

树脂基硅灰石复合材料的研究进展

许 丽^{1*}, 韩跃新¹, 盖国胜²

(1. 东北大学资源与土木工程学院矿物加工系, 沈阳 110004;

2. 清华大学材料系粉体实验室, 北京 100084)

摘要:我国是硅灰石资源大国, 硅灰石在各种树脂中有广泛的应用。影响树脂基硅灰石复合材料性能的因素有很多, 本文从聚合物基体和硅灰石填料两个方面对国内外部分树脂基硅灰石复合材料的研究成果进行了综述, 探讨了硅灰石增强增韧聚烯烃的方法和机理, 并追踪了国内外的最新研究动态。

关键词:树脂; 硅灰石; 复合材料

前言

填充改性是提高聚合物性能, 降低产品成本, 扩大材料品种的有效手段之一, 功能性填料的开发和应用也一直是国内外产品开发的重点。硅灰石用于塑料改性始于 70 年代末的美国, 我国自 80 年代后开始出现有关硅灰石填充改性聚合物的研究。目前我国硅灰石探明矿石储量约 13895.8 万 t, 远景储量约 20000 万 t, 生产能力为 50 万 t, 出口量 15~20 万 t, 居世界首位。20 多年来, 我国在硅灰石的研究与开发工作中, 先后进行了粉碎设备与工艺、选矿提纯技术、表面改性技术及在各行业的应用技术的科技攻关工作, 取得了很大的成就, 但总体来说, 硅灰石的深加工和应用领域还是相对薄弱的环节^[1]。对树脂基硅灰石复合材料来讲, 其性能与聚合物基体本身的性质和硅灰石的表面处理及使用方式都有密切的联系, 本文将对基体树脂和硅灰石填料在各自领域的进展进行综述, 并对硅灰石的增强增韧聚合物的机理进行探讨。

1 基体

1.1 二元体系

我国从 80 年代后期开始出现硅灰石填充改性聚合物的报道, 当时的研究以基体/硅灰石二元体系为主, 大连工学院的项素云系统的介绍了硅灰石的特性及应用, 对比了硅灰石粉与传统填料碳酸钙、滑石粉填充 PE 在性能上的差异。此后还有一些人^[2~7]对树脂基硅灰石复合材料的性能进行了综述, 如在 PP 中, 用硅灰石短纤维填充改性的聚丙烯, 其拉伸强度、弯曲强度等力学性质明显提高, 制品的热稳定性也有明显增强; 用硅灰石填充的 PVC 人造革具有吸油量低、加工容易、成品耐湿、耐腐蚀性好、收缩变形小, 且有增强效果; 尼龙是硅灰石应用的最大市场之一, 用硅灰石增强尼龙 6 或尼龙 66, 可以降低成本、改善弯曲强度和拉伸强度, 降低吸湿率, 提高尺寸稳定性; 硅灰石填充的聚四氟乙烯其介电常数、缺口冲击强度、压缩强度、体积电阻率等性能都明显高于玻璃纤维填充体系; 硅灰石填充聚碳酸酯, 强度和热变形温度与无填充时相同, 但弯曲模量和拉伸模量增加很

作者简介:许丽(1975—), 女, 山东淄博人, 东北大学资源与土木工程学院硕士研究生, 主要从事树脂基复合材料方面的研究。本研究为作者在清华大学从事合作研究期间的工作。

多;长春应化所还研究了硅灰石在酚酞聚醚酮(PEK-C)中的增强作用^[8]。总体上说,硅灰石可赋予基体强度、热稳定性、耐磨性和小的收缩变形性。

90年代初,人们开始开发改性硅灰石粉填充的各种塑料制品^[9~12],将改性硅灰石粉添加到PVC 电缆料、PVC 硬板、PP 打包带、HDPE 摩托车链罩等产品中,主要进行了制品加工工艺、力学性能的研究,所得结论均为改性硅灰石粉提高了产品的力学性能,降低了成本。

1.2 三元和四元体系

刚性粒子增韧理论认为韧性较好的基体更容易被增韧,因此,有一些研究先将基体本身进行弹性体增韧后,再用硅灰石等无机填料进行共混改性,取得了较好的效果。杨云波^[13]和杨琪等^[14]研究了在聚丙烯/三元乙丙胶(PP/EPDM)、聚丙烯/乙烯-辛烯共聚物(PP/POE)复合体系中硅灰石对熔融指数、拉伸强度、缺口冲击强度的影响。结果表明,在一定硅灰石含量下,复合体系的冲击强度随弹性体含量的增大而提高,拉伸强度随弹性体质量分数的增大而迅速下降,符合弹性体增韧PP的一般规律。为了进一步改善PP与弹性体之间的微观不相容性,有人^[15]在PP/SBS体系中加入PE作为相容剂,研究了PP/SBS/PE硅灰石四元体系,认为增容剂PE的加入,使PP和SBS界面相互渗透效果加强,促进了SBS颗粒进一步细化,分散更均匀,从而改善了PP的微观结构。

尽管对三元体系中弹性体与硅灰石的分散形态和增强增韧的机理的看法不同,但PP基体中加入弹性体是获得高冲击韧性的有效手段之一。

1.3 极性相容剂的加入

在非极性聚合物上接枝一些功能单体,对其进行化学改性,是增大基体与填料相容性的常用方法之一。林松柏^[16]研究了马来酸酐接枝聚乙烯与硅灰石的共混体系,考察了接枝度和硅灰石填充量对抗张强度的影响,实验结果表明,接枝度越大,共混物的抗张强度越高。对接枝率一定(6%)的LDPE,复合材料的抗张强度在硅灰石含量为20%时出现最大值。刘长生等^[17,18]用力化学方法制备了PP-g-HMA,并将其用于PA6/PP硅灰石复合材料中,研究了复合材料的形态和力学性能,通过对复合材料的形态结构、硅灰石用量、偶联剂种类和用量以及增容剂对复合材料的力学性能的影响的研究,认为PP-g-HMA能提高PA6/PP/硅灰石复合材料的力学性能。

从以上工作可以发现,在80年代研究者确定了硅灰石作为一种功能填料可以应用于PE、PP等基体中,使复合材料的一种或几种力学性能有一定程度的提高,之后,又采用弹性体增韧、添加极性相容剂的方法进一步改善复合材料的力学性能。但这些方法与其它填料如碳酸钙、滑石粉的具体应用并没有显著区别,还没有人专门针对硅灰石特性角度去研究,如如何在加工过程中较好地保持硅灰石的大的长径比、如何避免其较大的硬度对加工设备的磨损,如何利用其不同的表面基团对其进行改性处理等,如何从基体选择、设备应用等方面形成针对硅灰石填料一些行之有效的方法,至今还是有待研究的领域。

2 硅灰石

2.1 硅灰石的表面处理

填料的表面活化处理与基体的化学改性一样,都是为了增加复合材料内部两相之间的相容性,人们用不同的表面改性剂处理硅灰石以改善与聚合物基体的相容性。孙红流等^[19]用廉价的阴离子表面活性剂油酸钠对硅灰石进行了处理,用红外谱图和DSC曲线证实了油酸钠在硅灰石表面是化学结合过程。黄园富等^[20]研究了用锡溶胶(自制)/偶联剂处理硅灰石的最佳用量,认为锡溶胶/

硅灰石在合适的用量下,可提高 PP 的力学性能,改善 PP 的加工性能。还有人^[21]研究了硬脂酸处理的硅灰石在 PMMA 中的吸附和分散问题,认为对硬脂酸的吸附主要是由于填料表面的羟基和羧酸集团的氢键作用。刘长生^[22]等用 KH-550 处理的硅灰石,所得复合材料拉伸强度较高,而冲击强度较低,ON-330 处理硅灰石所得复合材料的拉伸强度较低而冲击强度较高。用 ON-330:KH-550=1.5%:0.5%时,复合材料有较好的综合力学性能。

作者所在实验室也进行了各种偶联剂对硅灰石的表面改性效果的对比工作,如各种硅烷类偶联剂、钛酸酯偶联剂、铝酸酯偶联剂及其它表面改性剂等。实验结果表明,不同的偶联剂对聚合物的不同性能有影响,将几种表面改性剂复合使用可以使复合材料的性能得到一定程度上的兼顾。

人们还一直在寻找一种简便的检验改性效果的方法,从现有的文献看有活化指数法^[12]、粘度法^[23]、沉降体积法、界面接触角法、红外光谱法^[24]等。但这几种方法与复合材料的力学性能并没有直接关系,用以上方法测得的有较好表面改性效果的填料,填充到聚合物中未必能获得理想的力学性能。因此在对硅灰石进行表面处理时,不能脱离表面改性剂对具体性能的作用而单纯追求“活化度”的提高,应兼顾表面改性剂与填料及聚合物之间的协同作用,最大限度的发挥表面改性剂对填充复合材料性能的改善作用。

2.2 硅灰石长径比的影响

硅灰石区别于其它非金属矿物填料的一个显著特征,就是它的粉体呈针状、长纤维状,这是硅灰石特殊的矿物结构所决定的。硅灰石作为无机矿物填料对聚合物的结晶、界面的影响都很值得探讨,它独特的形状对材料性能的影响也是不可忽视的,因此在硅灰石作为填料应用于树脂之初,研究者就注意到了纤维状的硅灰石粉在注射方向上的取向对复合材料性能的影响。

在大多数硅灰石填充聚合物的研究中,复合材料的拉伸强度都会在出现一个峰值^[24~26],这个峰值被认为是硅灰石的针状特性对拉伸强度有贡献的一个证明:在硅灰石含量较少的体系中,针状硅灰石粉由于在力场作用下取向,使复合材料的拉伸强度得到提高;随复合体系中硅灰石粒子含量增加,混炼过程中粒子之间相互挤压碰撞,导致其针状形态被破坏,因而硅灰石的增强作用减弱。

另一方面,由于硅灰石的针状特性,使硅灰石对基体树脂结晶的影响区域、界面应力分布、能量耗散方式等都与近球形填料有所不同,这些都是值得深入探讨的地方。

2.3 硅灰石与其它无机矿物填料的复配使用

从 1995 年起,已经有人开始考虑到用不同形状的填料的协同作用对高聚物进行填充改性。方维力等^[27]较为详细的论述了不同种类的硅酸盐矿物(硅灰石、云母、滑石)以不同的用量混合后对 PP 的加工性能和力学性能的影响。实验结果表明,针状硅灰石和云母在一定的配比下有协同作用,可以较好的提高 PP 的综合性能。

最近的研究^[28]表明,与单一的重钙或硅灰石体系相比,重钙/硅灰石复合填料可以显著提高 PVC 材料的拉伸、弯曲、冲击强度、断裂伸长率等力学性能指标,同时认为填料在基体中的取向和堆砌效应的优化是提高复合材料力学性能的原因之一。

一般而言,片状、纤维状的填料有利于提高基体的强度,而近球状的填料有利于提高基体的韧性,因此,不同形状的填料复合,可以同时发挥各自的增强增韧作用,得到综合力学性能较好的复合材料;同时,将活性和分散性不同的填料按不同的比例混合后,填料之间可以互为分散剂,促进在基体中的分散作用,对力学性能的提高也有一定的促进作用。除了形状和分散方面的原因外,填料对基体聚合物结晶行为的影响也是不可忽视的。朱静安^[29]研究了硅灰石及玻纤复合填充聚丙烯的结晶行为,认为硅灰石和玻纤混合使用的异相成核作用大于单独使用硅灰石的作用,且球晶减小,

数量增多。

3 增强增韧机理的探索

人们不断探索硅灰石对聚合物的增强增韧机理。于建研究了硅灰石对高密度聚乙烯(HDPE)树脂的复合效果及增强增韧条件进行了研究,通过反应性助偶联剂的加入,实现了偶联剂分子链的延长,加强了填料与基体之间的粘结,从而改善了两者之间的界面。同时偶联剂在基体与硅灰石之间形成的柔性层起到了均匀分散应力和变形吸收能量的作用也是复合材料韧性得到提高的原因;国外学者对界面粘结力对复合材料韧性的贡献也给予了相当的重视^[30],认为界面粘结是硅灰石填充聚合物复合材料机械性能和流变性能的相关变化的关键因素,复合材料的一些性质如撕裂强度、拉伸模量、剪切粘度和压缩变形与聚合物-填料之间的界面粘结有不同程度的关系,随界面粘结的增大而增大;另一方面,象拉伸强度和断裂伸长率则很大程度上依赖于填料颗粒的混合程度和微观结构上的缺陷,因此随粘结力的增大而减小。从对聚合物结晶的影响来讲,有人^[31]认为不同含量的硅灰石导致PP不同水平的 β -型晶。硅灰石同时为增强剂和 β 晶成核剂;有人认为硅灰石的加入并没有改变PP的晶型,仍是 α 型,只不过是球晶尺寸减小,数量增多。

对于拉伸强度的影响因素看法比较统一,都认为与粒子的形态有关。实验表明无论硅灰石是否经过表面处理,复合体系均能保持较高的拉伸强度,这显然是由硅灰石具有高长径比的形状要素决定的。由于具有一定长径比的硅灰石粒子是沿注射方向取向的,因此可以使基体得到某种程度的增强,但随复合体系中硅灰石粒子含量的增加,因混炼过程中粒子之间的挤压碰撞使部分粒子折断,其针状形态被破坏,从而造成体系中硅灰石粒子平均长径比的减小,硅灰石的增强作用降低,使体系的拉伸强度下降。日本的Tanaka^[32]认为在低体积分数时,流动的取相性变得很重要,并且在剪切流动过程中可以观察到纤维变短。从而证实了不同填充量的硅灰石复合材料力学性能上的规律。

三元体系的增强增韧机理与二元体系有很大差异,朱晓光等^[33]研究了用共混填充制备了PP/硅灰石/EPDM三元复合物,他们认为,硅灰石和EPDM对PP有协同增韧作用,首先是因为形成以EPDM为壳、硅灰石为核的包核结构,得到具有壳-核结构复合分散相,有效的增加了橡胶的表观体积分数;其次,硅灰石的加入对橡胶的粒径起到细化作用,减少了橡胶粒间的基体层厚度;最后他们得出结论:复合分散相壳层厚度对三元复合材料的杨氏模量起决定性影响,复合体系表观界面粘结对复合材料的屈服强度和断裂强度有决定性影响。

通过对硅灰石增强增韧聚合物机理的研究,可以找到影响聚合物/硅灰石复合体系的因素有硅灰石的形状、粒径分布、界面作用、在基体中的分散状态等因素,对实际应用有重要指导作用。

4 新进展

4.1 反应性偶联体系

人们逐渐认识到单一的偶联剂很难充分满足聚合物增强增韧的条件,因为它不能赋予复合体系足够强的界面粘结力,并且不足以诱发基体产生屈服和塑性变形。清华大学高分子研究所于建教授等人在同样的材料体系条件下,只通过改变偶联剂和助偶联剂的种类,就可以达到调控复合材料微观相界面的目的,提高其各种性能。目前这种技术已经在碳酸钙、滑石粉、硅灰石、水镁石等无机填料对聚烯烃的填充上得到应用^[34~36]在复合体系的冲击韧性上取得了突破性进展。

4.2 表面无机包覆

包覆材料的制备和应用是比较活跃的研究领域,清华大学材料系粉体实验室提出了将微米级粒子表面纳米化的思路,并将其应用到聚合物填充改性中来。他们认为^[37]我国工业上使用的非金属矿物偶联剂表面吸附的方法,没有从根本上解决由于矿物颗粒被粉碎而形成颗粒表面锐利的棱角和平整的晶体解理面的问题,这些部位在微观上都是复合材料内部的应力集中点。造成材料失效的裂纹往往从这里萌生,这很大程度上限制了材料的性能发挥,直接影响到非矿填料的使用效果。现已成功制备出表面包覆纳米颗粒的硅灰石新型填料,和普通硅灰石相比,颗粒锐利的棱角已被包覆颗粒层钝化,表面粗糙度大大增加,由粉碎过程中形成的平整的沿晶解理面已不复存在,取而代之以纳米级颗粒包覆层。这种新型填料在白度、硬度及对聚合物基体的增强增韧作用都有不同程度的提高,具体应用正在进一步探讨中。

参考文献:

- [1] 硅灰石专业委员会·硅灰石·中国非金属矿业大会暨中国非矿工业协会第四界会员代表大会会议论文,桂林,2000,108.
- [2] 徐伟昌·华东地质学院学报,1994,17(1):16.
- [3] 刘伯元·非金属矿,1997,(3):22.
- [4] 薄宪明·现代塑料加工应用,1994,6(1):58.
- [5] Yang F L·Powder Technology,1999,103:182.
- [6] Zhang X Y·Study on the Properties of the Wollastonite Short Fiber-PVC Cable Insulation Composition·Conference Record of the 1996 IEEE International Symposium on Electrical Insulation,Monreal, Quebec, Canada,1996,16.
- [7] 刘卫平·中国塑料,1998,12(1):52.
- [8] Zhang G Q, Yang Y M·Inc J Appl Polym Sci,1997,65:649.
- [9] 刘新卫·塑料开发,1990,(2):24.
- [10] 杨志成·塑料工业,1992,(4):44.
- [11] 袁世平,等·塑料工业,1994,(1):46.
- [12] 李华·塑料工业,1994,(4):50.
- [13] 杨云波,等·石化技术与应用,2000,18(4):206.
- [14] 杨琪,胡跃军·黑龙江石油化工,2001,12(2):21.
- [15] 陆冲,周达飞·高分子材料科学与工程,1994,(6):60.
- [16] 林松柏·华侨大学学报(自然科学版),1995,16(4):369.
- [17] 刘长生,王琪·高分子学报,2000,2:219.
- [18] 刘长生,王琪·高分子材料科学与工程,2000,16(4):61.
- [19] 孙红流,等·江苏化工,1994,22(4):15.
- [20] 黄园富,等·塑料工业,1989,04:33.
- [21] Rao K H·Colloids & Surf A,1998,133:107.
- [22] 刘长生·高分子材料科学与工程,2001,17(3):139.
- [23] 许丽,王建民,等·齐鲁石油化工,1999,(6):253.
- [24] 池波,等·岩矿测试,2001,20(1):57.
- [25] 于建,张庆,等·中国塑料,2001,15(4):61.
- [26] 贺昌城·中国塑料,1999,13(11):75.
- [27] 方维力,李佳玉·塑料加工应用,1995,(2):14.
- [28] 郑水林,卢寿慈·中国粉体技术,2002,8(1):1.

[29] 朱静安,王立军. 合成树脂及塑料, 1995, 12(4):39.
[30] Lee C H M. J Appl Polym Sci, 1987, 33:2479.
[31] Liu J J, Wei X F, Guo Q P. J Appl Pplym Sci, 1990, 41:2829.
[32] Tanaka H, Watanabe K. Polym Eng Sci, 1999, 39(5):253.
[33] 朱晓光, 李兰, 等. 高分子材料科学与工程, 1998, 14(1):115.
[34] 于建, 张庆, 郭朝霞. 合成树脂及塑料, 2001, 18(3):1.
[35] 于建, 张庆, 等. 中国塑料, 2001, 15(4):61.
[36] 于建, 张庆, 张良方, 等. 合成树脂及塑料, 2002, 19(3):1.
[37] 樊世民. 中国粉体技术, 2002, 8(S):199.

Research Progress of Resin Matrix Wollastonite Composite

XU Li¹, HAN Yue-xin¹, GAI Guo-sheng²

(1. School of Resource and Civil Engineering, NorthEastern University, Shenyang 110004, China;
2. Powder Research Group Department of Material Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

Abstract: China is a country with a large storage capacity of wollastonite. The wollastonite is widely used in different kinds of resins. Many factors can influence the mechanical properties of the resin matrix wollastonite composite. In this paper, some research progresses on this kind of composites were reviewed from the views of resin matrices and wollastonite fillers. The latest development of wollastonite's surface treatment and the mechanics of polymer's reinforcement and toughening were also discussed.

Key words: Resin; Wollastonite; Composite