

填充 HDPE 复合材料基体结晶形态的控制因素^{*}

张云灿 陈瑞珠 张胜利^{* *}

(南京化工大学高分子系, 南京210009)

摘 要 本文以 HDPE/玻璃微珠和 HDPE/CaCO₃体系为研究模型,通过扫描电镜、红外光谱、偏光显微、小角激光散射和材料力学性能实验等方法考察了这两种体系的界面粘结性、填料含量、粒径及试样成型冷却速率等与其材料性能及基体结晶形态变化间的关系。实验结果表明:在复合材料试样成型过程中,因基体树脂冷却收缩而产生的界面应力可干扰基体中球晶的生长环境,应变诱导填料颗粒周围基体树脂的结晶,促使其表面伸展链晶体结构的形成,并由此而明显改变了复合材料的耐热性;复合材料的界面粘结性是产生这种应变诱导作用,并控制异相结晶的关键。

关键词 HDPE, 玻璃微珠, CaCO₃, 基体结晶形态, 伸展链晶体

关于增强材料或填充材料基质对聚合物复合材料基体结晶的影响,不少研究者均把在基质表面所观察到的结晶现象等同于由 Jenckel^[1]和 Barriault^[2]所研究的聚合物熔体表面的横穿晶(Transcrystalline)现象,认为这是纤维材料基质表面异相成核强烈作用的结果,并由此而把该横穿晶结晶形态理解为是球晶的变形^[2-5]。然而直到目前为止,关于异相成核控制机理的解释却仍众说不一。现比较重要的观点有^[6-9]:基质与基体间化学组成相似原理,晶型或晶胞参数相近原理、基质表面能控制原理,以及界面应力的诱导成核原理等。这些理论虽然各自都能够解释一些实验现象,但却也存在大量反证,并不具备普遍性^[3-5]。

本文通过以 HDPE/玻璃微珠和 HDPE/CaCO₃填充体系为模型的研究发现:在复合材料界面应力的松弛与其基体结晶形态变化、基质表面伸展链晶体的形成之间存在着统一性,而实现该统一性的关键在于增强复合材料的界面粘结性。并由此而对以往关于界面处形成的“横穿晶”的形态本质和结晶机制提出了不同看法。

1 实 验

1.1 材料复合及试样制备

按照表1、表2中复合配方将 HDPE(2200J, 扬子石化公司产)与玻璃微珠(参照文献[10]中方法表面处理)或重质 CaCO₃(400目过筛)在双辊混炼机上,于160~170℃共混复合,拉片切粒、注射制样(注射温度190~210℃,压力50MPa左右)。

1.2 材料性能测试及填料粒径分析

试样拉伸、弯曲、简支梁缺口冲击强度及热变形温度的测定按照相应标准进行。玻璃微珠

* 本文于1995年5月15日收到最终修改稿,1994年4月10日收到初稿。江苏省自然科学基金资助课题

* * 为本院八七级本科生

粒径采用显微照像法进行测量统计, 得平均粒径 $\bar{d}_n=53.0\mu\text{m}$, 样本方差: $S^2=386.4\mu\text{m}^2$ 。 CaCO_3 粒径由 SA-CP3 型离心粒度仪(日本岛津产)分析, 得平均粒径 $\bar{d}_w=11.3\mu\text{m}$, 样本方差: $S^2=61.6\mu\text{m}^2$ 。

1.3 红外光谱分析

由不同配方试样上各切取适量样品封装于滤纸袋中, 以二甲苯为溶剂于索氏萃取器中同时连续萃取若干小时后, 其残留的填料粉末经真空干燥, KBr 压片、红外分析。

1.4 偏光显微镜观察

将由不同配方试样上切取的样品薄片置于载玻片上, 于 180°C 铁板上熔融热压 $3\sim 5$ 分钟, 取下自然冷却。对 HDPE/玻璃微珠体系样品同时也采取置于一薄铁板上, 熔融压平后, 再与薄铁板一同取下, 自然冷却的方法来控制试样冷却速率, 观察冷却速率对结晶形态影响。另对个别样品, 将其熔融压平后, 缓慢降至 120°C 恒温 10 小时, 然后再缓慢冷却至室温的方法以消除冷却收缩应力的影响。

1.5 小角激光光散射(SALS)研究

将上述样品经 LS-1 型小角激光光散射仪(中科院化学所研制)观察散射图像, 并摄影。激光波长 $6328\text{\AA}$ 。

1.6 扫描电镜观察

试样面选用缺口冲击试样破坏断面, 表面经喷金处理。部分样品经二甲苯(80°C)刻蚀 4 小时后再喷金处理。

2 结果及讨论

2.1 填充 HDPE 复合材料性能及其与界面粘结性关系

表1 HDPE/玻璃微珠复合材料配方与性能关系

序 号	玻珠 含量 (%)	表面处理 剂类型**	复合配方* (wt%)				拉伸 强度 (MPa)	弯曲 强度 (MPa)	缺口 冲击 (kJ/m ²)	拉伸 模量 (MPa)	热变形 温度 ($^\circ\text{C}$)	界面 粘结 型式
			HDPE	MAH	INIT	A174						
A-0	0		100				26.2	50.2	7.5	1200	73.6	
G-0	0		100	+	+	+	24.1	45.2	6.4	970	64.0	
GS-A	10	不处理	90				21.7	43.0	6.3	1480	87.0	物理作用
GS-B	10	甲基硅油	90	+	+		22.9	47.0	7.6	1500	84.5	化学偶联
GS-C	10	A1100	90	+	+	+	26.3	49.2	7.0	1550	87.0	化学偶联

* 其中+ 表示加入该种试剂, MAH(顺酐), INIT(引发剂), A174(γ - 甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷), 加入量均 $\leq 1.0\%$ 。

** A1100为 γ - 氨丙基三乙氧基硅烷, 以其 1.0% 的水溶液处理。

表2 HDPE/CaCO3复合材料配方与性能关系

序 号	CaCO_3 含量 (%)	表面处 理剂 类型	复合配方* (wt%)			拉伸 强度 (MPa)	弯曲 强度 (MPa)	缺口 冲击 (kJ/m ²)	拉伸 模量 (MPa)	热变形 温度 ($^\circ\text{C}$)	界面 粘结 型式
			HDPE	MAH	INIT						
A-0	0		100			26.2	50.2	7.5	1200	73.5	
G-0'	0		100	‡	‡	23.8	45.3	7.1	1060	64.0	
CA-A	30	不处理	70			19.9	41.6	5.4	1410	92	物理作用
CA-B	30	不处理	70	+	+	21.4	51.7	5.1	1740	93.0	化学偶联
CA-C	30	不处理	70	‡	‡	30.3	59.7	5.8	1870	98.5	化学偶联
CA-D	30	不处理	70	‡‡	‡‡	31.4	58.7	6.5		98.5	化学偶联

* 其中+ 表示加入该种试剂, ‡, ‡‡, 表示试剂用量依次增加, MAH(顺酐), INIT(引发剂) 加入量均 $\leq 1.0\%$

不同表面处理及不同复合配方条件下 HDPE/ 玻璃微珠和 HDPE/ CaCO₃填充复合材料性能参见表1, 表2。从中可见: 试样 G—0, G—0'与 A—0相对比较, 由于配方中加入的少量接枝反应试剂的作用, 其分子链上接上的少量 MAH 或 A174基团均引起了 HDPE 分子链规整性的下降和结晶度的减小^[11, 16], 从而导致其性能均比试样 A—0(纯 HDPE) 有所降低。试样 GS—A 和 CA—A 分别与 A—0相对比较, 由于分别加入了10% 的玻璃微珠和30% 的 CaCO₃, 其材料力学性能均有所降低, 而拉伸模量和耐热性能则有一定的提高(分别提高280MPa、210MPa、13. 5℃和8. 5℃)。而相应试样 GS—C 和 CA—C 分别与 G—0和 G—0' 相对比较, 虽然同样分别加入了10% 的玻璃微珠和30% 的 CaCO₃, 但材料力学性能却有所上升, 并且拉伸模量和耐热性能提高较为显著(分别提高了580MPa、810MPa、23℃和34. 5℃)。

图1、图2分别为玻璃微珠和 CaCO₃填充复合材料试样经二甲苯萃取后(分别萃取36和48小时), 其残存填料的红外吸收谱图。图中曲线在2920和2852cm⁻¹处的双峰为聚乙烯单元(—CH₂—CH₂—) 的特征吸收峰。从中可见: 曲线 B 与曲线 C 相比, 其特征吸收峰强相差很大。这说明: 由于试样 GS—C 和 CA—C 配方中加入的接枝反应性试剂及其与 HDPE 接枝而形成的接枝物与填料表面及其处理剂的化学作用, 使得 HDPE 分子链保持联结在填料表面而不易被萃取^[15, 16]。相反, 试样 GS—A 和 CA—A 的填料表面由于没有接枝基团的化学作用, 所以相应样品的吸收峰强相对较弱。而这也正是这两组试样性能对比相差较大的原因所在。

图1 玻璃微珠表面有机物红外吸收谱图。其中 A: 玻璃微珠, B: 试样 GS—A, C: 试样 GS—C(二甲苯同时萃取 36小时)

图2 CaCO₃表面有机物红外吸收谱图。其中 A: CaCO₃, B: 试样 CA—A, C: 试样 CA—C(二甲苯同时萃取 48小时)

2. 2 填充 HDPE 复合材料基体结晶形态及其与界面粘结性的关系

图3为与表1组成相对应的 HDPE/ 玻璃微珠复合材料试样的偏光显微镜(PPMG) 和激光小角散射(SALS) 图像照片。从中可见: 照片 G—0(接枝 HDPE 的 PPMG) 中的光亮斑点与纯净 HDPE 熔体在通常的成型冷却速度下结晶的形态完全一致, 并经激光小角散射实验证明(试样 G—0的 SALS 照片): 表现为 HDPE 熔体结晶的球晶结构。在纯 HDPE 中加入玻璃微珠以后, 即照片 GS—A—10(PPGM), 可见: 由于该试样的界面粘结强度较弱, 故玻璃微珠与基体间界面清晰, 基体树脂形态与试样 G—0相似仍表现为明显的球晶形态特征, 并且激光小角散射实验(试样照片 GS—A—10, SALS) 也证实为球晶结构。

然而, 在接枝 HDPE(即 G—0) 中加入玻璃微珠以后, 由于试样的界面粘结强度较大, 故从

GS-B-10 (PPMG) 和 GS-C-20 (PPMG) 照片中可见: 这两试样中玻璃微珠与基体树脂界面粘结紧密, 并且沿玻璃微珠周围还出现了明显的放射状的光亮条纹和中心为黑十字的消光图案。这表明试样中沿玻璃微珠表面法线方向已出现了对称取向的伸展链晶体结构。同时相应试样的激光小角散射照片 GS-C-20 (SALS) 的图像特征也证实: 在此条件下, 其 HDPE 基体中的主要形态特征与聚四氟乙烯或羟丙基纤维素的形态特征相类似, 表现为棒状晶体的 H_v 散射图像^[13, 14]。

照片 GS-C-10* (PPMG) 则为与 GS-C-20 具有相同界面粘结强度的试样经等温处理, 松弛了界面应力以后的结晶形态照片。从中可见: 原沿玻璃微珠表面法线方向取向的纤维状晶体结构现已消失。其基体结晶形态又恢复到与试样 GS-A-10 (PPMG) 基本相同的球晶结构。

图5为相应试样缺口冲击断面的扫描电镜照片。从中可见: 由于试样 GS-A-10 中的界面粘结力较弱, 所以相应照片中明显见有因基体树脂冷却收缩而产生的界面缝隙。而试样 GS-C-10 则与此相反, 由于玻璃微珠与 HDPE 间的牢固化学联结, 所以两者之间结合紧密。试样 GS-B-10 中的界面粘结仍属于化学偶联型界面粘结, 但由于玻璃微珠表面处理剂的不同(以甲基硅油处理)在界面处树脂的组成和熔体粘度略有变化, 故可清楚地观察到界面处基体树脂受到牵伸的受力状态。

这些现象说明: 是由于复合材料试样成型过程中, 因 HDPE 基体冷却收缩而产生的界面应力引起了基体结晶形态的显著变化。在玻璃微珠与基体间存有较强化学联结条件下, 由于这种界面应力对处于高粘度状态下的基体的牵伸作用, 干扰了基体中球晶的生长环境, 并引起了以化学键联结于玻璃微珠表面的 HDPE 分子链与其周围基体树脂间的牵伸应变, 引起了玻璃微珠周围基体的伸展链晶体结构 (Extended-chain crystal structure) 的形成。而该伸展链晶体结构形成的过程, 也既是复合材料界面应力得以松弛, 界面相模量得以加强的过程。相反, 若界面相粘结不牢固, 其界面应力便以界面相发生脱粘, 并形成环隙或缝隙的形式而得到松弛。因而在这种情况下, 其基体树脂的球晶形态将不受到明显影响。

图4为与表2组成相对应的 HPDE/ CaCO_3 填充复合材料的偏光显微镜 (PPMG) 和激光小角散射 (SALS) 的图像照片。从中可见: 同样其中接枝 HDPE (G-0 的 PPMG 和 SALS) 仍以球晶结构存在。在试样界面粘结强度较弱情况下 (即 CA-A-5 的 PPMG 和 SALS), 其 CaCO_3 的加入对基体的球晶形态并没有产生很明显的影 响, 并且可见 CaCO_3 与基体间的界面清晰。但随着试样界面粘结强度的增大, 即在化学偶联型配方条件下, 加入少量 CaCO_3 就会对材料基体结晶形态产生很明显的影 响 (见试样 CA-C-5 的 PPMG 照片)。并且随 CaCO_3 加入量的增加, 其影响也增大, 到 CaCO_3 含量增至 20% 时, 其试样 CA-C-20 的 PPMG 和 SALS 的照片中已几乎完全观察不到球晶结构的痕迹。并且可见 CaCO_3 颗粒与基体间结合紧密, CaCO_3 颗粒表面还出现了一层厚度较薄的发光微区。

照片 CA-C-5* (PPMG) 则为相应试样 CA-C-5 经较长时间等温处理, 松弛了界面应力以后的结晶形态照片。从中可见其试样基体又恢复到与试样 CA-A-5 (PPMG) 基本相同的球晶形态结构。

由图5中相应试样的扫描电镜照片可见: 试样 CA-A-30 的界面缝隙清楚, 界面脱粘明显。而试样 CA-C-2 和 CA-C-30 的界面粘结牢固, 无明显缝隙存在。并且在试样 CA-C-2 中还可明显见到在界面处还存在有其断面形貌明显不同于基体断面的厚度约为 $0.5 \sim 1.0 \mu\text{m}$

GS- A- 10(10% 玻珠 SALS)

图3 HDPE/玻璃微珠复合材料基体偏光显微镜 (PPMG) 和小角激光光散射 (SALS) 图像照片 (其中 PPMG, 400 $\times$)

G-0' (接枝 HDPE, SALS)

CA- A- 5(5% CaCO₃, SALS)

图4 HDPE/CaCO₃复合材料基体偏光显微镜(PPMG, 400×)和小角激光光散射(SALS)图像照片

厚度的纤维状晶体结构。

与 HDPE/玻璃微珠填充体系的结论相同,上述现象也同样说明:是由于试样成型过程中,因树脂冷却收缩而产生的界面应力引起了 HDPE/ CaCO_3 填充材料基体结晶形态的显著变化,并由此引起了 CaCO_3 表面伸展链晶体结构的形成。而 HDPE、 CaCO_3 颗粒之间的界面粘结性则是控制 CaCO_3 表面伸展链晶体结构形成的关键。至于这两体系中在界面处所形成的伸展链晶体结构的尺寸大小和密集程度的差异则完全是由于这两体系中填料颗粒的直径和形状的不同所引起的界面应力分布状况不同所致。

结合以往关于复合材料界面处产生横穿晶的观察、研究工作^[2~5],由此可以认为:复合材料界面处的“横穿晶(Transcrystalline)”,其本质应由复合材料界面应力的应变诱导作用而引起的基质周围基体树脂的伸展链晶体结构。而复合材料的界面粘结性则是引起界面处形成这种“横穿晶”结晶形态的控制因素^[15, 16]。

由此再结合上述关于填充 HDPE 复合材料的拉伸模量和热变形温度随材料界面粘结性的增大而明显增加的现象,说明:这是由于界面应力的应变诱导导致结晶作用所引起的基体结晶形态的显著变化而对填充 HDPE 复合材料性能所带来的重要影响^[15, 16]。

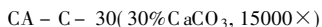
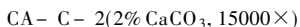


图6 HDPE/CaCO₃材料缺口冲击断面扫描电镜照片,试样面经80℃二甲苯刻蚀4小时

3 结 论

(1) 在 HDPE 与填料复合过程中加入的界面反应性试剂及其与 HDPE 接枝而形成的接枝物可与填料表面及其硅烷处理剂发生化学作用,从而可明显提高填充复合材料的界面粘结性及其试样的拉伸模量和耐热性。

(2) 在填充复合材料界面相粘结牢固的条件下, 其试样熔体成型冷却过程中, 因基体体积收缩而产生的界面应力可干扰基体中球晶的生长环境, 并应变诱导填料颗粒周围基体树脂的结晶, 促使其填料周围伸展链晶体的形成。填充复合材料的界面粘结性是产生这种应变诱导作用, 并控制其异相结晶的关键。

(3) 以往关于复合材料界面处的“横穿晶”,其本质应为由界面应力的应变诱导致结晶作用而引起的基质周围基体树脂的伸展链晶体结构。而复合材料的界面粘结性则是引起界面处形成这种“横穿晶”结晶形态的控制因素。

参 考 文 献

- 1 Jenckel E, Teege E, Hinrichs W. *Kolloid Z.* 1952, 129: 19
- 2 Barriault R J, Gronholz L F. *J Polym Sci*, 1955, 18: 393~403
- 3 Chatterjee A M, Price F P. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1975, 13: 2369~2383
- 4 Campbell D, Qayyum M M. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1980, 18: 83~93
- 5 曾汉民, 张志毅. *材料工程*, 1992, (1): 6~10
- 6 Turnbull D, Vonnegut B. *Ind Eng Chem*, 1952, 44: 1292~1298
- 7 Keller A, Sawada S. *Makromol Chem*, 1964, 74: 190~221
- 8 Gray D G. *J Polym Sci Polym Lett Ed*, 1974, 12: 645~650
- 9 Misra A, Depura B L, *et al.* *Die Angew Makromol Chem*, 1983, 113: 113~120
- 10 李克顺编译. *化工新材料*, 1989, 17(1): 1~5
- 11 秦川, 冀德强等. *全国高分子学术年会报告预印集*, 1989, 1085~1086
- 12 黄元富, 沈健等. *第二届全国界面工程研讨会论文集*, 1991, 95~101
- 13 Rhodes M B, Stein R S. *J Polym Sci, Part A-2*, 1969, 7: 1539~1558
- 14 Robert J, *et al.* *J Polym Sci, Part A-2*, 1969, 7: 1197~1258
- 15 张云灿, 陈瑞珠, 于辑兴. *高分子材料科学与工程*, 1992, 8(3): 94~100
- 16 张云灿, 辛虎林, 于辑兴. *高分子材料科学与工程*, 1992, 8(5): 95~101

**STUDIES ON THE INFLUENCE OF THE INTERFACIAL ADHESION
ON THE PROPERTIES AND THE MATRIX CRYSTALLINE
MORPHOLOGY OF THE FILLED HDPE COMPOSITES**

Zhang Yuncan Chen Ruizhu Zhang Shengli

(Nanjing University of Chemical Technology, Nanjing 210009)

Abstract The HDPE/glass spheres and the HDPE/ CaCO_3 filled systems were taken as the investigated models, and the influence of the interfacial adhesion, the filler content and its particle size on the properties of filled HDPE composites and the crystalline morphology of their matrices was investigated by using scanning electron microscopy, infrared spectra meter, polarizing microscope, small angle light scattering, material universal testing machine, etc. The results show that in the higher interfacial bonding strength condition, the produced interfacial stress from the contraction of matrix in the composite injection molding can disturb the spherulites growing surroundings in the matrix, strain-induces the crystallization of matrix in the area surrounding the filler, and leads to forming the extended-chain crystal structure. Meanwhile, it was found that the properties of filled HDPE composites were also obviously changed, and that the interfacial bonding strength was an important factor in producing the strain-induced crystallization, controlling the multiphase crystallization and modifying the properties of the filled composites.

Key word HDPE, glass spheres, CaCO_3 , filled composite, crystalline morphology of matrix, strain-induced crystalline