

玻璃微珠填充聚合物复合材料界面^{*}

蔡力锋 杨 俊 林志勇

(华侨大学材料科学与工程学院, 泉州 362011)

摘要 阐述了聚合物/无机粒子复合材料界面层及其优化设计的重要性; 总结了复合材料的界面理论; 介绍了玻璃微珠表面处理常用的几种方法, 包括偶联剂处理、等离子体辐射引发聚合及弹性体包覆, 并对其表面化学接枝聚合进行了评述。根据玻璃微珠自身所具备的形状单一、各向同性等特点, 指出采用适当的表面处理有助于对其复合材料界面层的设计与研究。

关键词 玻璃微珠 界面层 界面理论 表面处理 化学接枝聚合

聚合物基复合材料作为结构材料, 强度和韧性是两个重要的力学指标。无机刚性填料能否同时增强、增韧聚合物是一个理论上和工业上极有意义的课题^[1]。无机填料通常为结晶性的硅酸盐、碳酸盐、氢氧化镁、氢氧化铝和非晶性的玻璃纤维、碳纤维、玻璃微珠等, 它们与分子结构不同的聚合物相容性较差, 无机粒子在聚合物熔体中分散困难, 且分散均匀性差, 与基体作用弱, 从而使填料与基体的界面成为复合材料的薄弱环节。界面状态在很大程度上决定着填充聚合物的使用性能和加工性能, 因此开发新的填料表面处理技术, 研究聚合物/填料界面结构, 以及填充体系宏观性能对界面结构的依赖性, 成为填充聚合物材料研究的主要内容。

球形粒子是理想填料的特性之一, 它对新材料的性能有很重要的作用。玻璃微珠作为一种填料的独到之处在于它为球形且表面微光滑, 因而具有理想填料的孔隙率低、珠体吸收树脂少等诸多优点, 即使填充量高, 对基体的粘度和流动性的影响也很小, 也不存在像加入不规则形状或带有棱角粒料所造成的降低复合材料力学性能的应力集中等现象。这些优点赋予玻璃微珠一些不寻常的特性, 从不同的角度自然地改善了聚合物的性能, 如提高材料的刚性、硬度、尺寸稳定性, 以及赋予材料某些特殊的物化性能, 如耐腐蚀性、阻燃性和绝缘性等。因此, 玻璃微珠不仅仅是聚合物的添加剂, 更重要的是它改进了聚合物的某此性能。

1 复合材料界面层

以聚合物为基体的复合材料是当前的先进复合材料, 许多研究^[2-5]表明, 复合材料中增强剂与基体接触构成的界面是一层具有一定厚度(纳米以上)、结构随基体和增强剂而异的、与基体有明显差别的新相, 称之为界面层或界面相。它是增强相和基体相之间连接的纽带, 也是应力及其它信息传递的桥梁。

由无机粒子(增强剂)与聚合物(基体)构成的复合材料的界面特征不是增强剂表面和基体表面简单结合的二维边界, 而是还包含着两个表面之间的过渡区域而形成三维界面相^[6], 如图 1 所示。

在界面相区域里, 化学组分、分子排列、热性能、力学性能可以出现梯度性渐变或突变的特征。必须指出, 具有不同

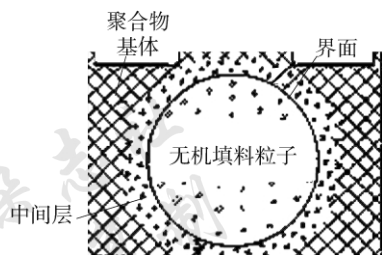


图1 聚合物/无机粒子复合材料的界面模型示意图

结构和性能的两种或多种材料复合过程会出现热应力(导热系数、线胀系数的不同)、界面化学效应(官能团之间的作用或反应)和界面结晶效应(成核诱导结晶、横晶), 这些固-液界面效应和固-固界面效应的特征取决于粒子表面的物理和化学状态、树脂本身的结构和性能、复合工艺条件、复合方式和几何结构及环境条件等。而复合材料的界面效应特征对其性能和破坏行为及应用效果都有很大影响。

因此, 聚合物基复合材料的界面研究已成为一个独立的分支学科, 多年来国内外学者以极大兴趣从事复合材料界面工程的研究, 试图通过界面层优化设计, 使之不仅能保证无机粒子与基体的良好结合, 而且使其本身成为具有一定厚度的柔性层, 这样就有利于材料在受到破坏时引发银纹、终止裂纹, 既可消耗大量冲击功, 又能较好地传递所受外力, 达到既增韧又增强的目的^[7-10]。

对于无机粒子填充聚合物复合材料, 决定增强增韧效果的主要因素有粒子外形、粒径大小及其分布等^[8]。P. McGinity^[11]采用有限元法研究表明, 粒子长径比增加, 则体系韧性变差。玻璃微珠与普通填料相比, 具有几何尺寸较为完整、表面光滑、粒度分布较均匀等优点。它们能像轴承一样相互滚动, 具有很好的自由流动性, 可以实现在聚合物基体中较好地分散, 有利于复合材料界面层的优化设计^[12]。M. Bramuzzo 等^[13]发现, 球形的玻璃微珠和片状的滑石粉在相同的条件下加入聚合物, 前者的增韧效果明显优于后者。因此, 有关玻璃微珠填充聚合物复合材料界面层的研究近年来已引起了国内外学者极大的兴趣, 人们从不同的角度出发

^{*} 福建省自然科学基金资助项目(521010023)

收稿日期: 2002-10-25

对界面层进行各种优化设计,并试图从理论上对其进行合理的解释^[14~22]。

2 复合材料界面理论

同其它复合材料一样,在无机粒子填充聚合物复合材料研究领域,界面理论同样是人们研究的“热点”。为了阐明材料中的界面效应与其宏观性能的关系,人们曾从物理、化学或物理-化学的角度出发,研究复合过程及所得复合材料的界面特性对其性能和破坏行为的影响,并提出和总结了有关的各种界面效应理论^[23]:(1)化学键理论。化学键理论是应用最广、也是应用最成功的理论。认为要使两相间实现有效的粘结,两相表面应含有能相互发生化学反应的活性基团,通过官能团的反应以化学键结合形成界面。若两相之间不能直接进行化学反应,也可以通过偶联剂的媒介作用以化学键互相结合。(2)浸润理论。浸润理论是1963年由W. A. Zisman^[24]提出的,该理论认为浸润是形成界面的基本条件之一,两组分若能实现完全浸润,则树脂在高能表面的物理吸附所提供的粘结强度可超过基体的内聚能,从而使两相间的接触面积增大,结合紧密,产生了机械锚合作用。(3)变形层理论。考虑到复合材料成型时基体与增强剂的线胀系数相差较大,所产生的内应力可能对成型不利,为了消除这种内应力,基体与增强剂的界面区应存在一个过渡层。该过渡层起到了应力松弛的作用。(4)拘束层理论。该理论也认为在基体与增强剂之间存在一个松弛应力的过渡层,但过渡层的结构不是柔性的变形层,而是模量介于基体与增强剂之间的界面层,起到均匀传递应力的作用。(5)可逆水解理论。该理论是1970年由E. P. Plueddemann^[25]提出的,用来解释硅烷偶联剂的偶联作用机理。处理剂与增强剂表面氢键的破坏和形成,处于可逆的动态平衡状态,动态平衡的总效果是使基体与增强剂之间保持一定量的化学结合,使界面粘结保持完好,同时在键的破坏和形成过程中,松弛了界面应力。该理论同时可用来说明抗水和保护界面的作用。(6)摩擦理论。该理论认为基体与增强剂之间界面的形成完全是由于摩擦作用,基体与增强剂的摩擦系数决定了复合材料的强度。处理剂的作用在于提高了基体与增强剂之间的摩擦系数,从而使材料强度提高。该理论可较好地解释复合材料界面受水等低分子物侵入后强度的下降及干燥后强度又能部分恢复的现象。(7)酸碱作用理论。该理论认为酸性表面可与碱性表面经过酸碱(广义的酸碱)相互作用结合。表面偏酸性的无机填料宜与表面偏碱性的基体结合;表面偏碱性的填料宜与表面偏酸性的基体结合。若表面偏酸(碱)性的填料欲与表面偏酸(碱)性的基体结合,则应对材料进行表面处理,改变其表面的酸碱性,从而实现两者界面之间较好的结合。

然而,必须指出,在不同材料之间的复合过程中,界面的形成及其作用和破坏是一个极为复杂的过程,目前尚未完全弄清楚。至今所提出的有关界面理论都是从不同角度互为补充,许多问题尚待进一步深化研究。相对于其它形状的粒

子来说,玻璃微珠的球形结构形状单一且各向同性,因此可以避免因填料形状不一而对复合材料界面层设计及其研究所带来的麻烦,这将有利益于人们对界面理论的研究。

3 玻璃微珠表面处理法

玻璃微珠属于极性水不溶物质,当它们被分散到极性小的有机聚合物中,因极性的差别,会造成两者的相容性不好,直接或过多地填充往往易导致复合材料某些力学性能的下降及易脆化等缺点,从而给制品的加工性能和使用性能带来负面影响。因此必须对玻璃微珠表面进行适当处理,通过化学反应或物理方法使其表面极性接近于所填充的聚合物,改善两者的相容性。对玻璃微珠表面处理的方法很多,常用的有以下几种。

3.1 采用偶联剂处理

偶联剂(也称表面处理剂或促粘剂)一般含有两类性质和作用不同的化学基团:一是亲无机的基团;另一是亲有机的基团。其结构可以表示为:(RO)_n-M-A_n,其中RO代表亲无机基团的易进行水解或交换反应的短链烷氧基;M代表中心原子(Si、Ti、Al、B等);A代表与中心原子结合稳定的亲有机基团的长链分子(酯酰基、长链烷基、磷酸酯酰基等),它能扩散和溶解于聚合物的界面区,并与聚合物链发生缠结和反应,从而使无机粒子与聚合物基体很好地相容。利用偶联剂对无机粒子进行处理时,其亲无机的官能团与无机粒子表面的各种官能团进行吸附和化学反应,从而使偶联剂覆盖在无机粒子的表面。常见的偶联剂有硅烷类、钛酸酯类、铝酸酯类和磷酸酯类等。

(1)硅烷偶联剂 硅烷偶联剂是开发最早、目前应用最广的一种,其通式为R_n-Si-X_(4-n)。其中X是指可以与无机基质表面反应的官能团,最常用的是易水解的甲氧基或乙氧基;R是指有机疏水基,如乙烯基、环氧基、氨基、甲基丙烯酸酯基、硫酸基等。当用硅烷偶联剂对玻璃微珠进行表面处理时,玻璃微珠表面的硅羟基与硅烷的水解物缩合,同时硅烷之间缩聚,使玻璃微珠表面极性较高的硅羟基转变为极性较低的醚键,玻璃微珠表面为-R基团覆盖,这时-R基团所带的极性基团的特性将影响经偶联剂处理后玻璃微珠的表面能及其对聚合物的浸润性。硅烷偶联剂处理玻璃微珠通常经历4个阶段:①在偶联剂Si上的3个不稳定的X基团发生水解;②缩合成低聚物;③这些低聚物与基质表面上的一OH形成氢键;④在干燥或固化过程中,与基质表面形成共价键,伴随生成少量的水。D. Arencon等^[14]利用硅烷偶联剂Z-6032处理玻璃微珠,研究了(乙烯/丙烯/二烯)共聚物(EPDM)/玻璃微珠复合材料的拉伸弹性模量和拉伸强度。偶联剂处理对体系的断裂行为起了重要的作用,使得体系具有良好的界面粘结,体现在拉伸强度明显提高;同时由于玻璃微珠的存在大大提高了基体的可塑性,使得体系的断裂行为可以通过EWF(Essential Work of Fracture)理论^[15,16]来进行研究。J. Z. Liang等^[17]利用硅烷偶联剂CP-03处理玻璃微珠表面,考察了PP/EPDM/玻璃微珠三元复合

材料的动态力学性能,复合材料的储能模量比表面未经处理的玻璃微珠填充体系有明显提高。程远杰等^[18]利用 KH-550 处理空心玻璃微珠,结果表明偶联剂对高性能环氧树脂 (EP) 基复合材料是必要的,适量的偶联剂处理可以增加 EP 与玻璃微珠之间的亲和性,使复合材料的力学性能大为提高。

(2) 钛酸酯类偶联剂 钛酸酯类偶联剂近年来发展较快,它可成倍地增加无机填料的用量而不降低制品的物理性能,同时可明显降低体系的粘度,改善加工性能,并使复合材料界面具有更好的抗湿性能。其通式为: $R-O-Ti-(O-X-R_1-Y)_n$, 它的亲聚合物部分为长链的烷基 (碳原子数 11~17), 在范德华力作用下可以与聚合物缠绕在一起,其亲无机部分可与无机粒子发生化学反应。曹珂等^[19]利用 NDZ-101 处理玻璃微珠表面,通过对 HDPE/玻璃微珠拉伸性能和断口形貌的分析,研究了无机粒子体积分数、拉伸速率、界面强度对 HDPE/玻璃微珠复合材料力学性能的影响。当填料表面处理方式适当时,HDPE/玻璃微珠的拉伸强度和拉伸弹性模量均随无机粒子体积分数的增加、拉伸速率的提高、界面粘结强度的增大而提高。

(3) 铝酸酯类偶联剂 铝酸酯类偶联剂在常温下为固体,与无机填料表面反应活性大,无毒,热分解温度高,使用便利。它可以降低体系的粘度,从而改善其加工性能,增加填料的用量,提高产品质量,降低能耗和生产成本,因而具有明显的经济效益。其化学通式为: $(RO)_x-Al(Du)-(OCOR)_m$ 。其对无机粒子的表面处理与钛酸酯相似。

铝、钛、锆、磷等有机酸酯类偶联剂的活化效果差些,局限性较大。为了获得较好的活化效果,有时采用将两种以上的非硅偶联剂复配使用,可使活化效果十分接近或达到硅烷偶联剂的水平^[26]。但应指出,硅烷偶联剂的价格高、用量大、使用方法又较复杂;而铝、钛等有机酸酯类偶联剂具有价格低、用量少、用法简单等优点。因此除了特殊用途外,一般使用铝、钛、锆等有机酸酯类偶联剂即可满足对制品的质量要求。偶联剂复配使用并非简单的效果相加,而具有协同效应,也并非任意几种偶联剂组合后都有协同作用,有时甚至起负作用。

3.2 等离子体和辐射引发聚合改性

玻璃微珠的表面往往含有一定量的羟基,用一般的化学方法很难使这些羟基引发活性。但如果采用高能辐射、等离子体处理等方法则可使这些羟基产生具有引发活性的活性中心,引发单体在玻璃微珠表面聚合。另一方面,等离子体和辐射引发具有穿透力强、容易形成均相活化、反应速度快、污染少、成本低等优点,因而得到了广泛的应用。K. Fukano 等^[20]分别用预辐照和共辐照法在玻璃微珠表面接枝乙烯基单体,并研究了无机粒子处理温度、辐照剂量、单体含量、阻聚剂等因素对接枝聚合反应的影响,提出了无机粒子辐照接枝聚合的机理,认为无机粒子表面可以同时发生自由基聚合和离子聚合。

3.3 弹性体包覆填料处理

弹性体包覆填料处理就是将弹性体包覆在填料表面,制成填充母料,然后填充到聚合物基体中。J. Lee 等^[21]用橡胶类改性剂 CDI 包覆玻璃微珠形成了弹性体界面,研究了 EP/玻璃微珠复合材料的增韧机理,通过研究材料断裂韧性与微观力学形变区域之间的关系来评价形变对韧性的影响。他们指出在材料的断裂形变中,微观剪切带可作为最主要的增韧机理。A. Begeret 等^[22]用 (马来酸酐/丁二烯) 共聚物和 (苯乙烯/丙烯酸) 共聚物两种弹性体包覆玻璃微珠,研究了苯乙烯/甲基丙烯酸/玻璃微珠复合材料的界面层。他们分析了填料的载荷、尺寸和表面处理对体系动力学行为和热行为的影响,提出通过理论途径定量分子流动性的方法来解释分子运动的减弱现象,并把这归结为填料与基体之间存在较强的交联;指出填料含量越多,粒径越小,界面锚合键的数目就越多,且玻璃微珠经弹性体包覆后对此也有促进作用。

弹性体包覆填料处理在一定程度上能提高填充体系的韧性,但由于存在填料分散不均、弹性体与填料作用力有限等因素的影响,其应用亦受到了限制。

3.4 表面接枝聚合改性

通过化学方法在填料表面引入可以接枝聚合的活性点,然后再引发单体聚合。化学接枝的最大优点是可以通过单体或聚合条件的选择,按人为需要设计不同模量的界面层,很有理论意义。近年来在无机粒子的表面改性方面得到了较多的应用,如 K. Ohkita 等^[27]用 *n*-BuLi 与炭黑反应制得的表面含—OLi 的炭黑,引发甲基丙烯酸酯和丙烯腈在其表面进行阴离子接枝聚合。M. Oosterling 等^[28]在甲苯溶液中用乙烯基苯基三氯硅烷处理 SiO_2 ,再与丁基锂作用,使其表面含有阴离子活性中心,引发苯乙烯进行阴离子表面接枝聚合,通过添加戊二烯、甲基丙烯酸甲酯等多种单体还可得到表面接枝嵌段共聚的 SiO_2 。为此,笔者认为可以利用玻璃微珠表面存在丰富的硅羟基,通过化学方法接枝上活性基团如—NCO、—COCl、—CO—O—CO—等,进一步引发接枝聚合反应,从而获得不同表面化学性质、不同柔韧性、不同结构的玻璃微珠,进而实现复合材料界面层化学键的键合与设计,即设计既有强结合又有界面松弛能力的界面层。

4 结语

无机刚性粒子填充聚合物作为获得低成本、高性能工程材料的一种新途径,市场前景已现端倪,研究范围也日渐拓展。玻璃微珠可以应用于很多聚合物以提高或改善聚合物材料的耐水性、压缩强度、收缩率和冲击强度等性能。同时,其本身所具备的一些特性将有助于人们对复合材料界面的研究,并建立模型化的理论。

参考文献

- 1 李东明,等. 高分子通讯, 1989(3): 32
- 2 Sagalaev G. Plastmassy, 1974(2): 48
- 3 Lipatov Y. Adv Polym Sci, 1979, 22: 1
- 4 Lipatov Y. Macromol Chem Suppl, 1979(2): 51
- 5 Wu S. Interfacial Thermodynamics in 'Polymer Interface and Adhe-

sion”1. New York: Maracel Dekker, 1982.

6 曾汉民. 材料表面与界面. 北京:清华大学出版社,1990. 271

7 Kurauch T, et al. J Mater Sci, 1984, 19:1699

8 Fu Q, et al. Polymer, 1995, 36(12):2397

9 Bartczak Z, et al. Polymer, 1999(40):2347

10 漆宗能,等. 高分子学报,1996(2):195

11 McGenity P, et al. Filplas’89. Manchester: BPF/PRI Conf, 1989.

12 Wambach A K, et al. J Comp Mat, 1968, 2(3):266

13 Bramuzzo M, et al. Polym Comp, 1985(6):1

14 Arencon D, et al. J Mater Sci, 2001, 36:179

15 Broberg K B. Int J Fracture, 1968(4):11

16 Mech J I. Phys Solids, 1975, 23:215

17 Liang J Z, et al. Polym Compos, 1999(3):413

18 程远杰,等. 沈阳化工学院学报, 1996(2):92

19 曹珂,等. 航空材料学报, 1999(4):32

20 Fukano K, et al. J Polym Sci Polym Chem I, 1975(13):1309; II. 1975(13):1325

21 Lee J, et al. Polymer, 2001, 42:589

22 Begeret A, et al. Polymer, 1996, 37(13):2759

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

24 Zisman W A. I E C Product Research and Development, 1969, 8(2):98

25 Plueddemann E P. Silane Coupling Agents. New York: Plenum Press, 1982.

26 金立薰,等. 煤炭加工与综合利用, 1998(4):48

27 Ohkita K, et al. J Coatings Technol, 1983, 55:35

28 Osterling M, et al. Polymer, 1992, 33(20):4394

INTERFACE OF FILLED POLYMER/GLASS BEAD COMPOSITES

Cai Lifeng, Yang Jun, Lin Zhiyong

(College of Material Science and Engineering, Huaqiao University, Quanzhou 362011, China)

ABSTRACT The importance of interface and it's optimum design in inorganic particle/polymer composites were summarized, the interface theory was expounded. Some general surface treatment methods of glass bead (GB) including coupling agent treatment, plasma and radiation-initiated polymerization as well as elastomer encapsulation were introduced, and the chemical grafting polymerization was reviewed. It indicated that the appropriate surface treatments of GB might redound to the design and research of composites in-terface owing to it's single shape and isotropy.

KEYWORDS glass bead, interface, interface theory, surface treatmetn, chemical grafting polymerization



洪湖市恒基化工有限公司

(洪湖市洪林精细化工厂)

欢迎使用我们的产品——双马来酞亚胺

恒基化工有限公司是国内较大的一家专业生产 *N,N'*-4,4'-二苯甲烷双马来酞亚胺的厂家,拥有完善的设备和先进的生产工艺。该厂采用优质原料精制成的产品已广泛用于高分子合成,绝缘材料等多种行业。经国内一些厂家应用和有关权威机构认定,该产品为橡塑改性的理想偶联剂。

双马来酞亚胺在改性聚丙烯中的应用效果

双马来酞亚胺 / 份	玻璃纤维 / 份	聚丙烯 / 份	缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$	拉伸强度 / MPa	弯曲强度 / MPa	热变形温度 / $^{\circ}\text{C}$
0	30	70	7.61	61.5	95.5	146
0.2	30	70	10.0	91.9	152.6	149
0.5	30	70	11.2	100.9	133.0	150
0.7	30	70	11.9	99.4	133.6	149
1.0	30	70	13.5	98.8	136.1	146

我们的宗旨是:上乘的质量、合理的价格、完善的服务

地址: 湖北省洪湖市戴家场镇代市路195号 传真: (0716) 2884322 邮编: 433204
联系人: 赵四清 陈家龙 电话: (0716) 2882317 手机: 013972137569 013507268620