

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.05.007

纳米 CaCO_3 对 PE-HD/CF 复合材料力学性能的影响^{*}黄虹¹, 王选伦¹, 明浩²

(1. 重庆理工大学材料学院, 重庆 400054; 2. 长江师范学院机械与电气工程学院, 重庆 408000)

摘要: 针对高密度聚乙烯 (PE-HD)/碳纤维 (CF) 二元复合材料随 CF 含量的增加, 拉伸强度和弯曲强度增大、冲击强度却逐渐下降的情况, 在二元体系中添加纳米 CaCO_3 制得 PE-HD/CF/ CaCO_3 三元复合材料, 对比分析了两种复合材料的力学性能, 并采用扫描电子显微镜对三元复合材料的冲击断面进行观察。结果表明, 纳米 CaCO_3 的加入使得三元复合材料的拉伸强度略有降低, 但弯曲强度和冲击强度在一定范围内增大; 当纳米 CaCO_3 含量为 10 份时, 复合材料的综合力学性能最佳。

关键词: 高密度聚乙烯; 碳纤维; 纳米 CaCO_3 ; 复合材料; 力学性能

中图分类号: TQ327.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)05-0030-04

Effect of CaCO_3 Content on Mechanical Properties of PE-HD/CF CompositesHuang Hong¹, Wang Xuanlun¹, Ming Hao²

(1. School of Material Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China;

2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Yangtze Normal University, Chongqing 408000, China)

Abstract: With the increase of carbon fiber (CF) content in PE-HD/CF composites, the tensile strength and bending strength increased, but the impact strength decreased gradually. To overcome the defect, PE-HD/CF composites was blended with nanometer CaCO_3 , so PE-HD/CF/ CaCO_3 ternary composites were obtained. The mechanical properties of PE-HD/CF composites and PE-HD/CF/ CaCO_3 were analyzed, and the impact fracture surface of ternary composites was observed by SEM. The results showed that the tensile strength of PE-HD/CF/ CaCO_3 ternary composites reduced slightly than the binary composites, but the bending strength and impact strength increased in a certain range. The ternary composites had the best mechanical properties when nanometer CaCO_3 content was 10phr.

Keywords: PE-HD; carbon fiber; nanometer calcium carbonate; composite; mechanical property

高密度聚乙烯 (PE-HD) 是一种无毒、流动性好、成型加工容易、价格低廉的通用热塑性塑料, 具有结晶度高、能耐生活和工业常用化学品、不吸湿、耐候性好、低温下抗冲击性高等特点, 在食品包装、医药卫生、户外用品等领域得到了广泛的应用。但 PE-HD 因强度不够高、硬度低、耐环境应力开裂性差等缺点, 难以作为结构材料广泛使用^[1]。通过对通用塑料进行改性, 保持其优点, 并赋予高强度、高韧性, 已成为行业研究的热点。

碳纤维 (CF) 是先进的纤维增强材料^[2], 随着对 CF 研究的深入和 CF 的价格下降, CF 的应用越来越广^[3]。用 CF 增强 PE-HD 等树脂, 能提高材料的物理力学性能, 扩大其应用领域^[4]。笔者在用 CF 增强 PE-HD 的研究中, 发现对 PE-HD 的增强作用非常明显, 但是却使韧性有所下降, 于是对 CF 增强 PE-HD 的增韧进行了系列研究, 期望能得到既增强

又不会使韧性下降的热塑性树脂基复合材料^[5]。

CaCO_3 是一种性能优良的填充改性剂, 国内外对纳米级 CaCO_3 增韧改性研究较多^[6]。笔者选用纳米级 CaCO_3 粒子对 PE-HD/CF 二元体系进行增韧改性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-HD: 60550AG-II, 中国石油兰州石化分公司;

CF: PAN 基, 单丝直径 0.7 μm , 长度 5 mm, 华碳复合材料有限公司;

CaCO_3 : 平均粒径 60~80 nm, 上海弘庆新型材料有限公司;

^{*} 重庆市教委科学技术研究项目 (KJ110803)

联系人: 黄虹, 教授, 主要从事塑料成型加工的教学和研究工作

收稿日期: 2014-02-12

无水乙醇: 市售。

1.2 主要设备及仪器

开炼机: SJK-160 型, 武汉维尔塑料机械有限公司;

电热干燥箱: CS101-1 型, 重庆试验设备厂;

注塑机: TTI-95G 型, 广东东华机械有限公司;

冲击试验机: XJU-5.5 型, 承德市金建检测仪器有限公司;

电子万能试验机: INSTRON-4302 型, 深圳市新三思材料检测有限公司;

粉碎机: NPCY-50 型, 东莞市纳金机械有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): JSM-6460LV 型, 日本电子株式会社。

1.3 试样制备

(1) PE-HD/CF 二元复合材料。

先按一定质量比备料, 开启开炼机, 调整辊距为 1~2 mm, 温度为 135~145 $^{\circ}\text{C}$, 将基体 PE-HD 置于开炼机中, 混合约 10 min, 至树脂完全包覆在辊筒上呈透明状时, 再逐次加入 CF, 又混合约 10 min。在塑炼中, 对包辊物料进行切割并翻滚, 使物料不断地交叉叠合、重新分配, 实现界面的无规分布。当料片色泽均匀、表面光滑时, 稍减小辊距, 薄通 4~5 次, 可拉片下辊。将片料加入粉碎机中粉碎成粒料, 最后将粒料加入注塑机中制备样条。

(2) PE-HD/CF/ CaCO_3 三元复合材料。

先用乙醇为溶剂配制浓度为 1% 的 KH560 溶液, 避光混合浸润 CaCO_3 1 h, 再滤掉处理液, 用等离子水淋洗 3~5 次, 最后在干燥箱中烘干后冷却备用。

按 PE-HD 100 份, CF 15 份, CaCO_3 0~15 份备料。首先按 (1) 中步骤制备 PE-HD/CF 二元体系, 当添加 CF 混合约 10 min 后, 再添加不同用量的 CaCO_3 , 再进行共混约 10 min。当料坯色泽均匀、表面光滑时, 稍减小辊距, 薄通 4~5 次, 拉片下辊。再用粉碎机将片料粉碎成粒料, 用注塑机制备试样。

1.4 性能测试

拉伸强度用电子万能试验机按 GB/T 1040.2-2006 测试, 试验速度 50 mm/min;

弯曲强度用电子万能试验机按 GB/T 9341-2008 测试, 试验速度 2 mm/min;

缺口冲击强度用冲击试验机按 GB/T 1843-1996 测试, 试样规格为 80 mm $\times$ 10 mm $\times$ 4 mm。

2 结果与讨论

2.1 PE-HD/CF 二元复合材料的力学性能

图 1 示出 CF 含量对 PE-HD/CF 二元复合材料拉伸和弯曲强度的影响。由图 1 可知, 复合材料的拉伸强度随着 CF 含量的增加呈增大趋势, 但当 CF 含量超过 15 份时, 复合材料拉伸强度的增大变得平缓。当 CF 含量为 25 份时, 其拉伸强度达最大值 52.43 MPa, 较纯 PE-HD 的 26.62 MPa 提高 96.95%。

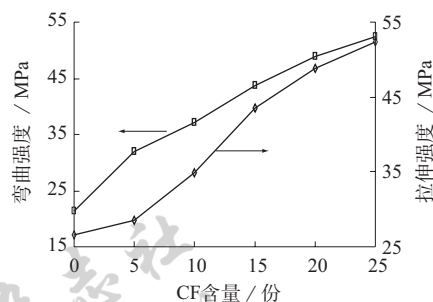


图1 CF含量对 PE-HD/CF 二元复合材料拉伸和弯曲强度的影响

弯曲强度表征材料的刚性, 弯曲强度越大, 则刚性越强。由图 1 可看出, 随着 CF 含量的增加, 材料的刚性逐渐增大, 当 CF 含量为 25 份时, 复合材料的弯曲强度达 52.43 MPa, 比纯 PE-HD 的 21.4 MPa 提高 145%。图 1 表明, 随着 CF 含量的增加, 复合材料的弯曲强度与拉伸强度均增大, 即得到明显的增强。

CF 含量对 PE-HD/CF 二元复合材料冲击强度的影响如图 2 所示。由图 2 可看出, 随着 CF 含量的增加, 复合材料的冲击强度逐渐降低, 当 CF 含量为 25 份时冲击强度达到最低值 7.19 kJ/m^2 , 比纯 PE-HD 下降了 17.83%。这是因为当材料受到冲击载荷时, 基体 PE-HD 为主承受体, CF 分布在基体中, 使基体的规整性受到影响, 随着 CF 含量的增加, 影响更加严重, 连续性更差, 应力集中系数增大, 冲击强度大幅度下降。

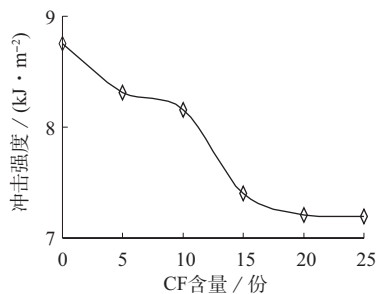


图2 CF含量对 PE-HD/CF 二元复合材料冲击性能的影响

2.2 PE-HD/CF/CaCO₃ 三元复合材料的力学性能

CaCO₃ 含量对 PE-HD/CF/CaCO₃ 三元复合材料拉伸和弯曲强度的影响见图 3。从图 3 可以看出,无机刚性粒子 CaCO₃ 的加入使得体系的拉伸和弯曲强度先提高后降低。当 CaCO₃ 含量为 5 份时,三元复合材料的拉伸强度较二元复合材料小幅度上升,达到 44.51 MPa,提高了 1.48%;弯曲强度达到 45.85 MPa,较二元复合材料提高 5.40%。当 CaCO₃ 含量为 10 份时,三元复合材料的拉伸强度较二元复合材料下降 8.64%,弯曲强度则提高 4.02%。当 CaCO₃ 含量为 15 份时,拉伸强度和弯曲强度都达到最小值,分别为 35.95 MPa 和 40.11 MPa,较二元复合材料分别降低 18.03% 和 7.79%,说明当 CaCO₃ 加入量较多时,体系中各相之间结合效果不是很好,材料抵抗外力变形的能力变差。

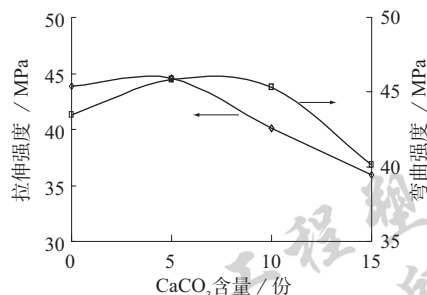


图3 CaCO₃ 含量对三元复合材料拉伸和弯曲强度的影响

图 4 示出 CaCO₃ 含量对三元复合材料冲击性能的影响。由图 4 可看出,当 CaCO₃ 含量为 5 份时,三元复合材料的冲击强度为 7.19 kJ/m²,较二元复合材料的冲击强度有所降低;但随着 CaCO₃ 含量的继续增加,当添加量为 10 份时,冲击强度较二元复合材料有较大提高,达到 8.61 kJ/m²,提高 16.35%;添加量为 15 份时体系冲击强度下降为 8.13 kJ/m²。

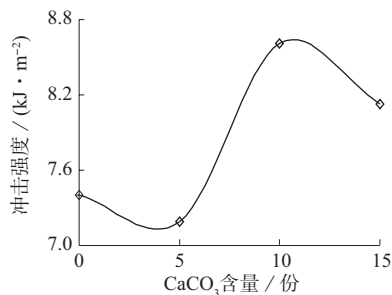


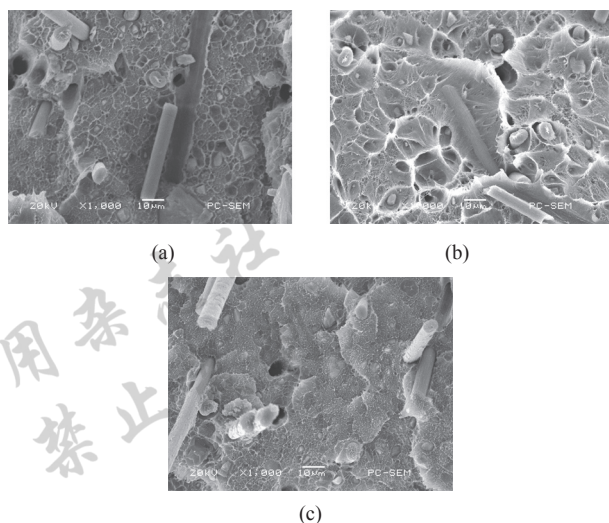
图4 CaCO₃ 含量对三元复合材料冲击性能的影响

分析认为,当 CaCO₃ 含量为 10 份时,体系中极性 CF 与极性 CaCO₃ 能够比较好地与基体树脂接

触,分散密度增大, CaCO₃ 可以作为传递应力的第三相存在, CF 能够很好地发挥增强作用,使得体系的冲击韧性提高较明显;但其组分的添加量不宜过多, CaCO₃ 添加量较多时,体系中各组分之间界面性能较差, CaCO₃ 作为较多相,容易与 CF 直接接触,受到外力冲击时容易发生应力开裂。

2.3 三元复合材料断面微观形貌 SEM 分析

采用 SEM 对三元复合材料冲击试样断面进行观察,考察各组分的界面结合情况,见图 5。



CaCO₃ 含量: a—5 份; b—10 份; c—15 份

图5 不同 CaCO₃ 含量三元复合材料断面放大 1000 倍的 SEM 照片

由图 5a 可以看出,当 CaCO₃ 添加量较少时,CF 被拔出且表面光滑裸露,拉拔之后留下的空洞较多,说明各组分界面的粘结力较弱,与基体树脂间连接不紧密,其界面应力以界面发生脱粘、开裂,并在界面处形成裂缝的形式得到松弛。同时,从图 5a 中可以观察到, CaCO₃ 在基体中的分散较少,单位面积上 CaCO₃ 含量也较少,受到外力冲击时,容易与基体脱粘之后产生应力集中点,图中能明显看到有断层的痕迹,说明材料内部同一层面上受力不均衡,力学性能较差。这是由于当 CaCO₃ 的添加量较少时,其分散浓度很低,能吸收的塑性形变能也少。此时主要是基体 PE-HD 承担和分散应力,无明显的增韧作用,甚至会使体系在某处产生应力集中开裂,韧性下降。

由图 5b 可以看出,当 CaCO₃ 添加量为 10 份时,体系中 CF 拉拔留下的孔洞较少,并且体系中三相之间混合较好, CF 和 CaCO₃ 都能够较好地被基体包覆,界面粘结较好。同时还能观察到,除了有 CF 拔出和断裂,还存在当 CaCO₃ 脱粘时留下的大

量的类似“花朵”形状的脱粘痕迹,这就能更充分地说明,当 CaCO_3 含量达一定值时,能够传递和吸收材料在受到冲击时的外力。这是由于材料在断裂过程中,由于无机刚性粒子 CaCO_3 的存在,会产生应力集中效应,导致 CaCO_3 刚性粒子周围的基体 PE-HD 屈服(空化、银纹、剪切带),产生类似图 5b 中的“花朵”结构。这种基体 PE-HD 的屈服能吸收大量变形功,产生增韧效应。 CaCO_3 刚性粒子的存在,还将较好地阻碍裂纹的扩展、钝化或终止,产生增韧效应,其原因为当材料界面间的部分脱粘形成空化时,会使裂纹钝化,不致发展成为破坏性裂缝,宏观上表现为冲击强度提高。

无机刚性粒子 CaCO_3 为纳米级,比表面积大,粒子与基体的接触面积较大,当材料受到冲击时,能够产生更多的微裂纹,吸收更多的冲击能。但若 CaCO_3 用量过大,微裂纹易发展成宏观开裂,使体系冲击性能变差。图 5c 中 CaCO_3 粒子分布密度较大, CaCO_3 粒子间过于接近,材料受冲击时产生微裂纹和塑性变形较大,几乎为宏观开裂。

从以上分析可知,随着无机刚性粒子 CaCO_3 用量的增加,共混体系的冲击强度提高,但当用量超过某一临界值时,由于材料中 CaCO_3 粒子间距离变小,材料受冲击时会产生微裂纹和大的塑性变形,这将使材料的冲击性能下降。

3 结论

当 CaCO_3 含量为 10 份时,PE-HD/CF/ CaCO_3 三元复合材料的冲击韧性有较大提高,达到 8.61 kJ/m^2 ,较 PE-HD/CF 二元复合材料提高 16.35%;拉伸强度较二元复合材料下降 8.64%,弯

曲强度升高 4.02%。说明在 CaCO_3 加入量为 10 份时体系在韧性增强的同时其刚性也较高。

参考文献

- [1] 邱求元,邢素丽,肖加余,等.碳纤维增强树脂基复合材料界面优化研究进展[J].材料导报,2006,20(S2):436-439.
Qiu Qiuyuan, Xing Suli, Xiao Jiayu, et al. Research on the interface treatment methods of CFRP[J]. Materials Review, 2006, 20(S2):436-439.
- [2] 王强华.碳纤维增强塑料在汽车上的应用[J].玻璃钢,2004(1):35-38.
Wang Qianghua. Application of carbon fiber reinforced plastic on automobile[J]. Fiber Reinforced Plastics, 2004(1):35-38.
- [3] 张晓明,刘亚雄.纤维增强热塑性复合材料及其应用[M].北京:化学工业出版社,2007.
Zhang Xiaoming, Liu Yaxiong. Fiber reinforced thermoplastic composite and its application[M]. Beijing:Chemical Industry Press 2007.
- [4] 黄虹,李道喜,明浩,等.空心玻璃微珠对碳纤维增强聚丙烯性能的影响研究[J].工程塑料应用,2012,40(4):80-83.
Huang Hong, Li Daoxi, Ming Hao, et al. Effects of hollow glass beads on properties of carbon fiber reinforced polypropylene[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(4):80-83.
- [5] 黄虹,明浩,王选伦,等.PE-HD/CF/HGB 三元复合材料的制备及力学性能[J].工程塑料应用,2013,41(3):34-37.
Huang Hong, Ming Hao, Wang Xuanlun, et al. Preparation and properties of high density polyethylene / carbon fiber / hollow glassbead ternary composites[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(3):34-37.
- [6] 黄玉东.聚合物表面与界面技术[M].北京:化学工业出版社,2003:313-323.
Huang Yudong. Surface and interface technology of polymer[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2003:313-323.

美国勒令停售含纳米银的塑料食品容器

美国环境保护署(EPA)已责令新泽西一家公司停止销售其塑料食品储存容器,因其含有纳米银,这是一种未经登记的杀虫剂。

这家名为 Pathway Investment Corp. 的公司称,纳米银的抗菌属性能够抑制霉菌、真菌和细菌生长,减少食品腐坏的几率。但联邦法规明文禁止企业做此类产品宣传,产品必须先经过正规测试并在 EPA 登记。

EPA 地区管理员 Judith Enck 表示,抑制或消灭霉菌、真菌和细菌的产品宣传必须由相关测试提供依据,这样消费者才能知道产品标签的真实性。消费者缺乏足够的信息来判断产品营销言辞的真实性。EPA 将继续采取措施阻止企业做出未经证实的公共健康宣传语。

除了向 Pathway 发出令书外,EPA 还向亚马逊、西尔斯、沃尔玛和其他零售商发出警告信,要求他们不得销售相关的产品。

众所周知,银具有抗菌特性,经常被作为涂层用于外用的塑料医疗器械中。但科研人员仍在研究纳米银作为内部使用时的潜在副作用。加拿大在 1 月发布的一项研究称,研究人员发现藻类会对纳米银产生负面反应,光合作用受到阻止。

EPA 官员表示,之所以要求企业进行产品测试并向 EPA 登记,原因之一在于要做出有关某种化学品或添加剂的一揽子声明颇为困难。EPA 发言人 John Martin 说,登记过程的环节之一是核实产品在用于预期用途时不会对人体健康造成威胁。
(中色网)