

# GB/HDPE 复合材料的拉伸性能及其影响因素

曹珂<sup>1</sup> 白树林<sup>1</sup> 陈建康<sup>2</sup> 于中振<sup>3</sup>

(1. 北京大学力学与工程科学系, 北京 100871; 2. 扬州大学水利学院, 扬州 225009; 3. 中科院化学所工程塑料国家重点实验室, 北京 100080)

**摘要:** 通过 GB/HDPE 的拉伸实验和断口形貌分析, 研究了颗粒体积分数、拉伸速率、界面强度对 GB/HDPE 复合材料力学性能的影响。研究表明: 当填料表面处理方式适当时, GB/HDPE 的拉伸强度和杨氏模量均随颗粒体积分数的增加、拉伸速率的提高、界面粘结强度的增强而提高。

**关键词:** 拉伸强度; 弹性模量; 体积分数; 拉伸速率; 界面强度

**中图分类号:** TB332      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1005-5053(1999)04-0032-06

通过颗粒填充对现有的生产量大、成本低的通用型塑料进行改性使其成为高性能的工程塑料, 是高分子材料科学和固体力学的前沿课题。在改性研究中, 材料的强化和增韧始终是两个主要的目标。已有研究表明, 改性工作中强化与韧化效应往往难以兼顾, 如用橡胶等弹性体增韧会使刚度、强度、使用温度和加工性能都有大幅度降低。出现于 80 年代的刚性粒子增韧<sup>[1-3]</sup> 不同于橡胶增韧, 它在增韧的同时, 保持和提高材料的刚性, 因而为实现材料的强韧化提出了一条新的途径<sup>[4]</sup>。1988 年李东明、漆宗能在国内首次提出了无机刚性粒子增强增韧塑料的新概念, 此后该领域的研究在我国有很大进展<sup>[5]</sup>。刚性粒子填充聚合物的力学性能受多种因素的影响, 如粒子含量、界面性能等。由于聚合物是高率敏感性材料, 因此加载速率影响其力学行为。本文采用玻璃微珠 (GB) 填充高密度聚乙烯 (HDPE) 体系, 研究了颗粒体积分数、界面强度和拉伸速率对 GB/HDPE 复合材料力学行为的影响。

## 1 材料及试验方法

玻璃微珠的平均粒径为  $30\mu\text{m}$ , 以两种不同方式对其进行表面处理, 随后与 HDPE 共混, 用双螺杆挤出机挤出造粒, 然后注塑成拉伸样条。表 1 中给出所研究的六种材料的特征及实验条件。拉伸实验是在 MTS810 实验机上完成的。试样的尺寸按照国际标准 ASTM-D638M。将拉伸实验中断裂的和经液氮浸泡后脆断的试样断面喷金后在扫描电镜 (Scanning Electron Microscopy) 下观察断口形貌。

收稿日期: 1999-07-02

基金项目: 国家自然科学基金(19872007)

作者简介: 曹珂(1977-), 女, 硕士研究生

表 1 研究所用 GB/HDPE 体系

Table 1 GB/HDPE system used in this study

Number	GB volume fraction	Tensile rate	Coupling agent	State of interface
BU 4—1 BU 4—2 BU 4—3	5%	5mm/min 20mm/min 50mm/min	Titanate (NDZ-101)	Physical entanglement
BU 5—1 BU 5—2 BU 5—3	15%	5mm/min 20mm/min 50mm/min		
BU 6—1 BU 6—2 BU 6—3	25%	5mm/min 20mm/min 50mm/min		
BU 7—1 BU 7—2 BU 7—3	5%	5mm/min 20mm/min 50mm/min	Silane (KH550)	Chemical bonding
BU 8—1 BU 8—2 BU 8—3	15%	5mm/min 20mm/min 50mm/min		
BU 9—1 BU 9—2 BU 9—3	25%	5mm/min 20mm/min 50mm/min		

## 2 结果与讨论

图 1、图 2 给出各种材料的拉伸应力-应变关系曲线。表 2、表 3 给出实验中所用六种 GB/HDPE 复合材料的实验结果。

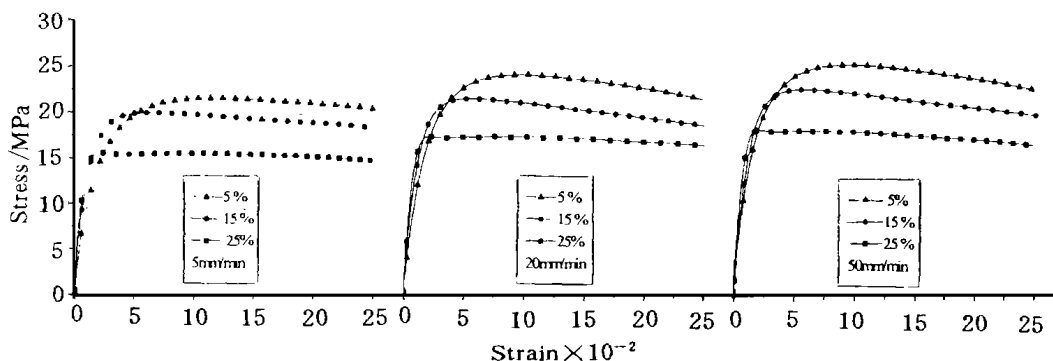


图 1 经钛酸酯处理 GB/HDPE 的拉伸应力-应变曲线

Fig. 1 Tensile stress-strain curves of GB/HDPE treated with KH550

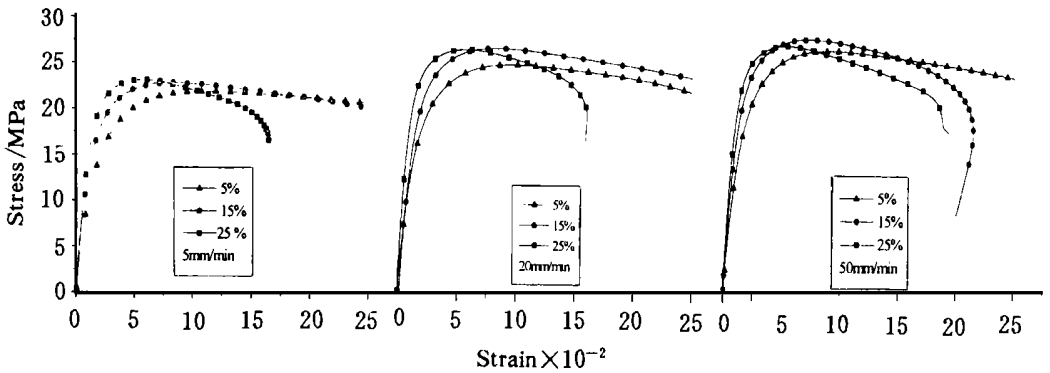


图2 经KH550处理GB/HDPE的拉伸应力-应变曲线

Fig.2 Tensile stress-strain curves of GB/HDPE treated with KH550

表2 纯HDPE和GB/HDPE的杨氏模量(GPa)

Table 2 Young's modulus(GPa) of pure HDPE and GB/HDPE

Tensile rate/mm · min <sup>-1</sup>	Pure HDPE	BU 4	BU 5	BU 6	BU 7	BU 8	BU 9
5	0.96	1.03	1.63	2.09	1.19	1.73	2.20
20	1.10	1.25	1.77	2.37	1.45	1.82	2.51
50	1.24	1.62	1.93	2.56	1.49	2.04	2.67

表3 纯HDPE和GB/HDPE的拉伸强度(MPa)

Table 3 Tensile strength(MPa) of pure HDPE and GB/HDPE

Tensile rate/mm · min <sup>-1</sup>	Pure HDPE	BU 4	BU 5	BU 6	BU 7	BU 8	BU 9
5	19.6	21.4	19.8	15.6	21.8	22.8	23.1
20	21.7	23.9	21.0	17.2	23.8	25.5	25.4
50	23.0	25.4	22.7	18.2	26.0	26.0	26.5

## 2.1 颗粒体积分数对GB/HDPE复合材料力学性能的影响

由实验结果可知,各种GB/HDPE材料在三种拉伸速率下的杨氏模量均随GB体积分数的增加而上升。因为高模GB对包裹于其表面的HDPE基体有束缚作用,限制聚合物分子链的运动,使分子运动能力减弱,反映在宏观上便是杨氏模量的增加。当填料体积分数增加时,相邻填料粒子间的基体层变得相对薄了,粒子之间相互作用增强,导致粒子周围基体产生高的应力三轴度,分子链移动更加困难,使得模量增大。

对于经钛酸酯处理过的GB/HDPE,当GB体积分数为5%时,填充体系的拉伸强度大于纯基体,当GB体积分数为15%,25%时,出现拉伸强度低于纯基体的情况。可见拉伸强度

随 GB 体积分数的增加先上升再下降(如图 3a 所示);而对于经 KH550 处理过的 GB/HDPE, 三种体积分数的填充体系都具有高于纯基体的拉伸强度, 且拉伸强度均随 GB 体积分数增加而缓慢上升(如图 3b 所示)。

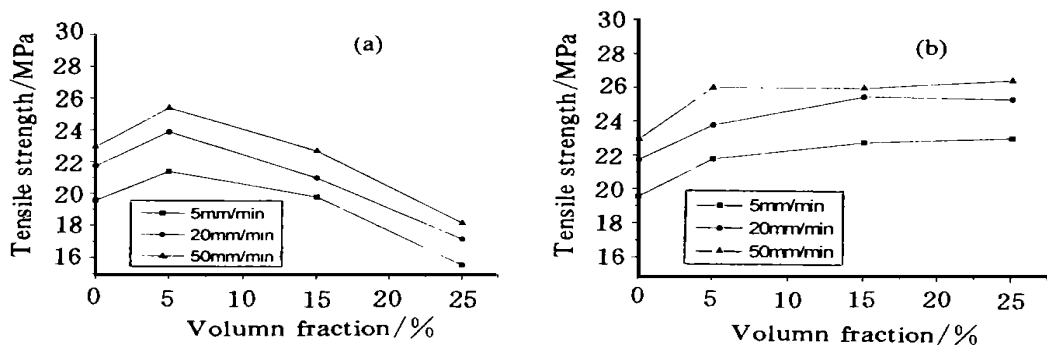


图3 体积分数和界面强度对拉伸强度的影响 (a)弱界面; (b)强界面

Fig. 3 Effect of volume fraction and interface bonding strength on tensile strength (a) weak interface; (b) strong interface

## 2.2 界面强度对 GB/HDPE 复合材料力学性能的影响

不同的界面强度对填充体系模量的影响并不显著, 但是对填充体系的拉伸强度的影响却明显不同, 从图 3 中的曲线比较可看出界面的影响。对于弱界面的 GB/HDPE, 由于界面过早脱粘形成孔洞, 导致材料的承载能力下降。故填料与基体粘结强度低不利于提高拉伸强度。而 GB 包覆一层 KH550 后, 易于被 HDPE 浸润、亲和。KH550 上的接枝基团可增强 GB 与基体的界面粘结, 使得界面能更好地传递应力, 从而提高了材料的拉伸强度。可见, 采用 KH550 对填料进行表面处理, 其效果优于钛酸酯。

## 2.3 拉伸速率对 GB/HDPE 复合材料力学性能的影响

由实验数据和图 4 可知, 不同体积分数和不同处理方式的 GB/HDPE 材料, 杨氏模量、拉伸强度均随拉伸速率的增加而增加。这主要是因为拉伸速率影响聚合物的分子链运动, 进而影响玻璃化温度, 最终影响 GB/HDPE 的力学性能。

## 2.4 断口形貌观察

由图 5 可知, GB 的外观近似于规则的球状, 无明显的可引发应力集中的棱角。当外力作用到 GB 时, 圆滑的表面能迅速将外力分散并有效地吸收能量, 从形状上讲, GB 是适于用作增韧的无机刚性粒子。

另外可看到, 试样的破坏均表现为界面脱粘, 填料脱落, 但两种不同处理方式的不同之处在于: 经钛酸酯处理过的 GB 表面光洁, 与基体发生明显的界面脱粘, 说明钛酸酯没有达到明显改善界面粘结的目的; 而经 KH550 处理过的 GB 表面有附着物存在, 且与基体仍有联结, 说明基体对填料的浸润性好, 填料与基体粘结好。

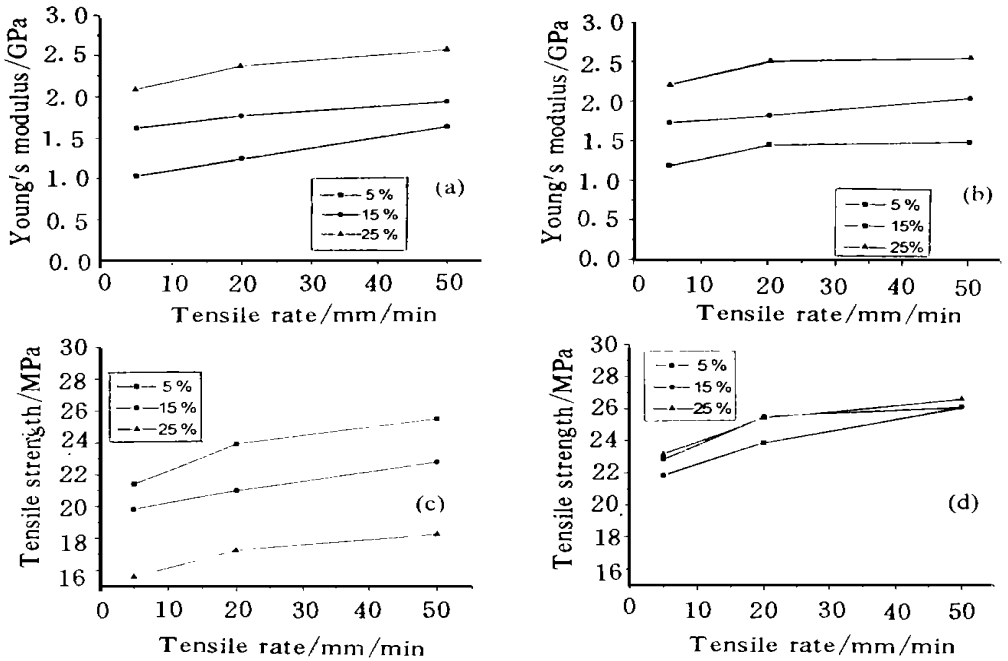


图4 拉伸速率对模量和拉伸强度的影响 (a),(c)弱界面;(b),(d)强界面

Fig.4 Effect of tensile rate on Young's modulus and tensile strength  
(a),(c) weak interface;(b),(d) strong interface

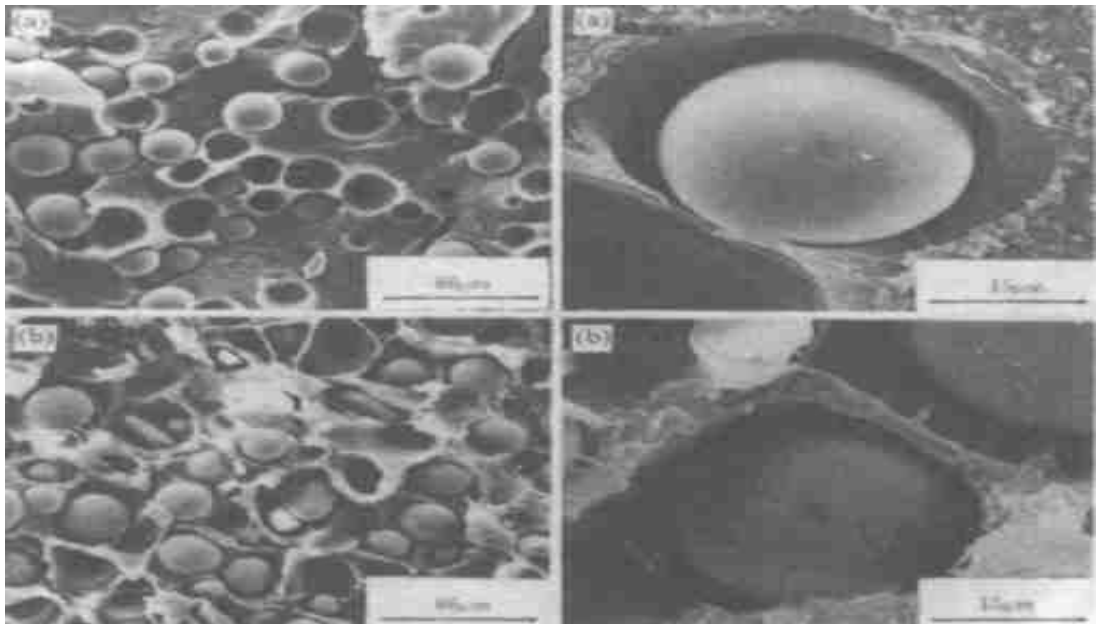


图5 各种材料拉伸断口的SEM照片 (a)弱界面;(b)强界面

Fig.5 SEM micrographs of the fracture surfaces (a) weak interface;(b) strong interface

### 3 结 论

(1) 刚性粒子填充体系的杨氏模量随颗粒体积分数的增加而上升, 而拉伸强度的变化则与界面粘结强度有关, 对于弱界面的材料, 其拉伸强度随颗粒体积分数的增加而下降; 对于强界面的材料则是随颗粒体积分数的增加而缓慢上升。

(2) 填充体系的杨氏模量、拉伸强度均随拉伸速率的上升而增大, 这一现象反映出聚合物的速率相关性。

(3) 经钛酸酯处理过的 GB/HDPE, 由于界面粘结弱而出现填充体系拉伸强度低于纯基体的情况, 而 KH550 能明显改善填料与基体的相容性和界面粘结, 从而提高材料的拉伸强度。可见, 用 KH550 对 GB/HDPE 进行处理, 其效果好于钛酸酯。

#### 参考文献:

- [1] KURAUCHI T, OHTA T. Energy absorption in blends of polycarbonate with ABS and SAN. *J Mat Sci*, 1984, 19: 1699 ~ 1709
- [2] KOO K K, INOUE T, MIUASAKA K. Toughened plastic consisting of brittle particle with ductile matrix. *Polym Eng Sci*, 1985, 25(12): 741 ~ 746
- [3] ANGOLA J C, FUJITA Y, SAKAI T, et al. Compatibilizer-aided toughening in polymer blends consisting of brittle polymer particles dispersed in a ductile polymer matrix. *J Polym Sci Polym Phys*, 1988, 26: 807 ~ 816
- [4] 李东明, 漆宗能. 非弹性体增韧-聚合物增韧的新途径. *高分子通报*, 1989(3): 32 ~ 38
- [5] 刘春晓, 朱晓光, 漆宗能, 等. HDPE/CaCO<sub>3</sub> 复合体系脆韧转变及逾渗分析. *高分子材料形变损伤与破坏讨论会文集* 92. 275 ~ 282

## Tensile properties of GB/HDPE composites and their influence factors

CAO Ke<sup>1</sup>    BAI Shu-lin<sup>1</sup>    CHEN Jian-kang<sup>2</sup>    YU Zhong-zhen<sup>3</sup>

(1. Department of Mechanics and Engineering Science, Peking University, Beijing 100871, China;

2. Yangzhou University, Yangzhou 225009, China; 3. Institute of Chemistry, Academia Sinica,

Beijing 100080, China)

**Abstract:** The effects of particle volume fraction, tensile rate and interface bonding strength on the properties of GB/HDPE composites were studied by tensile test and SEM observation. The results show: when the filler surface treatment is moderate, both the Young's modulus and tensile strength of GB/HDPE rise with the increase of particle volume fraction, tensile rate and interface bonding strength.

**Key words:** tensile strength; Young's modulus; volume fraction; tensile rate; interface bonding strength