

无机粉体填充改性热塑性塑料机理探讨

李正光

(四川省轻工工程学校, 自贡 643010)

摘要 介绍了无机粉体填充改性机理及影响界面特性的因素如界面应力、高分子树脂的极性、无机粉体与高分子树脂间的相容性、无机粉体粒径等。同时综述了复合材料的微观相界面设计与调控技术。通过对无机粉体的表面性能进行优化与改进, 可设计并制造出性能更加优异的复合材料。

关键词 无机粉体 填充改性 界面特性 热塑性塑料

无机粉体填充改性热塑性塑料, 不仅使复合材料获得了优异性能, 而且扩大了复合材料的应用范围, 提高了材料的利用率, 同时大幅度地降低了成本。填料的使用赋予或提高了热塑性塑料制品的某些特性, 如阻燃性、抑烟性、尺寸稳定性、电气绝缘性、防粘性、不透明性、着色性、刚性及韧性等。多组分材料的复合是改善和提高材料强度和韧性的最有效方法。

1 无机粉体填充改性机理

目前, 无机粉体已经从传统意义上的填充剂扩展成为性能改性剂和功能性助剂。研究认为^[1-3] 决定复合材料性能的主要因素是界面特性(粘结强度, 物理、化学效应, 厚度) 及两相相互作用等。有关复合材料各种界面效应的理论如下。

1.1 表面形态理论

表面形态理论主要从无机粉体表面的物理状态去考察界面特性, 该理论认为无机粉体表面的几何不均匀性对复合材料的粘结强度起主要作用。不同种类的无机粉体具有不同的几何形状, 如片状、球状、近似球状等; 无机粉体的形态、表面粗糙度、表面积大小、表面晶态的状况都影响着界面特性。通过对无机粉体的超细化, 将会增大无机粉体的表面积, 有效地提高表面粘结强度, 从而起到增强增韧的效果。

1.2 表面官能团理论

表面官能团理论主要从研究界面化学作用起步, 考察复合材料的表面特性。一般地讲, 如果无机粉体与高分子界面之间能够形成一种较强的化学键作用时, 界面的粘结强度就很高, 并随着这种化学键密度的增加而持续增加。因而通过改善聚合物分子链段的层界面的韧性、无机粉体的界面化学特性, 不仅可以改善聚合物与填料的相容性, 降低两相界面张力, 促进良好的润湿与包覆作用, 还可以使复合材料建立起一个良好的界面层稳定体系。

1.3 表面能理论

表面能理论主要从物理化学的热力学角度去考察聚合物与无机粉体之间的界面粘结机理。通过考察不同种类的无机粉体的表面物理化学特性, 研究通过高分子链段的扩散或嵌入的方式建立“锚固”的界面层, 以确定基体树脂与无机粉体之间的共复合性。

2 界面特性的影响因素

2.1 界面应力

高分子链段与无机粉体粒子的热膨胀(或收缩) 系数差、模量差等因素可能导致界面应力。复合材料在受到外力如拉伸、弯曲、冲击等各种应力作用下, 通过相界面进行传递, 而相界面实际的强度应力很可能是材料受损坏的临界值^[4]。因此, 通过提高相界面应力值, 就可以大大改善复合材料的综合力学性能。

2.2 高分子树脂的极性

无机粉体粒子表面具有较大的界面力, 与高分子链段之间的结合是一种物理作用。当高分子链段具有一定的极性时, 高分子链段对无机粉体的吸附力较大。反之, 当高分子链段无极性或极性很弱时, 则高分子链段与无机粉体之间的界面键合力很弱^[3]。从实验中可以获得同样的结论, 当在非极性材料中加入无机粉体时, 高分子树脂的性能快速降低, 通过扫描电子显微镜观察也会发现严重的两相分离结构。

2.3 无机粉体与高分子树脂间的相容性

热力学相容必须具备如下条件^[4]: 具有较强的键合作用, 具有极性官能团, 具有可反应的官能团。而无机粉体与高分子链段之间只有在特定条件下才具有相容性, 且相容性很小。提高无机粉体与高分子链段之间的相容性, 可显著增强复合材料的性能。常用的提高两者相容性的方法是对无机粉体进行表面处理^[5], 包括小分子界面活性法、成膜法、偶联剂法、大分子界面活性法、包覆法等。实践证明, 经过表面处理的无机粉体粒子与高分子链段的相容性增强, 各表面处理法按效果递增排序为^[6]: 小分子界面活性法 < 成膜法 < 偶联剂处理法 < 大分子界面活性处理法 < 包覆法。

2.4 无机粉体粒径

一般情况下, 随着无机粉体添加量的增加, 复合材料的各项性能均先提高, 而当无机粉体添加量达到一定量时, 复合材料部分性能开始出现降低, 无机粉体的这一添加量即为改性临界添加量。不同的树脂基体, 使用不同的无机粉体(改性方式的不同), 其临界添加量就不同。

随着加工工艺的改进, 无机粉体粒径进一步降低, 使得

临界添加量增加。杨毅等^[7]发现当无机粉体粒径降至纳米级时,对于不同的高分子树脂,无机纳米级粉体的改性效果具有同样的临界值。

无机粉体粒径对复合材料性能的影响,可以用微观相界面相关理论进行解释^[7]:无机粉体与高分子基体间形成了一种两相界面,但这种界面中仍然存在大量的、尺寸各异空隙和缺陷。在熔融共混中无机粉体与高分子基体承受外力,无机粉体填充微观相界面中的空隙和缺陷,无机粉体粒径尺寸越小,就可以填充越多的空隙和缺陷。在宏观上就表现为它可以大大改善复合材料的抗冲击性能。

3 复合材料的微观相界面设计与调控

根据基体高分子链段和无机粉体所组成的复合体系中各种微观相界面的特征^[8],将无机粉体和偶联剂之间通过某种物理化学作用形成的相界面称为第Ⅰ相界面。将偶联剂与高分子基体通过缠绕方式形成的相界面称为第Ⅱ相界面。对于第Ⅰ相界面可以通过无机粉体与各种偶联剂之间的物理化学作用进行设计和调控。对于第Ⅱ相界面,可以通过改变无机粉体的粒径,改善偶联剂分子的链长,甚至引入大分子,使其与高分子基体形成可反应的官能团等方法进行调控设计。还可以再引入能形成巨大分子间力的氢键或官能团等和偶联剂作用形成第Ⅲ相界面。

3.1 界面改性

对有增韧要求的硬质基体,可在均匀分散的无机粉体周围嵌入具有良好界面结合和一定厚度的柔性界面层。要形成这一界面层需使用不同聚合度的改性环氧树脂类低聚物。赵竹弟等^[9]使用 $\text{H}_2\text{CCHCH}_2(\text{COCH}_2\text{CH}_2)_n\text{Si}(\text{OCH}_3)_3\text{O}$ 作为界面改性剂,使得尼龙(PA)6/蒙脱土(MMT)纳米复合材料的力学性能明显改善。含有界面改性剂的PA6/MMT(80/20)复合材料,比不含界面改性剂的复合材料的缺口冲击强度增加近两倍,断裂伸长率增加近15倍,并且复合材料的拉伸强度和弹性模量比纯PA也有明显的改善。

对有增韧要求的软质基体,可在均匀分散的无机粉体周围嵌入非界面化学结构、能产生强物理性缠结的具有一定厚度的柔性界面层。欧玉春等^[10]研究界面改性剂在聚丙烯(PP)/高岭土二相复合体系中的作用。使用的界面改性剂为 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_m\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 。当界面改性剂质量分数为2%时,使用无机粉体高岭土填充PP,可实现增韧PP的目的;但是复合材料的拉伸强度、弯曲弹性模量却有不同程度的下降;而单纯使用非化学键合的柔性界面层(如橡胶类),也可以大幅度的提高复合材料的缺口冲击强度,而材料的拉伸强度与弯曲弹性模量同样会受到一定影响。

对有增强增韧要求的不同软质基体(如聚烯烃类)^[11],可在均匀分散的无机粉体周围嵌入具有良好界面结合的、有一定厚度及模量介于无机粉体与基体分子之间的界面层。选用马来酸酐和苯乙烯单体作为界面改性剂,依据橡胶增韧基体原理形成的“核-壳”界面层,可以制备基体树脂/胶体增韧剂/改性无机粉体的多组分复合结构体系。这种加工过

程比较简单,对聚合物材料的增强增韧效果最为明显。

3.2 应用纳米无机粉体

普通的无机粉体经过表面处理,与高分子链段形成较强的物理或化学缠结。无机粉体达到纳米尺寸时,其不仅具有有机物的性能同时又具有无机物的性能。纳米粒子表面积大,本身尺寸小因而表面张力较大,极易与高分子链段形成较好的缠结状态。在解决了分散性欠佳的问题后,研究发现纳米级的无机粉体可以成倍地使复合材料的某些性能增加,同时较好地改进了材料的阻燃性、耐热性及其它性能^[7]。

纳米级无机粉体中以纳米MMT、纳米 CaCO_3 、纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 等为研究焦点。主要成功研究了聚对苯二甲酸乙二酯(PET)/纳米MMT、PA/纳米MMT、PP/纳米MMT^[12-14]等高性能的复合材料,其综合性能比基体树脂提高较多,有的个别性能几乎是成倍的增加。纳米 CaCO_3 也同样的作为一种有效的改性剂应用于多种材料,如用于聚氯乙烯(PVC),不论软质或硬质复合材料,从性能上都取得了不同程度的增强。

采用聚合物单体在聚合前将纳米微粒包覆,随后聚合,可制备纳米聚合物。使用纳米 CaCO_3 制备纳米聚合物的研究较多,如韩和良等^[15]在研究纳米 CaCO_3 微乳液存在下的万吨级氯乙烯原位聚合技术中成功的开发了纳米 CaCO_3 与PVC树脂共聚合的纳米PVC树脂,其具有较高的韧性,比原PVC树脂具有更好的性能。

3.3 无机粉体的复配改性

(1) 不同种类的无机粉体复配改性

无机粉体粒子的形状各不一致,其表面的物理化学性能均有差异。如 CaCO_3 表面活性大,易与偶联剂形成牢固的相界面。而滑石粉片层之间仅有较弱的范德华力,与偶联剂的相界面较弱,在剪切力等作用下容易发生片层间的相对滑移。弱界面层容易被损伤,从而破坏复合材料之间的韧性,减弱改性效果。

将两种无机粉体进行复合并同时进行表面处理,使得填料体系的性能发生了较大变化,相结构、表面活性及互补相容性均出现复杂化。不同组分的粉体有机结合,在填充过程中互补,从而实现性能优化。于建等^[16]通过研究滑石粉与 CaCO_3 对高密度聚乙烯(HDPE)的共复合改性,得到了力学性能较好的复合材料。发挥了片状滑石粉的增强作用,同时发挥了近似球状 CaCO_3 的增韧作用。郑水林等^[17]利用表面活性后的重质 $\text{CaCO}_3/\text{CaCO}_3$ 复合活性填料对PVC进行填充,研究其力学性能与填充增强原理。结果表明复合填料比单一填料可显著地增强PVC材料的力学性能。

(2) 不同粒径的无机粉体复配改性

虽然普通无机粉体经表面改性后或纳米级的无机粉体均可以提高聚合物的力学性能。但研究发现,纳米级的无机粉体在聚合物改性中尽管用量很小,但增强增韧效果极佳。而普通无机粉体增量添加的主要作用是大大降低材料成本。因此,利用纳米级微粒进行改性,利用普通微粒进行增量,可

以使复合材料具有极佳的性能,又可大大降低成本。

马一青^[18] 研究改性添加剂 - 998 在硬质聚氯乙烯 (PVC-U) 复合材料中的应用,通过几种纳米级的无机粉体复合开发出改性添加剂,充分利用纳米微粒易于分散、能有效弥补复合材料聚集态缺陷的特点,使复合材料的加工性能提高,流动性变好,力学性能增加,材料的有关性能均得到改善,并且有效地降低了成本。

4 结语

在研究无机粉体改性的历程中,重点研究复合层界面的原理,在实验的基础上,通过调控无机粉体与高分子层界面的性能,可以更加正确地使用无机粉体,使其达到既可以降低复合材料成本,又可以提高复合材料综合性能的目的。通过无机粉体的复配(同种类不同粒子尺寸的复配或不同种类的无机粉体的复配)可以有效地提高无机粉体的用量,使复合材料的性能得到互补,有效提高复合材料的综合性能,从而使树脂的有效利用率提高,同时能够大幅降低材料成本。因此,研究无机粉体对聚合物的改性,前景广阔,具有极高的经济价值。

参考文献

[1] 中国科学技术大学高分子物理教研室. 高聚物的结构与性能

[M]. 第 2 版. 北京: 科学出版社, 1986: 99 - 130.

[2] 胡福增, 等. 聚合物及其复合材料的表界面 [M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2001.

[3] 曹珂, 等. 兵工学报, 2000(z1): 65 - 66.

[4] 王珂, 等. 材料科学与工程, 2001, 19(3): 15 - 24.

[5] 于建, 等. 合成树脂及塑料, 1999, 16(6): 7 - 10.

[6] 李杰, 等. 塑料助剂与配方设计技术 [M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2005: 1 - 3.

[7] 杨毅, 等. 材料导报, 2001, 15(3): 35 - 37.

[8] 于建, 等. 塑料, 2003, 32(2): 1 - 5.

[9] 赵竹弟, 等. 高分子学报, 1997(5): 519 - 523.

[10] 欧玉春, 等. 高分子学报, 1996(1): 59 - 64.

[11] 李杰, 等. 塑料助剂与配方设计技术 [M]. 第 2 版. 北京: 化学工业出版社, 2005: 10 - 12.

[12] 尹强, 等. 中国粉体技术, 2002, 8(6): 40 - 43.

[13] 张国耀, 等. 高分子学报, 1999(3): 309 - 314.

[14] 刘明辉, 等. 高分子学报, 2000(5): 563 - 565.

[15] 韩和良, 等. 聚氯乙烯, 2001(4): 11 - 15.

[16] 于建, 等. 合成树脂及塑料, 2001, 18(3): 1 - 5.

[17] 郑水林, 等. 中国粉体技术, 2002, 8(1): 1 - 5.

[18] 马一青, 广东塑料, 2005, 133(8): 31 - 32.

DISCUSSION ON MECHANISM OF INORGANIC POWDER FILLED THERMOPLASTIC

Li Zhengguang

(Sichuan Light Industry Engineering School, Zigong 643010, China)

ABSTRACT The modification mechanism of inorganic powder filled thermoplastic and interface characteristics affecting factors such as interface stress, polarity of polymer resins, compatibility between inorganic powder and polymer resin and inorganic powder particle size are introduced. At the same time the micro-interface design and control technologies of composites are summarized. Through the surface of inorganic powders performance optimization and improvement, more outstanding performance composites can be designed and created.

KEYWORDS inorganic powder, filled modification, interface characteristics, thermoplastic

北京星贝达化工材料有限公司

(重庆、上海、广州也设仓库, 供现货)

阻燃剂: 十溴二苯乙烷、聚溴化苯乙烯(适于尼龙、聚酯, 热稳定性好, 不析出)、聚碳酸酯阻燃剂 BC - 58/52(适于 PC、PBT、PC/ABS 合金, 热稳定性好)、十溴二苯醚、四溴双酚 A、溴化环氧、DP - 45、磷酸三苯酯、三氧化二锑、锑酸钠

PVC 热稳定剂: 环保 Ca - Zn 稳定剂、Ba - Zn 稳定剂、Pb - Ba 稳定剂

润滑剂: 阿克苏诺贝尔油酸酰胺、芥酸酰胺、EBS 等

抗氧剂: 抗氧剂 1010、1076、1098、168、DSTDP、DLTP、TBM - 6 (300)、330、TNPP

增韧剂和相容剂: MBS E - 920、聚酯增韧剂 ST - 2000、尼龙增韧剂 ST - 4100A(超低温下增韧)、G - PP、G - PE、G - POE、聚烯烃弹性体 POE、SEBS、SIS 等

铝合金门窗尼龙隔热条、PA66 回料、玻璃纤维等

北京: 上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 电话: 010 - 82895069 82895072

重庆: 西部塑料原料市场 A 区 8 号 电话: 023 - 65250828 65258828 传真: 023 - 65258828

上海湖盟公司: 021 - 62164991 51272622 广州: 020 - 82309869 82308865