

超细空心微珠填充聚氯乙烯复合材料的研究

万超瑛 张 勇

徐 宏 古宏晨 黄 伟

(上海交通大学高分子材料研究所,上海 200240) (上海交通大学纳米科学与技术工程中心,上海 200030)

摘要 选用三种不同粒径(2 μm 、3.8 μm 和 11 μm)的空心微珠制备了聚氯乙烯/空心微珠(PVC/GB)复合材料。研究了GB的粒径、表面处理剂及其用量对复合材料力学性能、介电性能和阻燃性等的影响,并与PVC/超细 CaCO_3 复合材料的性能进行了对比。结果表明,经硅烷偶联剂处理的GB与PVC基体之间存在着良好的界面粘附作用;在体积分数0~11%范围内,粒径为3.8 μm 的GB能同时提高PVC复合材料的力学性能、介电性能和阻燃性能,且GB改性效果明显优于超细 CaCO_3 填充体系。该复合材料能作为轻质、高强度和阻燃的电缆护套材料使用。

关键词 空心微珠 聚氯乙烯 复合材料 填充 改性

我国是以煤炭为主要能源的国家,火力发电在我国占有重要地位。目前我国是世界上粉煤灰排放量最大的国家之一,然而长期以来,粉煤灰在我国的利用率极低,堆积并占用了大量的土地,造成了严重的环境污染。自1973年美国Beclow博士论述了从粉煤灰中提取空心微珠的可能性以来,粉煤灰空心微珠的研究和应用越来越受到人们的关注。

空心微珠属于铝硅酸类无机粉体材料,主要成分为 SiO_2 、 Al_2O_3 ,其外观为自由流动的透明或半透明的中空非晶质玻璃球体^[1]。空心微珠具有质轻、低导热、无毒、不燃、化学稳定性好、高分散等优点,可以应用于很多材料领域以提高或改善材料的耐水性、压缩强度、收缩率和冲击强度等。此外,它还具有保温隔热、防火耐水、防辐射、耐腐蚀、自润滑、绝缘、反光,以及无毒等优异性能,可广泛应用于热塑性、热固性树脂基复合材料。球形空心微珠的应力集中力小,可大大提高复合材料的力学性能;同时由于其流动性极佳,在加工中可以降低对设备的磨损,改善制备工艺。因此,研究和开发空心微珠填充聚合物复合材料具有一定的实用价值。

据报道,目前我国每年聚氯乙烯(PVC)制品的产量为280万t左右,其中有25万t制品可填充空心微珠,这样每年可节省树脂12.5万t^[2]。近年来,微米级空心微珠已经用于增韧硬质PVC和PP体系^[3,4],而有关PVC/空心微珠电缆或护套复合材料的研究极为少见。笔者采用硅烷偶联剂对空心微珠进行表面活化改性,探讨了空心微珠的粒径和用量对填充PVC复合材料形态、力学性能、介电性能和阻燃性能的影响;而且与超细 CaCO_3 填充体系进行了性能对比;研究了复配填充空心微珠-超细 CaCO_3 对PVC复合材料力学性能的影响。此项研究

为进一步开发新型的PVC/空心微珠阻燃电线电缆材料作了一定的探索性工作,同时也扩大了空心微珠的应用领域。

1 实验部分

1.1 原材料

PVC: WS 1300S, 上海氯碱化工股份有限公司;
空心微珠(GB): 粒径分别为2 μm (GB1)、3.8 μm (GB2)和11 μm (GB3), 密度为1.8~2.2 g/ cm^3 , 自制;

硅烷偶联剂: KH-560, 南京曙光化工总厂;

复合铅盐稳定剂: 市售;

增塑剂: 邻苯二甲酸二辛酯(DOP), 市售;

润滑剂: 硬脂酸, 工业级, 市售。

1.2 实验仪器、设备

双辊开炼机: 上海橡胶机械厂;

平板硫化机: 浙江湖州宏图机械有限公司;

超声波清洗器: SCSF-B型, 上海申波超声公司;

扫描电子显微镜(SEM): Hitachi S 2150型, 日本日立公司;

万能试验机: Instron 4465型, 英国Instron公司;

氧指数仪: HC-2型, 江宁分析仪器厂;

超高阻计: ZC-43型, 上海第六电表厂。

1.3 空心微珠的表面处理

先将空心微珠烘干, 然后采用预处理法对其进行表面活化处理。具体作法是, 将KH-560配制成10%的无水乙醇溶液, 其中KH-560用量为空心微珠用量的1.5%。将该溶液与一定量的空心微珠在50℃下混合30 min, 然后在100℃烘箱中放置2~3

h, 备用。

1.4 复合材料的制备

将 100 份 PVC、3 份复合铅盐稳定剂、40 份 DOP、0.2 份硬脂酸和不同用量经表面处理的空心微珠混合均匀, 在加热至 165℃ 的双辊开炼机上混炼 10 min, 制得 PVC/GB 复合材料。

将 PVC/GB 复合材料在平板硫化机上压制厚度为 1 mm 和 2 mm 的试片, 用于结构表征和性能测试。压制条件为: 170℃ 下 20 MPa 热压 5 min, 室温下 10 MPa 冷压 3 min。

1.5 结构表征与性能测试

拉伸性能按照 ASTM D 638-91 用万能试验机测试;

将拉伸试样在液氮中低温脆断, 断面经表面喷金后, 用 SEM 观察其断面形貌并拍照;

体积电阻率按照 GB1410-89 用超高阻计测定, 测试温度为 20℃;

阻燃性能按照 GB/T 2406-1993 用氧指数仪测试。

2 结果与讨论

2.1 GB 对 PVC/GB 复合材料力学性能的影响

2.1.1 GB 粒径的影响

空心微珠 (GB) 为光滑均匀的球形, 但是粒径分布不一。笔者将 6 种粒径为 2~12 μm 的 GB 与 PVC 进行熔融共混, 制得 PVC/GB 复合材料。GB 粒径对 PVC 复合材料力学性能的影响如图 1 所示。由图 1 可见, 粒径为 2 μm、3.8 μm 和 11 μm 三种粒径的 GB 所制备的 PVC 复合材料均具有较高的拉伸强度和断裂伸长率, 符合 GB 8815-88《电线电缆用软聚氯乙烯塑料》的要求。

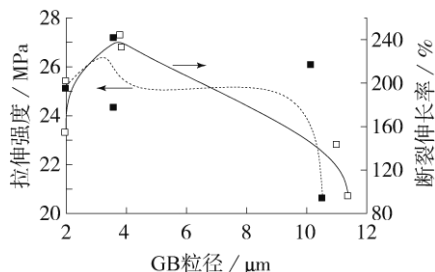


图 1 GB 粒径对 PVC/GB 复合材料力学性能的影响

2.1.2 GB 用量的影响

GB 用量对 PVC/GB 复合材料力学性能的影响见图 2。由图 2 a 可见, 在体积分数为 0~16% 范围内, GB1 和 GB3 填充的 PVC 复合材料的拉伸强度随 GB 用量的增加呈降低趋势, 而 PVC/GB2 复合材料

的拉伸强度随 GB2 用量的增加呈先增大而后降低的趋势, 在 GB2 体积分数为 11% 时达到最大值。图 2 b 中, PVC/GB2 复合材料的断裂伸长率变化较为平缓。因此, GB2 填充体系能够同时兼顾良好的拉伸强度和较高的断裂伸长率。

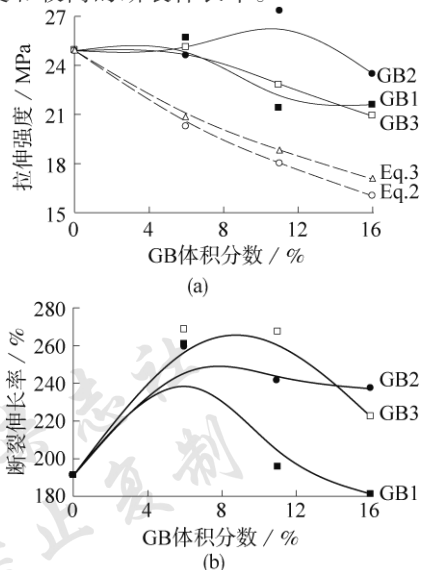


图 2 GB 用量对 PVC/GB 复合材料力学性能的影响

为了说明 GB 与 PVC 基体之间的相互作用, 笔者采用 Nielsen 公式^[5]对 PVC/GB 体系的力学行为进行模拟。根据 Nielsen 公式, 假定填充复合材料的拉伸屈服强度由基体的有效承载面积决定, 则填充前后材料的拉伸屈服强度存在如 (1) 式的关系:

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym}(1 - a\phi^b) \quad (1)$$

式中: σ_{yc} ——复合材料的拉伸屈服强度;

σ_{ym} ——聚合物基体的拉伸屈服强度, 取决于单位面积承载的有效载荷;

a, b ——常数, 与体系的应力集中、粘附和粒子的几何形状有关;

ϕ ——填料的体积分数。

如果聚合物基体与球形粒子之间没有粘附作用, 则基体发生无规则破坏, (1) 式可改写为 (2) 式^[6]:

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym}(1 - 1.21\phi^{2/3}) \quad (2)$$

如果基体与粒子之间存在一定的界面粘附作用, 则当基体发生小变形时, 界面层能够传递小部分应力, 随着形变的增大, 基体与粒子之间发生脱粘破坏。这时拉伸屈服强度是由键接强度和粘附强度产生的, 则 (1) 式可修正为 (3) 式^[7]:

$$\sigma_{yc} = \sigma_{ym}(1 - 1.07\phi^{2/3}) \quad (3)$$

根据 (2) 式和 (3) 式, PVC/GB 复合材料拉伸强

度测试的拟合曲线(Eq. 2、Eq. 3)如图2a所示。由图2a可见,PVC/GB复合材料的拉伸强度均大于理论方程的拟合结果,说明PVC与GB之间存在一定的界面粘附作用。

图3为PVC/GB2复合材料试样断面形貌的SEM照片。由图3可见,GB2粒子表面粗糙,直观地表明GB与PVC基体粘结良好。

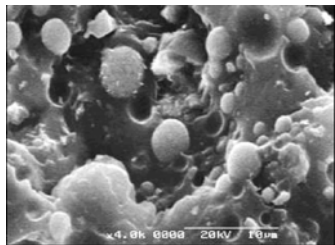


图3 PVC/GB复合材料试样断面形貌的SEM照片

为了进一步说明GB的填充改性作用,笔者将超细CaCO₃按照同样方法进行表面处理,然后对PVC进行填充改性。PVC/GB2、PVC/超细CaCO₃的力学性能测试结果如图4所示。由图4可知,在一定的用量范围内,PVC/超细CaCO₃复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均低于PVC/GB2复合材料,说明GB的填充改性效果优于超细CaCO₃。

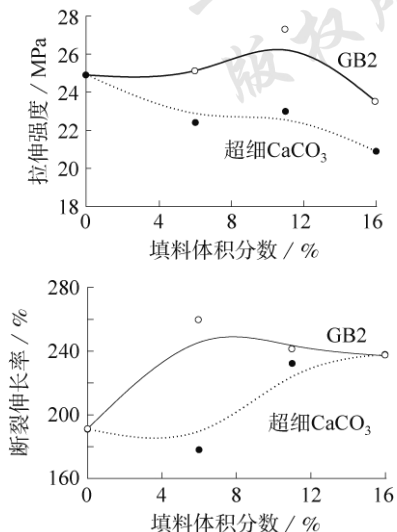


图4 GB2与超细CaCO₃填充PVC复合材料的力学性能对比

为了研究GB2与超细CaCO₃复配填充PVC的改性效果,笔者将两者复配使用,在保持GB2体积分数为11%的条件下,探讨了超细CaCO₃用量对PVC复合材料力学性能的影响。结果表明,PVC复合材料的拉伸强度和断裂伸长率均随超细CaCO₃用量的增加而逐渐降低,符合一般的填充改性规律。

2.2 PVC/GB2复合材料的介电性能

图5为PVC/GB2、PVC/超细CaCO₃两种复合

材料的介电性能比较。由图5可见,GB2和超细CaCO₃均提高了复合材料的体积电阻率,但当填料的体积分数超过11%后,PVC/超细CaCO₃复合材料的电绝缘性能开始降低,因此可以说PVC/GB2体系的介电性能优于PVC/超细CaCO₃体系。

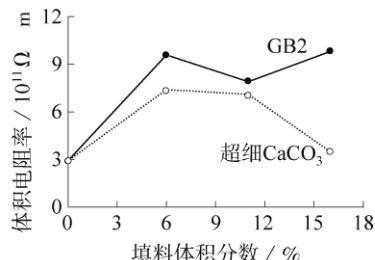


图5 填料用量对PVC复合材料介电性能的影响

2.3 PVC/GB2复合材料的阻燃性能

PVC含有56%以上的氯元素,因而具有较好的阻燃性能,但是油酯类增塑剂DOP的大量加入,使得体系中的含氯量显著下降。当材料燃烧时所产生的氯化氢的浓度不足以稀释氧气和覆盖材料表面形成保护层的浓度时,PVC的阻燃性能会急剧降低^[8]。图6示出PVC/GB2复合材料的阻燃性随GB2用量增加的变化情况。由图6可见,PVC/GB2复合材料的氧指数随GB2的增加而增大,在GB2体积分数为31%时,氧指数达到42%,比未改性PVC体系的氧指数提高了1倍多,说明材料的阻燃性能显著提高。

PVC电缆材料通常要求具有较高的阻燃性能,这一般可通过加入锑系阻燃剂予以解决,然而阻燃剂的大量加入会损害材料的力学性能。而GB2的加入不仅降低了PVC复合材料的成本,提高了阻燃性能,而且在一定用量范围内还能改善复合材料的力学性能。加之GB无毒无害,因此可以说它是一种极具潜力的功能性填料。

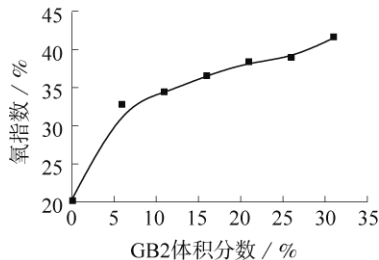


图6 GB2用量对PVC/GB2复合材料阻燃性能的影响

3 结论

(1)在成分相同的情况下,超细空心微珠的粒径、表面处理和用量对PVC/GB复合材料的性能具有不同的影响。

(2) 在体积分数 0 ~11% 范围内, 采用硅烷偶联剂 KH-560 对超细空心微珠进行表面处理, 粒径为 3.8 μm 的空心微珠能同时提高 PVC 复合材料的力学性能、介电性能和阻燃性能, 并且具有降低成本和环保的优点。

(3) 在体积分数 0 ~16% 范围内, 超细空心微珠对于 PVC 的改性效果优于超细 CaCO_3 。

参考文献

- 1 王栋知. 超细玻璃微珠的理化特性及复合化玻璃微珠的研究. 中国粉体技术, 1995(3): 7
- 2 苑金生. 粉煤灰空心微珠的开发与应用. 房材与应用, 1997(4): 26
- 3 沈志刚, 王明珠, 麻树林, 等. 空心微珠改性硬质聚氯乙烯复合

材料的应用研究. 中国塑料, 2002(5): 55

- 4 沈志刚, 王明珠, 麻树林, 等. 空心微珠填充聚丙烯复合材料的研究. 中国塑料, 2001(8): 32
- 5 Nicolais L, Narkis M. Stress-strain behavior of styrene-acrylonitrile/glass bead composites in the glassy region. Polym Eng Sci, 1971(11): 194
- 6 Nicolais L, Nicodemo L. Effect of particles shape on tensile properties of glassy thermoplastic composites. Int J Polym Mater, 1974(3): 229
- 7 Lu S, Yan L, Zhu X, et al. Microdamage and interfacial adhesion in glass bead-filled high-density polyethylene. J Mater Sci, 1992(27): 4633
- 8 蔡永源, 刘静娟. 高分子材料阻燃技术. 北京: 化学工业出版社, 1993. 72

STUDY ON POLY(VINYL CHLORIDE) COMPOSITES FILLED WITH SUPER FINE HOLLOW CENOSPHERES

Wan Chaoying, Zhang Yong

(Research Institute of Polymer Materials, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Xu Hong, Gu Hongchen, Huang Wei

(Nano Science and Technology Engineering Research Center, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200030, China)

ABSTRACT Poly(vinyl chloride)/hollow cenosphere (PVC/GB) composites were prepared using three kinds of hollow cenospheres with different particle diameters. The effects of particle size, surface treatment and GB contents on the mechanical properties, dielectric properties and flame retardance of the resultant composites have been investigated. Meanwhile, the super-fine calcium carbonate was also used to for comparison with the hollow cenospheres. It was found that the hollow cenospheres treated by silane coupling agent can interact well with PVC matrix, the hollow cenosphere of 3.8 μm in size can improve the mechanical properties, dielectric properties and flame retardancy of PVC within 0 ~11% content. Furthermore, the hollow cenosphere is better than super-fine calcium carbonate in the modification of PVC. The PVC/hollow cenosphere composites can be used as sheathing wire with lightweight, high strength and flame retardancy.

KEYWORDS hollow cenosphere, poly(vinyl chloride), composite, filling, modification

非极性塑料粘接新技术问世

日前, 浙江金鹏化工股份有限公司开发成功应用于 PP、PE 等难粘接塑料的粘接技术。

聚烯烃塑料具有力学强度高、化学稳定性好、热性能优良及价格低廉等特点, 用途广泛, 是目前世界上最大的合成树脂品种。但这类材料因化学结构呈惰性、结晶度高, 以及非极性和弱界面参层特性而很难用胶粘剂按常规方法粘接或互粘, 成为塑料制造业的一大难题。新工艺是将研发成功的 SG-P-10 底涂处理剂涂敷于难粘材料表面后, 配用改进 α -氰基丙烯酸酯瞬间胶粘剂粘接, 促进瞬间胶粘剂单体与聚合物产生渗透、互穿和交联作用, 形成与被粘物链的缠结, 达到高粘接力。经测试, 对 PP/PP 材料的粘接拉伸剪切强度大于 8 MPa, 达到了材料破坏强度, 应用效果好, 使用方便, 符合环保要求。

新材料除应用于聚烯烃塑料 PP 和 PE 外, 还可用于聚四氟乙烯 (PTFE)、聚甲醛 (POM)、硅橡胶 (SR)、(乙烯/丙

烯/二烯) 共聚物 (EPDM) 及热塑性橡胶 (TPR) 等难粘材料的粘接。(顾定槐)

山东制成废旧泡沫塑料造粒机

山东莱州市沙河洪达机械厂开发成功全自动整体式废旧泡沫塑料造粒加工机, 它的问世不仅解决了废旧泡沫塑料制品污染环境的难题, 而且可使废旧泡沫塑料制品得到二次利用。

该机采用整体全封闭设计, 废旧 PS 发泡制品不用破碎, 可整体投入到料斗中, 由设备自行破碎后直接进入主机加工, 泡沫塑料经加热熔化后挤出牵引切成粒料, 每小时可生产粒料 50 kg, 颜色几乎无改变, 不老化、稳定性强。该造粒机生产自动化程度高、节能省时、劳动强度低、生产环境无污染。它不仅迅速彻底消除泡沫塑料快餐盒、蛋糕盒、包装箱、保温材料等白色污染, 而且可使废旧泡沫塑料增值, 每吨千元左右的废旧塑料泡沫经该机加工制成粒料可增值 3 ~5 倍, 广泛用于塑料制品和建材产品等的生产。(于明忠)