

· 研究简报 ·

等离子体处理云母对填充聚烯烃结构影响的研究*

官晓颐** 徐 僖

(成都科技大学高分子研究所, 成都)

关键词 复合材料结构、界面、填料、等离子体处理、聚烯烃

近年出现的用冷等离子体处理填料的方法被认为是偶联剂技术的一个新发展^[1-4]. 它是通过等离子体作用, 使填料表面产生有利于与基体树脂相容的结构变化, 从而实现改善填充体系使用和加工性能的目的. 这种处理方法具有作用强度大而穿透力小、效率高、无公害等特点^[5]. 与采用硅烷、钛酸酯偶联剂等较成熟的处理方法不同, 等离子体处理的研究尚在起步阶段, 基本局限于对处理效果的探讨^[3,6-9], 有关处理对填充体系结构影响的研究尚不多见^[4]. 本文以经乙烯等离子体处理的云母为填料, 初步研究了填料与 HDPE、LDPE 及 PS 界面的水扩散特性、界面极化特性, 以及基体的松弛转变行为.

原料、等离子体处理过程及填充聚烯烃制备同文献 [8]. 通过沸水浸泡测定云母填充聚烯烃的吸湿量; 用安藤 TR-4 超低频介质损耗仪测定填充聚烯烃的介电损耗; 用 P-E DSC-7 型热分析仪确定 PS 的玻璃化温度; 用 DDV-II 型粘弹谱仪测定 HDPE 和 LDPE 的低温转变温度.

1. 水扩散特性

图 1 所示为云母填充 HDPE 吸湿量与时间的关系. 填充前, HDPE 的吸湿量为 0, 随填充量的增加吸湿量逐渐提高. 因此填充 HDPE 的吸湿性是由云母和云母/HDPE 界面两者贡献. 当填充量相同时, 用经等离子体处理的云母填充的 HDPE, 其吸湿量较小. 未处理云母填充 HDPE 的平衡吸湿量 ($M_{\infty}, \%$) 按随云母体积分数 V_f 而变化 $M_{\infty} = 16.4V_f$; 用经过乙烯等离子体处理 (100W, 8min) 的云母填充时, M_{∞} 与 V_f 的线性关系保持不变, 但比例常数减小到 10.7. 等离子体处理还降低吸湿量数据的分散程度, 这可能是由于填料表面包覆的等离子体聚乙烯膜^[10]使填料与基体界面的均一性提高, 随机因素(杂质等)减少, 以及使填料分散得更均匀所致.

实验结果表明, 乙烯等离子体处理对降低填充 PS 及 LDPE 吸湿性的作用不如填充 HDPE 显著. 这是因为沸水温度超过 LDPE 的结晶熔点(约 93°C), 接近 PS 的玻璃化温度 (95—103°C), 基体对吸湿量有贡献, 从而在某种程度上掩盖了界面效应. 因此, 对填充 LDPE 和 PS, 界面水扩散研究应在较低水温下进行.

2. 界面极化

在交变电场作用下多相体系特有的界面极化现象多发生在超低频 (10^{-3} — 10^3 Hz), 由于实验的困难我们未能观察到标志极化达到最强的介电损耗峰, 但是等离子体处理填料

* 国家自然科学基金资助项目; 本刊 1989 年 3 月 9 日收到; ** 现在中国科学院广州化学研究所.

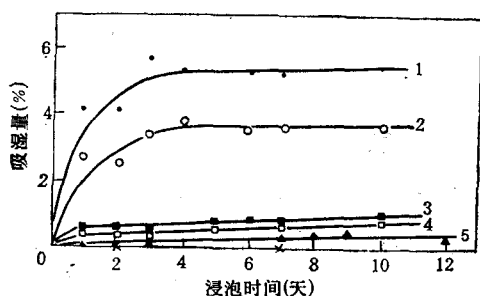


图1 云母填充 HDPE 吸湿量与沸水浸泡时间的关系
 V_f : ×, 0; ▲▲, 0.033; ■□, 0.092; ●○, 0.339.
 ▲、■、●, 为未处理云母所填充; △、□、○, 为处理
 (100W, 8min) 云母填充

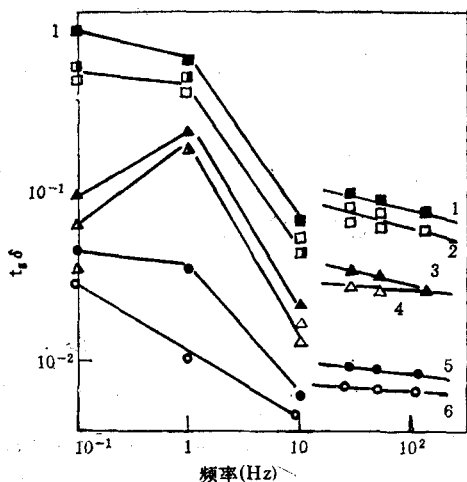


图2 云母填充 HDPE(□)、LDPE(△) 和 PS(○)
 的介电损耗 等离子体处理条件(功率, 时间):
 ■▲●, 未处理; □△○, 100W, 8min; ■▲●, 160W,
 8min.

使填充体系介电损耗降低这一点是肯定的(图2)。它说明填料经处理后, 填料/基体界面极性杂质减少, 清洁度提高。图2还表明, 这种效应并不因处理功率的提高而进一步增强。

3. 基体松弛转变行为

云母的填入对基体 PS 分子运动的影响很明显。如图3所示, 随填料体积分数的增加, 玻璃化温度是上升的, 而经乙烯等离子体处理的填料可使这种效应减弱。可以这样设想, 填料的加入把体系中许多处于三维空间(即在三个方向上都面临同类分子)的大分子置于二维空间(在两个方向上面对同类分子, 在一个方向上面对填料)。de Gennes 认为^[11],

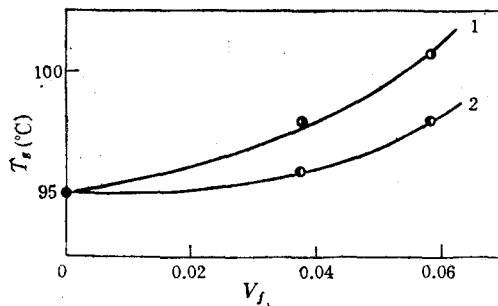


图3 云母填充 PS 的玻璃化温度
 1. 为未处理云母所填充; 2. 经 100W, 8min 处理
 的云母填充

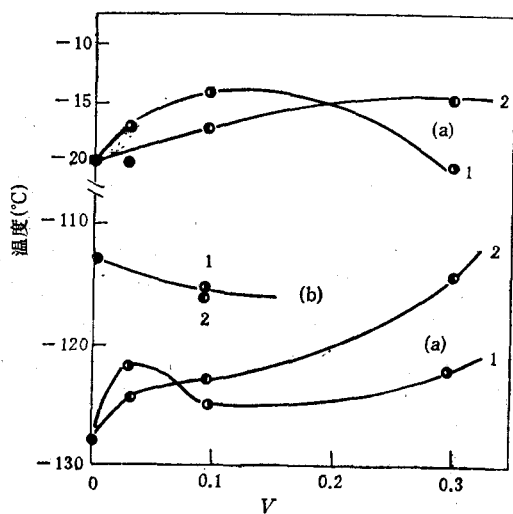


图4 云母填充 LDPE(a) 和 HDPE(b) 的松弛转变温度
 1. 为未处理云母所填充; 2. 经 100W, 8min 处理
 的云母填充

非晶态的二维的大分子将以分列的线团存在,溶胀而不互相穿透。亦即大分子均方末端距较大,柔性较差,宏观表现为 T_g 升高。经乙烯等离子体处理的云母表面存在聚合膜层^[10],其分子结构接近 PS,使界面处的 PS 大分子的维数大于 2,接近 3,因此其柔性改善, T_g 降低。密度测定结果与上述推测一致。

填料的加入对 LDPE 及 HDPE 大分子运动的影响并不显著,等离子体处理的作用也比较模糊(图 4)。这可能是由于 PE 本身存在晶区与无定形区的界面,因而对填料/树脂界面的产生及其结构变化不够敏感所致。

参 考 文 献

- [1] Schreiber, H. P. and Li, Y., *Polymer Preprints (Div. Polym. Chem.)*, 1983, 24(1), 219.
- [2] Allred, R. E., *Polym. Sci. Technol.*, 1985, 27, 335.
- [3] Schreiber, H. P., Wertheimer, M. R., and Sriharan, A. U., "Plasma Polymerization ACS Symposium Ser. 108", Shen, M. and Bell, A. T. Eds., *Am. Chem. Soc.*, Washington, D. C., 1979, p. 287.
- [4] Schreiber, H. P., Wertheimer, M. R., and Lambla, M., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1982, 27(6), 2269.
- [5] 裴晋昌,化学通报,1982,(10),1.
- [6] Shah, K., *Org. Coat. Appl. Polym. Sci. Proc.*, 1982, 47, 232.
- [7] Wertheimer, M. R. and Paquin, L., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1976, 20, 2675.
- [8] 官晓颐,徐僖,刘学恕,高等学校化学学报(英文版),1988,4(3),80.
- [9] 官晓颐,徐僖,高分子材料科学与工程,1988,4(5),64.
- [10] 徐僖,官晓颐,刘学恕,高等学校化学学报,1989,10(1),97.
- [11] de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, New York, 1979, p. 47.

STUDIES ON EFFECTS OF PLASMA TREATED MICA ON STRUCTURE OF MICA FILLED POLYOLEFINES*

GONG Xiaoyi** and XU Xi

(Polymer Research Institute, Chengdu University of Science and Technology, Chengdu)

ABSTRACT

The effects of ethylene plasma treated mica on interface structure of mica/high density polyethylene (HDPE), low density polyethylene (LDPE) or polystyrene (PS) as well as bulk structure of the matrices were studied. The experimental results of dielectric loss and moisture content of the filled polyolefines show that the uniformity and hydrophobicity of the filler/matrix interface are enhanced by the plasma treatment. The DSC and dynamic viscoelastic spectroscopy data indicate that the plasma treatment might weaken the rigidifying effect of the filler on macromolecules of PS, and has no influence on the relaxation behavior of HDPE and LDPE.

Key words Structure of composites, Interface, Fillers, Plasma treatment, Polyolefines

* The project supported by National Natural Science Foundation of China

** Present address: Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou, 510650