

界面作用对 HDPE/POEg/CaCO₃ 三元复合材料 韧性的影响*

解廷秀¹ 刘宏治² 欧玉春^{2**} 杨桂生^{1,2}

(¹ 上海杰事杰新材料股份有限公司研发中心 上海 201109)

(² 中国科学院化学研究所高分子科学与材料联合实验室 北京 100080)

摘要 通过界面改性,制备了以 CaCO₃ 为核,马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物弹性体(POEg)为壳的高密度聚乙烯(HDPEg)/弹性体(POE)/CaCO₃ 的三元复合材料.由于“核-壳”结构的形成,弹性体和 CaCO₃ 表现出协同的增韧作用.同未经表面处理的 CaCO₃ 复合材料相比,在相同的 CaCO₃ 含量的情况下,表面处理的 CaCO₃ 由于与弹性体形成更强的界面粘结,使得三元复合材料的“脆-韧”转变发生在较低的弹性体含量.

关键词 协同增韧作用,核-壳结构,界面粘结,聚烯烃

由于聚合物/弹性体/无机粒子三元复合材料可以同时获得既能增强又能增韧的效果,近年来得到了极大的发展^[1-10].在这类复合材料中,由于界面作用的不同,会产生两种不同的相结构(1)弹性体与无机粒子各自独立的分散在基体聚合物中;(2)弹性体包覆在无机粒子的表面形成“核-壳”结构.Matonis 和 Small^[11] 提出的“核-壳”结构理论模型指出,由低模量的弹性体层所包覆的高模量的刚性粒子均匀地分散在聚合物基体中,可以设计得到比基体树脂具有更高韧性和更高刚性的新型复合材料.这种结构对复合材料的性能的影响取决于聚合基体-弹性体和弹性体-无机粒子间的界面作用.

本文主要目的是研究界面作用对高密度聚乙烯(HDPE)/马来酸酐接枝乙烯-辛烯共聚物(POEg)/碳酸钙(CaCO₃)体系的形态结构和性能,特别是对三元复合材料韧性的影响.

1 实验部分

1.1 原料

高密度聚乙烯(HDPE),由盘锦石化提供,牌号为 HDPE5070EA,熔融指数(MFI)为 23 g/10 min. 乙烯-辛烯共聚物(POE),产自美国杜邦-道弹性体公司,辛烯含量为 9.5%,熔融指数(MFI)为 3.5 g/10 min. 马来酸酐接枝弹性体(POEg)由本实验室自制,接枝率大约为 1%.

CaCO₃ 为重质碳酸钙,辽宁合山化工有限公司生产,粒径为 1250 μm. 表面处理剂为一种氨基酸(氨基十一酸,由南京化工大学提供).

1.2 样品的制备

CaCO₃ 的表面处理,将碳酸钙重量 2% 的表面处理剂加入到 CaCO₃ 中,在高速混合机中加热、搅拌 15 ~ 30 min,即可得到表面处理的 CaCO₃.

三元复合材料的制备,先将高密度聚乙烯、POEg、处理的或未处理的 CaCO₃ 按一定的比例在高速混合机中搅拌混合 10 ~ 20 min. 然后在 φ30 双螺杆挤出机(SHJ-30)上挤出造粒,样品干燥后在注塑机上注射成标准样条.挤出温度和注塑温度为 200 ~ 220℃.

1.3 SEM 观察

注射样条的液氮冷却断面或室温冲击断面经真空镀金后在 S-4300F 扫描电镜(日本日立公司)上进行断面形态的观察.

1.4 力学性能测试

对注射样条自行制备缺口.冲击试验按国标 GB1843-80 在 CSI-137C 冲击试验机上进行.

2 结果与讨论

2.1 体系的断裂形貌分析

图 1 是 HDPE/POEg = 85/15 时的液氮断面的扫描电镜照片.从图中看不到分散相的存在.这是由于在 POEg 中辛烯的含量较低(9.5%),使得

*2004-08-16 收稿,2004-09-20 修稿;国家自然科学基金重点资助项目(基金号 10032010)和国家自然科学基金资助项目(基金号 10272005);** 通讯联系人, E-mail: ouyuchun@hotmail.com

POEg 与 HDPE 具有非常好的相容性,使得分散相的尺寸非常小以至于在扫描电镜的分辨率下观察不到.根据橡胶粒子增韧塑料机理^[12~15],这种小的 POEg 粒子可以有效地引发基体的银纹,但却太小而不能有效地阻止银纹发展成裂纹.因此,这种相结构对共混材料韧性的提高并不有效.从表 1 可以看到,其冲击强度仅为 291.7 J/m.图 2 是 HDPE/CaCO₃ (处理) = 70/30 (重量比)样品的冲击断面的扫描电镜照片.从图中可以看到,基体的断

面平滑,没有明显的基体屈服形变.同时许多 CaCO₃ 粒子从基体中脱落,说明 HDPE 与 CaCO₃ 的界面粘接很差,从而导致材料的韧性仅为 87.5 J/m (表 1).这一结果表明,含有氨基的表面处理剂由于极性与 HDPE 相差太大,使二者的相互作用力太弱,进而界面粘结很弱.傅强^[16~18]的研究结果表明,只有基体树脂与 CaCO₃ 存在较强的界面粘接,复合材料的韧性才能得到提高,因而,在本研究中 HDPE/CaCO₃ 复合材料韧性很差.

Table 1 Impact strength of composites

	HDPE	HDPE/CaCO ₃ (70/30)	HDPE/POEg/CaCO ₃ (71/9/20)	HDPE/POEg (85/15)
Impact strength (J/m)	99.2	87.5	523.8	291.7

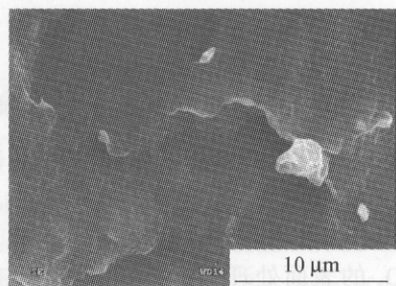


Fig. 1 SEM micrographs of freeze fractured surfaces of HDPE/POEg (85/15) blend

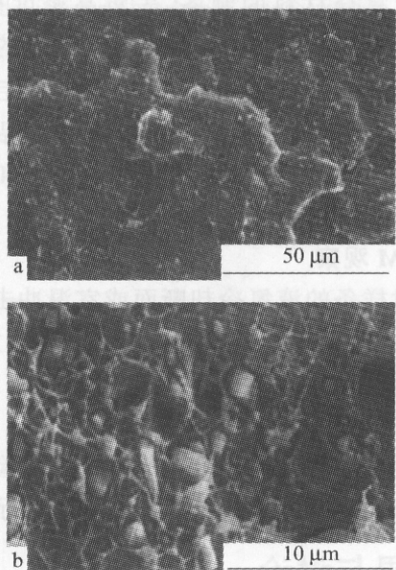


Fig. 2 SEM micrographs of impact fractured surfaces of HDPE/CaCO₃ (70/30) blend

a) Low magnification; b) High magnification

图 3 是不同样品的室温冲击断面的扫描电镜照片.从图中可以看到,3 个样品的冲击断裂形貌是完全不同的.当体系中未加 POEg 时 (图 3a),

CaCO₃ 粒子从基体中脱落出来,粒子表面光滑,且基体没有明显的空洞化,对应于非常低的韧性 (87.5 J/m).当体系中加入 POEg 时,由于弹性体接枝上的马来酸酐基团与 CaCO₃ 粒子具有较强的相互作用,同时 POEg 与聚乙烯基体间的相容性较好,从而提高了聚乙烯基体与 CaCO₃ 粒子间的界面粘结,提高了体系的韧性.图 3(b)可以看到,基体发生了空洞化和小的基体屈服形变.从照片中还可观察到, CaCO₃ 粒子与基体的界面粘结较差,有粒子从基体中脱落.这也说明由于马来酸酐的接枝率较小且 POEg 含量较低,界面间的粘结能力有限.而当对 CaCO₃ 粒子进行表面处理后,从图 3(c)中可以看到,基体与粒子间的粘结非常好,观察不到两者的明显界面, CaCO₃ 粒子表面明显被包覆了一层树脂,没有发生粒子的脱落.基体表现出明显的空洞化和屈服形变,宏观表现为材料的冲击强度大大提高 (523.8 J/m).这说明, CaCO₃ 表面的氨基基团与 POEg 接枝的马来酸酐基团发生了如图 4 的化学反应,使 POEg 与 CaCO₃ 粒子形成较强的界面作用.这种强的界面作用使得 POEg 包覆在 CaCO₃ 的表面,更易形成“核-壳”的结构.而对于未经表面处理 CaCO₃ 的复合材料,由于 POEg 的接枝率较低,在 POEg 含量较低的情况下,这种界面的粘结强度相对于经表面处理复合材料要弱,要形成这种“核-壳”结构需要更高 POEg 添加量.

为更好地研究三元复合材料的所形成的相形态,对复合材料的冷却断面进行了盐酸刻蚀.由于 CaCO₃ 能被盐酸刻蚀掉,在复合材料断面的扫描电镜照片上必然会出现空洞,而如果形成“核-壳”

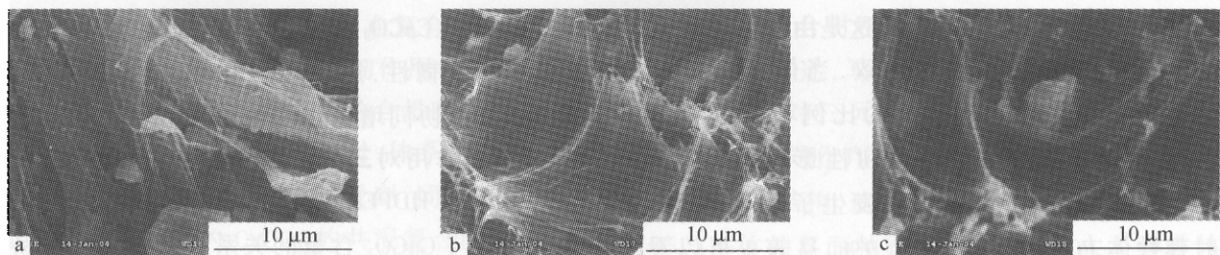


Fig. 3 SEM photographs of (a) HDPE/treated CaCO₃ = 70/30; (b) HDPE/POEg/untreated CaCO₃ = 71/9/20 and (c) HDPE/POEg/treated CaCO₃ = 71/9/20

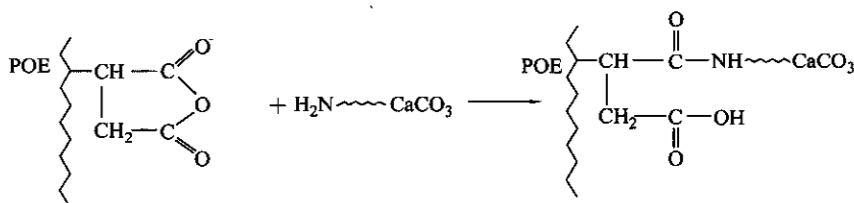


Fig. 4 Chemical reaction between POEg and treated CaCO₃

结构,由于 CaCO₃ 粒子表面包覆一层树脂弹性体而阻止盐酸与 CaCO₃ 的反应,使 CaCO₃ 不能被刻蚀掉,在刻蚀断面空洞减少或没有空洞出现.图 5 是表面处理的 CaCO₃ 三元复合材料盐酸刻蚀后的扫描电镜照片.从图中可以看到,在没有 POEg 存在时,断面空洞密集,说明 CaCO₃ 粒子被盐酸完全刻蚀掉.随着 POEg 含量的增加,空洞逐渐减少.当 POEg 含量达到 10.8% 时,空洞基本上消失,再增加 POEg 的含量,空洞完全消失.这一现象表

明,随着 POEg 含量的增加, CaCO₃ 粒子逐渐被 POEg 包覆,在 CaCO₃ 粒子的表面形成一层 POEg 的薄层而阻止盐酸与 CaCO₃ 的反应, CaCO₃ 粒子就不能被刻蚀掉,因而空洞就随 POEg 的增加逐渐减少.当 POEg 含量达到 10.8% 时, CaCO₃ 粒子基本上被完全包覆,表现在刻蚀断面上就没有空洞出现.由此可见, POEg 的引入而确实形成 CaCO₃ 粒子为“核”, POEg 为“壳”的“核-壳”结构.

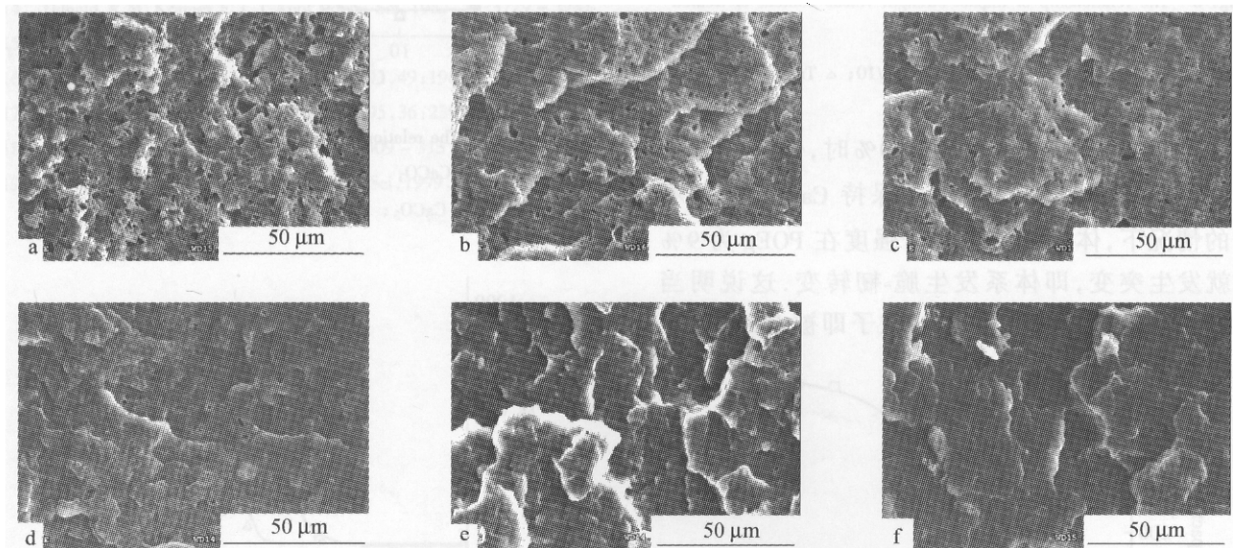


Fig. 5 SEM micrographs of etched surfaces of ternary composites with (a) 0%; (b) 3.6%; (c) 7.2%; (d) 10.8%; (e) 14.4%; (f) 18% weight fraction of POEg with a fixed content of CaCO₃ of 30%

2.2 CaCO₃ 与弹性体对 HDPE 的协同增韧作用

图 6 是共混复合材料的冲击强度与处理

CaCO₃ 含量的关系.从图可以看到,在未加 POEg 时, CaCO₃ 的加入对材料的冲击强度基本上没有

影响.从上面的形态分析表明,这是由于体系中基体与 CaCO_3 的弱界面粘结所致.当体系中加入 POEg 且保持 CaCO_3 与 POEg 的比例不变的情况下, CaCO_3 的含量对体系的韧性影响较大,当 CaCO_3 含量为 20% 时,材料就发生了脆-韧转变,此时弹性体 POEg 的含量仅为 9%.从表 1 可以看到,对于 HDPE 和 POEg 的两元共混体系,当 POEg 含量为 15% 时,体系的冲击强度也仅为 291.7 J/m.因此可以说,在三元体系中, CaCO_3 与弹性体 POEg 起到了协同增韧作用.这种协同增韧作用的产生是由于 POEg 与 CaCO_3 存在较强的相互作用,使得 POEg 包覆在 CaCO_3 粒子的表面而形成核-壳结构,这种结构的产生等同于弹性体体积和粒径的增加,从而有效导致粒子的空洞化和引发基体的屈服形变使得复合材料冲击强度的大大提高.

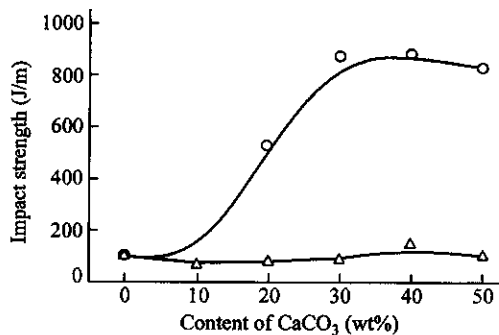


Fig. 6 The relationship of impact strength versus content of treated CaCO_3

○ With a fixed ratio of POEg/ CaCO_3 as 3.6/10; △ Treated CaCO_3

图 7 是在 CaCO_3 含量为 30% 时,体系的冲击强度与 POEg 含量的关系.在保持 CaCO_3 含量不变的情况下,体系的缺口冲击强度在 POEg 为 9% 时就发生突变,即体系发生脆-韧转变.这说明当 POEg 添加量为 9% 时, CaCO_3 粒子即被 POEg 完全

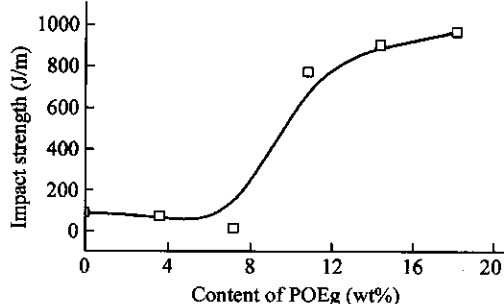


Fig. 7 The relationship of impact strength versus content of POEg with fixed content of CaCO_3 as 30%

包覆形成以 CaCO_3 为核、POEg 为壳的结构,使得体系达到超韧性.这也从另一方面说明了 CaCO_3 和弹性体的协同增韧作用.

2.3 界面作用对三元复合材料韧性的影响

图 8 是 HDPE/POEg/ CaCO_3 三元共混体系的冲击强度与 CaCO_3 含量的关系,在该体系中,保持 POEg/ CaCO_3 的比例为 3.6/10 不变.从图中可以看到,对于经表面处理的 CaCO_3 体系的脆-韧转变较未经表面处理的 CaCO_3 体系发生在较低的 CaCO_3 含量时.这说明,在相同 POEg 含量的情况下,经表面处理的 CaCO_3 与 POEg 有较强的相互作用,这种相互作用的存在,使得 POEg 更易包覆在 CaCO_3 的表面而形成“核-壳”结构;而对于未经表面处理的 CaCO_3 而言,由于两者的相互作用较弱,部分 POEg 单独分散在基体中,只有在较高弹性体含量的情况下,才能完全包覆 CaCO_3 粒子,因而弹性体的作用降低. Kolarik^[3], Premphet^[19] 在研究 PP/弹性体/ CaCO_3 三元体系时也发现“核-壳”结构

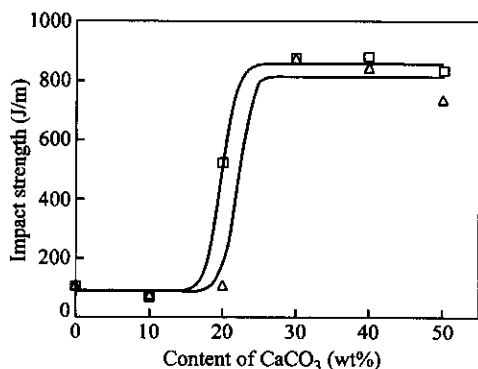


Fig. 8 The relationship of impact strength versus content of treated CaCO_3

□ Treated CaCO_3 ; △ Untreated CaCO_3

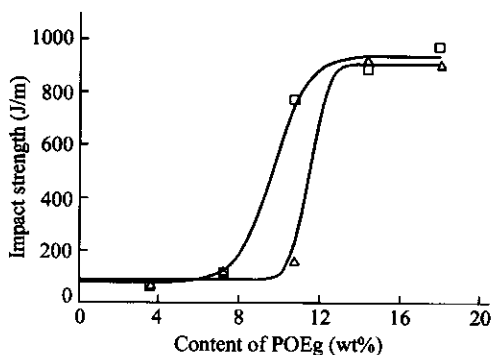


Fig. 9 The relationship of impact strength versus content of POEg with fixed content of CaCO_3 as 30%

□ Treated CaCO_3 ; △ Untreated CaCO_3

的形成可以明显地增大弹性体在复合材料中的体积,提高弹性体在体系中的增韧作用,从而使体系的“脆-韧”转变在弹性体较低的含量时发生。

图 9 是在 CaCO₃ 为 30% 时,体系的冲击强度与弹性体 POEg 的关系。可以看到,同未经处理的 CaCO₃ 相比,处理的 CaCO₃ 的共混复合材料的“脆-韧”转变发生在较低的 POEg 含量。这也说明,POEg 与处理的 CaCO₃ 有较强的相互作用,POEg 更易包覆在 CaCO₃ 的表面,因此较少量的 POEg 即可完全包覆 CaCO₃ 粒子,形成“核-壳”结构,从而使得复合材料体系的“脆-韧”转变较未经处理

的 CaCO₃ 复合材料提前。

综上所述,马来酸酐接枝弹性体(POEg)与 CaCO₃ 粒子对三元复合材料的起到协同增韧作用。这种协同作用是由于 POEg 与 CaCO₃ 粒子形成了核-壳结构,这种结构一方面提高了 CaCO₃ 粒子与基体的界面粘结,另一方面增大了弹性体在复合材料中的有效体积。由于 POEg 与表面处理的 CaCO₃ 发生化学反应,形成更强的界面,同未经表面处理的 CaCO₃ 复合材料相比,体系的“脆-韧”转变提前,即“脆-韧”转变发生在较低弹性体或 CaCO₃ 填充量。

REFERENCES

- 1 Ou Y C, Zhu J. J Appl Polym Sci, 1996, 59: 287 ~ 294
- 2 Ou Yuchun(欧玉春), Fang Xiaoping(方晓萍), Feng Yupeng(冯宇鹏). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1997, (1): 31 ~ 35
- 3 Kolarik J, Jancar J. Polymer, 1992, 33: 4961 ~ 4967
- 4 Stamhuis J E. Polym Compos, 1988, 9: 72 ~ 78
- 5 Faulkner D L. J Appl Polym Sci, 1988, 36: 467 ~ 480
- 6 Sperry W M, Patrick G R. Polym Eng Sci, 1975, 15: 668 ~ 673
- 7 Li Z, Guo S Y, Song W T, Yan Y. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2002, 40: 1084 ~ 1812
- 8 Ou Y C, Guo Q T, Fang X P, Yu Z Z. J Appl Polym Sci, 1999, 74: 2397 ~ 2403
- 9 Zheng M J, Li H L. J Appl Polym Sci, 2004, 91: 1635 ~ 1640
- 10 Gao X L, Qu C, Zhang Q, Peng Y, Fu Q. Macromol Mater Eng, 2004, 289: 41 ~ 48
- 11 Matonis V A, Small N C. Polym Eng Sci, 1996, 9: 90 ~ 96
- 12 Bucknall C B. Toughened Plastics. London: Applied Science Publishers Ltd, 1977. 182 ~ 211
- 13 Borggreve R J M, Gaymans R J, Schuijjer J, Housz J F I. Polymer, 1987, 28: 1489 ~ 1496
- 14 Donald A M, Kramer E J. J Appl Polym Sci, 1982, 27: 3729 ~ 3741
- 15 Wu S. Polymer, 1985, 26: 1855 ~ 1863
- 16 Fu Q, Wang G H. J Appl Polym Sci, 1993, 49: 1985 ~ 1988
- 17 Fu Q, Wang G H, Liu C X. Polymer, 1995, 36: 2397 ~ 2401
- 18 Fu Q, Wang G H. Polym Int, 1993, 30: 309 ~ 313
- 19 Premphet K, Horanont P. J Appl Polym Sci, 1999, 74: 3445 ~ 3454

EFFECT OF INTERFACIAL INTERACTION ON THE TOUGHNESS OF HDPE/POEg/CaCO₃ TERNARY COMPOSITES

XIE Tingxiu¹, LIU Hongzhi², OU Yuchun², YANG Guisheng^{1,2}

(¹ R&D Center, Shanghai Genius Advanced Materials Co. Ltd, Shanghai 201109)

(² Joint Laboratory of Polymer Science and Materials, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract High-density polyethylene/elastomer/calcium carbonate ternary composites with dispersed phase of calcium carbonate as a core and maleated elastomer (ethylene-octane copolymer) POEg as a shell were prepared through the reactive extrusion. The improvement of impact strength of HDPE/POEg was limited due to the high miscibility between them. The introduction of CaCO₃ had a negative impact on the toughness of the HDPE matrix because of the poor interfacial adhesion. However, in these ternary composites, the calcium carbonate and elastomer showed synergistical toughening effects on the HDPE matrix as a result of the formation of core-shell structures due to the strong interaction between POEg and CaCO₃, which improved the HDPE-CaCO₃ interfacial strength and the toughness of the blends. The brittle-ductile transition occurred at lower contents of POEg for surface treated calcium carbonate based ternary composites compared with the untreated calcium carbonate based ones.

Key words Synergistically toughening effects, Core-shell structure, Interfacial adhesion, Polyolefin