

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.01.006

界面对 PE-LLD/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复合材料性能影响

杨金保¹,汪根林²,江平开²

(1. 安庆市三阳塑胶材料有限公司,安徽安庆 246005; 2. 上海交通大学化学化工学院,上海 200240)

摘要: 制备了丙烯酸(AA)接枝线型低密度聚乙烯(PE-LLD)(PE-g-AA)高分子偶联剂,并将其用于改性 PE-LLD/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复合材料。研究了 PE-g-AA 对 PE-LLD/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复合材料的微观结构、力学性能、流变行为、电气绝缘性能的影响,并探讨了复合材料力学性能、电气绝缘性能和界面微观结构之间的关系。研究表明,PE-g-AA 偶联剂显著改善了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 填料与 PE-LLD 基体之间的界面作用机制,不但提高了复合材料的拉伸和冲击强度,而且增加了复合材料的断裂伸长率。另外,PE-g-AA 提高了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 在聚合物基体的分散性并作为绝缘层减少了填料之间的相互接触,因而获得的复合材料的电气绝缘性能在低偶联剂的掺量下大幅提升,达到电气绝缘性能要求。

关键词: 聚乙烯;氢氧化铝;偶联剂;界面;性能

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)01-0025-05

Effect of Interface on Performances of PE-LLD/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ Composites

Yang Jinbao¹, Wang Genlin², Jiang Pingkai²

(1. Anqing Sanyang Plastic Materials Co., Ltd, Anqing 246005, China;

2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

Abstract: Coupling agent of acrylic acid (AA) grafted linear low density polyethylene(PE-LLD) (PE-g-AA) was prepared and used to modify PE-LLD/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ composite. The effect of PE-g-AA coupling agent on microstructure, mechanical properties, rheological behavior and electric insulation performance of PE-LLD/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ composite were investigated. The relationships of mechanical properties, electric insulation properties and interface microstructure were discussed. The results show that the coupling agent improves the interface action of $\text{Al}(\text{OH})_3$ and PE-LLD, thus leads to improvement of impact strength, tensile strength and elongation at break. In addition, PE-g-AA coupling agent can improve dispersion of $\text{Al}(\text{OH})_3$ in the polymer matrix and sever as insulation layers to reduce the contacts between fillers, thus the electric insulation of the composite is sharply improved with a low loading of coupling agent to meet the performance requirements for electrical insulation.

Keywords: polyethylene; aluminum hydroxide; coupling agent; interface; performance

聚乙烯(PE)是一类产量大、应用十分广泛通用塑料,具有质量轻、价格低、易加工等优点,在建筑、汽车、船舶、电子、矿山、油田及日常生活中得到广泛的应用^[1-2]。PE产量随着化工工业发展迅速增加,占塑料总产量比例达1/4,我国PE年消费量达一千多万吨。虽然PE材料具有众多优点,但是,仍然存在一些问题,如易燃、强度和弹性模量低、耐温等级低,这些缺点限制了PE的应用领域^[3]。填充无机填料为提升PE性能提供一种简单且有效的途径,得到的PE复合材料不仅综合了PE和无机填料的优点,而且降低了成本并赋予复合材料一些特殊的功能如阻燃性能^[4-5]。

PE基复合材料的性能与无机填料的性质、形态、分散以及填料与基体之间的界面作用机制密切

相关,尤其是基体中界面区对复合材料的力学性能提升体现出关键性角色。大多数无机填料如蒙脱土、碳酸钙、氧化铝、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 等填料都具有极性,与PE基体的相容性差,导致界面作用弱,而且填料在聚合物基体中容易聚集。特别是无机填料的高填充量将严重损害复合材料的加工、力学、电气绝缘性能^[6-8]。大多数文献报道集中于小分子偶联剂如钛酸酯、硅烷、硅油等对无机填料表面的改性,研究其对聚合物材料力学、阻燃等性能的影响。

近年来,高分子偶联剂引起广泛的关注,如马来酞酐接枝PE用于改善PE复合材料的界面,其在填料和PE基体间起到增强界面作用,提升了力学

联系人:汪根林,博士,主要从事高分子材料的高性能化研究

收稿日期:2014-10-27

性能^[9]。然而,高分子偶联剂在基体中的分布以及其对复合材料界面性能影响的研究仍不系统,还在不断地探索之中。笔者制备了一种丙烯酸(AA)接枝线型低密度PE(PE-LLD)(PE-g-AA)高分子偶联剂,系统研究了其对Al(OH)₃高填充PE-LLD复合材料的结构以及力学和电绝缘性能的影响。研究结果表明,高分子偶联剂PE-g-AA对高填充复合材料的界面的影响与小分子对复合材料的界面影响截然不同,在低掺量下也可大幅提高复合材料的力学性能和电气绝缘性能。另外,笔者从微观结构和数学模型上分析了界面对复合材料的作用机制并研究了复合材料的流变行为。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-LLD: 218 N, 熔体流动速率为 2 g/(10 min), 密度为 0.918 g/cm³, 沙特基础工业公司;

Al(OH)₃: 粒径为 1.2 μm, 密度为 2.6 g/cm³, 首立企业(香港)有限公司;

AA: 上海永华化学试剂公司;

过氧化二异丙苯(DCP): 上海高桥精细化工有限公司。

1.2 主要仪器与设备

密炼机: XSS-300 型, 上海科创橡塑机械设备有限公司;

平板硫化机: YX-25 型, 扬州市精卓试验机械厂;

扫描电子显微镜(SEM): S520 型, 日本 Hitachi 公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: Paragon 1000 型, 美国 Perkin Elmer 公司;

万能电子拉力试验机: CMT 4304 型, 深圳三思纵横科技股份有限公司;

冲击试验机: RAY-RAN 型, 美国 Test Equipment 公司;

Haake 密炼机: XSS-300 型, 上海科创橡塑机械设备有限公司;

高电阻测量仪: EST121 型, 上海精科实业有限公司。

1.3 试样制备与处理

PE-g-AA 的制备: 将 PE-LLD 粉体、AA 和 DCP 一起混合均匀, 加入密炼机内反应制备。密炼机设置条件为 170℃ 和 60 r/min, 密炼时间为 8 min。样品从密炼机内出料后于平板硫化机上压

片, 平板硫化机工作参数设定为: 180℃, 20 MPa。

PE-LLD/Al(OH)₃ 复合材料的制备: 将 140 份 Al(OH)₃、100 份 PE-LLD 以及若干份 PE-g-AA 混合均匀, 投入密炼机内, 密炼机工作参数为 180℃ 和 60 r/min, 密炼时间为 8 min。样品从密炼机出料后于平板硫化机上压片, 平板硫化机工作参数设定为: 180℃, 20 MPa。

1.4 性能测试

FTIR 测试: 将制备的 PE-g-AA 压成薄膜, 然后浸在蒸馏水中 24 h 以除去未反应的 AA 单体, 接着利用乙醇抽提 24 h 以除去 AA 均聚物, 最后于真空烘箱中 70℃ 放置 24 h, 得到提纯的 PE-g-AA。将提纯的 PE-g-AA 置于平板硫化机上压成约 100 μm 厚的薄膜, 在 FTIR 测试仪上测试分析。

力学性能测试: 根据 GB/T 1040-1992 制样, 在电子拉力试验机上测试复合材料拉伸性能, 测试温度为 25℃, 拉伸速度为 50 mm/min。根据 ASTM D256-1997, 制备 V 型缺口试样, 在冲击试验机上测试其冲击强度。

SEM 测试: 将复合材料放置液氮中 15 min, 取出后, 立即在冲击试验机上做冲击, 然后将冲击断面镀金, 采用 SEM 观察断面形貌。

电性能测试: 将复合材料压制成一个圆形样品(直径为 10 cm, 厚度为 1 mm), 然后用高电阻测量仪测量其体积电阻。

2 结果与讨论

2.1 PE-g-AA 的 FTIR 分析

图 1 示出了纯 PE-LLD 和 PE-g-AA 的 FTIR 谱图。与纯 PE-LLD 谱图比较, PE-g-AA 的谱图上 1720 cm⁻¹ 处出现了一 C=O 基团的吸收峰, 表明 AA 分子通过化学反应接枝在 PE 主链上。

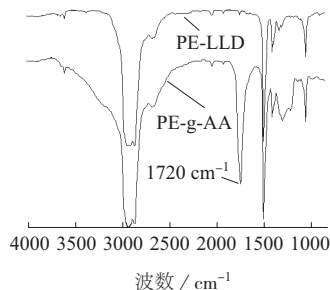
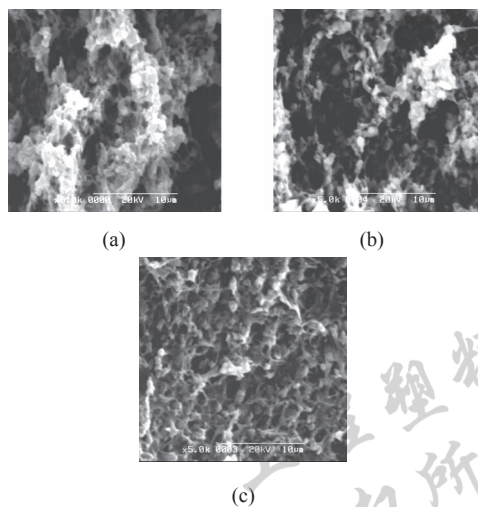


图 1 PE-LLD 和 PE-g-AA 的 FTIR 谱图

2.2 PE-g-AA 改性 PE-LLD/Al(OH)₃ 复合材料的 SEM 分析

图 2 为 PE-g-AA 改性 PE-LLD/Al(OH)₃ 复合材料的 SEM 图片, 其中 PE-g-AA 的含量分别为

0 份、5 份和 10 份。没有添加 PE-g-AA 偶联剂的复合材料中出现大量 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 填料粒子的聚集体, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 颗粒难分散, 表明 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 填料与 PE 基体之间相容性差 (见图 2a)。如图 2b 和 2c 所示, 随着 PE-g-AA 的增加, 填料分散状况明显改善, 说明 PE-g-AA 使 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 填料粒子与 PE 基体大分子相容性提高。另一方面, 从图 2a 的材料断面 SEM 照片可知, 未加 PE-g-AA 的复合材料断裂面看不到 PE 基体产生韧性断裂现象。添加 PE-g-AA 后, 材料断面有明显的韧性断裂特征, 表明 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 粒子与 PE 间界面粘结增强。



PE-g-AA 份数: a—0 份; b—5 份; c—10 份

图 2 PE-g-AA 改性 PE-LLD/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复合材料断面 SEM 图

2.3 PE-g-AA 对 PE-LLD/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复合材料力学性能的影响

PE-g-AA 含量对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 填充 PE-LLD 复合材料拉伸性能和冲击强度的影响分别如图 3、图 4 所示。由图 3、图 4 可以看出, 起始的 140 份 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 填充 PE 复合材料的断裂强度和伸长率分别为 14.5 MPa 和 2.6%, 而冲击强度仅为 3.2 kJ/m^2 , 性能较差。但是, 向 PE-LLD/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ (100/140) 复合材料中添加 PE-g-AA 后, 复合材料的拉伸强度随 PE-g-AA 用量的增加而增大, 而且 PE-g-AA 添加也改变了复合材料的韧性, 断裂伸长率随着 PE-g-AA 含量增加而提高, 当 PE-g-AA 为 15 份时, 断裂伸长率达到最大 (接近 20%)。另外, 当 PE-g-AA 用量为 15 份时, 材料冲击强度发生了突变, 即材料发生了由脆到韧的转变。这表明 PE-g-AA 在复合材料中起着大分子偶联剂的作用, 改善了无机填料与 PE 界面之间的作用机制。

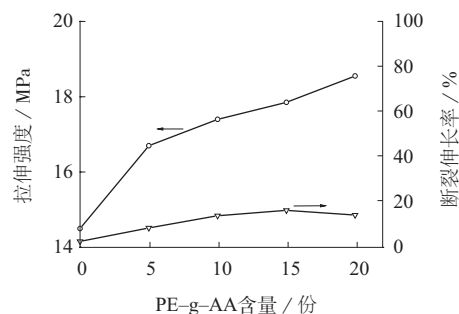


图 3 PE-g-AA 含量对 PE-LLD/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复合材料拉伸性能的影响

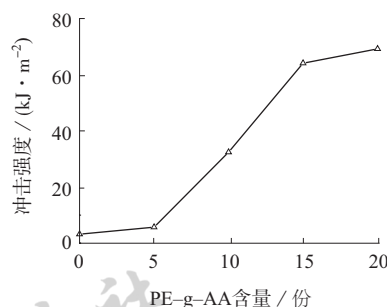


图 4 PE-g-AA 含量对 PE-LLD/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复合材料冲击强度的影响

对于高填充聚合物复合材料来说, 填料与聚合物基体界面差异是导致其力学性能差的主要原因之一。复合材料在受到拉伸或剪切外力作用时, 填料与聚合物基体间的界面成为应力集中点, 界面应力传输能力差而导致材料容易断裂或破坏。先前的研究表明, 可通过增强填料与聚合物基体间的粘结或在填料与基体间引入一界面层可大大改善复合材料的力学性能^[10]。在这项研究中, 采用 PE-g-AA 高分子作为高分子偶联剂改变 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 填料和 PE 基体材料界面的作用机制, 增强了它们之间界面作用力。PE-g-AA 偶联剂侧链上具有大量的羧基, 这些基团能够与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 分子上的羟基发生酯化反应, 以共价键方式将 PE-g-AA 连接到 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 填料的表面上。由于填料粒子与基体之间界面粘结增强, 在外力的作用下, 复合材料的破坏过程更加复杂, 吸收能量的方式和途径增多, 因而材料的冲击性能将得到较大的改善。由于复合材料改性后的界面层可以产生较大的变形, 允许基体有较大的形变, 基体剪切带增多, 可以吸收更多的能量, 延缓了基体的开裂及界面脱粘, 提高了断裂伸长率。另一方面, PE-g-AA 偶联剂改善了填料与 PE 基体之间相容性, 提高了填料分散性, 减少拉伸过程中应力集中, 提高了复合材料的冲击与拉伸强度。

拉伸强度和断裂伸长率是表征材料力学性能的重要参数。对于填充复合材料, Nicolais 和 Narkis 提出了填充前后材料的拉伸强度和填充体积

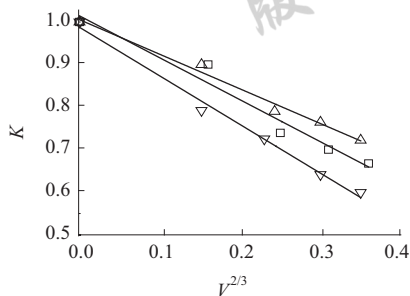
分数之间的数学模型^[12]:

$$\sigma_c = \sigma_p(1 - \alpha V^{2/3}) \quad (1)$$

$$K = \sigma_c / \sigma_p = 1 - \alpha V^{2/3} \quad (2)$$

其中, σ_c 和 σ_p 分别为填充复合材料和未填充基体材料的拉伸强度, MPa; V 为填料体积分; α 为与填料和基体间粘结强度有关的参数, K 为界面强度。当填料为球形粒子并且在聚合物基体中均匀分布时,若 α 取为 1.21 时,表示界面完全没有粘结, α 值小于 1.21 则表示界面有粘结, α 值越小表示填料粒子与基体间粘结强度越大。

为研究 PE-g-AA 大分子偶联剂对 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 填充 PE 材料中填料与基体之间界面强度的影响,根据公式 (2),以 K 对 $V^{2/3}$ 作图,得到图 5,由图 5 直线的斜率即可得到 α 值。由图 5 可知,未处理的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 填充 PE 材料的 α 为 0.98, 小于 1.21, 说明 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 表面羟基基团与 PE 基体大分子之间作用力弱;而当向 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 填充的 PE 材料中添加 PE-g-AA 时, α 变为 0.81, 表明了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 填料粒子与基体 PE 大分子间界面粘结力增强。结果与上述的复合材料的力学性能研究结果相一致。另外,在实验过程中,用 10 份小分子偶联剂硅油替代 PE-g-AA, 发现硅油降低了 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 与 PE 基体的界面强度, α 值接近 1.21, 表明了添加硅油后,基体与填料几乎没有粘结作用。



□—未处理;△—10份PE-g-AA;▽—10份硅油

图5 不同偶联剂对 PE-LLD/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复合材料界面强度的影响

2.4 PE-g-AA 对 PE-LLD/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复合材料流变性能的影响

图 6 为 PE-g-AA 含量对 PE-LLD/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复合材料流变行为的影响。转矩流变仪的扭矩对加工的聚合物材料的流体黏度具有较高的反应灵敏度,因此 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 填充 PE 材料的流变行为可通过其在 Haake 密炼机内混炼时的平衡扭矩来反映^[11]。如图 6 所示,含有 PE-g-AA 复合材料的平衡扭矩随相比没有添加 PE-g-AA 的复合材料的扭矩明显增大,表明 PE-g-AA 在该体系中起着偶联剂的作用,增强了

PE-LLD 基体与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 填料间相互作用力。

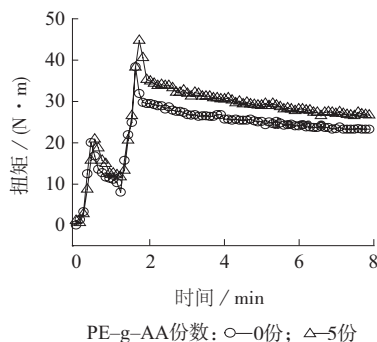


图6 PE-g-AA 含量对 PE-LLD/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复合材料流变行为的影响

2.5 PE-g-AA 对 PE-LLD/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复合材料电性能的影响

表 1 为纯 PE-LLD, PE-LLD/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复合材料体积电阻率的对比。

表 1 PE-LLD 及 PE-LLD/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复合材料的体积电阻率

试样种类	组分配比	$\rho_v / (\Omega \cdot \text{cm})$
PE-LLD		$> 1.0 \times 10^{18}$
PE-LLD/ $\text{Al}(\text{OH})_3$	100 / 20	5.2×10^{16}
	100 / 60	9.3×10^{14}
	100 / 100	3.1×10^{14}
	100 / 140	1.2×10^{11}
PE-LLD/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ / 钛酸酯	100 / 140 / 5	3.1×10^{12}
	100 / 140 / 10	6.0×10^{13}
	100 / 140 / 15	2.4×10^{14}
PE-LLD/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ / 硅油	100 / 140 / 5	5.6×10^{12}
	100 / 140 / 10	6.8×10^{12}
	100 / 140 / 15	9.4×10^{12}
PE-LLD/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ / PE-g-AA	100 / 140 / 10	1.6×10^{14}
	100 / 140 / 15	2.9×10^{14}
		7.4×10^{14}

体积电阻率是表征材料绝缘性能的重要参数之一。由表 1 可知, PE-LLD 基体中填充 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 后体积电阻率大幅降低, 尤其当填充 140 份 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 后, 体积电阻率由大于 $10^{18} \Omega \cdot \text{cm}$ 降低到 $1.2 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$, 已不能满足电缆绝缘的要求, 需要对其进行改性处理从而提高其绝缘性能。从表 1 可以看出, PE-LLD/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ 复合材料中添加 PE-g-AA 后, 其绝缘性能大幅提升, 仅 5 份 PE-g-AA 的含量即能使复合材料 (PE-LLD/ $\text{Al}(\text{OH})_3$ = 100 / 140) 的体积电阻率从 $1.2 \times 10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ 增大到 $1.6 \times 10^{14} \Omega \cdot \text{cm}$ 。将 PE-g-AA 与传统的偶联剂钛酸酯和硅油进行对比, 相同添加量下, PE-g-AA 对复合材料的绝缘性能的提升明显优于钛酸酯和硅油。钛酸酯用量需达到 10 份时, 复合材料积电阻率才增大到 $6.0 \times 10^{13} \Omega \cdot \text{cm}$, 满足实际应用的要求。硅油对复合材料的绝缘性能提升也不明显, 硅油添加量达到 15 份时, 复合材料的体积电阻率仅为

$9.4 \times 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$ 。

3 结论

PE-g-AA 作为一种高分子偶联剂,显著改善了复合材料中 Al(OH)₃ 填料与 PE 基体之间的界面作用机制,其不但提高了复合材料的拉伸强度以及冲击强度,而且增加了其断裂伸长率。PE-g-AA 改性的复合材料较好地符合 Nicolais 提出的复合材料拉伸强度的数学模型。另外,PE-g-AA 偶联剂提高了填料在聚合物基体中的分散性并作为绝缘层减少了填料之间的相互接触,因而复合材料的电气绝缘性能在低 PE-g-AA 掺量下获得大幅提升,PE-g-AA 对 Al(OH)₃ 填充 PE-LLD 复合材料的电气绝缘性能的提升显著优于传统的硅油和钛酸酯助剂。

参考文献

- [1] Zhang Ling, Li Chunzhong, Zhou Qiuling, et al. Aluminum hydroxide filled ethylene vinyl acetate (EVA) composites: Effect of the interfacial compatibilizer and the particle size[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42:4 227-4 232.
- [2] Wang Genlin, Jiang Pingkai, Zhu Zikang, et al. Morphology and properties of linear low-density polyethylene highly loaded with aluminum hydroxide[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2002, 20:253-259.
- [3] Filiz Ömürlü Özmişci, Devrim Balköse. Effects of particle size and electrical resistivity of filler on mechanical, electrical, and thermal properties of linear low density polyethylene-zinc oxide composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2013, 130:2 734-2 743.
- [4] Kong Xiangjian, Liu Shumei, Zhao Jianqing, et al. Flame retardancy effect of surface-modified metal hydroxides on linear low density polyethylene[J]. Journal of Central South University of Technology, 2008, 15:779-785.
- [5] Malucelli G, Palmero P, Ronchetti S, et al. Effect of various alumina nano-fillers on the thermal and mechanical behaviour of low-density polyethylene-Al₂O₃ composites[J]. Polymer International, 2010, 59:1 084-1 089.
- [6] Liauw C M, Lees G C, Rothon R N, et al. Evolution of reactiveunsaturated interfacial modifiers for polyolefin based composites[J]. Composite Interfaces, 2006, 13:717-736.
- [7] Liu Shumei, Huang Junyi, Jiang Zhijie, et al. Flame retardance and mechanical properties of a polyamide 6 / polyethylene / surface-modified metal hydroxide ternary composite via a master-batch method[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 117:3 370-3 378.
- [8] Zhu Song, Zhang Yong, Zhang Yinxu, et al. Effects of silicone oil and polymeric modifiers on the mechanical properties of highly filled PE-LLD[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 83:121-128.
- [9] Chen Jinxiang, Wang Yong, Gu Chenglong, et al. Enhancement of the mechanical properties of basalt fiber-wood-plastic composites via maleic anhydride grafted high-density polyethylene (MAPE) [J]. Addition Materials, 2013, 6:2 483-2 496.
- [10] Supri A G, Tan S J, Ismail H, et al. Enhancing interfacial adhesion performance by using poly(vinyl alcohol) in (low-density polyethylene) / (natural rubber) / (water hyacinth fiber) composites[J]. Journal of Vinyl & Additive Technology, 2013, 19:47-54.
- [11] Khan M J, Al-Juhani A A, Ul-Hamid A, et al. Effect of chemical modification of oil fly ash and compatibilization on the rheological and morphological properties of low-density polyethylene composites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2011, 122, 2 486-2 496.
- [12] Nicolais L, Narkis M. Stress-strain behavior of styrene-acrylonitrile / glass bead composites in the glassy region[J]. Polymer Engineering and Science, 1971, 11:194-199.

优惠销售中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国合成树脂供销协会加工与应用分会为了配合 2000~2014 年先后召开的中国工程塑料复合材料技术研讨会,共编辑、出版了 15 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析。现尚有部分《论文集》,以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,现以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订购。

1. 2004~2014 年中国工程塑料复合材料技术研讨会《论文集》,优惠价 350 元/套。

2. 2000~2014 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集光盘,优惠价 300 元/盘。本光盘除收录 2000~2014 年 15 本《论文集》的全部内容外,还包括约 2 900 人次的会议代表通讯录。

邮局汇款

收款单位:山东济南市田庄东路 3 号杂志社

邮 编:250031

电 话:(0531)85878223 85878057 85878278

传 真:(0531)85947355

银行汇款

户 名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

帐 号:1602001229014425546

网上订购: <http://www.epa1973.com>