

碳酸钙填充高密度聚乙烯复合材料 冲击断口形貌的研究^{*}

吴 崇 周

谢 书 伸

(四川联合大学纺织高分子研究所 成都 610065) (四川联合大学化学系 成都 610065)

摘 要 用扫描电镜观察了碳酸钙(CaCO_3) / 高密度聚乙烯(HDPE)复合材料的冲击断口形貌. 发现以 1250 目轻质 CaCO_3 填充的 HDPE, 其断口形貌一般呈带状结构; 以 1250 目重质 CaCO_3 或 325 目轻质 CaCO_3 填充的 HDPE, 其断口形貌一般呈絮状结构. 带状的成因是包覆的 CaCO_3 粒子具有几乎各向同性地向四周传递应力的能力, 满意地解释了带状的平行方向可以与宏观受力方向平行、垂直或成某种夹角, 但总是与微观的某一基体屈服、变形的方向垂直. 带状与絮状结构是断口形貌的两种形式, 不表征冲击强度的高低.

关键词 带状结构、絮状结构、断口形貌、 CaCO_3 / HDPE

高分子材料的冲击性能如同其他材料一样是使用者关心的一个重要指标, 因为冲击力是导致材料发生脆性裂缝的最为重要的原因之一. 为了提高高分子材料的抗冲能力, 一般通过两种方式增韧, 即弹性粒子和刚性粒子增韧. 对于弹性粒子增韧的历史, 可以追溯到本世纪初英国专利对橡胶增韧聚苯乙烯的记载^[1], 之后弹性粒子增韧的报道越来越多^[2~5]. Kurauchi 等人^[5]提出刚性有机填料(ROF)的“冷拉概念”来解释聚碳酸酯(PC) / 苯乙烯-丁二烯-丙烯腈(ABS)、PC / 苯乙烯-丙烯腈(AS)共混物韧性增大的原因. Inoue 等人^[6]在聚酰胺(PA) / AS 体系中加入苯乙烯与马来酸酐共聚物(SMA)后, 共混物的冲击强度明显提高, 解释成相容剂有助于两相间的应力传递, 促使 AS 发生脆-韧性转变.

关于无机填料增韧聚烯烃的报道很多^[7], 但带状结构形貌的成因及带状结构的特征报道较少. 本文较系统地研究了 HDPE 填充体系^[8~10], 阐述了带状结构的成因及带状平行方向与宏、微观受力的关系.

1 实验部分

1.1 原料

HDPE(牌号 5000S) $MI=0.66$, $\overline{M}_n=12.47 \times 10^4$ (日本三井油化), 325 目轻质 CaCO_3 (记为 L-325 CaCO_3)(四川都江堰市碳酸钙厂), 1250 目轻质 CaCO_3 (记为 L-1250 CaCO_3)(四川彭县蛇纹矿厂), 1250 目重质 CaCO_3 (记为 W-1250 CaCO_3)(四川绵竹化工厂), 磷酸酯偶联剂“W-893”(自制).

1.2 仪器及设备

^{*} 本文 1993-06-24 收稿; 国家自然科学基金资助课题

双辊筒炼胶机 LG-160(上海勤奋机器厂), 平板压机(15)吨(天津科学器材公司仪器实验厂), 冲击试验机 XJ-40(宁夏吴忠材料试验机厂), 扫描电镜 X-650(日本 Hitachi 公司).

1.3 实验方法

Tab.1 Test formulation and impact strength

Sample No	"W-893" content (PHR) ^a	CaCO ₃ loading (PHR) ^b	CaCO ₃ type	Notched impact strength (J /m)	Ratic of impact stringth ^c
0-0	0	0	-	148.6	1
0-3	0	75	L-325	58.8	0.4
0.5-3	0.5	75	L-325	102.9	0.7
1.5-3	1.5	75	L-325	269.5	1.8
19-1	1.0	50	L-1250	354.8	2.4
19-2	1.0	60	L-1250	473.3	3.2
19-3	1.0	70	L-1250	425.3	2.7
19-4	1.5	50	L-1250	463.5	3.1
19-5	1.5	60	L-1250	543.3	3.7
19-6	1.5	70	L-1250	475.3	3.2
19-7	2.0	50	L-1250	387.1	2.6
19-8	2.0	60	L-1250	407.7	2.7
19-9	2.0	70	L-1250	519.4	3.5
19-10	1.0	50	W-1250	238.1	1.6
19-11	1.0	60	W-1250	380.7	2.6
19-12	1.0	70	W-1250	426.9	2.9
19-13	1.5	50	W-1250	252.8	1.7
19-14	1.5	60	W-1250	367.5	2.5
19-15	1.5	70	W-1250	492.9	3.3

a. for 100 PHR CaCO₃; b. for 100 PHR HDPE; c. impact strength of sample /impact strength of HDPE

按表 1 配方称量, 在高速混合机中将偶联剂“W-893”与 CaCO₃ 混合 6min, 然后将其与 HDPE 在 180℃ 的双辊筒炼胶机上混炼 10min 拉片, 在压机上压制(180℃, 20MPa)成板, 按 GB-1843-80 标准制成悬臂梁 V 型缺口试条, 冲击断面镀银后, 用扫描电镜观察其断面形貌.

2 结果与讨论

2.1 冲击强度

不同用量的偶联剂和 CaCO₃ 填充的 HDPE 试样所测得的冲击强度列于表 1 中.

2.1.1 CaCO₃ 的目数 用 1250 目填充的 HDPE 冲击强度最高达 542.2 J /m, 为基材

(HDPE)的 3.7 倍, 而用 325 目填充的仅为基材的 1.8 倍。

2.1.2 CaCO_3 的种类 当偶联剂为 1.0 份时, 用 L-1250 目填充的 HDPE 冲击强度比为 2.4 ~ 3.2, 而用 W-1250 目填充的仅为 1.6 ~ 2.9, 当偶联剂为 1.5 份时, 用 L-1250 目 CaCO_3 填充的冲击强度比为 3.1 ~ 3.7, 而 W-1250 目 CaCO_3 填充的为 1.7 ~ 3.3. 即轻质 CaCO_3 优于重质 CaCO_3 .

2.1.3 CaCO_3 用量 CaCO_3 填充量对冲击强度有影响, 用 L-1250 目 CaCO_3 填充时, 其冲击强度在 60 份出现极值; 用 W-1250 目 CaCO_3 填充时, 冲击强度随填充量的增加而增加, 见图 1.

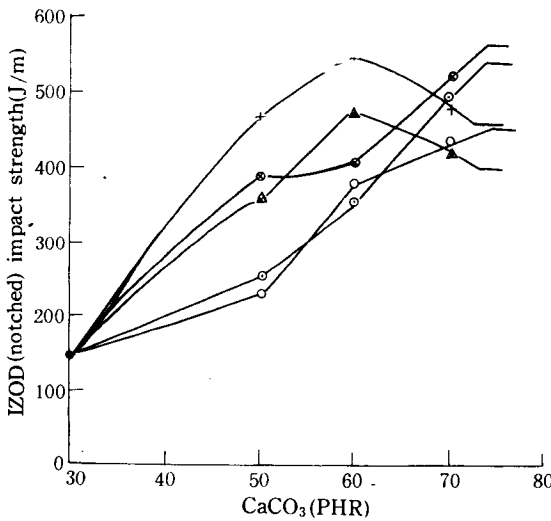


Fig.1 Effect of CaCO_3 level on impact strength

○● W- CaCO_3 × ⊗ △ L- CaCO_3 ● HDPE

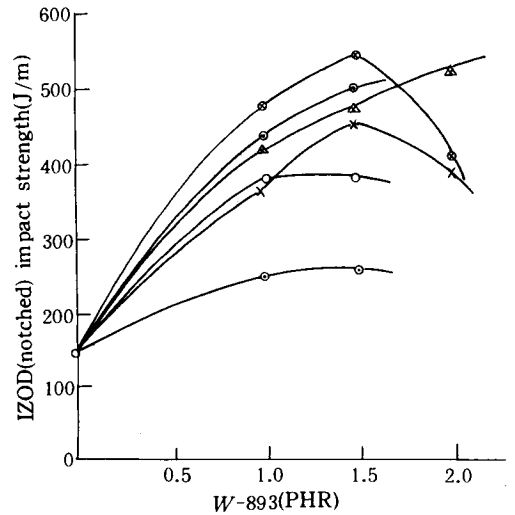


Fig.2 Effect of "w-893" level on impact strength

× ⊗ △ L- CaCO_3 ○● W- CaCO_3
50 60 70 (PHR) ● HDPE

2.1.4 偶联剂用量 试样 0-3, 0.5-3, 1.5-3 的冲击强度随偶联剂用量的增加依次升高, 冲击强度比分别为 0.4, 0.7 和 1.8; 当偶联剂用量为 2 份时, 冲击强度下降, 见图 2.

对于 CaCO_3 / HDPE 体系, 获得如此高的冲击强度还未见到, 其原因归结为磷酸酯 "W-893" 偶联剂使 CaCO_3 / HDPE 两相粘接良好, 有助于两相间的应力传递, 促使 HDPE 发生大的塑性变形。

2.2 断口形貌

各种试样的典型断口形貌如图 3 ~ 8 所示, 图片编号后记有 "Q" 的为缺口起始边缘的 SEM 图片, 未记 "Q" 的为断口中心区域的 SEM 图片。

2.2.1 典型的断口形貌 0-0 图片为 HDPE 冲击断口形貌, 变形未得到发展, 冲击强度仅为 148.6 J/m; 19-4 图片为 50 份 (PHR) 轻钙填充的 HDPE, 冲击强度为 463.5 J/m, 断口形貌呈带状结构; 19-15 图片为 70 份重钙填充的 HDPE, 冲击强度为 492.95 J/m, 断裂时发生大的塑性变形, 呈絮状结构, 见图 3. 19-15 试样的冲

击强度大于 19-4 试样, 说明带状结构不是高冲击强度的特征表现, 而是断口形貌的一种表现形式。

2.2.2 偶联剂用量对断口形貌的影响 由图 4 可见, 未用偶联剂处理 0~3 试样, 由于 CaCO_3 微粒表面与 HDPE 无亲和性, 成为冲击破坏过程中的最薄弱环节, 观察到很多裸露的 CaCO_3 微粒, 导致冲击强度仅为 HDPE 的 0.4 倍。当用 0.5 份偶联剂处理 CaCO_3 时, CaCO_3 微粒表面与 HDPE 有一定的亲和性, 断裂过程中应力诱发的塑性变形增加, 裸露的 CaCO_3 微粒明显减少, 冲击强度比未用偶联剂的 0~3 试样提高近一倍。当用 1.5 份偶联剂处理 CaCO_3 时, 裸露的 CaCO_3 微粒大为减少, 断裂诱发的塑性变形增大, 冲击强度为 HDPE 的 1.8 倍。以上表明该偶联剂对 CaCO_3 与 HDPE 界面

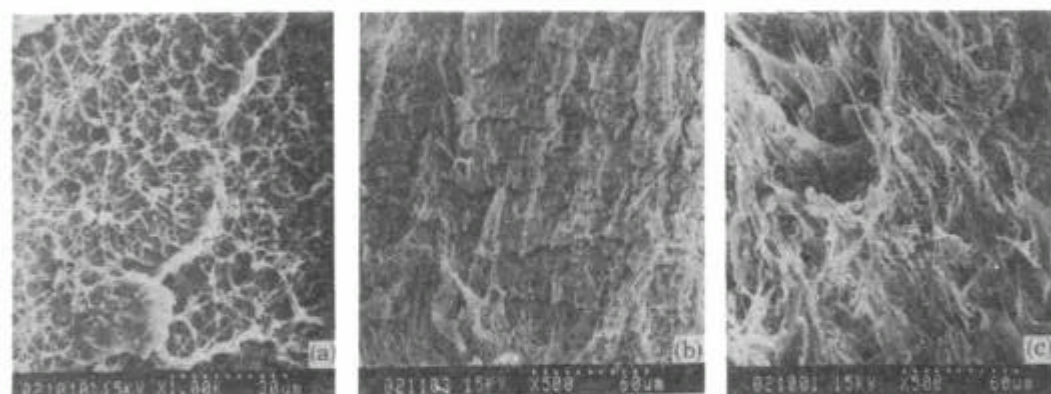


Fig.3 Typical impact fracture morphology

(a) sample 0-0 (b) sample 19-4 (c) sample 19-15

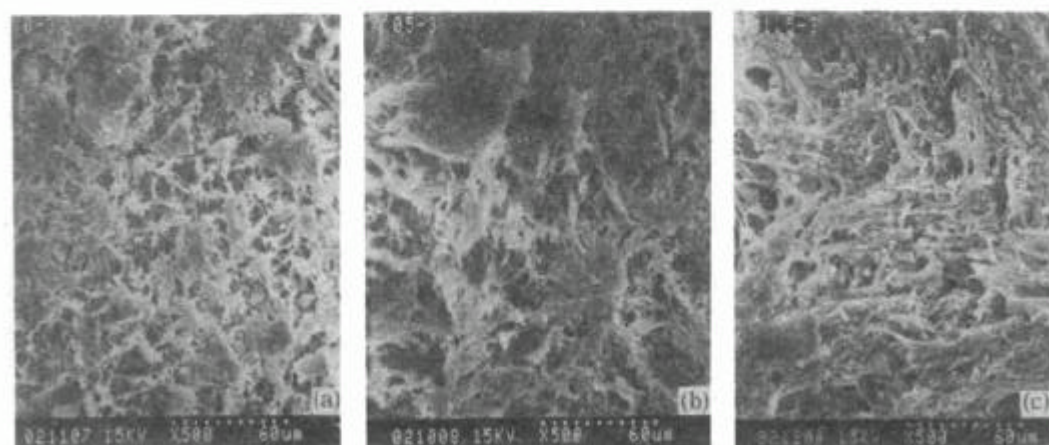


Fig.4 Fracture morphology of L-325 CaCO_3 filled HDPE complund (75 PHR CaCO_3)

(a) sample 0-3 (b) sample 0.5-3 (c) sample 1.5-3

(0.0 PHR "w-893") (0.5 PHR "w-893") (1.5 PHR "w-893")

有很好的粘接力, 有助于应力的传递, 促使 CaCO_3 /HDPE 发生塑性变形, 断口呈絮状结构。

从图 5 可见, 试样 10-1、19-4、19-7 的断口形貌不因偶联剂用量的变化, 均为带状结构。

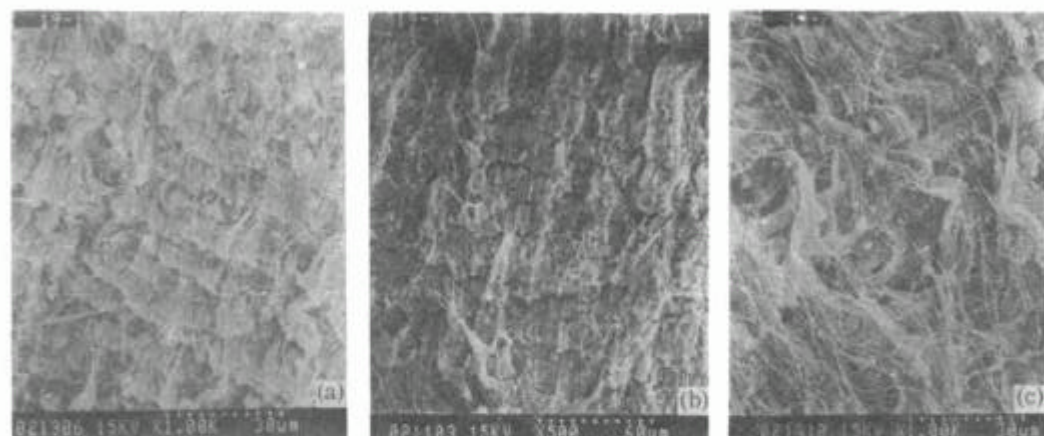


Fig.5 Fracture morphology of L-1250 CaCO_3 filled HDPE compound (50 PHR CaCO_3)

(a) sample 19-1 (b) sample 19-4 (c) sample 19-7

(1.0 PHR "w-893") (1.5 PHR "w-893") (2.0 PHR "w-893")

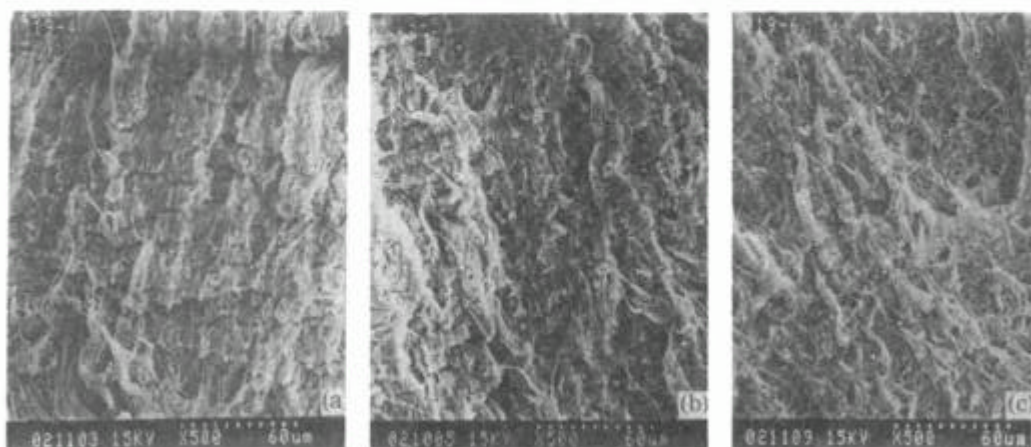


Fig.6 Fracture morphology of L-1250 CaCO_3 filled HDPE compound (1.5PHR "w-893")

(a) sample 19-4 (b) sample 19-5 (c) sample 19-6

(50 PHR CaCO_3) (60 PHR CaCO_3) (70 PHR CaCO_3)

2.2.3 CaCO_3 类型对断口形貌的影响 对于 L-1250 目 CaCO_3 , 无论改变偶联剂或 CaCO_3 用量(图 5, 6), 都不同程度地观察到其断口形貌为带状结构, 且在断面上被裸露的 CaCO_3 粒子较少, 几乎观察不到脱粘的窝穴; 带状形貌中也呈现了塑性变形的絮状形貌。

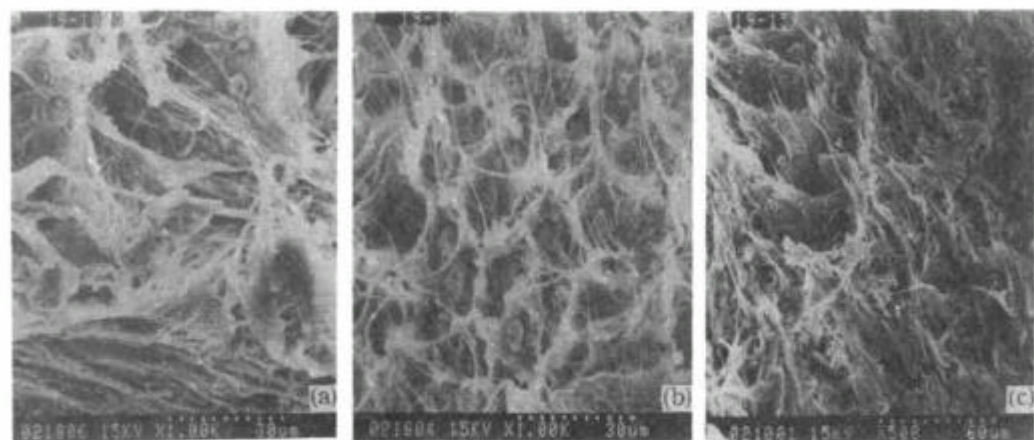


Fig.7 Fracture morphology of w-1250 CaCO_3 filled HDPE compound

(a) sample 19-10 (b) sample 19-13 (c) sample 19-15

(1.0PHR "w-893") (1.5PHR "w-893") (1.5PHR "w-893")

(50 PHR CaCO_3) (50 PHR CaCO_3) (70 PHR CaCO_3)

对于 W-1250 目 CaCO_3 , 改变偶联剂和 CaCO_3 的用量, 试样断口均呈絮状结构, 见图 7。

比较 19-6 和 19-15 试样, 偶联剂和 CaCO_3 用量都相同, 仅因前者为轻钙与后者为重钙之别而导致断口形貌为带状与絮状结构的不同, 且 19-15 试样的冲击强度略高于 19-6 试样, 故不能说带状结构就比絮状结构具有更大的吸收冲击能的作用, 仅仅是断口形貌的两种表现形式。

2.2.4 CaCO_3 填充量对断口形貌的影响 当偶联剂用量为 1.5 份时, 试样 19-4, 19-5, 19-6 随着 L-1250 CaCO_3 填充量的增加, 带状的宽度逐渐减小, 絮状成份增多, 但仍属带状结构, 见图 6。

试样 19-13, 19-15 的偶联剂量同样为 1.5 份, 其断口形貌不因重质 CaCO_3 填充量的改变均为絮状结构, 见图 7。

2.3 带状结构的成因及其特征

前述 1250 目 CaCO_3 和偶联剂用量均不改变断口形貌的类型, 即用 L-1250 目 CaCO_3 填充的 HDPE, 其断口形貌为带状结构, 而 W-1250 CaCO_3 填充的 HDPE, 其断口形貌为絮状结构。当用 L-325 目 CaCO_3 填充 HDPE 时, 其断口形貌也为絮状结构。

带状结构的成因从图 8 得到启示。当材料受到冲击时, 应力集中在 CaCO_3 微粒上, 与 HDPE 粘接不牢的微粒, 界面出现裂纹扩大甚至脱粘, 而后应力再度分配到与基体牢固相连接的 CaCO_3 微粒上, 化学沉降而成的轻质 CaCO_3 微粒被基材包覆后几乎具有各向同性地向四周传递冲击能的功能, 从图 8 中发射状的脱粘窝穴得到证明。并认为当基材屈服-变形的频率与冲击能传递的频率相当时, 材料屈服-变形交替出现的应力分布导致脱粘窝穴呈以微粒为中心不同半径的发射环, 放大到 500 ~ 1000 倍后, 就

成为图 5、6 所示的带状结构。

不同半径的发射环的客观存在,有力地解释了带状结构的特征,即带状的平行方向(严格讲带状并非平行)可以与宏观受力方向(摆锤的冲击方向)平行、垂直或成某种夹角;由于应力从微粒中心向四周传递,所以微观的某一基体屈服、变形的方向总是与带状的平行方向垂直。

图 8 还表明,形成带状结构的发射中心—包覆 CaCO_3 微粒的几何不对称性只影响发射窝穴的形状,而不影响带状的形成。

致于 325 目轻质 CaCO_3 和 1250 目重质 CaCO_3 用同一偶联剂填充的 HDPE,呈现絮状结构而不出现带状结构的断口形貌,其原因归结为偶联包覆的不均一性,对冲击应力传递的各向异性以及冲击能的传播频率与基材屈服 ~ 变形频率不匹配。

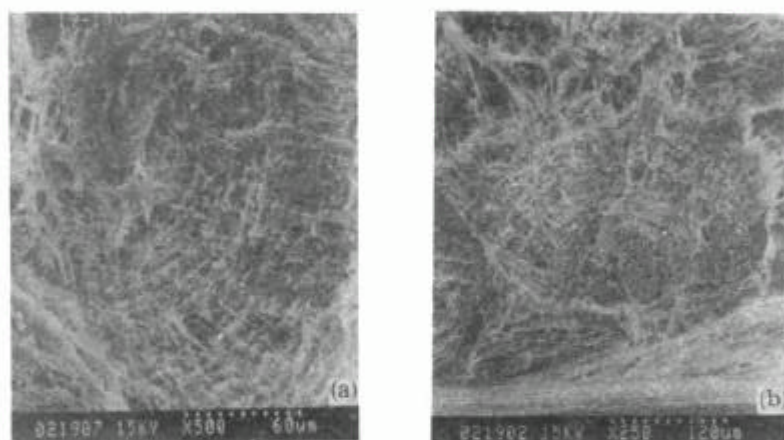


Fig.8 Banded structure forming vortex (impact direction is upwards)

(a) sample 19-1Q (b) sample 19-7

参 考 文 献

- [1] Ianlos P R. Packaging Report Presented at pack EXPO
- [2] Akhtar S, De P P, De S K. *Mater chem phys*, 1985, 12 (3): 235
- [3] Masayuki Tobita. *Japan Plastics*, 1989, 40 (4): 97
- [4] Matsushing K, Radcliffe S V, Baer E. *J. Appl Polym Sci*, 1976, 20: 1853
- [5] Kurauchi T, Ohta T. *J. Mat Sci*, 1984, 19: 1699
- [6] Koo K-K, Iuoue T, Miyaka K. *Polym Eng Sci*, 1985, 25: 741
- [7] Stauffer Chemical Company. 饱和脂肪族磷酸酯用于聚合物以改善相容性, 增加冲击强度和降低熔体粘度. EP13142, 1980-07-09
- [8] 吴崇周, 张忠义. 中国塑料, 1988, (3): 61
- [9] 吴崇周, 谢书坤. 高分子材料科学与工程, 1991, (3): 97
- [10] 吴崇周. 磷酸单酯与碳酸钙填充聚乙烯产品. 中国专利: ZL 89 1 04122.2

STUDY ON IMPACT PROPERTIES AND FRACTURE MORPHOLOGY OF CaCO_3 FILLED HDPE

WU Chongzhou

(Polymer Research Institute Sichuan Unite University, Chengdu 610065)

XIE Shushen

(Chemistry Tepartment Sichuan Unite University, Chengdu 610065)

Abstract The effect of the content of "W-893" coupling agent and that of particle size, type and content of CaCO_3 on the impact strengh of HDPE compound were discussed. HDPE compoind filled with 50 PHR CaCO_3 has the impact strength of 542.35 J /m, which is 3.7 times that of HDPE matrix. An investigation of impact fracture morphology of HDPE compound has been undertaken by SEM (scanning electron microscope) which showed that impact fracture surface of L-1250 CaCO_3 that of both L-325 CaCO_3 and W-1250 CaCO_3 filled HDPE compound exhibit flocculence structure. In banded structure, the direction of alligament band is always vertical to that of deformation and yield of HDPE whether it is parallel to the loaded force or not.

Key words Banded structure, Flocculence, Impact fracture morphology, CaCO_3 /HDPE