong-wei³, ZHANG Song-geng⁴

(1. University of Science & Technology of China, Hefei 230026, China; 2. Graduate School of USTC Beijing 100039, China;
3. Institute of Chemistry, CAS, Beijing 100080, China; 4. Institute of Electronics, CAS, Beijing 100080, China)

Abstract: Polypropylene/ montmorillonite nanocomposites prepared by melt intercalation were studied with ultrasonic methods. Ultrasonic velocities of the samples of different proportion of clay and different adding methods were measured with different frequencies using ultrasonic PEO and acoustic microscopy. The elastic constants, viscous coefficients, Poisson ratios and acoustic quality factors were calculated. The results showed the characters of the materials.

Keywords: Polypropylene/ montmorillonite nanocomposites; acoustic velocity; elastic constant

1 引 言

聚丙烯(PP) 作为一种通用塑料, 具有较优良的综合性能。但是, 同传统工程塑料相比, 存在强度和弹性模量较低, 耐候性差, 收缩率大等缺点。多年来, 人们探索多种化学方法和物理方法对其进行改性, 以扩大其应用范围, 延长使用寿命^[1]。近年来, 由于纳米材料的发展, 无机层状硅酸盐/ 聚合物纳米复合材料的研究成为热点。由于纳米尺度效应, 在无机物含量较少的条件下(一般不超过 5wt%), 聚合物复合材料的强度、刚性、耐热性和加工性能等大为提高, 同时其冲击韧性又能基本保持, 因而被认为是新一代新型高性能复合材料^[1]。

迄今, 对此类材料的力学性能的研究主要用传统的力学方法, 其缺点是所需样品尺寸大, 精度和重复性较差。本文采用超声方法对聚丙烯/ 纳米蒙脱土(PP/MMT) 复合材料的声学性能和力学性能进行测试研究。

2 实验原理和方法

声波在有损耗各向同性固体介质中传播, 并当 $(\omega\eta_{44}/C_{44})^2 < 1$, 横波相速度为:

$$V_s^2 = \frac{C_{44}}{\rho} \left[1 + \frac{3}{4} \left(\frac{\omega\eta_{44}}{C_{44}} \right)^2 - \frac{1}{8} \left(\frac{\omega\eta_{44}}{C_{44}} \right)^4 \right] \quad (1)$$

纵波相速度为:

$$V_l^2 = \frac{C_{11}}{\rho} \left[1 + \frac{3}{4} \left(\frac{\omega\eta_{11}}{C_{11}} \right)^2 - \frac{1}{8} \left(\frac{\omega\eta_{11}}{C_{11}} \right)^4 \right] \quad (2)$$

式中, C_{44} 、 C_{11} 为弹性常数, η_{44} 、 η_{11} 为粘滞系数^[3, 4]。横波、纵波声品质因数分别为:

$$Q_s = \frac{C_{44}}{\omega\eta_{44}}, \quad Q_l = \frac{C_{11}}{\omega\eta_{11}} \quad (3)$$

用超声方法, 测定在不同频率下的声速, 以式(1)、式(2)用最小二乘法拟合, 可求出 C_{44} 、 η_{44} 和 C_{11} 、 η_{11} 。

常用切变模量 G 、杨氏模量 E 和泊松比 σ 来表征其弹性和力学性质, 定义拉美常数 $\lambda = C_{12}$, $\mu = C_{44}$, $C_{12} = C_{11} - 2C_{44}$, 有如下关系:

$$G = \mu, \quad E = \frac{\mu(3\lambda + 2\mu)}{\lambda + \mu}, \quad (4)$$

$$\sigma = \frac{\lambda}{2(\lambda + \mu)}$$

本文实验采用两种仪器测量样品的声速, 一是自制

收稿日期: 2000-01-21; 修回日期: 2000-05-15

国家自然科学基金资助项目(19874059, 59871048)

作者简介: 徐进(1974), 男, 湖北人, 硕士研究生, 研究方向: 声显微学及超声。

精密超声声速声衰减自动跟踪测试仪, 频率范围 1MHz~ 14MHz, 声时误差小于±0. 5ns。另一种仪器是俄制扫描声学显微镜, 测试频率为 25MHz、50MHz 和 100MHz, 声时误差±5ns。制备了一组系列实验样品: No. 1、2、3、4、5, 其中 No. 1 为纯聚丙烯, No. 2、3、4 为用熔体插层法制备的 PP/ MMT 复合材料, 含蒙脱土分别为 1wt%、2wt% 和 4wt%; No. 5 为常规方法制备的 PP/ MMT 复合材料, 含蒙脱土 2wt%。

3 实验结果与讨论

纵波及横波声速测量结果见表 1, 由不同频率的纵波声速和横波声速拟合出弹性模量 C_{11} 、 C_{44} 、 C_{12} 及粘滞系数 η_{11} 、 η_{44} 、 η_{12} 列于表 2 中, 有关力学参数 G 、 E 、 σ 和声品质因数 Q_s 、 Q_1 列于表 3 中, 各样品的纵波声速随频率的变化见图 1, 不同样品切变模量 G 和杨氏模量 E 的变化见图 2。

表 1 纵波、横波声速(m/s)

频率/ MHz	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
3. 5(纵)	2343	2443	2441	2470	2445
5(纵)	2372	2479	2476	2504	2475
7(纵)	2417	2521	2525	2557	2523
25(纵)	2648	2709	2723	2730	2674
50(纵)	2699	2761	2779	2793	2746
100(纵)	2648	2735	2723	2730	2674
5(横)	819	880	906	1077	900
10(横)	906	1110	1160	1271	1129

表 2 弹性模量(10^8N/m^2)和粘滞系数(Ns/m^2)

样品	C_{11}	C_{44}	C_{12}	η_{11}	η_{44}	η_{12}
No. 1	48. 307	5. 612	37. 084	42. 925	5. 855	31. 215
No. 2	52. 026	5. 621	40. 783	55. 102	10. 234	34. 634
No. 3	52. 238	5. 852	40. 534	51. 866	11. 193	29. 480
No. 4	54. 117	9. 224	35. 729	50. 744	13. 158	24. 429
No. 5	53. 281	5. 994	41. 292	46. 582	10. 713	25. 157

表 3 力学参数和声品质因数

样品	密度 ρ 10^3 $/(\text{kg/m}^{-3})$	切变 模量 G 10^8 $/\text{N}\cdot\text{m}^{-2}$	杨氏 模量 E 10^8 $/(\text{N}\cdot\text{m}^{-2})$	泊松比 σ	纵波声 品质 因数 Q_1	横波声 品质 因数 Q_s
No. 1	0. 904	5. 6115	16. 097	0. 0657	3. 5822	3. 0506
No. 2	0. 904	5. 6214	16. 183	0. 0606	3. 0054	1. 7484
No. 3	0. 906	5. 8520	16. 818	0. 0631	3. 2059	1. 6642
No. 4	0. 915	9. 2240	25. 779	0. 1026	3. 3984	2. 2315
No. 5	0. 915	5. 9943	17. 223	0. 0634	3. 6409	1. 7811

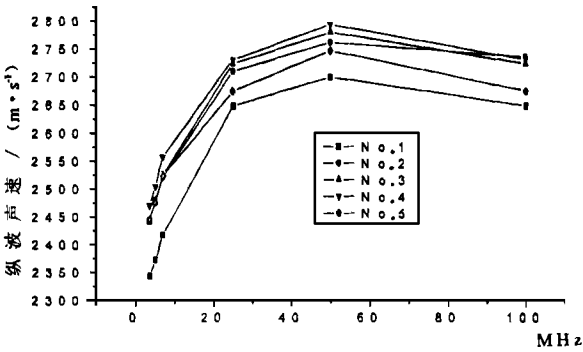


图 1 纵波声速与超声频率的关系

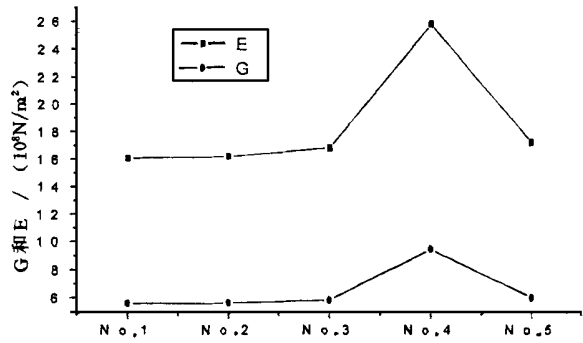


图 2 不同样品 G、E 值的变化

从图 1 可知, 在 3. 5MHz~ 50MHz 频段, 随频率的升高, 纵波声速均有较大增长, 这说明各样品都存在较大的频散现象。至 50MHz, 各样品的声速达到最高值, 在 50MHz~ 100MHz 频段, 声速平稳, 略有下降。比较样品 3 和样品 5 的声速-频率关系, 可知同种比例的蒙脱土掺杂的复合材料(2wt%), 用熔体插层法制备的纳米复合材料(No. 3) 的声速大于常规方法制备的复合材料(No. 5)。图 1 还表明, 样品 4 的声速在各个频段均比其它样品大。理论上纵波声速是与 C_{11} 直接相关的, 因而与材料的刚性是紧密联系的。由图 2 可看到 No. 2、3、5 样品的 G 、 E 值与纯聚丙烯相比并无很大优势, 而样品 No. 4 的 G 和 E 则有大幅度增长, 这说明对于用熔体插层法制备的 PP/ MMT 复合材料, 当蒙脱土掺杂为 4wt% 时才能对材料的力学性能有较大改善。

参考文献:

[1] 漆宗能. 一种聚酰胺/ 粘土纳米复合材料及其制备方法 [P], 中国: CN96105362. 3, 1996, 12. 24
[2] B. A. Auld. Acoustic Fields and Waves in Solids [M]. New York: John Wiley & Sons, 1973. 89-91
[3] 罗喜胜. 纳米 Al_2O_3 块体声学力学参数测试与研究 [D]. 安徽合肥: 中国科技大学, 1997. 16-21.