

综 述

玻璃微珠填充改性聚合物研究进展

杨 伟¹, 史 炜¹, 谢邦互¹, 李忠明¹, 杨鸣波^{1*}, 黄世荣²

(1. 四川大学 高分子材料科学与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065;

2. 四川天行健微珠纳米材料有限公司, 成都 610081)

摘要:玻璃微珠作为一种新型的刚性粒子,除了对于聚合物的增强增韧作用,在许多方面都已引起聚合物改性工作者的关注。本文从玻璃微珠对聚合物的增韧效果,玻璃微珠填充聚合物的拉伸性能、动态力学性能、流变性能、界面以及其他性能等方面综述了近年来玻璃微珠填充改性聚合物的研究进展。

关键词:玻璃微珠; 聚合物; 复合材料; 研究进展

对通用型聚合物进行改性使其成为高性能的工程材料,是高分子材料科学与工程应用的重要部分。填充改性中,增强增韧是主要目标,然而通常改性时增强增韧往往难以兼顾,因此刚性粒子增韧^[1~3]成为实现材料的强韧化的一条新途径,因为这种方法在提高韧性的同时提高了材料的强度、刚性和耐热性等,而并不降低材料的加工性能^[4]。玻璃微珠作为近年来发展起来的一种新型刚性粒子,在许多方面都已引起聚合物改性工作者的关注。

玻璃微珠为球状硅酸盐材料,包括实心 and 空心两种。通常粒径为 0.5~5mm 的称为细珠,0.4mm 以下的称微珠。成分与钠钙玻璃相似,具有许多优良性质。实心玻璃微珠可采用一次法和二次法成型,而空心玻璃微珠通常采用硼硅酸钠水溶胶喷雾干燥一次成珠工艺。

空心玻璃微珠具有质轻、低导热、无毒、不燃、化学稳定性好、高分散、隔音、耐高低温、电绝缘性和热稳定性好等优点,在材料领域中有很多应用。玻璃微珠的使用,可降低制件密度;可用于制造保温塑料的填充剂;可提高或改善材料的耐水性、抗压强度和冲击强度;可用于加工生产电缆绝缘材料;可高量填充而不损失良好的加工性;可减少动力消耗,提高生产效率;制品具有良好的抗龟裂性能;吸油量低;产品尺寸稳定,不会产生由于取向造成不同部位收缩率不一致的问题,不会翘曲;具有特殊的光学性能,可作为反光塑料的特种填料、发光漆等;制品易于后处理等^[5]。当然,空心玻璃微珠改性聚合物还存在着微珠原料尺寸不够稳定、薄壁微珠加工时易破裂等问题。不过随着原料生产、分级等问题的解决,空心玻璃微珠在塑料工业中的推广应用速度也在逐步加快。

本文从玻璃微珠增韧改性聚合物,玻璃微珠改性聚合物的力学性能、动态力学性能、流变性能、玻璃微珠改性复合材料的界面等方面概述了近年来玻璃微珠填充改性聚合物的研究进展。

基金项目:教育部博士点基金(20020610006);

作者简介:杨伟(1976—),男,讲师,博士研究生,1999年四川大学高分子材料与工程专业毕业,现于四川大学高分子科学与工程学院从事高分子材料成型-结构-性能关系的研究;

* 通讯联系人,Tel:028-85401988。

1 韧性

聚合物增韧始终是高分子材料科学的重要课题。人们已经将橡胶和弹性体成功地用于聚合物增韧改性。对于弹性体增韧聚合物共混物,关于粒子间距、温度、应变速率、粒子空化、界面行为、基体和弹性体的机械性能等,已进行了充分的研究。然而,在聚合物体系引入弹性体或橡胶会导致材料刚性较大幅度的下降,从而限制了其应用。这样,研究者们开始重视刚性粒子聚合物增韧。例如,Bartczak 等^[6]和傅强等^[7]就使用 CaCO_3 粒子对高密度聚乙烯 (HDPE) 进行增韧并发现复合材料的 Izod 冲击强度远高于纯 HDPE。Wei 等^[8]还发现与刚性聚合物共混也可大大提高 PP 的韧性。

通常使用大粒径的无机刚性粒子作为填料填充到聚合物中,尽管能提高体系的硬度和刚性,却容易在基体内形成缺陷,从而损害材料的强度和韧性。而使用强硬的小粒径粒子,粒子与树脂基体结合紧密,界面粘结良好,也能产生良好的增韧效果。小粒径无机粒子与大粒径的相比,表面缺陷少,非配对原子多,与聚合物发生物理或化学结合的可能性大,增强了粒子与基体的界面粘合,因而可承担一定的载荷,具有增强增韧的可能。研究发现,无机刚性粒子(RIF)粒子的加入促使基体在断裂过程中发生剪切屈服,吸收大量的塑性形变能,促进了基体的脆韧转变。这种复合材料的韧性与分散粒子间的聚合物基体层厚度 L 有关, L 是分散粒子的体积分数(ϕ_v)和粒子粒径(d)的函数^[7]:

$$L = d[(\pi/6\phi)^{1/3} - 1] \quad (1)$$

一般而言,RIF 粒子增韧必须具备的条件包括:基体要有一定的强韧比;RIF 与基体间界面粘合良好;超细 RIF 粒子应分散良好;RIF 粒子分散浓度和粒径应恰当^[9]。

袁强等考察了温度和玻璃微珠含量对 HDPE 共混物韧性的影响并发现,当玻璃微珠含量从 8% (wt) 增加到 38% (wt) 时,脆韧转变温度从 112℃ 降低到 -10℃。与弹性体增韧热塑性塑料类似,随着温度上升,临界粒子间距非线性下降,而且不同温度下的临界粒子间距比弹性体增韧热塑性塑料的临界粒子间距大得多^[10]。

聚丙烯(PP)粉料中填充不同含量的空心微珠,材料的冲击韧性可得到提高,而且微珠粒径越小,对增韧增强越有利^[11]。郑玉婴等发现,当微珠填充量小于 40% 时,体系的缺口冲击强度有所提高并于 20% 处达到最大值^[13]。梁基照等研究硅烷处理及含量对玻璃微珠填充 PP 材料时,发现处理与否的玻璃微珠填充体系的断裂伸长率和拉伸断裂能都在 ϕ_v 为 25% 时达到最大值,并据此认为体系在此时发生了脆韧转变^[13]。

郑玉婴等发现经过偶联剂 DL-411-DF 处理后,因为偶联剂对玻珠有良好润湿包覆作用,增加了微珠和 PP 之间的亲和力,PP/玻璃微珠复合体系的抗缺口冲击性能可得到提高^[12]。梁基照^[14]等在研究 PP/EPDM/玻璃微珠复合体系材料的 Izod 缺口冲击韧性时,发现随着玻璃微珠 ϕ_v 增大,惯性功线性增大。当玻珠 $\phi_v < 0.15$ 时,裂纹引发功随 ϕ_v 的增大而增大,而在 ϕ_v 约 0.15 处达到最大值。采用马来酸酐接枝 EPDM,可形成“核-壳”结构,即微珠表面被一层薄的弹性体包覆,有利于改善其应力分布,从而使复合体系的冲击强度进一步提高。但也有研究发现在 PP F1002 中添加未经处理的玻璃微珠,复合材料的低温和室温冲击强度随着玻璃微珠含量的提高都有所下降^[15]。梁基照等研究玻璃微球填充 PVC 时也发现,当中空玻璃微珠的 ϕ_v 小于 5% 时,冲击强度迅速下降,然后随 ϕ_v 增加缓慢下降^[16]。

基本破坏功(Essential Work of Fracture)的方法是近年来发展起来的一种评价聚合物韧性的新方

法^[17,18],但采用此方法研究聚合物复合材料还少有报道。Arencón 等采用此方法研究了玻璃微珠填充 EPDM 复合材料的破坏行为,发现硅烷处理使玻璃微珠与基体 EPDM 的粘结较未经处理的粒子粘结更好,比断裂塑性功值更高,但处理与否的玻璃微珠填充试样的比基本破坏功却没有明显差别^[19]。

对热固性环氧树脂,基体的固有韧性对玻璃微珠填充复合材料的断裂行为有明显影响。研究发现,玻璃微珠的增韧效应随环氧树脂分子量的增加而提高,基体固有韧性也随着环氧化物分子量的提高而增加。显微研究表明,脱粘尺寸和微观剪切带也随复合材料断裂韧性的增加而增大。改性与否的环氧树脂中,基体的剪切屈服都是能量吸收的主要机制^[20]。

2 拉伸性能

梁基照研究玻璃微珠填充 LDPE 复合材料拉伸力学性能时发现,微珠与 LDPE 基体有一定的界面粘合,随着玻珠重量分数 ϕ_m 的增加,弹性模量 E_c 和拉伸屈服强度非线性增加,而断裂伸长率则非线性降低;玻珠粒径对力学性能的影响并不显著;经过偶联剂预处理的玻璃微珠填充体系的拉伸强度比未处理体系较大,且 E_c 值有较明显的提高。作者认为,玻璃微珠表面经硅烷偶联剂预处理后,可在一定程度上增强与基体间的界面粘合,使复合物的 E_c 和拉伸断裂强度有所提高,而增幅不大则主要是由于微珠表面圆滑,而导致弱的粒子间相互作用。对于断裂强度,断裂应变以及断裂能,偶联剂处理的效果则不明显^[21,22]。袁强对玻璃微珠填充 HDPE 的静态拉伸测试表明复合材料的模量随着微珠含量的增加显著增加,而屈服应力在开始时几乎不变,然后缓慢下降^[23]。

梁基照等通过对玻璃微珠填充 PP 复合材料的拉伸性能的研究发现,复合材料的 E_c 随玻璃微珠 ϕ_v (0~30%) 的增加非线性增长,与拉伸应变速率呈近乎指数关系,而拉伸强度和断裂伸长率则非线性下降,并随着拉伸应变速率的增加呈指数形式提高。同时,硅烷处理的玻璃微珠填充 PP 复合材料的杨氏模量和拉伸强度比未处理体系高,而断裂伸长率却较低^[13,24]。郑玉婴等也发现,随微珠填充量增加,玻璃微珠填充 PP 体系的拉伸强度是下降的^[12]。

Stricker 等研究了玻璃微珠填充间规和等规 PP 复合材料,发现间规 PP 复合物缺口冲击强度较等规 PP 复合材料高,而杨氏模量和屈服应力较低。两种复合物的杨氏模量和屈服应力与 Kerner 和 Nicolais-Narkis 的理论预测都符合得很好。作者使用 Jancar^[25] 理论解释了立构规整性较低的间规 PP 复合材料较高的相对杨氏模量和屈服应力的原因—界面粘结较强,并使用搭接剪切测试得到了试验验证^[26]。

玻璃微珠填充含有热塑性弹性体 SEBS 以及 SEBS-*g*-MA 的等规 PP 复合材料中,可得到玻珠和 SEBS 粒子分别分散的三相形态,而 SEBS-*g*-MA 可在 PP 基体和玻璃微珠之间形成弹性界面层,形成核壳粒子。由于 SEBS 的刚性核强度很低,复合材料的杨氏模量和拉伸屈服强度随着 TPE 的 ϕ_v 增加而下降。与 SEBS 三相复合材料相比,SEBS-*g*-MA 界面层降低了材料的刚性,却增强了界面粘合,从而提高了拉伸屈服强度^[27]。

在室温和恒定拉伸速率下,玻璃微珠填充聚氯乙烯(PVC)复合材料中,玻璃微珠与 PVC 基体之间的界面粘合良好。复合材料的 E_c 随着空心玻璃微珠 ϕ_v 的增加而大致呈线性函数形式提高,而屈服强度和拉伸断裂能则随之缓慢下降;当 ϕ_v 为 5%~20% 时,体系的断裂强度均高于未填充 PVC;当 ϕ_v 小于等于 5% 时,PVC/空心玻璃微珠的强度均高于 PVC/CaCO₃ 复合材料^[28]。

关于粒子填充聚合物力学性能的预测,一直是研究者们努力的方向。Guild 等^[29] 等提出了单球

格子模型, 但仅通过引入边界条件间接考虑了填料间的相互作用, 而未考虑临界粒子间距分布的影响, 预测能力有限^[30]。Poon 等最近对 Guild 的单球格子模型进行了扩展, 考虑了粒子填充复合材料中的统计空间分布, 并使用这一模型, 计算了玻璃微珠填充环氧树脂复合材料的弹性性能。与单球形格子模型相比, 扩展的模型给出的杨氏模量和泊松比的预测结果与实验值更为一致^[31]。

Vratsanos-Anderson 和 Farris^[32]假设在整个应变过程中复合材料中填充物的脱粘是连续的, 而且各组分都是线弹性的, 在此基础上建立模型将增强效果与粒径^[33], 增强效果和粘结作用^[34]以及填充物粒径和模量^[35]等近似地参数化了。Wong 等^[36]用玻璃珠填充 PE 复合材料对该模型进行了验证。由于填充物的脱粘, 模型中降低了填充物含量而由尺寸相当的空穴所代替。结果发现, 如果能够获得粘结能且考虑基体的非线性特性, 则该模型能够预测高填充复合材料的力学性能, 但高填充情况下, 只有考虑粒子相互作用效应才可进行校正模量预测。

为此, Wong 等^[37]建立了新的微力学模型。该模型基于如下假设: 非线性效应是由于基体和粒子脱粘引起的; 复合材料中只有粘结良好的粒子, 脱粘的粒子以及基体存在; 粘结良好的粒子是各向同性的, 而脱粘的粒子则是正交各向异性的; 基体是非线性弹性的; 典型的体积单元比最大的粒子大得多; 整个加载历史中, 相互作用因数和脱粘因素是恒定的; 在整个应变历史中, 粒子的逐步脱粘是从最大尺寸到最小尺寸的。

作者首先寻找到合理的模型基准参数, 并发现使用获得的模型基准参数, 应力的计算值和实测值偏离很小, 表明该模型很好地表示了控制力学性能的过程。对不同复合材料的基准相互作用因子的比较表明, 复合材料的模量不只是体积分数和粒子间相互作用的函数, 也可能受到粒子尺寸和表面处理的影响。作者认为, 研究中发现的非零脱粘因子表明并不能假定粒子完全脱粘, 通过使用逐步增加的空穴分数作为在某给定时刻脱粘粒子尺寸的指标, 间接验证了脱粘是逐步从大尺寸粒子到小尺寸粒子的这一假设。作者还检验了模型结果对相互作用因子和脱粘因子的微小变化的敏感性, 发现脱粘因子对计算结果有着决定性影响, 而材料应力的变化对脱粘因子就不如对材料的膨胀敏感。结果还显示, 在模拟复合材料时, 较低估计脱粘因子的作用而较高估计相互作用因子可能更好; 表观粘结能对结果也有决定性影响, 但是由于测试方面的困难, 模型对粘结特性的依赖性仍然有待解决。在敏感性结果的基础上, 作者发现, 大多数情况下, 复合材料的应力预测值与实验值的差别都在 10% 以内, 而且只要选择合适的临界应力值并获得粘结能参数, 该模型也可预测复合材料的力学行为。

梁基照^[38]则认为复合体系拉伸 E_c 值的波动与微珠粒径分布及其在基体中分散的不均匀性有关, 并提出了一个描述试样复合体系 E_c 与 ϕ_v 之间的数学关系:

$$E_c = E_m(1 + A_1\phi + A_2\phi^2) \quad (2)$$

式中, A_1 和 A_2 是与材料物性有关的常数。

3 动态力学性能

粘弹性是影响聚合物材料加工和使用的重要性能指标。动态力学试验, 可在较为宽广的温度范围内提供更多的材料粘弹性的信息, 因而日渐为人们所关注。

梁基照等对低频条件下玻璃微珠填充 LDPE 复合材料的研究发现, 随着玻璃珠含量的增加, 储能模量(E')和损耗模量(E'')均呈非线性增长; 而内耗则相反。除个别情况外, 玻璃珠粒径对材料模量的影响不大明显。当重量分数为 10% 时, 玻璃化转变温度 T_g 明显下降, 然后随着含量的增加而提

高。作者认为 T_g 的变化主要取决于复合体系自由体积和内耗增加的幅度。研究表明,玻璃微珠的尺寸对动态模量的影响非常显著。经硅烷处理的玻璃微珠填充体系的动态模量,较未经处理的玻璃微珠填充体系更大^[39]。

超细玻璃微珠改性超高分子量聚乙烯(UHMWPE)的损耗角正切($\tan \delta$)随着填料比例的增加而降低,随着温度的升高而增大,随频率的增高、降低而变化不大, E_c 随温度升高而降低,随频率的增大而增大,而且在相同比例时添加超细玻璃微珠比添加玻璃纤维效果更佳^[40]。

玻璃微珠填充 PP 复合材料室温下的储能模量和损耗模量随着微珠 ϕ_v 的增加而呈非线性函数形式增大;在相同条件下,较大粒径玻珠填充体系的动态模量高于较小粒径玻珠填充体系;微珠含量和粒径对复合材料的阻尼的影响不明显;在 5%~15% 范围内,玻璃化转变温度随着 ϕ_v 的增加而先增大,然后下降;动态复合粘度则随着 ϕ_v 的增加呈线性形式增大。而向体系中加入 EPDM 构成三元体系后,随玻璃微珠 ϕ_v 的增大,不论玻珠处理与否,复合材料的 E' 和 E'' 均呈非线性增大,而经硅烷偶联剂表面处理玻珠与 PP 和 EPDM 构成的三元复合材料的 E' 值高于未经处理的,且 ϕ_v 越大,差值越大,而两者的 E_c'' 值相近。随着玻璃微珠 ϕ_v 的增大,经过处理 GB/PP/EPDM 复合材料的 $\tan \delta$ 减小,而未经处理的三元复合材料的 $\tan \delta$ 增大,两者的玻璃化转变温度的变化没有明显规律^[41]。

水对聚合物基复合材料的力学性能和持久性的影响将决定其用于水管和其他结构的可能性。例如水分可改变聚合物基体的性能,降低增强纤维特别是玻璃纤维的性能。区分水分对界面的影响和对整体的影响是这一问题的关键。Wang 等^[42]使用 DMA 研究了水分和玻璃微珠表面处理对玻璃微珠/环氧树脂复合材料性能的影响。作者使用硅烷处理与否的玻璃微珠填充环氧树脂,改变界面粘合的状况,并使用 DMA 测试了干、湿试样的性能。结果表明, α 松弛峰温处损耗因子的值对界面粘结最为敏感。对润湿试样, ω 松弛的幅度,间接地与界面粘结紧密相关。

4 流变性能

虽然玻璃微珠作为填料已经在塑料工业中得到广泛应用,但国内外有关玻璃微珠填料对高聚物的流变性能的影响研究报道却并不多。

梁基照等使用毛细管流变仪研究了玻珠填充 LDPE 复合材料挤出过程中的熔体流动行为。结果表明,熔体的剪切流动遵循指数关系,表观剪切粘度对温度的依赖性服从 Arrhenius 方程。在相同的温度和剪切速率下,表观剪切粘度随着玻珠 ϕ_v 的增加而略有增加,但流动指数却随之下降。此外,熔体的第一法向应力差随壁面剪切应力增加而线性增加^[43]。140~170℃ 下玻璃微珠填充 LDPE 复合材料的毛细管流变仪挤出胀大行为的研究表明,经过偶联剂预处理的填充体系的熔体出模膨胀比(B)随表观剪切速率的增加非线性增加,而未经处理的填充体系的 B 值在恒定温度和真实壁面剪切速率大于 2000 s^{-1} 时,几乎保持不变。纯 LDPE 和填充体系的 B 值随温度和口模直径(固定剪切速率)的增加而线性下降, B 值对口模直径的敏感性高于对温度的敏感性。填充量对 B 值的影响显著,当玻珠粒径小于 50mm 时,随着玻珠粒径的增加 B 值下降,然后几乎保持不变^[44]。

纯 HDPE 的应变硬化表现出应变速率依赖性,而当应变速率增加时,这种行为变弱。玻珠填充 HDPE 的应变硬化效应随玻珠含量的增加而减弱,这种抑制作用在高应变速率下更强,特别的,如果玻珠含量和应变速率极高时,复合材料并不出现应变硬化现象^[45]。

玻璃微珠填充 PP 复合体系在不同含量和不同温度下的流变行为都遵从指数定律,但由于玻璃

微珠之间摩擦力较小和玻璃微珠在剪切作用下取向能为零,复合材料的表观粘度随玻珠含量改变而变化的幅度较小。玻璃微珠填充 PP 体系的粘流活化能很低,玻珠含量的变化可在一定程度上改变 PP 填充体系的粘弹特性,随着含量的增加,体系于毛细管挤出流动中的末端效应减弱,剪切粘度随之增加。填料含量对复合体的粘流活化能无明显影响,因而复合材料加工温度范围较宽,但玻璃微珠表面处理与否,对填充体系的流动性质也有影响^[46]。由于玻璃微珠的长径比特殊且粒径易调,与碳酸钙和滑石粉等填料相比,玻璃微珠填充体系的流变加工性能要优异得多。

高低剪切速率下玻珠填充 PP 的流动行为显著不同。较低剪切速率下,熔体剪切粘度和表观粘度随着玻珠 ϕ_v 的增加而增加,而在较高剪切速率下,剪切粘度逐渐增加,而表观粘度的变化不明显。熔体剪切粘度对温度的依赖性符合 Arrhenius 关系。玻珠与基体的界面粘结在某种程度上影响着复合材料的流动特性,经过预处理的玻珠填充体系的熔体剪切粘度高于未经处理的玻珠填充体系。此外,前者的壁面滑移现象出现的临界剪切速率比后者高。这可能是因为填料和基体间相容性的增加和界面粘结的增强以及由于经过处理在基体中分散性的提高^[47]。

而在玻璃微珠填充含有 SEBS 和 SEBS-*g*-MA 的等规 PP 三元复合材料中,流变学储能模量和损耗模量随着玻珠和弹性体 ϕ_v 的增加而增加。由于界面粘合增强,SEBS-*g*-MA 界面层的存在使熔体弹性和粘性相对于分散的 SEBS 体系增强。因此,由于 SEBS-*g*-MA 增强的界面粘合增加了屈服应力和熔体弹性^[27]。

5 界面

影响无机填料填充聚合物复合材料性能的因素很多,如填料的形状、尺寸、体积分数及填料和基体各自的物理性质等,其中,界面粘结效果无疑是重要的因素之一。许多研究表明,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相,称为界面层或界面相。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。复合材料的界面特征是包含两个表面之间的过渡区域形成三维界面相。在界面相中,化学组分、分子排列、热性能、力学性能都会出现梯度性渐变或突变^[48]。复合材料的界面效应对其性能、破坏行为及应用效果都有很大影响,因此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。最近蔡力锋等^[49]在界面对填充改性聚合物体系性能影响的基础上,详细介绍了几种主要的复合材料界面理论以及改善玻璃微珠填充改性聚合物的界面—玻璃微珠表面处理的方法,包括采用硅烷、钛酸酯、铝酸酯偶联剂处理、等离子体和辐射引发聚合改性、弹性体包覆处理、表面接枝聚合改性等。

有机硅与表面含有羟基的材料反应已用于发展了多种新型复合材料,其中最早的应用即为聚合物/纤维复合材料。这些有机硅的硅原子上都有可水解的甲氧基团,使得能够形成基体与羟基的共价键。这些接枝的反应物上的反应性基团能够与特殊功能化的有机分子或聚合物形成共价连接而生成外部涂层^[50]。有研究^[51]表明,与未经处理的玻璃相比,单烷氧基硅烷与矿物质表面的附着作用较差,因而对粘结的影响最小。而双烷氧基和三烷氧基硅烷粘附在玻璃表面的稳定性增加,而且能与聚合物形成更大的界面,因而可大大增强粘结强度。

关于硅烷处理对玻珠填充 LDPE, PP 等复合材料性能的影响,前文已有介绍,此处不再赘述。空心玻璃微珠直接加入不饱和聚酯中,得到的复合材料强度显著下降,而由硅烷偶联剂表面改性后,填充体系的强度、模量均有明显提高,改性效果良好^[52]。中空玻璃微珠填充的 E44 环氧树脂复

合材料中, KH550 偶联剂对复合材料力学性能的影响也较大。

根据玻璃珠表面处理用硅烷偶联剂类型的不同, 使用 MAPP 接枝和未接枝的玻璃微珠填充改性 PP 发现, 在使用了 MAPP 和硅烷偶联剂 Z-6020 或 Z-6032 时, 良好的界面粘结使复合材料的拉伸强度增大。除了在玻璃珠表面使用硅烷外, 50%(wt) 玻璃珠填充 MAPP 增容 PP/PET (95/5) 共混物的研究表明 PET 包裹住玻璃珠, 而与所使用的硅烷偶联剂无关^[53]。

欧玉春等研究界面粘附对玻璃微珠填充尼龙 6 损伤过程的影响时, 发现未处理的玻璃微珠表面光滑, 与尼龙 6 之间的界面粘结效果很差; 而经端基为氨基的硅烷类偶联剂 KH550 处理的玻璃微珠表面粗糙, 虽仍有少数玻璃微珠从基体中脱出, 但界面结合较为紧密。具有双端基环氧簇团和分子链长且具有较好柔性(与 KH550 相比)的表面处理剂 TY92 使玻璃微珠与尼龙 6 结合得非常紧密, 形成了良好柔性的界面层, 从而既能较好地传递应力, 又能延缓界面层的开裂, 提高了填充尼龙 6 材料的拉伸强度^[54]。

玻璃微珠填充含有热塑性弹性体(TPE)的等规 PP 复合材料中, 含有 SEBS 的复合材料 E_c 大于含有 SEBS- g -MA 的, 并且实测的 E_c 与 Lewis 和 Nielsen 的理论预测值符合得很好。含有 SEBS- g -MA 的复合材料 E_c 较低可归因于界面层的形成和原位包埋玻璃微珠粒子而得到核壳结构。弹性体界面层损伤了填料的增强作用。拉伸屈服强度的分析和搭接剪切测试证实了含有 SEBS- g -MA 的复合材料中基体和填料的强相互作用。只有 SEBS- g -MA 超过临界 ϕ_c 后, 才可显著提高复合材料的缺口冲击强度。与刚性不同, Izod 冲击强度并不受弹性体类型和形态的影响。结晶行为和 SEM 研究证实了玻璃珠被 SEBS- g -MA 原位包埋的现象, 而 SEBS 的加入却导致了玻璃珠和 SEBS 微相的单独分散^[55]。

无机粒子和聚合物基体间橡胶界面层对增韧的作用一直是有争议的问题。Lee 等^[56]制备了一系列橡胶包覆玻璃微珠填充的环氧树脂复合材料, 并以能量耗散机理研究了材料性质和橡胶层的关系。发现橡胶涂覆玻璃珠填充环氧树脂的临界应力强度因子(K_{IC})和临界应变能释放速率(G_{IC})对橡胶层存在与否及其厚度并不具有依赖性。断裂过程的显微研究发现四种不同的可耗散断裂能的微观力学形变: 梯度形成, 微观剪切带, 玻璃珠的脱粘以及弥散的基体屈服。当橡胶层厚度增加时, 前两者减小而后两者增大。这种微观力学形变的抵消效应可能就是橡胶层的存在并不表现出显著增韧效应的原因^[57]。

Boyles 等^[58]制备了 E-玻璃接枝材料, 验证了所接枝有机材料的损失对酸解的抵抗能力比 APS 处理的 E 玻璃更强。扫描电子显微图片表明 APS 处理和十一碳烯基胺接枝改变了 E 玻璃的表面化学特性, 使其更容易润湿, 但两者都能与聚合物产生粘结。接枝材料填充的环氧树脂复合材料的力学性能表明, 烯丙基和十一碳烯基胺接枝体系的水解性能的差异可能是由于链长不同引起的, 因为十一碳烯基胺接枝较长的链较烯丙基接枝较短的链能够覆盖更大的未接枝表面。这样, 十一碳烯基胺接枝可能更能阻隔来自表面的水分, 而提高表面的水解稳定性。

Meddad 等^[59]对玻璃珠填充玻璃态聚合物恒定拉伸应变速率下的脱粘过程进行了理论和实验分析, 提出了一个包括损伤力学和界面强度时间依赖性概念模型, 并与玻璃珠填充 PS 的实验结果进行了比较。体系的应力应变行为和脱粘可使用 Bartenev 界面粘结破坏关系, 并将初始时粘结良好的复合材料考虑为泡沫来进行模拟。结果表明, 计算值和实验值之间符合得很好。

6 其他性能

刘朝宗等研究了玻璃微珠填充 UHMWPE 复合材料的润湿及土壤粘附特性, 分析了玻璃微珠的

含量、粒径与复合材料表面润湿性、土壤粘附特性的关系。结果表明:随着玻璃微珠含量的增加,水对复合材料表面的接触角减小,土壤在复合材料表面的粘附力增大;当玻璃微珠的 ϕ 低于 9% 时,玻璃微珠的加入不至于明显地降低 UHMWPE 的减粘降阻特性。由于“非光滑效应”,水膜在表面电力的作用下力图拉离 UHMWPE 基体表面,土壤/基体间产生楔开应力,使土壤易于脱离基体表面^[60]。而对玻璃微珠填充 UHMWPE 摩擦磨损性能的研究表明,环块磨损时随着玻璃微珠比例增加磨损量减小,沙浆磨损时磨损量随之增加;添加玻璃微珠对摩擦因数几乎无影响;相对于二硫化钼、滑石粉、玻璃纤维、碳纤维、聚四氟乙烯等,从综合性能和价格考虑添加玻璃微珠最理想^[61]。

玻纤(GF)增强聚对苯二甲酸乙二酯(PET)具有优良的力学性能、耐热性和耐化学性,但是, PET/GF 的一个明显缺点是成型制品会产生较大的翘曲,给制品的外观甚至制品功能的正常发挥都带来了不利影响。玻璃微珠作为高度几何对称的填料,使 PET/GF 体系的流动性变好,翘曲降低,而且所得样条的表面异常光滑,手感极好,同时拉伸强度较 PET/GF 体系高得多,但冲击性能有所下降^[62]。

玻璃微珠填充聚合物复合材料,可明显改善材料的热性能。例如,玻璃微珠/尼龙 6 复合材料中,随着填充量的增加,马丁耐热温度提高,当填充量为 40% 时,可提高 20℃ 左右。玻璃微珠的加入还可改善尼龙 6 的热稳定性。动态力学分析和热重分析表明加入玻璃微珠后,玻璃微珠/HDPE 复合材料的热降解温度和分解温度都大大提高^[24]。在粉料 PP 中加入空心微珠也可以改善 PP 材料的热性能,使其熔点增加,熔解热降低,而改性剂的加入对复合材料的热性能没有影响^[11]。

7 结束语

玻璃微珠作为一种新型的无机刚性粒子,在聚合物中特别是在工业界已经得到广泛的应用。相对而言,关于玻璃微珠填充聚合物的各种研究还很不完善。因此,加强玻璃微珠填充改性聚合物(特别是工程塑料)中,关于增强增韧机理、流变性能、界面作用等研究,将对玻璃微珠在塑料、涂料等工业领域中的应用起到更加积极的作用。

参考文献:

- [1] Kurauchi T, Ohta T. *J Mater Sci*, 1984, 19(5): 1699~1709.
- [2] Koo K K, Inoue T, et al. *Polym Eng Sci*, 1985, 25(12): 741~746.
- [3] Angoa J C, Fujita Y, et al. *J Polym Sci Polym Phys*, 1988, 26(4): 807~816.
- [4] 李东明, 漆宗能. 高分子通报, 1989, (3): 32~38.
- [5] 王贵军, 樊洪斌, 等. 纤维复合材料, 2001, 18(3): 11~12.
- [6] Bartczak Z, Argon A S, et al. *Polymer*, 1999, 40(9): 2367~2380.
- [7] Fu Q, Wang G H, et al. *J Appl Polym Sci*, 1993, 49(4): 673~677.
- [8] Wei G X, Sue H J, et al. *Polymer*, 2000, 41(8): 2947~2960.
- [9] 黎学东. 塑料, 1995, 24(5): 7~12.
- [10] Yuan Q, Jiang W, et al. *J Polym Sci Polym Phys*, 2001, 39(16): 1855~1859.
- [11] 沈志刚, 王明珠, 等. 中国塑料, 2001, 15(8): 32~35.
- [12] 郑玉婴. 福州大学学报(自科版). 1998, 26(2): 87~90.
- [13] Liang J Z, Li R K Y. *Polym Int*, 2000, 49(2): 170~174.
- [14] 梁基照. 橡胶工业, 1999, 46(12): 712~746.
- [15] 丁雪佳, 李亮, 等. 中国塑料, 2002, 16(12): 43~46.
- [16] Liang J Z. *Macromol Mater Eng*, 2002, 287, 588~591.

- [17] Mai Y W, Cotterell B. *Int J Fract*, 1986, 32; 105~125.
- [18] Mai Y W, Cotterell B, Horlyck R, Vigna G. *Polym Eng Sci*, 1987, 27(11); 804~809.
- [19] Arencon D, Velasco J I. *J Mater Sci*, 2001, 36 (1); 179~187.
- [20] Lee J, Yee A F. *Polym*, 2000, 41 (23); 8375~8385.
- [21] Liang J Z, Li R K Y, Tjong S C. *Polym Test*, 1997, 16(6); 529~548.
- [22] 梁基照, 李国耀. *复合材料学报*, 2000, 17(1); 19~22.
- [23] Yuan Q, Jiang W, et al. *J Appl Polym Sci*, 2003, 89(8); 2102~2107.
- [24] 梁基照, 胡小芳, 等. *材料工程*, 2002, (2); 16~18.
- [25] Jancar J, Dianselmo A, Dibenedetto A T. *Polym Eng Sci*, 1993, 33(9); 559~563.
- [26] Stricker F, Bruch M, Mülhaupt R. *Polym*, 1997, 38(21); 5347~5353.
- [27] Stricker F, Friedrich C, Mülhaupt R. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69(12); 2499~2506.
- [28] 梁基照. *合成树脂及塑料*, 2002, 19(4); 6~9.
- [29] Guild F J, Young R J, et al. *J Mater Sci Lett*, 1994, 13(1); 10~14.
- [30] Guild F J, Kinloch A J. *J Mater Sci*, 1995, 30(7); 1689~1697.
- [31] Poon Y M, Luk W L, Shin F G. *J Mater Sci*, 2002, 37 (23); 5095~5099.
- [32] Vratsanos-Anderson L L, Farris R J. *Polym Eng Sci*, 1993, 33 (22); 1458~1465.
- [33] Leidner J, Woodhams R T. *J Appl Polym Sci*, 1974, 18 (6); 1639~1654.
- [34] Smith J C, Kemish G A, Fenstermaker C A. *J Adhesion*, 1972, 4(1); 109.
- [35] Sumita M, Ookuma T, Miyasaka K, et al. *J Appl Polym Sci*, 1982, 27(8); 3059~3066.
- [36] Wong F C, Ait-Kadi A. *J Appl Polym Sci*, 1995, 55(2); 263~278.
- [37] Wong F C, Ait-Kadi A. *J Mater Sci*, 1997, 32 (19); 5019~5034.
- [38] 梁基照. *现代塑料加工应用*, 1998, 10(3); 17~19.
- [39] Li R K Y, Liang J Z, Tjong S C. *J Mater Process Tech*, 1998, 79(1-3); 59~65.
- [40] 刘广建. *中国塑料*, 2001, 15(1); 35~38.
- [41] Liang J Z, Li R K Y, Tjong S C. *Polym Int*, 1999, 48(11); 1068~1072.
- [42] Wang J Y, Ploehn H J. *J Appl Polym Sci*, 1996, 59; 345~357.
- [43] Liang J Z, Li R K Y. *J Appl Polym Sci*, 1999, 73(8); 1451~1456.
- [44] Liang J Z, Li R K Y, et al. *J Appl Polym Sci*, 2000, 76(3); 419~424.
- [45] Kobayashi M, Takahashi T, et al. *Polymer*, 1996, 37(16); 3745~3747.
- [46] 梁基照. *高分子材料科学与工程*, 2000, 16(6); 172~174.
- [47] Liang J Z. *Macromol Mater Eng*, 2001, 286; 714~718.
- [48] 曾汉民. *材料表面与界面*. 北京: 清华大学出版社, 1990.
- [49] 蔡力锋, 杨俊, 林志勇. *工程塑料应用*, 2003, 31(3); 66~69.
- [50] Yin R, Ottenbrite R M, et al. *Polym Adv Technol*, 1997, 8(12); 761~766.
- [51] Miller A C, Berg J C. *Composites Part A*, 2003, 34 (4); 327~332.
- [52] 张东兴, 黄龙男, 等. *纤维复合材料*, 2000, 6; 10~12.
- [53] Arencon D, Maspoch M L, Velasco J I. *Macromolecular Symposia*, 2003, 194(1); 225~232.
- [54] 欧玉春, 于中振. *材料工程*, 1994, 8; 98~99.
- [55] Stricker F, Mülhaupt R. *J Appl Polym Sci*, 1996, 62(11); 1799~1806.
- [56] Lee J, Yee A F. *J Mater Sci*, 2001, 36(1); 7~20.
- [57] Taha M, ?ard J F G, et al. *J Mater Sci*, 1999, 34 (17); 4341~4346.
- [58] Boyles D A, Kellar J J, William M C. *Macromolecular Symposia*, 2003, 194(1); 135~140.
- [59] Meddad A, FisaB. *J Mater Sci*, 1997, 32 (5); 1177~1185.
- [60] 刘朝宗, 任露泉, 佟金. *复合材料学报*, 1999, 16(2); 29~33.
- [61] 刘广建. *塑料*, 2000, 29(1); 35~37.
- [62] 廖家志, 成国庆, 等. *中国塑料*, 2002, 16(7); 37~39.

Progress in Biosynthesis and Properties of Polyhydroxyalkanoates

LI Ai-ping, LI Guang-ji

(*Department of Polymer Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

Abstract: Polyhydroxyalkanoates (PHA) are a class of thermoplastic polyesters formed as carbon and energy reserve materials by various bacteria under nutrient-limited conditions in the presence of excess carbon source. PHA possess not only mechanical properties similar to synthetic polymers, but some features such as biodegradability, biocompatibility, piezoelectricity and optical activity, leading to its great potential for applications in many fields. Numerous studies have been done on PHA. This paper mainly reviews the progress in biosynthesis of PHA in recent years.

Key words: Polyhydroxyalkanoates (PHA); Polyhydroxybutyrate (PHB); Biosynthesis; Clone; Tissue engineering

(上接第 9 页)

Advances of Glass Bead Filled Polymer Composites

YANG Wei¹, SHI Wei¹, XIE Bang-hu¹, LI Zhong-ming¹, YANG Ming-bo¹, HUANG Shi-rong²

(1. *College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Chengdu 610065, China;*

2. *Tianxingjian Nano Glass Bead LTD, Chengdu 610081, China*)

Abstract: As a newly developed Rigid Inorganic Filler (RIF), except for the effect of reinforcement and toughening for polymer materials, many other excellent properties of glass bead and glass bead filled polymer materials have attracted much interests. From the toughening effect of glass bead, the tensile properties, the dynamic mechanical properties, the rheological properties, the interface and other properties of glass bead filled polymer materials, recent advances were reviewed in detail.

Key words: Glass bead; Polymer materials; Composites; Advances