

高分子复合体系的热稳定性及结构调控路径

何静

南昌科技职业大学, 江西 南昌 330200

[摘要] 高分子材料在持续受热条件下容易发生主链断裂、侧基脱除、氧化和挥发性产物释放, 热稳定性直接关系到材料的服役温度与使用寿命。复合化可以通过限制分子链运动、增强界面结合、改变热质迁移路径和促进稳定炭层形成调节热降解过程。文章分析基体结构、填料分散、界面层及阻隔效应对高分子复合体系热稳定性的作用, 比较层状硅酸盐、纳米二氧化硅、碳纳米管与石墨烯等填料的特点, 并提出界面功能化、多尺度协同和稳定网络构筑等调控路径, 为耐热高分子复合材料设计提供参考。

[关键词] 高分子复合体系; 热稳定性; 界面作用; 纳米填料; 结构调控

DOI: 10. 64635/ja. 2026. 1471

中图分类号: TB332

文献标识码: A

Thermal Stability and Structural Regulation Paths of Polymer Composite Systems

He Jing

Nanchang Vocational University of Science and Technology, Nanchang, Jiangxi 330200, China

Abstract: Polymer materials are prone to main-chain scission, side-group elimination, oxidation, and the release of volatile products under continuous heating conditions, and their thermal stability is directly related to service temperature and service life. Composite modification can regulate the thermal degradation process by restricting molecular chain movement, enhancing interfacial bonding, changing heat and mass transfer paths, and promoting the formation of stable char layers. This paper analyzes the effects of matrix structure, filler dispersion, interfacial layers, and barrier effects on the thermal stability of polymer composite systems, compares the characteristics of fillers such as layered silicates, nano-silica, carbon nanotubes, and graphene, and proposes regulation paths including interfacial functionalization, multiscale synergy, and stable network construction, providing reference for the design of heat-resistant polymer composite materials.

Keywords: polymer composite system; thermal stability; interfacial interaction; nanofiller; structural regulation

引言

高分子材料具有密度低、成型方便、结构可设计和耐腐蚀等特点, 广泛应用于电子电气、航空航天、交通装备、能源器件及建筑防护等领域。温度持续升高后, 高分子链段运动加剧, 部分化学键发生断裂, 并伴随解聚、氧化、交联、挥发性小分子释放和炭化等过程。热降解不仅造成质量损失, 还会引起强度下降、尺寸变化、电绝缘性能衰减和表面结构破坏。

传统耐热改性主要依靠提高基体分子链刚性、增加芳香环或交联结构, 但这类方法容易带来加工温度升高、材料脆化和成本增加。纳米复合技术的发展提供了新的调节方式。蒙脱土、二氧化硅、碳纳米管、石墨烯等填料进入聚合物后, 可以在较低添加量下形成较大界面面积, 并对分子链运动、氧气扩散、裂解产物逸出和高温炭层结构产生影响。相关研究指出, 纳米尺度分散形成的特殊结构是改善聚合物/蒙脱土纳米复合材料性能的重要基础^[1]。另有研究指出, 碳纳米管的分散、取向和界面相互作用直接影响复合材

料的宏观性能^[3]。

高分子复合体系的热稳定性因此不能只理解为“填料越耐热, 复合材料越稳定”。基体化学结构、增强相形态、界面结合和空间组织方式共同参与热分解过程。结构调控的核心是建立稳定界面并形成有效的热质传输限制, 而不是单纯提高无机填料比例。

1 高分子复合体系热稳定性的基本作用机理

1.1 基体分子结构与热降解过程

高分子材料的初始热稳定水平主要由分子链化学结构决定。受热过程中, 键能较低的化学键通常优先断裂, 随后产生自由基或活性中间体, 并进一步发生主链断裂、侧基脱除、链转移和交联反应。不同聚合物的降解途径存在明显差异。

含芳香环、杂环或高度交联结构的高分子一般具有较强骨架刚性和较高键解离能, 其热分解温度相对较高。柔性脂肪链结构具有较大的链段活动空间, 高温状态下更容易发生构象变化。空气环境还会引入氧化降解, 使自由基反应更复杂, 部分材料的热分解起

始阶段明显提前。

热稳定性常通过热重分析评价, 主要指标包括初始分解温度、5% 或 10% 质量损失温度、最大失重速率温度和高温残余质量。不同指标对应不同物理意义。初始分解温度反映材料开始发生明显热分解的条件, 高温残炭率则更多体现材料在持续受热后的结构保留能力。

1.2 复合组分对热分解行为的干预

复合填料对热稳定性的影响主要表现为链段限制、界面作用、热质传递调节和高温残余结构形成。刚性纳米粒子进入聚合物后, 界面附近的分子链受到吸附或空间约束, 其运动自由度降低, 热激活所需能量相应发生变化。

片层填料还可延长氧气和挥发性降解产物的扩散路径。热分解产生的低分子物质不能直接沿最短路径逸出, 需要绕过片层结构, 因此材料内部局部降解环境随之改变。若受热后形成较稳定的无机—炭复合层, 还能进一步降低外界热量和氧气持续作用。

复合组分也可能产生负面影响。经过有机改性的蒙脱土、石墨烯或 SiO_2 , 其表面处理剂本身可能在相对较低温度下分解。当改性剂热稳定性低于基体时, 界面区域反而可能成为热降解起始位置。因此, 评价复合体系时需要同时考虑填料本体、表面改性剂和界面层的热稳定程度。

2 微观结构对热稳定性的调节作用

2.1 填料分散与链段限制

纳米填料的比表面积较大, 只有实现较均匀分散后, 其界面优势才能有效发挥。团聚会降低填料实际有效表面积, 并形成局部缺陷, 弱化链段限制和阻隔作用。

蒙脱土类填料具有典型层状结构。聚合物分子进入硅酸盐片层之间可形成插层结构, 片层进一步解离并分散于基体中时, 可形成剥离型结构。相对于传统微米级无机填料, 剥离片层能够在较低含量下提供更大界面面积和更长扩散路径。

碳纳米管与石墨烯同样存在较强团聚倾向。碳纳米管长径比较大, 易相互缠结, 石墨烯片层则易通过范德华作用重新堆积。分散不充分时, 大尺度团聚体难以建立均匀界面, 对热稳定性的贡献也明显减弱。

2.2 界面层结构及相互作用

界面层是连接高分子基体与增强相的关键区域。填料表面与高分子链之间可以形成氢键、范德华作用、静电作用或共价连接, 这些相互作用会改变界面附近

链段的构象和运动状态。

纳米 SiO_2 表面存在丰富羟基, 其在非极性或非极性高分子中容易发生团聚。相关研究对纳米 SiO_2 表面处理进行总结后指出, 表面改性是改善纳米 SiO_2 在聚合物中分散状态和界面结合的重要方法^[4]。通过硅烷偶联、聚合物接枝和有机包覆等方式, 可以降低颗粒表面能, 并提高与基体的相容程度。

界面结合增强后, 分子链从自由状态转变为不同程度的受限状态。受限区域比例提高, 有利于延缓部分链段的热运动和降解。界面过度交联也可能降低韧性和熔体流动性, 因此界面设计需要同时考虑耐热、力学和加工性能。

2.3 热质迁移阻隔效应

热降解并非单一化学反应, 而是与热量传入、氧气扩散和裂解产物逸出同步发生。二维片层和高长径比填料能够在聚合物内部形成复杂传输路径, 延长气体和挥发性组分扩散距离。

层状硅酸盐受热后还可能与聚合物残炭共同形成较致密的表面保护结构。相关研究指出, 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料的阻燃与热稳定行为与碳质—硅酸盐保护层形成密切相关^[6]。这类保护结构能够减缓可燃挥发物向外释放, 也能够降低外部氧气进入材料内部的速率。

3 不同增强组分的热稳定特征

3.1 层状硅酸盐与无机纳米粒子

蒙脱土是较常见的层状硅酸盐纳米填料, 其片层具有较高长径比。天然蒙脱土亲水性较强, 与多数聚合物基体相容性有限, 通常需要通过有机改性提高层间距和界面相容性。经过合理改性后, 聚合物链可进入层间并形成插层或剥离结构。

聚乳酸属于热性能需要进一步改善的典型聚合物。相关综述指出, 通过蒙脱土、二氧化硅、碳纳米管等无机纳米材料复合, 可以改善聚乳酸的热性能、力学性能和阻隔性能^[5]。这说明不同无机填料对热稳定性的作用并不完全相同, 关键仍在于填料结构与基体的匹配。

纳米 SiO_2 主要通过颗粒界面作用和局部网络限制链段运动。若颗粒表面经过适当改性, 可提高在聚合物中的分散均匀性, 并扩大有效界面区域。粒径过小而表面处理不足时, 颗粒团聚反而更加明显, 因此“纳米化”本身并不能保证性能提高。

3.2 碳纳米管与石墨烯类填料

碳纳米管具有一维高长径比结构, 能够在较低添

加量下形成空间网络。相关研究综述指出,碳纳米管在聚合物中的分散、取向以及与基体之间的界面相互作用,是决定复合体系性能的重要因素^[3]。

石墨烯具有二维片层结构和较大的比表面积,对气体传输和链段运动能够产生明显限制。针对石墨烯/功能聚合物复合材料的研究提出,石墨烯空间维度、聚合物结构和两者相互作用需要依据具体应用进行协同设计^[7]。

石墨烯与碳纳米管还可以进行复合使用。一维纳米管能够连接二维片层,降低片层重新堆叠程度,并有利于形成更加连续的多尺度结构。不过,组分增加后界面数量随之增多,加工难度和分散控制要求也明显提高。

4 热稳定性调控中的主要影响因素

4.1 填料含量与空间分布

填料添加量直接影响界面面积和阻隔网络形成。含量较低时,颗粒或片层之间距离较大,难以形成连续限制结构。随着添加量提高,界面区域扩大,热质传输路径更加曲折。

填料含量过高会产生新的问题。纳米粒子之间更容易发生团聚,熔体黏度明显升高,加工过程中的流动和分散难度增大。团聚区域还可能形成应力集中和结构缺陷,抵消部分热稳定优势。

最佳填料含量不存在统一数值。二维片层、高长径比纳米管和球形纳米颗粒形成有效网络所需比例不同,基体分子量、极性和加工方式也会影响最佳区间。因此,填料含量需要与空间分布共同评价。

4.2 表面改性和界面相容

界面相容性决定填料能否稳定分散并与高分子链建立有效作用。无机填料表面能通常较高,与有机高分子之间存在明显性质差异,未经处理时容易产生相分离。

表面改性可采用偶联剂、表面活性剂、聚合物接枝和非共价包覆等方法。不同方法的目标均是降低界面能差异,提高填料与聚合物之间的接触稳定性。纳米 SiO₂ 表面处理研究表明,分散机制和增强机制均与颗粒表面状态密切相关^[4]。

表面处理也不能只追求较强有机化。若有机修饰层本身耐热性不足,高温下先发生断裂,可能增加低温失重并破坏界面连续性。因此,耐热复合体系需要选择与目标使用温度相适应的界面改性方式。

4.3 加工过程中的结构演变

加工过程会改变填料分散、取向和界面结构。熔

融共混具有工业适应性强和无需溶剂等特点,但高黏度环境中纳米团聚体不易完全破坏。溶液法有利于组分均匀混合,但涉及溶剂去除和环境控制。原位聚合可以利用低黏度单体进入填料间隙,有利于形成更紧密的界面结构。

剪切强度也具有双重影响。适度剪切能够破坏团聚体,提高填料分散程度,过强剪切可能缩短碳纳米管或破坏部分高长径比结构。加工温度过高还可能导致基体和表面改性剂提前分解。

因此,热稳定结构并不是原料混合后的固定状态,而是在熔融、剪切、冷却和成型过程中逐步形成的。加工参数需要纳入结构调控体系,而不能只作为制造条件处理。

5 高分子复合体系的结构调控路径

5.1 界面功能化与多尺度增强

高分子复合体系的热稳定设计首先应提高有效界面比例。表面接枝、偶联改性和相容剂调节可以改善纳米填料分散,并提高界面附近链段限制程度。对于非极性基体,可通过引入极性相容组分改善与无机填料之间的界面联系。

多尺度增强能够利用不同维度填料的几何互补。零维纳米颗粒可填充局部空隙,一维碳纳米管可形成连接网络,二维石墨烯或层状硅酸盐则承担大面积阻隔作用。合理组合后,可以在较低总填料含量下构建较完整的空间限制结构。

多组分体系同时带来界面复杂度增加的问题。结构设计需要明确每种填料的主要功能,避免多种填料仅作为简单叠加。相关研究也说明,复合材料性能提升依赖于不同结构单元之间的针对性设计,而非单纯提高组分数量^[7]。

5.2 稳定网络和阻隔结构构筑

高温环境下保持连续结构,是提高复合体系长期热稳定性的另一关键。二维片层、纳米管和耐热纤维均可以作为稳定网络的结构单元。填料之间形成互联后,可以在聚合物局部软化或降解后继续维持一定空间支撑,并延缓裂解产物快速逸出。

定向排列能够进一步提高阻隔效率。片层平行于材料表面排列时,气体需要通过更曲折的路径穿过材料,阻隔效果通常优于完全随机分布。对于阻燃和高温防护材料,这种结构具有较高应用价值。

导热与隔热需求还需要区别处理。石墨烯和碳纳米管具有较强导热能力,在电子封装等场景中可以降低局部热积累,但在外部高温防护场景中,高导热网

络也可能加快热量向内部传递。结构设计应根据热量需要“导出”还是“阻隔”选择不同填料排列方式。

由此, 高分子复合体系的结构调控目标应从单一提高热分解温度转向多个指标协调, 包括分解起始温度、高温残炭、热氧稳定性、尺寸稳定性和长期循环热老化性能。只有基体、界面、填料和加工结构保持一致, 热稳定提升才能具有实际工程意义。

6 结语

高分子复合体系的热稳定性是基体化学结构、增强相特征、界面状态和热质迁移过程共同作用的结果。基体分子骨架决定基本热降解特征, 纳米填料通过链段限制、界面相互作用和传输阻隔改变热分解动力学。蒙脱土、纳米 SiO_2 、碳纳米管和石墨烯等增强组分具有不同几何特征, 其实际作用取决于分散程度、表面状态和与聚合物之间的匹配关系。

填料增加并不必然带来持续的热稳定提升。团聚、低耐热界面层和不合理加工条件都会降低复合效果。有效调控应加强填料表面功能化, 建立稳定界面, 并利用零维、一维和二维材料之间的空间协同构建多尺度网络。对于不同使用场景, 还需要区分散热、隔热、阻氧和成炭等具体目标, 调整结构方向和组分比例。高分子复合材料的热稳定设计正由单一组分改性向界面与空间结构协同调控发展, 这一思路能够为耐高温、

长寿命和多功能高分子材料的开发提供更清晰的技术路径。

[参考文献]

- [1] 任皞, 张书香, 解竹柏. 聚合物/蒙脱土纳米复合材料的研究进展[J]. 中国粉体技术, 2002, 8(2): 35-39.
- [2] 曹丹, 吴林波, 李伯耿, 等. 聚乳酸纳米复合材料的研究进展[J]. 高分子通报, 2007(10): 15-22.
- [3] 王彪, 王贤保, 胡平安, 等. 碳纳米管/聚合物纳米复合材料研究进展[J]. 高分子通报, 2002, 15(6): 8-14.
- [4] 单薇, 廖明义. 纳米 SiO_2 的表面处理及其在聚合物基纳米复合材料中的应用进展[J]. 高分子通报, 2006(3): 1-9.
- [5] 朱世东, 赵乾臻, 王星海, 等. 石墨烯/高分子功能复合材料制备与应用研究进展[J]. 复合材料学报, 2022, 39(1): 1-20.
- [6] Kiliaris P, Papaspyrides C D. Polymer/layered silicate (clay) nanocomposites: An overview of flame retardancy[J]. Progress in Polymer Science, 2010, 35(7): 902-958.
- [7] 周浪, 王涛. 石墨烯/功能聚合物复合材料[J]. 复合材料学报, 2020, 37(5): 997-1014.