

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.05.022

不同形貌碳酸钙制备及对交联高密度聚乙烯性能的影响

孟晓凯, 白洋, 杨虹, 郭涛宁, 卫世超

(国网山西省电力有限公司电力科学研究院, 太原 030001)

摘要: 针对无机微纳米材料与聚合物基体之间的界面相容性较差的问题, 本文首先通过原位一步法构筑不同形貌的具有粗糙表面的疏水碳酸钙(CaCO_3)微米颗粒。其次以高密度聚乙烯(PE-HD)为基体, 通过过氧化物交联与 CaCO_3 填充复合的方法, 制备了一系列交联PE-HD (XLPE-HD)/ CaCO_3 复合材料, 系统研究了 CaCO_3 的形貌和含量对复合材料结构与性能的影响。结果表明, CaCO_3 形貌对材料性能具有显著调控作用, 蚕茧状 CaCO_3 (CCC)因高长径比与表面粗糙度有利于界面结合与晶面导向, 使得XLPE-HD/CCC复合材料表现出更优的力学与结晶性能。CCC质量分数为5%时, 复合材料拉伸强度达43.5 MPa, 断裂伸长率为942%, 缺口冲击强度为59.4 kJ/m², 与XLPE-HD相比, 分别提升24%、50%和172%, 实现“增韧增强”的协同效应。这归因于CCC在基体的均匀分散且与基体较强的界面相互作用。此外, CaCO_3 的加入可异相成核, 促进XLPE-HD结晶, 也是提高力学性能的一个因素。本研究揭示了 CaCO_3 形貌对XLPE-HD性能的影响机理, 为高性能、低成本聚乙烯复合材料的开发提供了理论依据与实验基础。

关键词: 交联高密度聚乙烯; 形貌; 碳酸钙; 力学性能; 结晶行为

中图分类号: TQ325.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-3539(2026)05-0190-09

Preparation of calcium carbonate with different morphologies and its impact on properties of cross-linked high-density polyethylene

MENG Xiaokai, BAI Yang, YANG Hong, GUO Taoning, WEI Shichao

(State Grid Shanxi Electric Power Co., Ltd. Electric Power Research Institute, Taiyuan 030001, China)

Abstract: To address the poor interfacial compatibility between inorganic micro-nano materials and polymer matrices, hydrophobic calcium carbonate (CaCO_3) microparticles were first constructed with rough surfaces of different morphologies via an in-situ one-step method. Secondly, using high-density polyethylene (PE-HD) as the matrix, a series of cross-linked PE-HD (XLPE-HD)/ CaCO_3 composites were prepared through peroxide cross-linking and CaCO_3 filling. The effects of CaCO_3 morphology and content on the structure and properties of the composites were systematically investigated. The results show that CaCO_3 morphology has a significant regulatory effect on the material properties. Cocoon-like CaCO_3 (CCC), due to its high aspect ratio and surface roughness, facilitates interfacial bonding and crystal plane orientation, enabling XLPE-HD/CCC composites to exhibit superior mechanical and crystallization properties. When the CCC mass fraction is 5%, the tensile strength reaches 43.5 MPa, the elongation at break is 942%, and the notched impact strength is 59.4 kJ/m². Compared with XLPE-HD, the tensile strength, elongation at break, and notched impact strength are increased by 24%, 50%, and 172%, respectively, achieving a synergistic effect of toughening and strengthening. This is attributed to the uniform dispersion of CCC in the matrix and strong interfacial interaction with the matrix. In addition, the addition of CaCO_3 can induce heterogeneous nucleation and promote XLPE-HD crystallization, which is another factor contributing to the improved mechanical properties. This study reveals the mechanism of CaCO_3 morphology on the performances of XLPE-HD, providing a theoretical basis and experimental foundation for the development of high-performance and low-cost polyethylene composites.

Keywords: cross-linked high-density polyethylene; morphology; calcium carbonate; mechanical property; crystallization behavior

基金项目: 国网山西省电力科技项目(520530240011)

通信作者: 孟晓凯, 博士, 高级工程师, 研究方向为高压电缆绝缘状态检测、故障定位

收稿日期: 2026-02-09

引用格式: 孟晓凯, 白洋, 杨虹, 等. 不同形貌碳酸钙制备及对交联高密度聚乙烯性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2026, 54(5): 190-198.

MENG Xiaokai, BAI Yang, YANG Hong, et al. Preparation of calcium carbonate with different morphologies and its impact on properties of cross-linked high-density polyethylene[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(5): 190-198.

高密度聚乙烯(PE-HD)作为一种通用型热塑性高分子材料,具有优异的力学性能、耐化学腐蚀性以及良好的加工性能,但其耐冲击性、耐高温蠕变性与耐环境应力开裂性能仍存在一定的局限^[1]。交联改性被视为提升PE-HD综合性能的有效策略之一,通过形成三维网络结构,可显著增强材料的热稳定性、抗冲击及抗蠕变能力。然而,交联过程常伴随结晶度降低与材料脆性增加等问题,因而需借助复合改性手段以实现性能的均衡优化^[1-5]。

碳酸钙(CaCO_3)作为一种成本低廉、刚度较高的无机填料^[2,6],广泛应用于聚合物改性领域,能够有效提高复合材料的刚度、尺寸稳定性及热变形温度^[7-8],广泛应用于聚合物改性领域,也成为PE-HD的重要添加剂^[9-10]。PE-HD所添加的微米或者纳米级 CaCO_3 颗粒主要由天然矿石物理粉碎法和化学沉淀法(石灰乳碳化)制得^[11-12]。 CaCO_3 颗粒的形貌(球形、针状、片状等)对聚合物的性能具有重要影响^[13]。天然 CaCO_3 形貌不规则、不可控,化学沉淀法则可通过采用不同的碳化条件和晶形控制剂而实现 CaCO_3 形貌和尺寸的调控,但化学沉淀法所制备 CaCO_3 颗粒表面光滑,与聚合物基体的界面相互作用较弱、界面相容性较差,易于导致材料力学性能的劣化^[6];而纳米 CaCO_3 颗粒容易团聚^[1],导致其在基体中均匀分散的难度较大,这些因素直接影响了复合材料的性能。无机填料的粗糙表面所具备的凸起和凹陷,可有效增加其与聚合物基体的实际接触面积,从而有利于提高聚合物基体与无机填料的界面相互作用^[14-15]。

针对 CaCO_3 与聚合物基体之间的界面相容性较差的问题,本研究以氯化钙和碳酸钠溶液为原料,以氯化镁溶液为形貌控制剂^[16],采用原位一步法制备具有粗糙表面的不同形貌(球状、蚕茧状和哑铃状)微米级疏水 CaCO_3 颗粒,构建交联PE-HD(XLPE-HD)/ CaCO_3 复合材料,系统探究 CaCO_3 形貌及其含量对XLPE-HD结构、热性能、结晶性能、力学性能的影响规律。研究结果有望为高性能、低成本聚乙烯复合材料的开发提供理论依据与实验基础。

1 实验部分

1.1 主要原料

PE-HD:工业级,台塑工业(宁波)有限公司;

氯化钙(CaCl_2)、氯化镁(MgCl_2)、碳酸钠(Na_2CO_3)、十六烷基三甲基溴化铵(CTAB):分析纯,天津市光复科技发展有限公司;

交联剂过氧化二异丙苯(DCP):化学纯,国药集团化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

转矩流变仪:XSS-300,上海科创橡塑机械设备有限公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:TENSOR 27,德国布鲁克公司;

动态热机械分析(DMA)仪:Q800,美国TA公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20,美国TA公司;

热重(TG)分析仪:TG 209 F3 Tarsus[®],德国耐驰公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-7200F,日本电子株式会社;

万能材料试验机:GOTECH 7000M,高铁检测仪器(东莞)有限公司;

冲击试验机:GT-7045-MDL,高铁检测仪器(东莞)有限公司;

乳化机:T18 digital ULTRA-TURRAX[®],德国IKA公司;

冷冻干燥机:FD-1A-50,北京博医康实验仪器有限公司;

循环水式多用真空泵:SHZ-D(Ⅲ),上海知信实验仪器有限公司;

高阻计:PC27-II,上海精密科学仪器有限公司。

1.3 CaCO_3 的制备

在高速剪切乳化条件下^[17],将 CaCl_2 溶液与等物质的量的 Na_2CO_3 溶液快速混合制得 CaCO_3 微米颗粒。具体操作如下:在室温下配制5 g/L CTAB和1.0 mol/L的 MgCl_2 水溶液,以及1.0 mol/L的 Na_2CO_3 水溶液和1.0 mol/L的 CaCl_2 水溶液,在室温下,使用乳化机在10 000 r/min转速下将250 mL的 CaCl_2 溶液加入由250 mL Na_2CO_3 溶液和不同体积(0、50、150 mL) MgCl_2 溶液的混合溶液中,搅拌2 min,抽滤得到沉淀物,并用去离子水洗涤三次,经冷冻干燥、100 °C真空干燥,分别得到球形 CaCO_3 (SCC),蚕茧状 CaCO_3 (CCC)和哑铃状 CaCO_3 (DCC)^[17-19]。

1.4 XLPE-HD/ CaCO_3 复合材料的制备

将40 g PE-HD、0.8%的DCP(相对于PE-HD的质量分数)以及一定用量的 CaCO_3 混合均匀后,加入转矩流变仪中,130 °C下混炼3~5 min。采用平板硫化机压制成片状试样,压制全程采用阶梯式工艺:第一步是熔融阶段(温度130 °C,压力0 MPa,处理时

间 10 min);第二步是过氧化物交联剂分解阶段(温度 180 °C,压力 16 MPa,处理时间 30 min),此阶段 PE-HD 转化为 XLPE-HD;第三步是样品冷却成形阶段(温度 30 °C,压力 16 MPa,处理时间 10 min)^[20]。

本工作制备了两个系列的 XLPE-HD/CaCO₃ 复合材料:(1)为 CaCO₃ 质量分数固定 5%、CaCO₃ 形貌不同的复合材料,CaCO₃ 形貌分别为市售纳米 CaCO₃ (NPCC)、自制 SCC、自制 CCC 及自制 DCC;(2) CaCO₃ 形貌固定为 CCC、含量梯度变化(质量分数 0%、3%、5%、7%)的复合材料,以 XLPE-HD/*x*% CCC 表示,*x*% 为 CCC 质量分数。

1.5 测试与表征

采用 FTIR 仪对复合材料进行结构表征(参考 GB/T 32199-2015),波长范围 4 000~600 cm⁻¹。

采用 SEM 观察复合材料拉伸断面微观形貌(参考 GB/T 16594-2008),分析 CaCO₃ 颗粒在 XLPE-HD 基体中的分散情况及界面结合状态。

采用万能材料试验机,依据 GB/T 531.1-2008 进行拉伸性能测试,拉伸速率 100 mm/min。

悬臂梁缺口冲击强度按照 GB/T 1843-2008 测试,采用 5.5 J 规格的摆锤。

采用 DSC 测试材料的熔融与结晶行为(参考 GB/T 19466.3-2004),以 10 °C/min 速度从 30 °C 升温至 160 °C,恒温 3 min 消除热历史,再以 10 °C/min 速度降至 30 °C。

采用 DMA 仪研究复合材料的动态力学性能(参考 GB/T 40396-2021),先降温至 -70 °C,恒温 5 min,以 3 °C/min 线性升温速率扫描至 150 °C,分析储能模量、损耗模量及损耗因子随温度的变化。

采用 TG 分析样品热稳定性(参考 GB/T 33047.1-2016),升温速度 10 °C/min,升温范围 30 °C 至 800 °C。

体积电阻率测试:在 (23±2) °C、500 V 测试电压下,静置 5 min 后测试。

2 结果分析

2.1 不同形貌 CaCO₃ 的 SEM 表征

图 1 是不同形貌 CaCO₃ 的 SEM 照片。图 1a 是市售的疏水纳米颗粒(NPCC),图 1b 中多数颗粒为球状,如放大的 SEM 图像所示,SCC 由许多纳米粒子组成。SCC 颗粒的平均直径为 1.33 μm。当添加 50 mL 的 MgCl₂ 时,获得了由许多纳米颗粒组成的均匀 CCC 微米颗粒(图 1c),其平均直径和长度分别为 1.52 μm 和 3.04 μm。当 MgCl₂ 溶液体积为 150 mL 时,得到 DCC

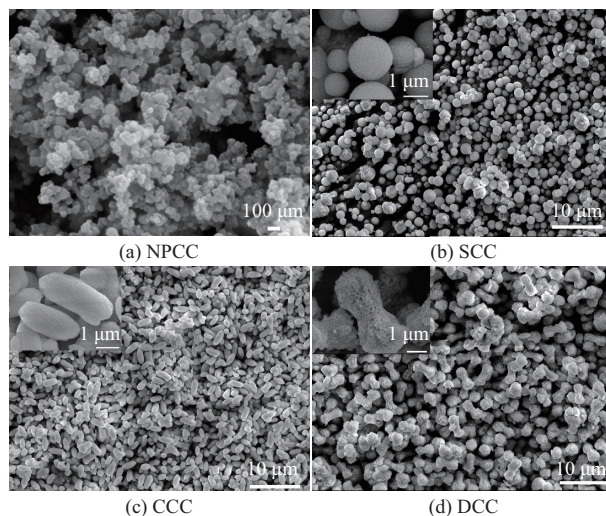


图 1 不同形貌 CaCO₃ 的 SEM 照片

Fig. 1 SEM images of CaCO₃ with different morphologies

微米颗粒,具有更大的平均直径和长度(图 1d)。通过调整 MgCl₂ 溶液体积获得不同形貌 CaCO₃ 的机理为:镁离子一方面诱导生成立方方解石纳米颗粒作为结构基元,另一方面改变纳米颗粒的堆叠、团聚方式;其浓度变化还会影响颗粒团聚速率与聚集程度,最终让 CaCO₃ 呈现出蚕茧状、哑铃状等不同形貌^[19]。

2.2 不同形貌 CaCO₃ 对 XLPE-HD/CaCO₃ 复合材料的性能影响

2.2.1 结构分析

图 2 为 XLPE-HD/不同形貌 CaCO₃ 复合材料的 FTIR 谱图。所有样品均保留了聚乙烯在 2 915 cm⁻¹ 和 2 848 cm⁻¹ 处的 CH₂ 伸缩振动特征峰。在 1 475~1 460 cm⁻¹ 与 730~720 cm⁻¹ 的结晶敏感区域,CCC 填充样品中晶区特征峰(731 cm⁻¹)的强度相对于非晶区特征峰(718 cm⁻¹)差异最小,表明其可促进 XLPE-HD 的结晶。这些谱图特征表明,填料形貌通过调

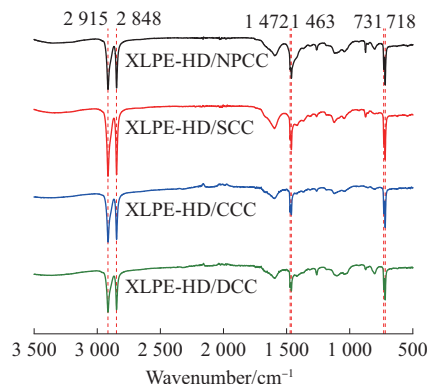


图 2 XLPE-HD/不同形貌 CaCO₃ 复合材料的 FTIR 谱图

Fig. 2 FTIR spectra of XLPE-HD/CaCO₃ composites with different CaCO₃ morphologies

控填料-基体相互作用面积,影响聚乙烯链的规整堆砌能力,从而决定了复合材料的微观晶体结构^[7]。

2.2.2 热性能和结晶性能分析

图3为不同形貌CaCO₃所制备XLPE-HD/CaCO₃复合材料的DSC非等温结晶的扫描曲线,其中图3a为降温曲线,图3b为升温曲线。由图3可知,CCC的加入导致XLPE-HD的结晶峰强度最高,SCC次之,其中,XLPE-HD/CCC的熔融峰位置明显向右移动,表明XLPE-HD/CCC和XLPE-HD/SCC复合材料熔融过程较缓慢,晶体结构较稳定或完善。XLPE-HD/DCC和XLPE-HD/NPCC复合材料的结晶峰与熔融峰强度较弱,表明其对分子链规整排列的阻碍作用较明显^[4,21]。

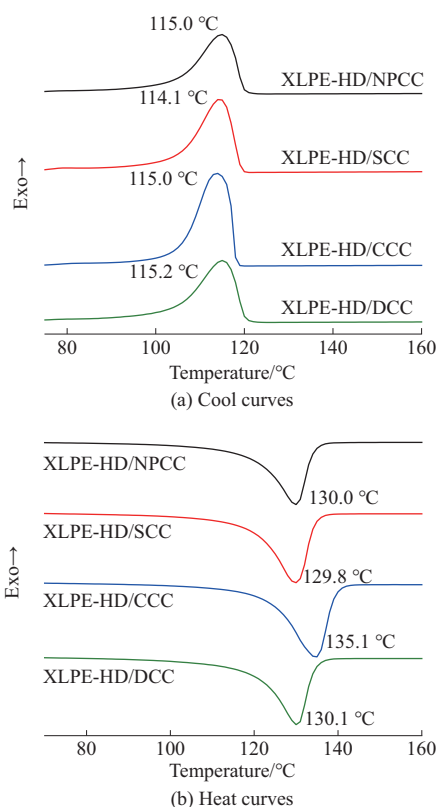


图3 XLPE-HD/不同形貌CaCO₃复合材料的DSC曲线

Fig. 3 DSC curves of XLPE-HD/CaCO₃ composites with different CaCO₃ morphologies

样品的结晶度(χ_c)的计算公式见式(1)。

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0 \times W_{PE}} \quad (1)$$

式中: ΔH_m^0 是聚乙烯结晶度为100%时的热焓值,为293 J/g; W_{PE} 是样品中聚乙烯的质量分数。

不同形貌XLPE-HD/CaCO₃复合材料的热性能相关数据见表1。XLPE-HD/CCC的熔融温度(T_m)、结晶焓(ΔH_c)、熔融焓(ΔH_m)和结晶度(χ_c)较高,分别

表1 XLPE-HD/不同形貌CaCO₃复合材料的热性能

Tab. 1 Thermal properties of XLPE-HD/CaCO₃ composites with different CaCO₃ morphologies

Morphologies of CaCO ₃	T_c /°C	ΔH_c /(J·g ⁻¹)	T_m /°C	ΔH_m /(J·g ⁻¹)	χ_c /%
NPCC	115.0	108.1	130.0	162.7	58.3
SCC	114.1	124.2	129.8	176.3	63.2
CCC	115.0	155.7	135.1	167.1	59.9
DCC	115.2	141.8	130.1	136.1	48.8

Notes: T_c , T_m , ΔH_c , ΔH_m , χ_c are crystallization temperature, melting temperature, crystallization enthalpy, melting enthalpy, degree of crystallinity detected by DSC, respectively.

为135.1 °C、155.7 J/g、167.1 J/g和59.9%。

不同形貌CaCO₃显著影响XLPE-HD的动态黏弹行为,测试了XLPE-HD/不同形貌CaCO₃复合材料的DMA曲线,如图4所示。储能模量分析表明(图4a),所有复合材料在低温区(-60 °C)均表现出高模量(>2 400 MPa)。不同形貌CaCO₃填充复合材料的储能模量不同,CCC的达到最高,NPCC的最低,这归因于填料与基体界面结合强度的差异。蚕茧状CaCO₃凭借高长径比与粗糙表面,能有效传递应力并产生机械互锁;纳米CaCO₃(即NPCC)虽然具有较大的比表面积,但易团聚。损耗因子曲线显示NPCC填充复合材料在0 °C以下阻尼性能最高(图4c),适用于低温减震场景;而0 °C以上时,XLPE-HD/SCC复合材料的损耗因子峰值最高。当温度超过125 °C后,XLPE-HD/CCC复合材料的损耗因子急剧升高。其原因在于,温度达到聚乙烯熔点以上后,体系晶区发生完全熔融,晶格对分子链的约束作用解除,链段运动能力大幅提升,最终导致损耗因子显著增大。

2.2.3 力学性能分析

不同形貌CaCO₃填料对XLPE-HD拉伸性能的影响见表2。从表2可以看出,XLPE-HD/CCC表现出最优综合性能,其拉伸强度达43.5 MPa,断裂伸长率为942%,实现了增强与增韧的协同效果。

CCC凭借高长径比与粗糙表面,能与基体形成强机械互锁(图5c),促进应力传递与能量耗散,同时高长径比的蚕茧结构在提升复合材料强度同时能大幅保留基体韧性,展现出最为有效的增强增韧效果。SCC次之,通过SEM可以发现SCC分散均匀(图5b),表现出良好的强度与韧性平衡。DCC则因几何形状引入,导致应力集中,拉伸性能最低(图5d)。NPCC可能存在团聚(图5a),其增强效果不及CCC和SCC。结果表明,填料形貌通过调控界面结

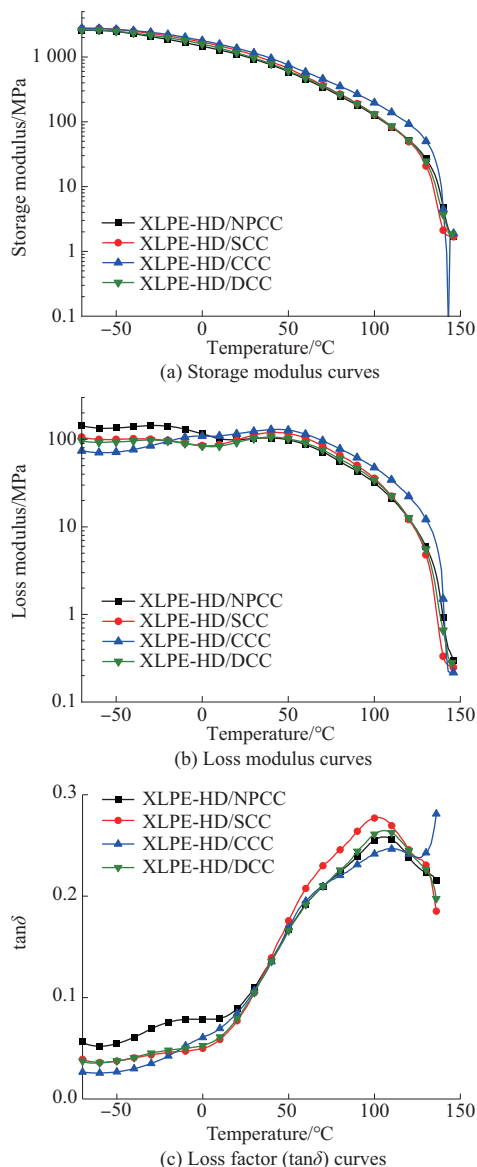


图4 XLPE-HD/不同形貌 CaCO_3 复合材料的DMA曲线
Fig. 4 DMA curves of XLPE-HD/ CaCO_3 composites with different CaCO_3 morphologies

表2 XLPE-HD/不同形貌 CaCO_3 复合材料的拉伸性能
Tab. 2 Tensile properties of XLPE-HD/ CaCO_3 composites with different CaCO_3 morphologies

Morphologies of CaCO_3	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%
NPCC	34.7±3.5	560±18
SCC	41.6±0.3	631±10
DCC	23.6±0.6	519±54
CCC	43.5±1.3	942±21

合与分散状态,是决定复合材料力学行为的关键因素之一^[7]。

2.2.4 电阻率分析

图6为测试得到的体积电阻率。从图6可以看出 XLPE-HD/CCC 的电阻率最高,说明不同形貌

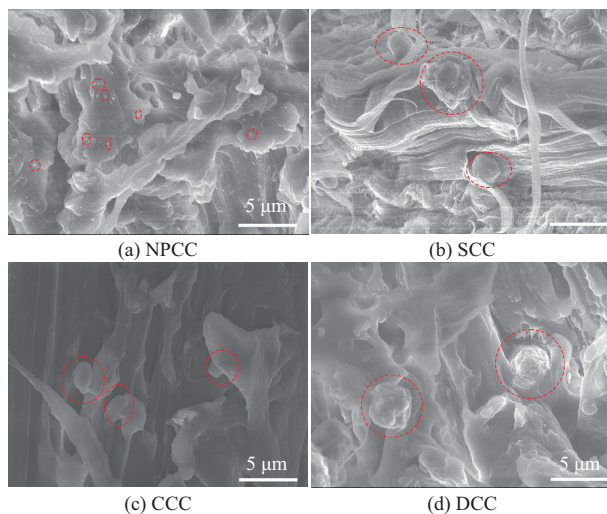


图5 XLPE-HD/不同形貌 CaCO_3 复合材料的拉伸断面SEM照片
Fig. 5 SEM images of tensile fracture surfaces of XLPE-HD/ CaCO_3 composites with different CaCO_3 morphologies

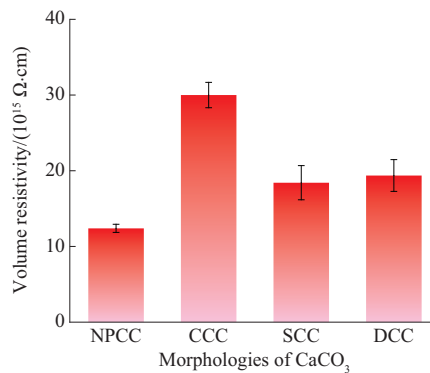


图6 XLPE-HD/不同形貌 CaCO_3 复合材料的体积电阻率
Fig. 6 Volume resistivity of XLPE-HD/ CaCO_3 composites with different CaCO_3 morphologies

CaCO_3 对XLPE-HD体积电阻率的影响主要由其结构特征与分散状态决定。与NPCC相比,CCC因高长径比易于形成导电阻隔网络,对提升电阻率最为有效,DCC次之,SCC因各向同性且界面作用相对均匀,提升幅度通常最小^[22-23]。

2.3 不同含量 CaCO_3 对XLPE-HD/ CaCO_3 复合材料的性能影响

2.3.1 结构分析

图7不同 CaCO_3 含量XLPE-HD/CCC复合材料的FTIR谱图。所有样品均在 2915 cm^{-1} 与 2848 cm^{-1} 处出现 CH_2 伸缩振动特征峰,表明基体化学结构未受填料影响。在 $1475 \sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ 与 $735 \sim 720 \text{ cm}^{-1}$ 的 CH_2 弯曲振动区域,随着 CaCO_3 含量增加,归属于晶区的特征峰(1472 cm^{-1} 与 731 cm^{-1})相对强度有所增强,表明 CaCO_3 含量的增加可能会提高复合材料的结晶度。

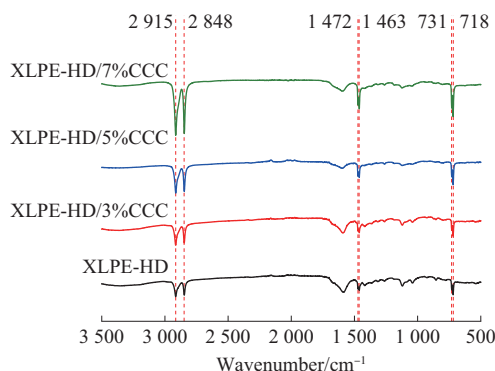


图7 不同含量CCC的XLPE-HD/CCC复合材料的FTIR谱图

Fig. 7 FTIR spectra of XLPE-HD/CCC composites with different CCC contents

2.3.2 热性能与结晶性能分析

图8是不同CaCO₃含量的XLPE-HD/CCC复合材料的DSC升温 and 降温曲线,相应数据列于表3。升温曲线显示,随着CaCO₃含量增加,熔融峰位置向右发生了一定偏移,表明CCC在一定程度上促进了

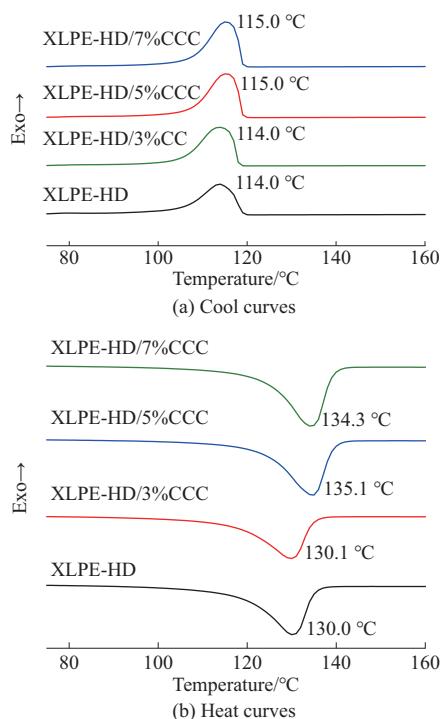


图8 不同含量CCC的XLPE-HD/CCC复合材料的DSC曲线

Fig. 8 DSC curves of XLPE-HD/CCC composites with different CCC contents

表3 不同含量CCC的XLPE-HD/CCC复合材料的热性能
Tab. 3 Thermal properties of XLPE-HD/CCC composites with different CCC contents

Samples	$T_g/^\circ\text{C}$	$\Delta H_f/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$\chi_c/\%$
XLPE-HD	114.0	120.1	130.0	141.4	48.3
XLPE-HD/3%CCC	114.0	153.0	130.1	143.9	50.6
XLPE-HD/5%CCC	115.0	155.7	135.1	167.1	59.9
XLPE-HD/7%CCC	115.0	182.3	134.3	187.0	66.1

XLPE-HD的结晶。降温曲线则显示,随着CCC含量增加,结晶峰温略有提高,结晶放热峰明显增强^[9]。通过表3可以看出,随着CCC含量的增加,复合材料结晶焓、熔融焓和结晶度明显提高,说明CCC颗粒可作为异相成核中心,提升结晶成核效率与结晶速率。CCC的加入通过提供成核位点与增强热传导,促进了结晶过程的进行与晶体结构的完善,从而在维持基体热稳定性的同时提升了复合材料的结晶能力。

不同CCC含量对XLPE-HD/CCC复合材料动态黏弹行为的影响如图9所示。储能模量分析表明,所有材料在测试温域内模量随温度升高而逐渐

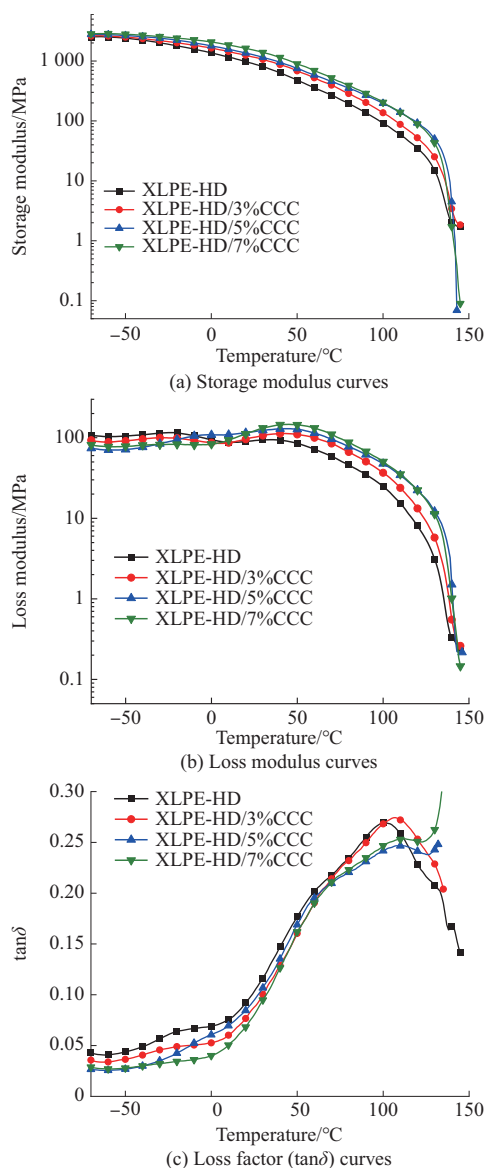


图9 不同含量CCC的XLPE-HD/CCC复合材料的DMA曲线

Fig. 9 DMA curves of XLPE-HD/CCC composites with different CCC contents

降低(图 9a)^[24]。在低温区($-50\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$), XLPE-HD/7%CCC 样品表现出最高的储能模量,表明该含量下 CCC 的加入可以提高 XLPE-HD/CCC 复合材料的刚性。损耗模量分析表明(图 9b),在 $25\sim 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,随着 CCC 含量的增加,损耗模量逐渐增大,这表明适量填料可能促进了界面摩擦或使局部链段运动受阻,从而提高了材料的内耗。损耗因子曲线进一步揭示了材料阻尼特性(图 9c)。XLPE-HD/7%CCC 样品在 $-50\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的损耗因子显著低于其他组。这是因为 CCC 模量远高于聚乙烯,直接提高复合材料整体刚度。填料作为异质核,促进 XLPE-HD 结晶,进一步提高储能模量。所以,损耗因子减小,阻尼性能相对降低。

不同 CCC 含量对 XLPE-HD/CCC 复合材料热分解行为的影响如图 10 所示。TG 曲线显示,所有样品在 $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 前均保持稳定,质量保留率为 100%。随着温度升至 $350\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$,含 CCC 样品(尤其 5% 和 7%)质量保留率略高于纯 XLPE-HD,表明填料的加入轻微延缓了热分解的起始过程。当温度达到 $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,各样品质量保留率急剧下降,差异不显

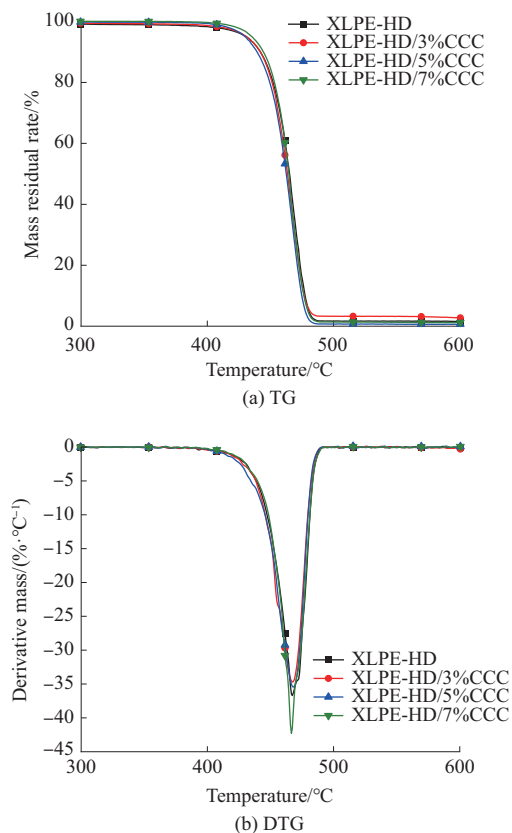


图 10 不同含量 CCC 的 XLPE-HD/CCC 复合材料的 TG 和 DTG 曲线
Fig. 10 TG and DTG curves of XLPE-HD/CCC composites with different CCC contents

著。在 $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ 后,样品进入快速分解阶段,所有样品在 $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时完全分解。结合 DTG 曲线分析,CCC 的加入未显著改变最大分解速率对应的温度,但含填料样品的分解峰形略宽,表明其分解过程相对平缓。这可能是由于 CCC 颗粒在基体中起到了物理屏障作用,一定程度上阻碍了热降解产物的挥发与扩散。

2.3.3 力学性能分析

表 4 是不同含量 CCC 的 XLPE-HD/CCC 复合材料的力学性能,从表 4 可以看出 XLPE-HD/CCC 复合材料拉伸强度与断裂伸长率均随 CCC 含量增加呈现先显著提升后轻微回落的趋势^[10]。当 CCC 质量分数为 5% 时,复合材料表现出最优的综合力学性能:拉伸强度达到 43.5 MPa ,较纯 XLPE-HD (35.0 MPa)提升约 24%;断裂伸长率高达 942%,较纯 XLPE-HD (628%)提升约 50%。这一结果实现了“增韧增强”协同效应。继续增加 CCC 质量分数至 7%,拉伸强度与断裂伸长率分别小幅下降至 39.6 MPa 与 934%,表明过量填料可能开始产生负面影响。性能变化的机制主要归因于填料-基体的界面相互作用^[14]。适量添加 CCC (质量分数 5%) 时,具有粗糙表面的 CCC 微米颗粒能与 XLPE-HD 基体形成强机械互锁与有效应力传递,同时其纳米级初级结构可能起到物理交联点作用,引发银纹化和剪切带等能量耗散机制,从而在提升强度的同时大幅增加韧性。CCC 含量过高(质量分数 7%)则可能导致填料局部团聚,成为应力缺陷点,引发过早破坏^[22]。

表 4 不同含量 CCC 的 XLPE-HD/CCC 复合材料力学性能

Tab. 4 Mechanical properties of XLPE-HD/CCC composites with different CCC contents

Samples	Tensile strength/MPa	Elongation at break/%	Notched impact strength/($\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$)
XLPE-HD	35.0 ± 1.3	628 ± 13	21.8 ± 1.4
XLPE-HD/3%CCC	37.4 ± 1.1	631 ± 6	49.8 ± 0.4
XLPE-HD/5%CCC	43.5 ± 1.3	942 ± 21	59.4 ± 0.3
XLPE-HD/7%CCC	39.6 ± 0.9	934 ± 22	50.1 ± 2.5

通过冲击性能测试进一步证明 CCC 加入 XLPE-HD 后的增韧作用,结果见表 4。CCC 的加入显著提升了 XLPE-HD 的缺口冲击强度^[10]。缺口冲击强度随填料含量增加呈现先增后减的变化规律,在 CCC 质量分数为 5% 时达到峰值 59.4 kJ/m^2 ,较纯 XLPE-HD 提升 172%。当 CCC 质量分数为 7% 时,

缺口冲击强度略微降低至 50.1 kJ/m^2 。适量填料能有效引发银纹与剪切带等能量耗散机制,而过量填料则因团聚产生应力集中点,导致性能下降^[2]。

图 11 为不同含量 CCC 的 XLPE-HD/CCC 复合材料拉伸断面 SEM 照片,CCC 质量分数为 5% 的样品拉伸断面未见明显暴露的 CCC 颗粒(图 11c),表明 CCC 与基体界面结合牢固、相容性良好。拉伸样条侧面图像中 CCC 分散均匀且被基体紧密包裹(图 11d),进一步证实了该含量下 CCC 优异的界面相互作用与分散状态。这种强界面结合是实现高力学性能的关键微观机制。它保证了应力从基体向刚性填料的有效传递,提升了材料强度;同时通过改变裂纹扩展路径与能量耗散方式,显著提高了材料韧性。当 CCC 质量分数增至 7% 时,尽管界面作用可能依然良好(图 11e 和图 11f),但过量填料引起的潜在应力集中会导致冲击韧性下降。因此,质量分数 5% 的 CCC 含量是实现填料增强增韧效果与基体性能保持的最佳平衡点。

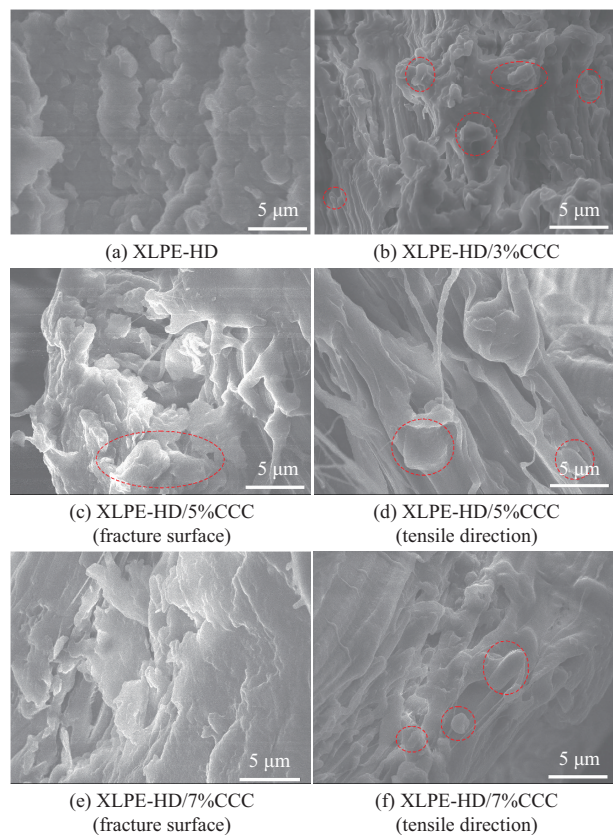


图 11 不同含量 CCC 的 XLPE-HD/CCC 复合材料拉伸断面 SEM 照片
Fig. 11 SEM images of tensile fracture surfaces of XLPE-HD/CCC composites with different CCC contents

2.3.4 电阻率分析

图 12 为 CCC 含量对 XLPE-HD/CCC 复合材料

体积电阻率的影响。可以发现,复合材料体积电阻率随 CCC 含量增加总体呈升高趋势。在加入质量分数 3% CCC 时体积电阻率相较于纯 XLPE-HD 有所降低,可能是由于低含量 CCC 界面结合存在微弱缺陷,这些界面可能引入微弱导电通道,其负面影响在此时超过 CCC 自身的绝缘作用;在加入更高含量的 CCC 后,其绝缘阻隔效应开始显现,与界面缺陷效应相互竞争抵消,体积电阻率增加。因此为获得良好绝缘性能,需控制 CCC 含量并确保其分散均匀^[22-23]。

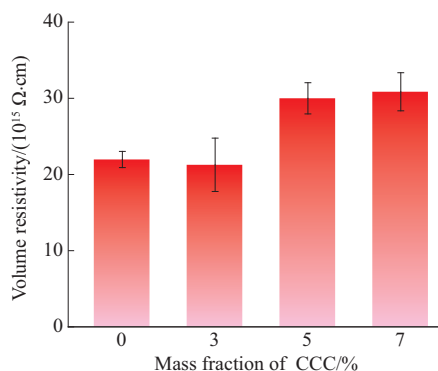


图 12 不同含量 CCC 的 XLPE-HD/CCC 复合材料的体积电阻率
Fig. 12 Volume resistivity of XLPE-HD/CCC composites with different CCC contents

3 结论

(1)通过原位一步法构筑具有粗糙表面的不同形貌疏水 CaCO_3 微米颗粒,制备了 XLPE-HD/ CaCO_3 复合材料,系统探究了 CaCO_3 形貌及其含量对复合材料结构、热学、结晶、力学与动态力学性能的影响。

(2) CaCO_3 形貌对复合材料性能具有显著调控作用,CCC 因高长径比与表面粗糙度有利于界面结合与晶面导向,使得 XLPE-HD/CCC 复合材料表现出更优的力学与结晶性能。

(3)随着 CCC 含量的增加,复合材料力学性能、结晶性能(结晶焓、熔融焓和结晶度)整体上明显提高。当 CCC 质量分数为 5% 时,复合材料表现出最优的综合力学性能。其拉伸强度达 43.5 MPa ,断裂伸长率为 942%,缺口冲击强度为 59.4 kJ/m^2 ,与纯 XLPE-HD 相比,拉伸强度提升 24%,断裂伸长率提升 50%,缺口冲击强度提升了 172%,实现“增韧增强”的协同效应。

参考文献

- [1] 谢锦辉,刘晓南,孙俊卓,等.聚乙烯/无机纳米粒子复合材料的研究应用进展[J].胶体与聚合物,2021,39(2):85-89.
XIE Jinhui, LIU Xiaonan, SUN Junzhuo, et al. Research and application progress of polyethylene/inorganic nanoparticles composites [J]. Chinese Journal of Colloid & Polymer, 2021, 39(2):85-89.
- [2] 郭瑞宝,姚金水,杨志勇,等.碳酸钙改性聚乙烯的适量研究[J].

- 山东轻工业学院学报(自然科学版),2011,25(3):8–10.
- GUO Ruibao, YAO Jinshui, YANG Zhiyong, et al. The study on PE modified by appropriate amount of CaCO_3 [J]. Journal of Shandong Polytechnic University (Natural Science Edition), 2011, 25(3):8–10.
- [3] 孙小杰,陈学连,梁文斌. 高密度聚乙烯的交联过程和结晶行为研究[J]. 塑料工业, 2016, 44(11):108–111, 33.
- SUN Xiaojie, CHEN Xuelian, LIANG Wenbin. Study of crosslinking process and crystallization behaviors of HDPE[J]. China Plastics Industry, 2016, 44(11):108–111, 33.
- [4] 孙小杰,任月庆,陈兰兰. 交联高密度聚乙烯结构与性能研究[J]. 塑料科技, 2024, 52(7):23–27.
- SUN Xiaojie, REN Yueqing, CHEN Lanlan. Study on structure and properties of crosslinked high density polyethylene[J]. Plastics Science and Technology, 2024, 52(7):23–27.
- [5] 李东东. 高密度聚乙烯的增韧改性研究[D]. 长春:吉林建筑大学, 2024.
- LI Dongdong. Study on the toughening modification of high-density polyethylene[D]. Changchun: Jilin Jianzhu University, 2024.
- [6] 肖艳杰,胡琳娜,盛晨军,等. 化学沉淀法表面修饰重钙及其在PVC中的应用[J]. 非金属矿, 2007, 30(5):31–32, 53.
- XIAO Yanjie, HU Linna, SHENG Chenjun, et al. Surface-modification of GCC by chemical precipitation & its application as filler in PVC[J]. Non-Metallic Mines, 2007, 30(5):31–32, 53.
- [7] 孙岭,罗文倩,何丽秋,等. CaCO_3 形貌对LLDPE/HDPE/ CaCO_3 复合材料性能的影响[J]. 塑料科技, 2023, 51(4):1–5.
- SUN Ling, LUO Wenqian, HE Liqiu, et al. Effect of CaCO_3 morphology on the properties of LLDPE/HDPE/ CaCO_3 composites[J]. Plastics Science and Technology, 2023, 51(4):1–5.
- [8] 张建成,蒋学国,贾子康,等. 碳酸钙晶须对聚乙烯纤维增强水泥基复合材料基本力学性能的影响[J]. 水利与建筑工程学报, 2025, 23(6):8–16.
- ZHANG Jiancheng, JIANG Xueguo, JIA Zikang, et al. Effects of calcium carbonate whisker on mechanical properties of polyethylene fiber reinforced cement-based composite[J]. Journal of Water Resources and Architectural Engineering, 2025, 23(6):8–16.
- [9] KARAGÖZ İ, DUYAR H İ, ÇAVUŞOĞLU A, et al. Synergistic effects on the mechanical, thermal, and morphological properties of HDPE composites reinforced with walnut shell and nano-calcium carbonate[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2025, 142(37). DOI:10.1002/app.57464.
- [10] SAHEBIAN S, ZEBARJAD S M, SAJJADI S A, et al. Effect of both uncoated and coated calcium carbonate on fracture toughness of HDPE/ CaCO_3 nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(6):3 688–3 694.
- [11] 程娜,周梅芳,陈鹏宇,等. 碳化法可控制备纳米碳酸钙研究进展[J]. 过程工程学报, 2017, 17(2):412–419.
- CHENG Na, ZHOU Meifang, CHEN Pengyu, et al. Controlled synthesis of nano-calcium carbonate via carbonization method: A review[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2017, 17(2):412–419.
- [12] 张家宁,王博垚,何航川,等. 重质碳酸钙的生产工艺及应用研究进展[J]. 材料科学, 2025, 15(6):1 350–1 357.
- ZHANG Jianing, WANG Boyao, HE Hangchuan, et al. Research progress on production and application of ground calcium carbonate[J]. Material Sciences, 2025, 15(6):1 350–1 357.
- [13] 董栋栋,王刚,苏晓峰,等. 不同形貌碳酸钙的制备及其对PVC薄膜力学性能的影响[J]. 中国塑料, 2020, 34(12):35–40.
- DONG Dongdong, WANG Gang, SU Xiaofeng, et al. Preparation of calcium carbonate with different morphology and its effect on mechanical properties of PVC film[J]. China Plastics, 2020, 34(12):35–40.
- [14] 王鑫,蒋敏,陈思月,等. 聚丙烯复合材料界面增强的研究进展[J]. 塑料科技, 2024, 52(4):127–131.
- WANG Xin, JIANG Min, CHEN Siyue, et al. Progress in interface reinforcement of polypropylene composites[J]. Plastics Science and Technology, 2024, 52(4):127–131.
- [15] YU K, YE G L, ZHANG J, et al. Facet engineering boosts interfacial compatibility of inorganic-polymer composites[J]. Advanced Science, 2024, 11(41). DOI:10.1002/advs.202405175.
- [16] 马蓝宇. 碳酸钙微粒的形貌控制与应用[D]. 柳州:广西科技大学, 2017.
- MA Lanyu. Morphology control and application of calcium carbonate particles[D]. Liuzhou: Guangxi University of Science and Technology, 2017.
- [17] DANG H C, YUAN X, XIAO Q, et al. Facile batch synthesis of porous vaterite microspheres for high efficient and fast removal of toxic heavy metal ions[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2017, 5(5):4 505–4 515.
- [18] DANG H C, XU Z Z, CHEN Z S, et al. A facile and controllable method to in situ synthesize stable hydrophobic vaterite particles[J]. Crystal Research and Technology, 2019, 54(5). DOI:10.1002/crat.201800243.
- [19] DANG H C, XU Z Z. Mg-calcite CaCO_3 particle: Rapid synthesis and application in fabrication of environmentally friendly hydrophobic polyurethane sponge for oil – water separation[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2022, 10(5). DOI:10.1016/j.jece.2022.108280.
- [20] HU M, ZHANG H L, GE X F, et al. Effect of crosslinking temperature on the insulation performance of XLPE secondary crosslinking insulation interface layer[J]. Polymers, 2025, 17(7). DOI:10.3390/polym17070936.
- [21] 阙盼. 高密度聚乙烯的交联及结晶行为研究[D]. 长春:长春工业大学, 2012.
- QUE Pan. A Study on the cross-linking and crystallization behavior of high-density polyethylene[D]. Changchun: Changchun University of Technology, 2012.
- [22] XING Y Q, LIU J H, SU J G, et al. Effect of nucleating agents on the electrical properties of cross-linked polyethylene under tensile stress[J]. High Voltage, 2024, 9(2):429–439.
- [23] ABDUL RAZAK N I, YUSOFF N I S M, AHMAD M H, et al. Dielectric, mechanical, and thermal properties of crosslinked polyethylene nanocomposite with hybrid nanofillers[J]. Polymers, 2023, 15(7). DOI:10.3390/polym15071702.
- [24] 伍后维. 超高分子量聚乙烯拉伸形变过程的结构演化研究[D]. 合肥:中国科学技术大学, 2023.
- WU Houwei. The structural evolution of ultra high molecular weight polyethylene during tensile deformation[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2023.