

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.12.010

# PE-LD/PE-UHMW 复合材料的制备工艺及拉伸性能

杜增锋,王旭,郑宏亮,汪东升

(安徽工程大学纺织服装学院,安徽芜湖 241000)

**摘要:**以低密度聚乙烯(PE-LD)薄膜为基体,超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)纤维为增强体,采用热压成型的方法制备 PE-LD/PE-UHMW 复合材料层合板。在成型压力为 2 MPa、保压时间为 10 min 的工艺条件下,研究了不同热压温度、不同纤维体积分对复合材料拉伸性能的影响。采用差示扫描量热仪和 X 射线衍射仪对层合板进行了热分析和晶型转变表征。采用扫描电子显微镜对层合板的断裂处观察,分析复合材料的破坏机理。结果表明,在热压的过程中,由于 PE-UHMW 纤维熔融再结晶,形成了新的晶型。最佳的热压温度为 140℃,在此条件下,随着纤维体积分数的增大,复合材料的拉伸强度呈现出先增大后减小的趋势,当 PE-UHMW 纤维体积分数为 20% 时达到最大,其值为  $(286.17 \pm 7.42)$  MPa,断裂伸长率为  $(8.84 \pm 0.86)\%$ 。在不损伤 PE-UHMW 纤维主体力学性能的前提下,纤维表面发生熔融,有利于纤维与基体之间界面结合力的增强,从而提高 PE-LD/PE-UHMW 复合材料的力学性能。

**关键词:**超高分子量聚乙烯;低密度聚乙烯;层合板;熔融结晶;破坏机理

**中图分类号:** TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)12-0056-05

## Preparation Process and Tensile Properties of PE-LD/PE-UHMW Composites

Du Zengfeng, Wang Xu, Zheng Hongliang, Wang Dongsheng

(College of Textile and Clothing, Anhui Polytechnic University, Wuhu 241000, China)

**Abstract :** Ultra-high molecular weight polyethylene (PE-UHMW) fiber bundles were used as reinforcements and low-density polyethylene (PE-LD) films were used as matrix, PE-LD/PE-UHMW composite laminates were prepared by hot press forming. The effects of different hot pressing temperature and different fiber volume fraction on the tensile properties of the composites were studied under the conditions of molding pressure of 2 MPa and holding time of 10 min. The laminates were subjected to thermal analysis and crystal structure characterization using a differential scanning calorimeter and an X-ray diffractometer. The fracture mode of the fractured laminate was observed by scanning electron microscopy, and the failure mechanism of the composite was analyzed. The results show that, during the hot pressing process, a new crystal form is formed due to melt recrystallization of PE-UHMW fibers. The optimum hot pressing temperature is 140℃. At this temperature, with the increase of fiber volume fraction, the tensile strength of the composites increases at first and then decreases. When the fiber volume fraction is 20%, the maximum tensile strength is reached and is  $(286.17 \pm 7.42)$  MPa, the elongation at break is  $(8.84 \pm 0.86)\%$ . On the premise of not damaging the mechanical properties of PE-UHMW fiber, the melting of PE-UHMW fiber surface is beneficial to the enhancement of the interfacial bonding force between the fiber and the matrix, the mechanical properties of PE-LD/PE-UHMW composites are improved.

**Keywords :** ultra-high molecular weight polyethylene ; low-density polyethylene ; laminates ; melting crystallization ; failure mechanism

为提高材料的力学性能,用纤维增强基体的方式是材料发展的必然趋势之一<sup>[1]</sup>。纤维增强复合材料中纤维是承载体,基体起保护、固结纤维及载荷

传递的作用。超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)纤维是继芳纶纤维后,又一类具有高度取向伸直链结构的有机纤维<sup>[2]</sup>。PE-UHMW 纤维增强树脂基复合材

**基金项目:**安徽工程大学国家自然科学基金预研基金项目(2015yy02),安徽省高校优秀青年骨干人才国内外访学研修项目(gxfx2017045),安徽工程大学科研启动基金项目(2012YQQ008)

**通讯作者:**王旭,主要研究方向为复合材料制备及性能研究 E-mail: wangxu\_ahpu@hotmail.com

**收稿日期:** 2019-10-16

**引用格式:**杜增锋,王旭,郑宏亮,等. PE-LD/PE-UHMW 复合材料的制备工艺及拉伸性能[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(12): 56-60.

Du Zengfeng, Wang Xu, Zheng Hongliang, et al. Preparation process and tensile properties of PE-LD/PE-UHMW composites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(12): 56-60.

料具有高强度、高模量的特点,同时具有良好的耐化学腐蚀、耐冲击和抗切割性能等优点<sup>[3-4]</sup>。此外,原材料聚乙烯的资源丰富,造价较低,被广泛应用于军事、汽车制造、船舶制造、医疗器械、体育运动器材等领域<sup>[5-7]</sup>。

为提高 PE-UHMW 纤维增强树脂复合材料的力学性能,研究者提出了很多方法。邱军等<sup>[8]</sup>采用紫外接枝和与芳纶纤维混杂的方式改善 PE-UHMW 纤维的缺点,研究了接枝单体种类、浓度和纤维混杂等对 PE-UHMW 纤维增强环氧树脂 (EP) 复合材料性能的影响。Wang Lei 等<sup>[9]</sup>采用臭氧预处理和紫外接枝技术对 PE-UHMW 纤维表面进行改性,以提高 PE-UHMW 纤维增强橡胶复合材料的界面性能。李瑞培等<sup>[10]</sup>为增强 PE-UHMW 纤维与 EP 基体之间的界面粘结强度,采用重铬酸钾溶液对 PE-UHMW 纤维进行表面改性并制备了 PE-UHMW 纤维增强 EP 复合材料。田孟琪等<sup>[11]</sup>利用正交实验方法,对 PE-UHMW 纤维进行空气低温等离子体处理,测试不同处理条件下 PE-UHMW 纤维的力学和表面摩擦性能,并对多指标正交实验结果进行了优化分析。张恒等<sup>[12]</sup>通过单相或多相纳米材料填充改性 PE-UHMW 纤维,使复合材料的性能得到改善和提高。

由于 PE-UHMW 纤维表面呈非极性且浸润性差,表面改性处理都会对纤维造成损伤。笔者以 PE-UHMW 纤维为增强体,低密度聚乙烯 (PE-LD) 薄膜为基体,以自增强的方式,利用相似相容的原理,通过热压制备 PE-LD/PE-UHMW 复合材料,以期提高基体与纤维之间的粘结性。另外,以 PE-UHMW 纤维为增强体、PE-LD 薄膜为基体制备的复合材料回收时无需将两种物质分离,可以直接加工利用,是一种复合环保要求的材料。

PE-LD/PE-UHMW 复合材料的热压制备过程中,温度与纤维体积分数是至关重要的工艺参数,其对材料拉伸强度和破坏失效产生重要的影响。因此,着重研究了不同温度和纤维体积分数下材料的拉伸性能,结合差示扫描量热 (DSC) 法、X 射线衍射 (XRD) 和扫描电子显微镜 (SEM) 进行了相应分析。研究结果为 PE-LD/PE-UHMW 复合材料的制备提供了参考依据。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

PE-UHMW 纤维: 规格为 LY1200D/920F, 密

度  $0.97 \text{ g/cm}^3$ , 中国石化仪征化纤股份有限公司;

PE-LD 薄膜: 厚度  $0.05 \text{ mm}$ , 密度  $0.92 \text{ g/cm}^3$ , 山东齐旺达集团石油化工公司。

### 1.2 主要设备及仪器

平板硫化机: YLJ-HP300 型, 安徽科晶材料有限公司;

电子万能试验机: WDW-20 型, 济南天辰试验机制造有限公司;

DSC 仪: DSC-60A 型, 日本岛津公司;

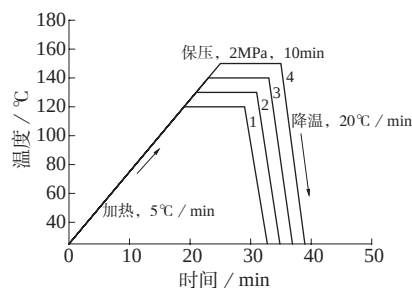
XRD 仪: D8 型, 德国布鲁克公司;

SEM: S-4800 型, 日本日立公司。

### 1.3 PE-LD/PE-UHMW 复合材料的制备

(1) 不同热压温度的 PE-LD/PE-UHMW 复合材料的制备。

将 PE-LD 薄膜和 PE-UHMW 纤维束平铺到模具上之后, 通过平板硫化机热压, 制备成 PE-LD/PE-UHMW 复合材料试样。热压过程分为升温、保压和冷却三个过程, 如图 1 所示。从室温升至设定热压温度的升温速率为  $5^\circ\text{C/min}$ , 达到设定热压温度后施加  $2 \text{ MPa}$  的压力, 保压时间为  $10 \text{ min}$ , 然后在  $2 \text{ MPa}$  的压力下进行冷却, 冷却速率为  $20^\circ\text{C/min}$ 。



热压温度: 1—120°C; 2—130°C; 3—140°C; 4—150°C

图 1 热压法制备复合材料的工艺图

(2) 不同纤维体积分数 PE-LD/PE-UHMW 复合材料的制备。

选择热压温度为  $140^\circ\text{C}$ , 采用相同工艺制备了 PE-UHMW 纤维体积分数分别为 5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% 的 6 类试样。纤维体积分数计算如式 (1) 所示。

$$V_f = [nm / (\rho abd)] \times 100\% \quad (1)$$

式中:  $V_f$ ——纤维的体积分数, %;

$n$ ——纤维的根数;

$m$ ——单束纤维束的质量, g;

$\rho$ ——纤维的密度,  $\text{g/cm}^3$ ;

$a, b, d$ ——试样的长度、宽度、厚度, cm。

#### 1.4 测试与表征

拉伸强度按 GB/T 1447-2005 测试,拉伸速率为 5 mm/min;

DSC 分析: 保护气体为氮气,测试温度为 20 ~ 200℃,升温速率为 5℃/min;

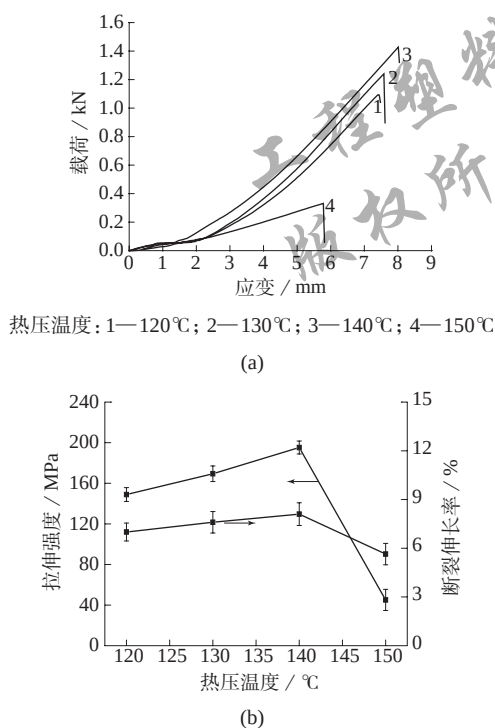
XRD 分析: 采用  $\text{CuK}\alpha$  靶 ( $\lambda=0.154$  nm), 电压 40 kV, 电流 30 mA, 衍射扫描范围  $5^\circ\sim 40^\circ$ , 扫描速度  $2^\circ/\text{min}$ ;

SEM 分析: 将拉伸试样断面进行喷金处理,测试电压 5 kV。

## 2 结果与讨论

### 2.1 热压温度对 PE-LD/PE-UHMW 复合材料力学性能的影响

图 2a 为不同热压温度的 PE-LD/PE-UHMW 复合材料拉伸载荷-应变曲线,图 2b 为不同热压温度的复合材料拉伸性能。制备的复合材料纤维体积分数为 10%,成型压力为 2 MPa,保压时间为 10 min。



a—拉伸载荷-应变曲线; b—拉伸性能  
图2 不同热压温度的 PE-LD/PE-UHMW 复合材料的拉伸曲线和性能

由图 2 可知,热压温度对 PE-LD/PE-UHMW 复合材料拉伸性能影响较大。在其它条件不变的情况下,拉伸强度和断裂伸长率随着温度的升高而增大并在 140℃ 时达到最大,其拉伸强度为  $(195.25 \pm 6.45)$  MPa, 断裂伸长率为  $(8.1 \pm 0.7)\%$ 。

这是因为热压温度在 120℃ 时, PE-LD 熔体流动性较小,对纤维的渗透和浸渍效果不好,在受到载荷时,纤维易从基体中抽拔出来,导致其拉伸强度较低。随温度的升高, PE-LD 的熔体黏度下降,分子间的作用力减弱,流动性增加,有利于基体对 PE-UHMW 纤维的渗透和浸渍,有利于形成良好的界面使得 PE-UHMW 纤维与 PE-LD 基体的粘结效果增强,提高了材料拉伸强度。当热压温度达到 140℃, 纤维表面发生少量熔融,与基体粘结的效果更好,同时未损伤纤维的主体力学性能,拉伸强度达到最大值。然而当热压温度达到 150℃ 时,拉伸强度急剧下降到  $(45.08 \pm 10.42)$  MPa, 断裂伸长率下降到  $(5.64 \pm 0.66)\%$ 。导致这一现象的原因是温度过高,使 PE-UHMW 纤维熔融,从而大大降低了复合材料的拉伸强度。

### 2.2 不同纤维体积分数对 PE-LD/PE-UHMW 复合材料力学性能的影响

图 3 为不同 PE-UHMW 纤维体积分数的 PE-LD/PE-UHMW 复合材料的拉伸性能,热压温度为 140℃,成型压力为 2 MPa,保压时间为 10 min。

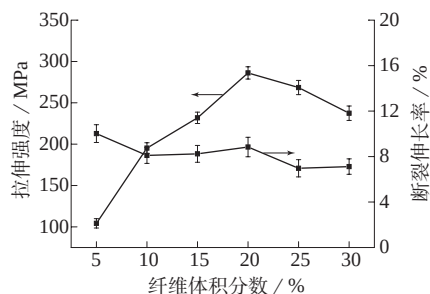
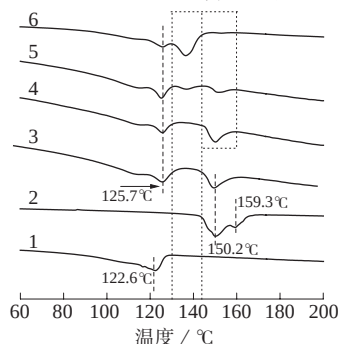


图3 不同纤维体积分数的 PE-LD/PE-UHMW 复合材料的拉伸性能

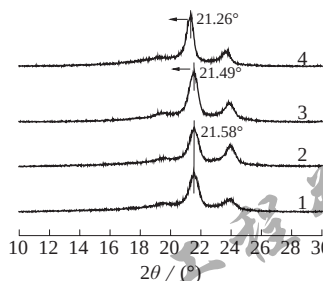
由图 3 可知,随着 PE-UHMW 纤维体积分数的增加, PE-LD/PE-UHMW 复合材料的拉伸强度先升高后下降,断裂伸长率总体呈下降趋势。拉伸强度在纤维体积分数为 20% 时达到最大值,为  $(286.17 \pm 7.42)$  MPa, 此时的断裂伸长率为  $(8.84 \pm 0.86)\%$ 。纤维体积分数小于 20% 时,尽管 PE-LD 熔体能够较好地浸渍 PE-UHMW 纤维,形成一个良好的粘结作用,但是 PE-UHMW 纤维为主体受载荷部分,纤维较少导致拉伸强度较小。纤维体积分数大于 20% 时, PE-LD/PE-UHMW 复合材料的拉伸强度有所下降,其主要原因是纤维含量增加后易产生基体难以渗透到纤维内部的现象,基体与纤维不能形成良好的浸润,导致复合材料拉伸强度有所下降。

### 2.3 PE-LD/PE-UHMW 复合材料的熔融结晶行为

图4为原料及不同热压温度下 PE-LD/PE-UHMW 复合材料的 DSC 曲线,图5为不同热压温度下 PE-LD/PE-UHMW 复合材料的 XRD 图谱。



1—PE-LD 薄膜; 2—PE-UHMW 纤维;  
复合材料热压温度: 3—120℃; 4—130℃; 5—140℃; 6—150℃  
图4 原料及 PE-LD/PE-UHMW 复合材料的 DSC 曲线

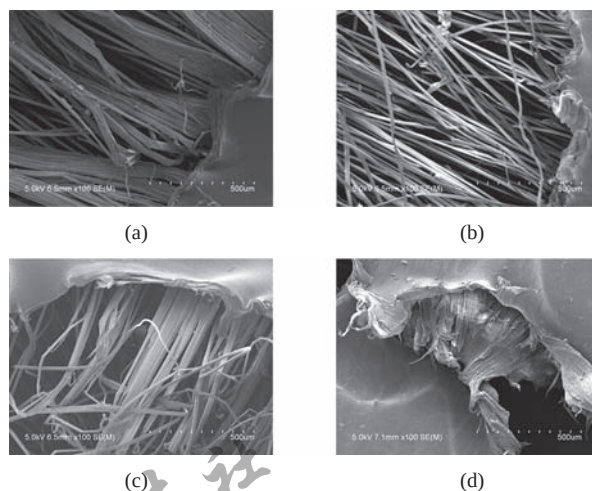


热压温度: 1—120℃; 2—130℃; 3—140℃; 4—150℃  
图5 PE-LD/PE-UHMW 复合材料的 XRD 图谱

由图4可以看出, PE-LD 基体的 DSC 曲线只出现单一的吸热峰, 峰值温度为 122.6℃, 焓变较小。PE-UHMW 纤维的 DSC 曲线有 2 个吸热峰, 峰值温度分别为 150.2、159.3℃, 焓变较大<sup>[13]</sup>。可以确定 PE-LD/PE-UHMW 的制备温度区间为 120~150℃。热压温度为 120℃和 130℃时, 复合材料 DSC 曲线出现 2 个吸热峰, 分别为热压成型之后 PE-LD 基体的吸热峰与 PE-UHMW 纤维的吸热峰。在当热压温度达到 140℃时, PE-UHMW 纤维的吸热峰变小, 并且在 130~143℃的位置出现了新的吸热峰, 这种现象是由于部分 PE-UHME 纤维表面发生了熔融再结晶而造成的。在当热压温度达到 150℃时, 在 143~160℃位置的吸热峰几乎消失, 130~143℃的吸热峰变宽变大, 这种现象归因于大量的 PE-UHMW 纤维发生熔融再结晶。由图5的 XRD 图谱可以看出, 热压温度为 120℃和 130℃时, 衍射峰的位置基本未变。当温度升高到 140℃和 150℃时, 衍射峰的位置发生了偏移, 说明聚合物熔融再结晶, 形成了新的晶体结构<sup>[14-17]</sup>。

### 2.4 PE-LD/PE-UHMW 复合材料的断面形貌特征

图6为不同热压温度下 PE-LD/PE-UHMW 复合材料的断面形貌图, 其中成型压力为 2 MPa, 保压时间为 10 min, 纤维体积分数为 20%。



热压温度: a—120℃; b—130℃; c—140℃; d—150℃  
图6 PE-LD/PE-UHMW 复合材料的断面形貌

由图6a、图6b可以看出, 在断面处, 纤维表面几乎没有基体附着, 存在大量纤维抽拔的现象。说明较低的热压温度下 PE-UHMW 纤维与 PE-LD 基体结合较差, 从而导致复合材料的拉伸强度较低, 这与图2所示的拉伸性能反映的现象一致。由图6c可以看出, 在断面处纤维表面明显有基体附着且有部分纤维发生断裂。这表明随着热压温度的上升, PE-LD 大分子的流动性增加, 基体渗透到纤维内部, 纤维表面发生少量熔融, 与基体形成良好的界面, 有利于提高材料的拉伸强度。由图6d可以看出, 当热压温度达到 150℃时, 在拉伸试样的断面处几乎看不出纤维的形态, 这种现象主要由于温度过高使得 PE-UHMW 纤维融化造成的, 温度过高破坏了纤维的力学性能, 导致复合材料的拉伸强度大幅度降低。

### 3 结论

(1) 在成型压力为 2 MPa, 保压时间为 10 min 的工艺条件下, 热压温度为 140℃、纤维体积分数为 20% 时, PE-LD/PE-UHMW 复合材料的拉伸性能较好, 其拉伸强度为  $(286.17 \pm 7.42)$  MPa。

(2) 在热压温度 140℃附近, PE-UHMW 纤维表面部分与 PE-LD 基体发生熔融再结晶, 形成了新的晶体结构, 有利于改善界面粘结性能。

#### 参考文献

- [1] 李春阳, 李微微, 李瑞培, 等. 超高分子量聚乙烯纤维复合表面改性及其橡胶基复合材料的力学性能 [J]. 复合材料学报, 2015, 32 (2): 409-419.

- Li Chunyang, Li Weiwei, Li Ruipei, et al. Compound surface modification of ultra-high molecular weight polyethylene fiber and mechanical properties of its rubber matrix composites[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2015, 32(2):409–419.
- [2] 刘鹏,徐超,张兆,等. 超高分子量聚乙烯单丝的制备与性能[J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(8):29–33.
- Liu Peng, Xu Chao, Zhang Zhao, et al. Preparation and properties of ultra high molecular weight polyethylene monofilament[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(8):29–33.
- [3] 孙山峰,代士维,徐绍魁. 超高分子量聚乙烯纤维的性能与应用[J]. *当代化工研究*, 2019(7):97–98.
- Sun Shanfeng, Dai Shiwei, Xu Shaokui. Properties and application of ultra-high molecular weight polyethylene fiber[J]. *Modern Chemical Research*, 2019(7):97–98.
- [4] 杨萌,赵宁,徐坚. 超高分子量聚乙烯功能复合材料及其应用[J]. *高分子通报*, 2018(8):25–32.
- Yang Meng, Zhao Ning, Xu Jian. Ultra-high molecular weight polyethylene -based functional composites and applications[J]. *Polymer Bulletin*, 2018(8):25–32.
- [5] 苏罗川,宜晨虹,刘文杰. 超高分子量聚乙烯纤维复合材料的应用及其抗侵略性能研究[J]. *化工新型材料*, 2019, 47(1):198–201.
- Su Luochuan, Yi Chenhong, Liu Wenjie. Ultra-high molecular weight polyethylene fiber reinforced composite and its ballistic performance[J]. *New Chemical Materials*, 2019, 47(1):198–201.
- [6] 吴利伟,王伟,林佳弘,等. 芳纶/超高分子量聚乙烯织物增强聚氨酯夹芯复合材料制备及其力学性能[J]. *纺织学报*, 2019, 40(7):64–70.
- Wu Liwei, Wang Wei, Lin Jiahong, et al. Preparation and mechanical properties of aramid / ultra-high molecular weight polyethylene fabric reinforced polyurethane sandwich composite[J]. *Journal of Textile Research*, 2019, 40(7):64–70.
- [7] Mcdaniel P B, Deitzel J M, Gillespie J W. Structural hierarchy and surface morphology of highly drawn ultra high molecular weight polyethylene fibers studied by atomic force microscopy and wide angle X-ray diffraction[J]. *Polymer*, 2015, 69:148–158.
- [8] 邱军,王增义,孙茜,等. 表面改性和混杂对超高分子量聚乙烯纤维/环氧树脂复合材料性能的影响[J]. *材料研究学报*, 2015, 29(11):807–813.
- Qiu Jun, Wang Zengyi, Sun Xi, et al. Effect of surface modification and hybridization of UHMWPE fibers on performance of their composites with epoxy resin[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 2015, 29(11):807–813.
- [9] Wang Lei, Gao Shangbing, Wang Junjun, et al. Surface modification of UHMWPE fibers by ozone treatment and UV grafting for adhesion improvement[J]. *The Journal of Adhesion*, 2018, 94(1):30–45.
- [10] 李瑞培,李微微,孟立,等. 超高分子量聚乙烯纤维的液相氧化改性及其环氧树脂基复合材料的力学和摩擦性能[J]. *材料导报*, 2016, 30(4):41–46.
- Li Ruipei, Li Weiwei, Meng Li, et al. Liquid-phase oxidation modification of ultra-high molecular weight polyethylene fiber and mechanical / tribological properties of the corresponding fiber-reinforced epoxy resin composites[J]. *Materials Reports*, 2016, 30(4):41–46.
- [11] 田孟琪,杨建忠,高宾. 低温等离子体处理 UHMWPE 纤维表面性能的多指标优化[J]. *合成纤维*, 2017, 46(8):26–30, 37.
- Tian Mengqi, Yang Jianzhong, Gao Bin. Multi-target optimization of surface properties of UHMWPE fiber treated by low temperature plasma[J]. *Synthetic fiber*, 2017, 46(8):26–30, 37.
- [12] 张恒,王李波,高蓉,等. 纳米改性增强超高分子量聚乙烯复合材料研究进展[J]. *材料导报*, 2016, 30(5):33–39.
- Zhang Heng, Wang Libo, Gao Yupeng, et al. Research progress of nano-modified ultra-high molecular weight polyethylene composites[J]. *Materials Reports*, 2016, 30(5):33–39.
- [13] 何正洋,潘志娟. 超高分子量聚乙烯纤维的结构与性能[J]. *现代丝绸科学与技术*, 2018, 33(4):5–7.
- He Zhengyang, Pan Zhijuan. Crystallization structure and properties of UHMWPE fiber[J]. *Modern Silk Science & Technology*, 2018, 33(4):5–7.
- [14] 蒋红梅,唐劲松. 超高分子量聚乙烯非等温结晶行为及其结晶动力学[J]. *工程塑料应用*, 2019, 47(8):114–117, 123.
- Jiang Hongmei, Tang Jinsong. Non-isothermal crystallization behavior and kinetics of PE-UHMW[J]. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(8):114–117, 123.
- [15] Lyu Fei, Chen Xiaowei, Wan Caixia, et al. Deformation of ultrahigh molecular weight polyethylene precursor fiber: Crystal slip with or without melting[J]. *Macromolecules*, 2017, 50(17):6385–6395.
- [16] 王遂,彭炯,王建. UHMWPE 纤维增强 LDPE 复合材料的界面形态研究[J]. *材料科学与工艺*, 2017, 25(1):92–96.
- Wang Sui, Peng Jiong, Wang Jian. Interfacial morphology of UHMWPE fiber reinforced LDPE composites[J]. *Materials Science and Technology*, 2017, 25(1):92–96.
- [17] 赵世成,俞欣,叶纯麟,等. 结晶条件对超高分子量聚乙烯熔融再结晶行为的影响[J]. *工程塑料应用*, 2016, 44(6):59–62.
- Zhao Shicheng, Yu Xin, Ye Chunlin, et al. Effect of crystallization conditions on melt recrystallization behavior of PE-UHMW[J]. *Engineering Plastics Application*, 2016, 44(6):59–62.