

聚合物复合材料填充剂的表面性质 及其分散性的研究*

欧玉春 于中振 梁思芳 冯宇鹏

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室,北京,邮政编码: 100080)

摘 要

本文通过反气相色谱技术研究了未处理的、硅烷偶联剂处理的和钛酸酯偶联剂处理的三种 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末的表面性质, 并通过塑化仪和扫描电子显微镜研究了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 填充聚丙烯体系的流变行为及其在聚丙烯中的分散效果。结果表明 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的表面性质对其在聚丙烯介质中的分散效果有着重要的影响。

关键词 反气相色谱、吸附热力学函数、表面自由能、给体-受体相互作用、流变行为

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末是一种无毒的、天然的阻燃剂,也是聚合物复合材料常用的填料之一。填料的表面物理化学性质很大程度上影响它们在聚合物基体中的分散性和其填充复合材料的力学性能。在非极性聚合物中,表面非酸性或非碱性的填料能更好地在聚烯烃基体中分散^[1]。本文通过反气相色谱技术系统地研究了直接填柱的粉末状 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的表面性质(包括吸附热力学函数、表面自由能的色散分量、酸碱相互作用参数),并通过塑化仪和扫描电镜研究了填料的表面性质对其在聚丙烯基体中分散性的影响。

实 验 部 分

1. 材料

粉末 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 平均直径小于 $0.6\mu\text{m}$, 比表面积为 $1.97 \times 10^3 \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$, 山东铝厂。

聚丙烯粉料 (PP2402), $MI = 3\text{g} \cdot \text{min}^{-1}$ (GB3682-83), 密度 $0.91\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 燕山石化公司。

硅烷偶联剂 KH550 (辽宁盖县化工厂生产)和钛酸酯偶联剂 (南京曙光化工一厂生产)用于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末的表面改性。

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 的表面改性在高速混合器中进行。偶联剂以少量溶剂溶解后,缓慢滴加到不断搅拌的填料中。硅烷偶联剂 KH550 用乙醇溶解,钛酸酯偶联剂 NDZ-201 用石油醚溶解。偶联剂的用量为填料重量的 1%, 在混合器中于 100°C 、搅拌速度 30rpm, 搅拌 20min 后取出 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 放入烘箱中,在 110°C 烘干。对不同表面性质的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉

* 1991年5月31日收到

末的元素分析结果见表 1。

Tab. 1 The results of elements analysis

Sample	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)
Al(OH) ₃	<0.30	3.55	32.10	0
Al(OH) ₃ (KH550)	<0.30	3.86	31.40	0
Al(OH) ₃ (NDZ-201)	0.44	3.95	0	0

反气相色谱实验所用探针有正戊烷、正己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷等,均为分析纯,未经过进一步纯化。

2. 仪器设备

气相层析分析仪 103 型(上海分析仪器厂生产),以热导池为检测器,以氢气为载气,以皂膜流量计测定流动相流速。

试样填充在内径为 4mm、长度为 500mm 的不锈钢色谱柱中,色谱柱在测试前于大的氢气流下,120℃ 处理 24 小时。

测试时,载气平均流速 $[6.4 \times 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}]$,柱前压和皂膜流量计之间的平均压力差为 0.01MPa,汽化室与检测器的温度都为 170℃。用微量注射器将 0.05 μl 液体探针注入汽化室,用空气峰来测定“死时间”。

塑化仪:联邦德国产 Brabender plasticorder。

扫描电子显微镜:扫描 S-530。

结果与讨论

1. 正烷烃探针的吸附热力学函数

在等温吸附时,探针在固定相表面上的吸附自由能 ΔG^0 与探针的净保留体积有关^[2]。

$$\Delta G^0 = -RT \ln \frac{V_N \cdot P_0}{S \cdot g \cdot \pi_0} \quad (1)$$

式中 P_0 是探针在标准状态下的蒸汽压, V_N 是探针在柱温下的净保留体积, R 是气体常数, T 是色谱柱的绝对温度, π_0 是固体表面的二维铺张压^[3] ($\pi_0 = 3.38 \times 10^{-4} \text{ N/m}$)。 g 和 s 分别为填充柱中固定相的质量和比表面积。

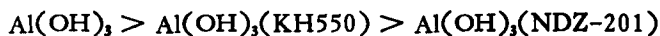
由保留体积随温度的变化可以求出探针的吸附热焓和吸附熵:

$$\Delta H^0 = -R d \ln V_N / d(1/T) \quad (2)$$

$$-T \Delta S^0 = \Delta G^0 - \Delta H^0 \quad (3)$$

我们测定了一系列正烷烃探针在未处理的 Al(OH)₃、硅烷偶联剂处理的 Al(OH)₃ 和钛酸酯偶联剂处理的 Al(OH)₃ 的表面性质,并对其热力学函数进行了比较。

(1) 吸附自由能的比较:在给定温度下,正烷烃在三种 Al(OH)₃ 表面上的吸附自由能有着明显的差别(如图 1 所示)。其变化次序为:



并且各直线的斜率也不同。直线的斜率表示烷烃同系物中每增加一个 $-\text{CH}_2-$ 基团对

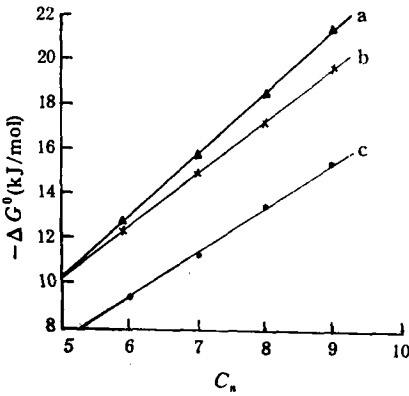


Fig. 1 The standard free energy of adsorption on $\text{Al}(\text{OH})_3$ as a function of the number of carbon atoms of the alkanes at 110°C

(a) untreated, (b) silane-treated, (c) titanate-treated

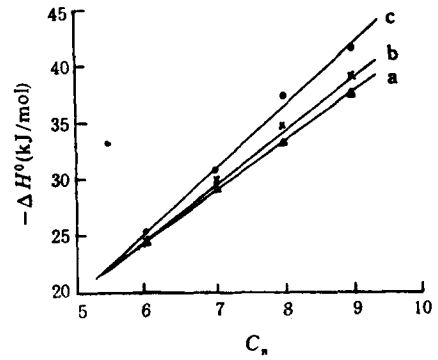


Fig. 2 $-\Delta H^\circ$ as a function of the number of carbon atoms in the n -alkanes

Symbols are the same as in the Fig. 1

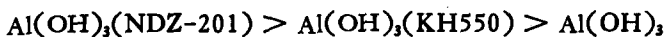
吸附自由能的贡献。经过表面处理后,这种贡献也呈减小的趋势。

造成这种差别的原因是未处理 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面含有丰富的羟基,它们的表面自由能比较高,这些高能位置当然可以被接枝的有机链覆盖,使其活性相应降低。这样一种改性是与固体表面自由能的降低有关系。特别是经钛酸酯处理的 $\text{Al}(\text{OH})_3$,其吸附自由能的降低程度比硅烷偶联剂处理的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 大得多。这种行为来自于钛酸酯长链的空间位阻,它极易覆盖整个固体表面,使表面活性大大降低,而 KH550 的碳链较短、不能完全覆盖固体表面,故只能中等程度地降低其活性。

(2) 吸附热焓的比较: 烷烃的吸附热焓 (ΔH°) 同样可以用于比较 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的表面性质。由图 2 可以看出正烷烃在不同的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面上的 ΔH° 显示较小的差别。吸附热焓不仅来自探针在固体表面的吸附热,而且来自探针与固体表面有机链的溶解热。正烷烃在钛酸酯处理的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面的吸附热很小,而与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面接枝的钛酸酯长链的溶解热较大,它的值差不多与实际测量的正烷烃在钛酸酯处理 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面上的吸附热差不多(见表 2)。因此它的吸附热焓实际上代表了正烷烃与钛酸酯碳链之间的溶解热。而对于硅烷偶联剂处理的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 来说,由于硅烷偶联剂碳链较短,不足以完全覆盖 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面上的高能位置,因此正烷烃在其表面上的吸附热焓既包含正烷烃与羟基的吸附热,又包含正烷烃与硅烷偶联剂碳链的溶解热。

由以上可知,当正烷烃与接枝碳链的溶解热大于其在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面的吸附热时,其吸附焓的变化规律就会出现与吸附自由能的变化规律不同甚至相反的情况。

(3) 吸附熵的比较: 在无限稀释条件下,正烷烃在改性或非改性 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面上的吸附熵随烷烃探针性质的变化如图 3 所示。正烷烃在改性 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面上的熵变大于在未改性 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面上的熵变。随着 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面接枝链的增长,正烷烃在其上的吸附熵变明显增大。这些结果允许我们根据探针的吸附熵变来分类 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 。它们是:



Tab. 2 The heat of adsorption ΔH° of the alkanes on the titanate-treated $\text{Al}(\text{OH})_3$ surface, the heat of liquefaction ΔH_l and the heat of solution ΔH_s of the alkanes in $n\text{-C}_{16}\text{H}_{34}$

	$n\text{-C}_6\text{H}_{14}$	$n\text{-C}_8\text{H}_{18}$	$n\text{-C}_{10}\text{H}_{22}$	$n\text{-C}_{12}\text{H}_{26}$
$\Delta H^\circ(\text{KJ/mol})$	25.2	30.4	37.5	41.4
$\Delta H_l(\text{KJ/mol})$	31.7	36.6	41.5	46.5
$\Delta H_s(\text{KJ/mol})$	31.1	35.1		

这与吸附焓的变化规律相一致。事实上,对于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (KH550) 来说, ΔS° 的值差别较小,可能是由于, KH550 碳链较短,只能部分地覆盖 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面高能位置,导致吸附能力的降低。但是,由于探针与 KH550 碳链之间的溶剂化作用使得其在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (KH550) 表面上的吸附熵变与在未处理 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面上的吸附熵变相比不但没有降低反而有所提高。对于 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (NDZ-201), 接枝的烷基链较长,可以完全覆盖 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面的高能位置,导致 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面能降低,对烷烃探针的吸附作用也随之减弱。但较长的碳链对探针有明显的溶解化作用,这种作用使得探针在 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面上排列更整齐,因而熵变大得多。

2. $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的表面自由能

(1) 色散分量 γ_s^D 的比较: 在零表面覆盖的条件下,一系列正烷烃探针在固定相表面的保留体积与其分子中每一个 $-\text{CH}_2-$ 链节的吸附自由能有关^[4]。

$$\frac{-\Delta G^\circ_{(\text{CH}_2)}}{N \cdot a_{(\text{CH}_2)}} = 2(\gamma_{(\text{CH}_2)} \gamma_s^D)^{1/2} \quad (4)$$

式中 $\Delta G^\circ_{(\text{CH}_2)}$ 是在零覆盖条件下,正烷烃分子中每摩尔 $-\text{CH}_2-$ 基团的吸附自由能的增量。 N 是 Avogadro 常数, $a_{(\text{CH}_2)}$ 是被吸附的 $-\text{CH}_2-$ 基团所占的面积 ($0.06 \times 10^{-8} \text{ m}^2$), $\gamma_{(\text{CH}_2)}$ 是假想的 $-\text{CH}_2-$ 液体的表面张力 ($\gamma_{(\text{CH}_2)}^\circ = 3.56 \times 10^{-4} \text{ N/m}$)。

对于所有的 $\text{Al}(\text{OH})_3$, ΔG° 和 ΔH° 都成比例地变化,根据 Belyakova^[5] 和 Dorris^[4] 理论,这种变化行为是非极性吸附特征。在这种情况下,可根据 (4) 式计算固体表面自由

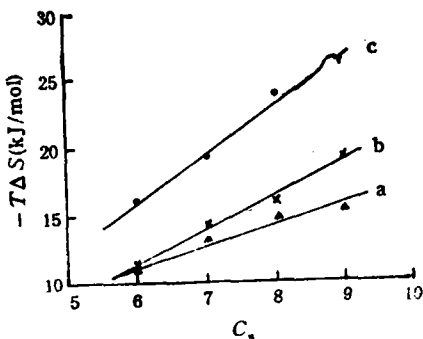


Fig. 3 $-T\Delta S$ as a function of the number of carbon atoms in the n -alkanes. Symbols are the same as in the Fig. 1

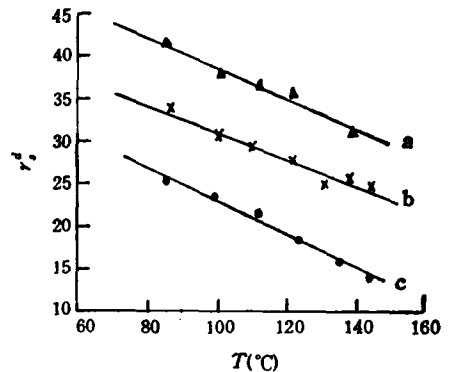


Fig. 4 γ_s^D as a function of temperature. Symbols are the same as in Fig. 1

能色散分量 γ_s^D 。 γ_s^D 值与温度之间呈线性关系(如图 4 所示), 允许通过线性回归得到的关于 γ_s^D 的方程列在表 3 中。

Tab. 3 The values of γ_s^D of various Al(OH)₃

Sample	Equation	γ_s^D (mJ/m)(20°C)
Al(OH) ₃	$\gamma_s^D = -0.77T + 56.32$	52.8
Al(OH) ₃ (KH550)	$\gamma_s^D = -0.158T + 46.94$	43.8
Al(OH) ₃ (NDZ-201)	$\gamma_s^D = -0.194T + 42.39$	38.5
PP		34.0*

* It is obtained by contact angle method

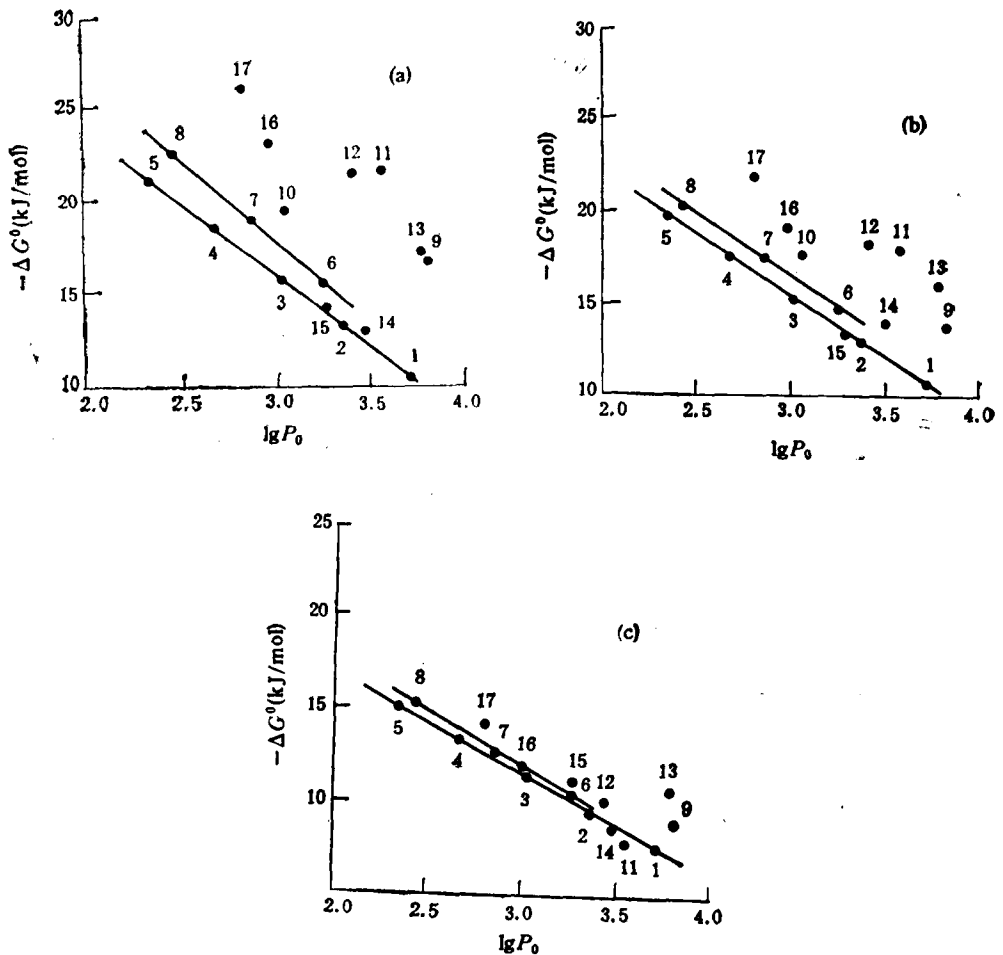


Fig. 5 $-\Delta G^\circ$ as a function of $\lg P_0$ for various Al(OH)₃

Symbols are the same as in Fig. 1

- 1, n-pentane; 2, n-hexane; 3, n-heptane; 4, n-octane; 5, n-nonane; 6, benzene;
- 7, toluene; 8, xylene; 9, diethylether; 10, acetonitrile; 11, acetone; 12, tetrahydrofuran;
- 13, dichloromethane; 14, trichloromethane; 15, tetrachloromethane; 16, dioxane; 17, pyridine

正如前面研究所证实的,有机碳链的接枝与 γ_s^D 的减少有密切的关系。接枝链越长,这种效果越明显。Al(OH)₃(NDZ-201) 的表面自由能的色散分量和 PP 的表面自由能最相近。这个结果允许我们假设, Al(OH)₃ 表面由于覆盖有足够长的有机链而失去活性,它们的色散分量变得不重要,这些结果证实了我们为它们的热力学函数变化行为所作的解释。

(2) 给体-受体相互作用: 正烷烃探针在给定温度下的吸附自由能与其饱和蒸汽压之间具有良好的线性关系,同时与 Conder^[6] 和 Purnell^[7] 的观察相一致,有趣地发现极性探针苯、甲苯、二甲苯等芳香衍生物的吸附自由能与其饱和蒸汽压之间也具有很好的线性关系,只是它们不同程度地偏离了正烷烃的直线(如图 5a、b、c 所示)。

极性探针偏离烷烃直线的程度反映了极性探针分子与固定相之间酸碱相互作用的大小,用极化自由能 $\Delta(\Delta G^0)$ 表示。各种极性探针在 Al(OH)₃ 表面上的极化自由能数据见表 4。极性探针,特别是乙醚、丙酮、四氢呋喃等碱性探针与表面改性的 Al(OH)₃ 之间的极化自由能明显低于与表面未改性 Al(OH)₃ 之间的极化自由能。这种差别归因于不同类型 Al(OH)₃ 表面羟基浓度的差别。如果说硅烷接枝仅仅中等地降低 Al(OH)₃ 表面羟基浓度,那么,钛酸酯接枝似乎足以包覆 Al(OH)₃ 粒子,以至覆盖了全部的酸性位置,

Tab. 4 The value of $\Delta(\Delta G^0)$ of polar probes on various Al(OH)₃ surfaces

Probe	$\Delta(\Delta G^0)(\text{KJ/mol}) (110^\circ\text{C})$		
	Al(OH) ₃	Al(OH) ₃ (KH550)	Al(OH) ₃ (NDZ-201)
benzene	1.38	0.94	0.10
toluene	1.60	0.97	0.32
xylene	2.10	1.15	0.67
diethylether	7.12	3.70	1.63
acetonitrile	3.66	2.35	
acetone	9.89	6.21	-0.47
tetrahydrofuran	8.85	5.47	0.77
dichloromethane	7.16	5.68	3.20
trichloromethane	0.60	1.71	-0.30
tetrachloromethane	0.20	-0.20	0.85

Tab. 5 ND_B and NA_B of some polar probes

Probe	ND_B	NA_B	ND_B/NA_B
benzene	3.5	4.1	0.85
toluene	3.9	3.3	1.18
xylene	4.8	2.4	2.00
diethylether	18.1	4.2	4.31
acetone	17.0	14.0	1.21
tetrahydrofuran	20.6	7.8	2.64
acetonitrile	13.2	18.9	0.70
dichloromethane	1.2	12.6	0.10
trichloromethane	0	10.0	0
tetrachloromethane	0	1.5	0

减弱了极性探针对它们的接近, 从而使探针分子与表面酸性位置的相互作用减弱。由此我们可以假设钛酸酯接枝 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的极化自由能的减小与很弱的酸碱相互作用能力有关系。

实际上, 酸碱相互作用可以看作是电子在探针和固体表面之间转移的结果。酸碱相互作用的强度与探针分子给出或接受电子的能力有关系。表 5 给出了各种探针的给电子数 ND_B 和受电子数 NA_E 的值^[9]。以 $\Delta(\Delta G^0)/NA_E$ 对 ND_B/NA_E 作图, 就可以得到它们之间的线性关系(如图 6 所示)。直线的斜率 C_s 反映了固体表面通过接受外来电子而进行酸碱相互作用的程度。各种样品的直线斜率 C_s 和截距 C'_s 列在表 6 中。

C_s 和 C'_s 值可以用于评价 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 固体表面酸碱性。若 $C_s \gg C'_s$, 该样品具有酸性特征。对于未处理 $\text{Al}(\text{OH})_3$, 较高的 C_s 值来自于其表面高浓度的羟基。 C_s 值随着对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面有机碳链接枝而减小, 这种效应也随着接枝链的增长而愈加显著。对于 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{NDZ-201})$, C_s 和 C'_s 值很小, 这表明其表面酸性位浓度很低, 这与较低的极化自由能相对应。这一现象同样可以在图 5 中被证实。相反, 对于 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{KH550})$, 硅烷接枝仅仅中等地影响 C_s 值。这一方面是由于 KH550 的氨基的给电子效应, 使它较未处理 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表现出较弱的酸性。另一方面, KH550 接枝引入的位阻不足以完全阻止探针分子的进入, 更不能完全覆盖固体表面酸性位置, 所以与 $\text{Al}(\text{OH})_3(\text{NDZ-201})$ 相比, 仍有一些接受外来电子的能力, 导致与电子给体具有较强的亲合作用。

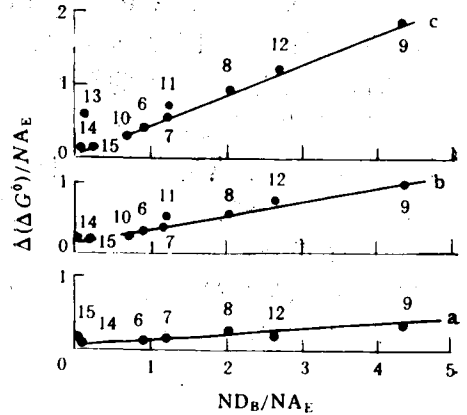


Fig. 6 $\Delta(\Delta G^0)/NA_E$ as a function of ND_B/NA_E for various $\text{Al}(\text{OH})_3$. Symbols and numbers are the same as in Fig. 5

Tab. 6 C_s and C'_s of various $\text{Al}(\text{OH})_3$ surfaces

Sample	C_s	C'_s
$\text{Al}(\text{OH})_3$	0.39	0.027
$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{KH550})$	0.19	0.090
$\text{Al}(\text{OH})_3(\text{NDZ-201})$	0.075	0.025

3. 各种 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在 PP 基体中的分散

前面我们通过反气相色谱技术研究了各种 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面性质发现, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面上足够长的烷基链接枝可以有效地降低其表面活性。显然 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 的表面接枝处理, 使它表面获得了憎水的特征。现在我们来探讨 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粉末在 PP 中的分散与其表面能的关系。

将不同表面性质 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 以 10% 的重量比混入 PP 熔体中。在给定温度和时间测定 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在 PP 中的混合扭矩和混合能(见表 7)。混合时最大扭矩和混合能的

Tab. 7 Mixing torque and mixing energy of filled PP melts*

Sample	Al(OH) ₃	Al(OH) ₃ (KH550)	Al(OH) ₃ (NDZ-201)
mixing torque	10.0	10.2	7.2
mixing energy	75.3	70.4	52.4

* Mixing time, 10min; mixing temperature, 190°C

减小意味着 Al(OH)₃ 分散速度的增加。根据测量结果,可以看到,当 Al(OH)₃ 表面接枝链增加时, Al(OH)₃ 的分散速度也增加。一般地说,掺入的过程是 Al(OH)₃ 被 PP 浸润并在其中分散的过程。这取决于 Al(OH)₃ 表面性能。随着 Al(OH)₃ 表面接枝链的增长, Al(OH)₃ 表面自由能降低,粒子之间相互作用能减小,以至于用钛酸酯接枝的 Al(OH)₃ 的表面自由能与 PP 的相接近。因此它和 PP 的浸润性得到改善,易于分散在 PP 中,呈现较小的混合扭矩和混合能。

图 7 为 Al(OH)₃ 填充 PP 复合材料的破坏断面的扫描电子显微镜照片。未处理 Al(OH)₃ 在 PP 中分散效果不好,存在着 Al(OH)₃ 粒子之间的聚结。Al(OH)₃ 经 KH550 处理后,分散效果得以改善,但其与 PP 之间存在清晰的界面。而对于 Al(OH)₃ (NDZ-201) 来说,情况就大不一样, Al(OH)₃ 粒子均匀地分布在 PP 基体中,没有出现任何未处理 Al(OH)₃ 的聚结现象,而且 Al(OH)₃ 粒子与 PP 相界面模糊,说明它们之间的界面粘附也得以明显提高。

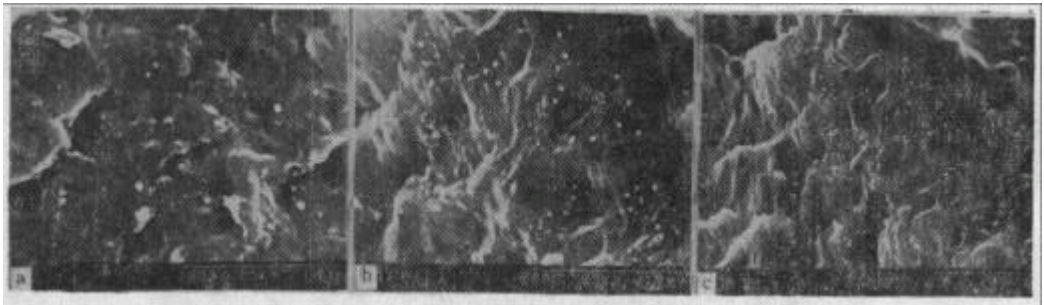


Fig. 7 SEM micrographs of fracture surface of PP/Al(OH)₃ composites (×3000)

Symbols are the same as in Fig. 1

参 考 文 献

- [1] Richard, C., *Polym. Composites*, 1985, 201, 6
- [2] Meyer, E. F., *J. Chem. Ed.*, 1980, 57, 121
- [3] DeBoer, J. H., Kruyer, S., *Proc. K. ned. Akad. Wet.*, 1952, B55, 451
- [4] Dorris, G. M., Gray, D. C., *J. Colloid Interface Sci.*, 1980, 77, 353
- [5] Belyakova, L. D., Kiselev, A. V., Kovaleva, NV., *Russ. J. Phys. Chem.*, 1966, 40, 811
- [6] Conder, J. R., "Progress in Gas Chromatography", Purnell, J. H. Ed., Wiley, New York, 1968
- [7] Purnell, J. H., "Gas Chromatography 1966", Lillewood, A. B. Ed., The Institute of Petroleum, London, 1967
- [8] Fowkes, F. M., *J. Phys. Chem.*, 1962, 66, 383
- [9] Gutmann, V., in "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interaction", Plenum Press, New York, 1978

STUDIES ON THE SURFACE PROPERTIES AND THE DISPERSION OF FILLER FOR POLYMER COMPOSITE

OU Yuchun, YU Zhongzhen, LIANG Eufang, FENG Yupeng

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, post code 100080)

ABSTRACT

The surface properties of untreated, silane-treated and titanate-treated $\text{Al}(\text{OH})_3$ filler were determined by Inverse Gas Chromatography (IGC). The rheological behavior and dispersion of $\text{Al}(\text{OH})_3$ in polypropylene matrix were investigated by Brabender plasticorder and Scanning Electronic Microscopy, respectively. The results show that the surface properties of $\text{Al}(\text{OH})_3$ have important influence on the dispersion of $\text{Al}(\text{OH})_3$ in polypropylene matrix.

Key words Inverse gas chromatography, Adsorption thermodynamic function, Surface energy, Donor-acceptor interaction, Rheological behavior