

硫酸钙晶须增强低密度聚乙烯复合材料的制备及性能研究

李洪伟¹ 雷 战¹ 杨继年^{2*} 章彬彬¹

(1.安徽理工大学化学工程学院,淮南 232000;2.安徽理工大学材料科学与工程学院,淮南 232000)

摘 要 制备了硫酸钙晶须(CSW)增强低密度聚乙烯(LDPE)(LDPE/CSW)复合材料,考察了 CSW 用量对复合体系的界面结构、抗拉性能、熔融和结晶特性以及热分解行为的影响规律。结果表明,CSW 在 LDPE 基体中分散均匀且界面结合良好,提高了抗拉强度和弹性模量,但降低了断裂伸长率和拉伸韧度,在 CSW 用量为 15%(wt,质量分数)制得的 LDPE/CSW 复合材料的抗拉强度为 13.18MPa,弹性模量为 158.98MPa,断裂伸长率为 167.53%,拉伸韧度为 20.02MJ/m³;CSW 的存在对 LDPE 相的熔融和结晶温度影响甚微,但使 LDPE/CSW 复合材料的结晶度降低和热稳定性得到提高。

关键词 低密度聚乙烯,硫酸钙晶须,力学性能,热性能

Fabrication and property of LDPE/CSW composite

Li Hongwei¹ Lei Zhan¹ Yang Jinian² Zhang Binbin¹

(1.School of Chemical Engineering,Anhui University of Science and Technology,
Huainan 232000;2.School of Material Science and Engineering,Anhui University of
Science and Technology,Huainan 232000)

Abstract Calcium sulfate whisker (CSW) reinforced low density polyethylene (LDPE) (LDPE/CSW) composites were prepared. The effects of CSW dosage on the interfacial structure, tensile properties, melting and crystallization properties, and thermal decomposition behavior of the composites were investigated. The results showed that CSW was uniformly dispersed in the LDPE matrix and had good interfacial bonding, which improved the tensile strength and elastic modulus, but reduced the elongation at break and tensile toughness. The tensile strength, elastic modulus, elongation at break and tensile toughness of LDPE/CSW prepared with 15wt% CSW content were 13.18MPa, 158.98MPa, 167.53% and 20.02MJ/m³ respectively. The presence of CSW had little effect on the melting and crystallization temperature of the LDPE phase, but the crystallinity and thermal stability of the LDPE/CSW were improved.

Key words low density polyethylene, calcium sulfate whisker, mechanical performance, thermal property

低密度聚乙烯(LDPE)是现阶段产销量最大的聚烯烃材料之一,其价格低廉、低温韧性好以及加工性能优良,在工农业、建筑业、国防及日常生活中应用广泛。然而,LDPE 相对较低的强度、模量以及耐热性等也在一定程度上限制了其应用领域。为此,科研人员开发了多种改性技术来提高 LDPE 的综合性能,其中以复合增强方法最为简单易行且应用广泛^[1-2]。在诸多的增强材料中,硫酸钙晶须(CSW)作为一种具有较大长径比的单晶纤维材料,

以其高强度、高模量、良好的耐热性及粒径细小和成本低等特点,广泛用于改善高分子材料的性能。有研究表明,CSW 在提高聚合物材料的力学性能^[3-4]、热稳定性^[4]和摩擦磨损性能^[5-6]等方面效果显著。如,在聚己内酯(PCL)中添加 10%(wt,质量分数)CSW 可使其抗拉强度提高 25.3%^[3],而对酚醛树脂则能大幅度提高其弹性模量达到 59.3%^[7]。但有关 CSW 增强改性 LDPE 复合材料的研究还鲜见报道。鉴于此,本研究拟以 LDPE 为基体树脂,

基金项目:安徽省教育厅科研重大项目(KJ2015ZD18);国家自然科学基金面上项目(51775001);安徽省博士后研究人员科研项目(2014B006)

作者简介:李洪伟(1979-),男,硕士,副教授,主要从事爆炸技术及应用方向研究。

联系人:杨继年(1981-),男,博士,副教授,主要从事高性能复合材料/泡沫材料的研究。

CSW 为增强体,通过熔融共混和注塑成型制备 LDPE/CSW 复合材料,并考察 CSW 的用量对复合材料的拉伸性能、熔融和结晶特性以及热分解行为的影响规律,为该类材料的应用提供必要的数据库。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

低密度聚乙烯(LDPE, 112A-1, 粒料, 密度 0.92g/cm^3 , 熔融指数 $2.0\text{g}/10\text{min}$), 中国石化北京燕山分公司;硫酸钙晶须(CSW, 密度 2.69g/cm^3 , 长径比 $30\sim 70$), 武汉唐人兄弟有限公司;硅烷偶联剂(KH550, 分析纯), 南京曙光化学品公司;无水乙醇、硅油、液体石蜡, 均为分析纯, 国药集团化学试剂有限公司。

真空干燥箱(DZF-6210 型), 上海一恒科技有限公司;双螺杆挤出机(SHJ-20 型), 南京杰亚公司;立式注塑机(FT-200 型), 丰铁机械(苏州)有限公司;万能电子试验机(WDW-50 型), 深圳凯强利试验仪器有限公司;差示扫描量热仪(DSC, DSCQ2000 型), 美国 TA 公司。

1.2 样品的制备

为了改善 CSW 与 LDPE 的界面相容性, 按照参考文献[8], 采用硅烷偶联剂(KH550)对 CSW 进行表面改性。按配方称取一定配合比的 CSW 和 LDPE, 先采用真空干燥箱(DZF-6210 型, 上海一恒科技有限公司) 80°C 干燥 24h 后, 进行预混合, 再采用双螺杆挤出机(SHJ-20 型, 南京杰亚公司)进行熔融共混和挤出造粒, 温度分别为 170 、 180 、 190 、 190 、 190 和 185°C 。复合粒子经过干燥后, 采用立式注塑机[FT-200 型, 丰铁机械(苏州)有限公司], 温度为 $160\sim 190^\circ\text{C}$, 注塑成型标准哑铃型样条(按照 GB/T 1040.2—2006, 1A 型), 制备时 CSW 的用量分别为 1% (wt, 质量分数, 下同)、 3% 、 5% 、 10% 、 15% 、 20% 和 0% 。

1.3 样品的测试

单向拉伸性能按照 GB/T 1040.1—2006, 采用万能电子试验机(WDW-50 型, 深圳凯强利试验仪器有限公司)对样品进行测试, 测试速度为 $50\text{mm}/\text{min}$, 结果取 5 组试样的平均值。采用场发射扫描电子显微镜(FESEM, JSM 7600F 型, 日本电子株式会社)观察样品的微观形貌, 试样经液氮冷冻 30min 脆断后进行喷金处理。采用差示扫描量热仪(DSC, DSCQ2000 型, 美国 TA 公司)对样品进行测试, 在 N_2 氛围条件下, 从室温升至 180°C , 升温速率

为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 停留 10min 后, 再降至室温。采用热重分析仪(TGA, TGA Q500 型, 美国 TA 公司)对样品进行测试, 在 N_2 氛围条件下, 从室温升至 180°C , 升温速率为 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 结果与讨论

2.1 微观结构分析

LDPE/CSW 复合材料的 FESEM 图见图 1。从 LDPE/CSW 复合材料的断面显露的晶须及其脱落后留下的孔洞可以看出, CSW 在试样断面中分布比较均匀, 直至 CSW 用量增加至 20% [见图 1(c)] 也没有出现明显的团聚现象, 表明 KH550 的表面预处理能够很好地改善 CSW 在 LDPE 基体中的分散性, CSW 与 LDPE 基体间的界面结合非常紧密, 裸露的晶须表面覆盖着 1 层明显的树脂粘附物, 且 CSW 拔出后留下的孔洞呈现明显的不规则状, 显示材料的断裂过程主要发生在基体中而非界面处, 基体撕裂而非界面解离是复合材料的主要破坏模式。这主要得益于界面偶联剂对 CSW 表面的有机功能化, 改善了 CSW 与 LDPE 之间的极性差异, 使其与 LDPE 基体之间具有良好的界面相容性的缘故。通常, 良好的界面结合对于获得具有较高力学性能的 LDPE/CSW 复合材料非常有利。

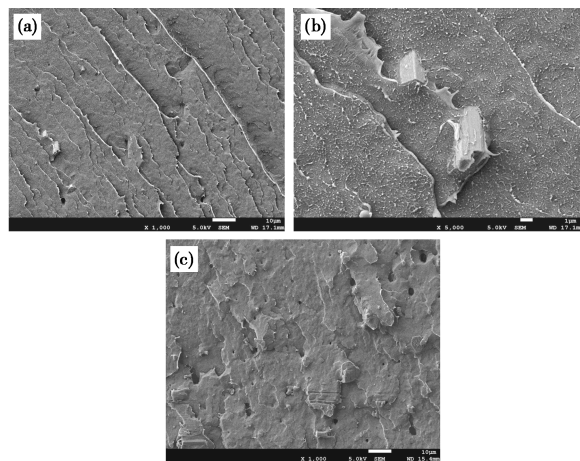


图 1 LDPE/CSW 复合材料的 FESEM 图
[CSW 用量: (a) 5% ; (b) 10% ; (c) 20%]

2.2 抗拉性能分析

LDPE/CSW 复合材料的应力-应变曲线见图 2。从图可以看出, 在 LDPE/CSW 复合材料所有的应力-应变曲线中, 纯 LDPE 的应变平台最长, 显示其具有最大的断裂伸长率, 显示出了明显的韧性断裂特性, 在 CSW 用量为 15% 制得的 LDPE/CSW 复合材料的应力为 13MPa , 应变为 150% ; 随着

CSW 用量的增多, LDPE/CSW 复合材料的应变平台逐渐变短, 向上平移, 且含量越高, 变化幅度越大, 表明晶须的引入降低了材料的韧性, 使其脆性断裂的倾向变大。

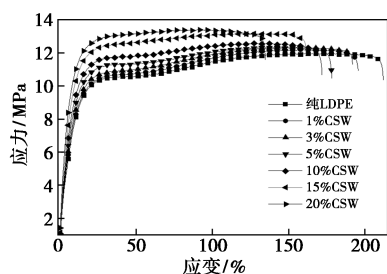


图 2 LDPE/CSW 复合材料的应力-应变曲线图

LDPE/CSW 复合材料的力学性能数据见表 1。从表 1 可知, PLA/CSW 复合材料的抗拉强度和弹性模量均要高于纯基体, 而断裂伸长率却呈逐渐下降的变化趋势, 这一点和应力-应变曲线的变化相一致, 由于 CSW 具有比 LDPE 基体更高的强度和模量, 其在基体中的均匀分布且能够形成良好的界面结合, 在试样的拉伸过程中能够通过界面传递效应很好地分担外加载荷, 从而能够有效地提高抗拉强度; 但在材料的变形过程中, 坚硬的晶须存在会因其与聚合物分子链段之间的交互作用, 在很大程度上对材料的弹塑性变形起到阻碍作用, 从而能够大幅度提高弹性模量, 并降低了断裂伸长率, 在 CSW 用量为 15% 制得的 LDPE/CSW 复合材料的抗拉强度为 13.18MPa, 弹性模量为 158.98MPa, 断裂伸长率为 167.53%, 拉伸韧度为 20.02MJ/m³。通过对试样的拉伸韧度^[9]进行计算, 发现其同样呈现逐渐下降的变化趋势, 显示在断裂过程中材料吸收能量的能力逐渐下降, 这和断裂伸长率的变化相一致, 也表明 CSW 的引入不利于提高 LDPE 的韧性。此外, 从表 1 还可知, CSW 对弹性模量的提升效果要明显

表 1 LDPE/CSW 复合材料的力学性能数据

CSW 用量/ %	抗拉强度/ MPa	弹性模量/ MPa	断裂伸长率/ %	拉伸韧度/ (MJ·m ⁻³)
0	11.98	103.85	203.05	23.30
1	12.19	107.50	184.25	21.74
3	12.49	112.26	180.57	21.69
5	12.60	135.86	179.64	20.34
10	12.98	142.24	177.87	20.16
15	13.18	158.98	167.53	20.02
20	13.40	179.42	121.04	17.07

高于抗拉强度, 添加 20% 的 CSW, 抗拉强度仅提高了 11.85%, 而弹性模量大幅度增加了 72.77%, 相比对抗拉强度的影响, CSW 更有利于提高 LDPE 抵抗弹性变形的能力。

2.3 熔融和结晶性能分析

LDPE/CSW 复合材料的 DSC 曲线见图 3。从图可以看出, LDPE 的熔融峰值温度(T_m)和结晶峰值温度(T_c)分别为 113.74℃ 和 99.69℃, PLA/CSW 复合材料的 T_m 和 T_c 分别为 113.09~1143.92℃ 和 99.29~99.66℃, 两者的波动范围很小, 表明 CSW 的引入对 LDPE 的熔融和结晶行为影响甚微, 根据实际熔融热焓和 LDPE 完全结晶时的理论熔融热焓(227.1J/g^[10])可以计算出 LDPE 以及复合材料的结晶度, 从图 3(a)可以看出, 纯 LDPE 的结晶度很小, 仅有 5.35%, 表明经历热成型后 LDPE 的结晶能力比较低, 聚合物的结晶度与其力学性能密切相关, 通常较高的结晶度能够获得更高的强度, 而较低的结晶度则更有利于得到较好的韧性^[11], 因此 LDPE 应该具有较低的强度和较高的韧性, 这和拉伸测试结果相一致, CSW 的引入使得复合材料的结晶度下降, CSW 用量为 15% 的 LDPE/CSW 复合材料的 LDPE 相的结晶度为 4.70%, 随着 CSW 用量提高至 20%, LDPE 相的结晶度相应地降低至 4.68%, 显然 CSW 的存在阻碍了 LDPE 相的结晶。尽管有研究指出, 在 LDPE 体系中引入纳米粒子能够在其结晶过程中成为异质形核点, 诱导 LDPE 相结晶而提高结晶度, 但本研究所采用的 CSW 因其尺寸太大(微米级)反而对聚合物分子链的运动起到

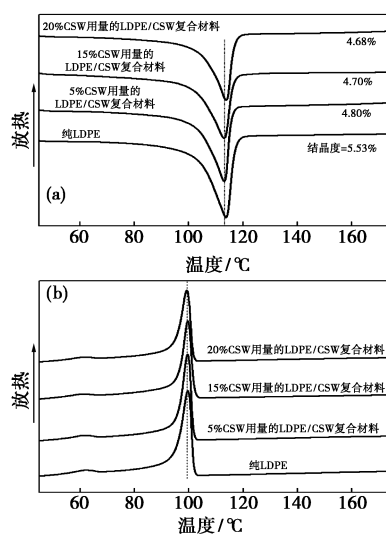


图 3 LDPE/CSW 复合材料的 DSC 曲线图
[(a) 升温; (b) 降温]

了一定的阻碍作用,使其结晶变得不完善,降低了结晶度。对 PLA/CSW 复合材料而言,CSW 导致的结晶度降低对抗拉强度的负面效应在一定程度上抵消了其对抗拉强度的增强效果,使得 LDPE/CSW 复合材料在抗拉强度上的增幅要远低于弹性模量。

2.4 热分解特性分析

LDPE/CSW 复合材料的 TGA(a)和 DTG(b)曲线见图4。从图4(a)可以看出,LDPE 的热分解过程为一阶失重,主要与 LDPE 的大分子链断裂、低分子物质形成及挥发密切相关;其起始分解温度(T_0 ,5%失重点)为 428.92℃,而 CSW 的引入使 LDPE/CSW 复合材料的 T_0 有所下降(420.76~425.22℃),研究表明 CSW 促进了 LDPE 在初始阶段的失重,这主要是由于 CSW 带有的结晶水在低温发生分解所致;但同时也发现,CSW 的存在使得 TGA 曲线向高温区偏移,且含量越高,偏移越明显,在 CSW 用量从 0 增加至 20%条件下,最大分解温度(T_p)从纯 LDPE 的 470.34℃ 逐渐提高至 482.09℃,在 CSW 用量为 15% 条件下,LDPE/CSW 复合材料的最大分解温度为 473.74℃,而相应的最大分解速率则由 2.62%/℃ 下降为 1.81%/℃,这显然是由于 CSW 的分解温度要远高于 LDPE 而显著提高了 LDPE/CSW 复合材料的热稳定性,且无机晶须在基体中的存在也对热分解过程中的小分子物质的迁移路线变得更为曲折,同时具有一定的物理屏障,阻碍了降解产物的挥发^[12],因而导致了 PLA/CSW 复合材料分解速率的降低。

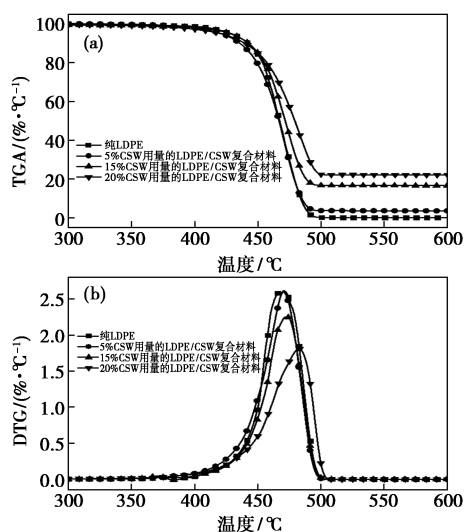


图4 LDPE/CSW 复合材料的 TGA(a)和 DTG(b)的曲线图

通过对热分解过程的动力学参数进行计算可以

更好理解 CSW 对 LDPE 热分解过程的影响机制。根据 Carrasco 等^[13]提出的方法计算出纯 LDPE 的反应级数(n)为 0.94,而复合体系的 n 值变化很小,为 0.95~0.98,符合一级反应。纯 LDPE 的热分解活化能(E)为 273.92kJ/mol,较少用量 CSW(5% 用量)的引入使其增大至 290.92kJ/mol,在 CSW 用量进一步增加至 10% 和 20% 条件下,热分解活化能反而出现下降的趋势(分别为 226.12kJ/mol 和 188.77kJ/mol),CSW 对 LDPE 热分解过程的影响主要有 2 个方面,一是其在基体中均匀分散对低分子物质的形成和挥发起到一定的阻碍作用而提高了能量壁垒;另一方面,由于 CSW 含有的结晶水分解后进入基体内部,能够促进大分子链的断裂而降低热分解能垒,在 CSW 用量较低条件下,前者起主导作用而提高了活化能;在 CSW 用量较高条件下,后者逐渐占据上风而导致活化能降低。

3 结论

采用硫酸钙晶须增强的方法成功制得 LDPE/CSW 复合材料。

(1)CSW 在 LDPE 基体中能够均匀分散,且界面结合良好;随着 CSW 用量的增加,LDPE/CSW 复合材料的抗拉强度和弹性模量均持续增加,而断裂伸长率和拉伸韧度逐渐下降。在 CSW 用量为 15% 制得的 LDPE/CSW 复合材料的抗拉强度为 13.18MPa,弹性模量为 158.98MPa,断裂伸长率为 167.53%,拉伸韧度为 20.02MJ/m³。

(2)CSW 对 LDPE 的熔融和结晶峰值温度影响甚微,但降低了 LDPE 相的结晶度。CSW 用量为 15% 的 LDPE/CSW 复合材料的 LDPE 相的结晶度为 4.70%。

(3)CSW 的加入没有改变复合体系的热分解过程,仍为一阶失重,但提高了材料的热稳定性,热分解活化能在 CSW 用量较低时升高,而在其较高用量时反而下降。

参考文献

- [1] Karami S, Ahmadi Z, Nazockdast H, et al. Thermally stable low-density polyethylene/polyhydroxybutyrate pairs: synergy between organomodified nanoclay and LDPE-g-MAH[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(9): 45922-45928.
- [2] Nasb N H, Jalili M M, Farrokhpay S. Application of paraffin and silver coated titania nanoparticles in polyethylene nanocomposite food packaging films[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2018, 135(8): 45913-45919.

(下转第 79 页)