

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.03.007

钢丝绳涂覆 PE-HD 及其复合材料聚集态结构研究 *

梅文杰^{1,2}, 刘振宇^{1,2}, 王章凯^{1,2}, 袁野¹, 熊玉竹^{1,2}

(1. 贵州大学材料科学与冶金工程学院, 贵阳 550003; 2. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014)

摘要: 将高密度聚乙烯 (PE-HD)、低密度聚乙烯 (PE-LD)、聚乙烯-辛烯共聚弹性体 (POE) 经双螺杆挤出机制成不同比例的 PE-HD/PE-LD 材料。采用差示扫描量热 (DSC) 仪和 X 射线衍射 (XRD) 仪分析了不同厚度下 PE-HD 及其 PE-HD/PE-LD 复合材料的聚集态结构。DSC 实验表明复合材料相容性良好且形成了共晶, XRD 结果则显示材料的拉伸强度与其结晶度和晶粒尺寸都有关。

关键词: 高密度聚乙烯; 复合材料; 差示扫描量热仪; X 射线衍射仪

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)03-0026-04

Study on PE-HD and Its Composite Aggregation Struture Used for Wire Rope Coated Material

Mei Wenjie^{1,2}, Liu Zhenyu^{1,2}, Wang Zhangkai^{1,2}, Yuan Ye¹, Xiong Yuzhu^{1,2}

(1. College of Materials Science and Metallurgy Engineering, Guizhou University, Guiyang 550003, China;

2. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China)

Abstract: High density polyethylene(PE-HD), low density polyethylene(PE-LD) and polyethylene-octene copolymer elastomer(POE) were extruded into different proportion PE-HD/PE-LD material by twin-screw extruder. The aggregation structure of PE-HD and its composites under different thickness were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and X-ray diffraction instrument(XRD). DSC experiment show good compatibility of composites and form eutectic. XRD results display that tensile strength are both related to its crystallinity and grain size.

Keywords: high density polyethylene; composite; differential scanning calorimetry; X-ray diffraction instrument

齐祥安^[1]在研究涂层体系缺陷时,提出涂层在使用过程中会受到物理化学和机械两方面的作用,既会发生物理失效也会发生化学失效,所以需要在物理和化学共同作用下选择涂层厚度。一方面涂覆层的厚度太厚,会使材料的韧性太差,经过定滑轮产生弯曲疲劳和高强度的压缩力,很容易出现裂纹,使材料快速失效^[2-3]。且在合绳口还可能出现严重集塑现象,造成材料浪费,增加了生产成本。另一方面,当涂层过薄,就可能造成钢丝绳股包不住现象,或者经过挤压、弯曲容易断裂、脱落,严重影响钢丝绳的使用寿命。

在研究不同厚度 PE-HD 基础力学性能、磨损疲劳性能、弯曲疲劳性能基础上,笔者将分析不同厚度 PE-HD 及其复合材料的聚集态结构变化。

1 实验部分

1.1 主要原材料

高密度聚乙烯 (PE-HD): TR144, 中国石油化工股份有限公司茂名分公司;

低密度聚乙烯 (PE-LD): 951-050, 中国石化

工股份有限公司茂名分公司;

聚乙烯-辛烯共聚弹性体 (POE): CMG9805, 上海日之升新技术发展有限公司。

1.2 主要设备及仪器

注塑机: PL860 / 290v 型, 无锡海天机械有限公司;

万能试验机: WDW-10 型, 济南耐而试验机有限公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: STA409PC 型, 德国耐驰公司;

X 射线衍射 (XRD) 仪: XPert Pro MRD 型, 荷兰帕纳科公司。

1.3 试样制备

(1) 按照事先算好的比例分别把 PE-HD, PE-LD, POE 共混均匀后放入双螺杆挤出机挤出, 后用造粒机造粒, 分别得到 PE-HD/PE-LD 比例为 85

* 贵州省攻关项目 [黔科合 GY 字 (2011)3041]

联系人: 熊玉竹, 教授, 主要从事钢丝绳复合材料加工应用研究

收稿日期: 2014-01-08

/15,75/25 的复合材料,材料标记为 TR144-951-85, TR144-951-75。PE-HD 和 POE 共混的材料标记为 TR144-POE,且 PE-HD/POE 比例为 95/5。

(2) 将质量比为 75/25 的 PE-HD/PE-LD 母料与 PE-HD 再在双螺杆挤出机中挤出,后用造粒机造粒得到比例为 85/15 的 PE-HD/PE-LD 复合材料,材料标记为 TR144-951-85-母料。

(3) 将纯 PE-HD、上述得到的复合材料在烘箱中干燥后分别在注塑机中注塑,得到长、宽分别为 80 mm×10 mm,厚度为 0.8,1,2,3,4,5 mm 的 TR144, TR144-951-85, TR144-951-75, TR144-POE, TR144-951-85-母料。

1.4 性能测试

(1) 拉伸性能测试。

将试样在电子万能试验机上按 GB/T 1040-2006 进行测试,拉伸速率为 100 mm/min,测试温度约 23℃,每组试样为 5 根。

(2) DSC 测试。

采用 DSC 仪分析 PE-HD 及其复合材料熔融结晶行为。测试条件:在氮气氛围中迅速升温至 200℃,记录降温 and 升温曲线。

(3) XRD 测试。

X 射线分析:剪取相同大小的 PE-HD 及其复合材料分别进行 XRD 测试,测试角度 $0^\circ < 2\theta < 50^\circ$, K_α 射线,扫描速率 $3^\circ/\text{min}$,铜靶,加速电压 40 kV。

2 结果与讨论

2.1 力学性能测试

将所得到的 5 种材料分别进行拉伸强度和断裂伸长率测试,如图 1、图 2 所示^[4]。

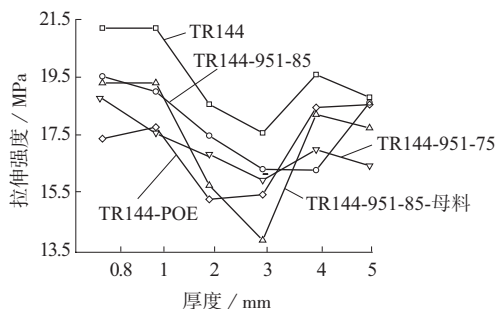


图1 不同厚度下各材料的拉伸强度

由图 1 可以看出, PE-HD 及其复合材料基本都是在 0.8~1 mm 厚度范围内拉伸强度变化不大, 1~3 mm 时材料的拉伸强度下降。图 2 中 0.8~3 mm 范围内断裂伸长率随着试样厚度的增大而增大。

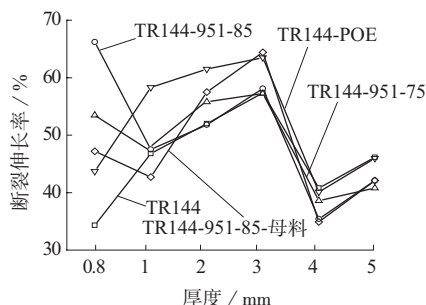


图2 不同厚度下各材料断裂伸长率

2.2 PE-HD 及其复合材料不同厚度聚集态的 DSC 结晶度分析

图 3 为 PE-HD 在不同厚度下的结晶度。

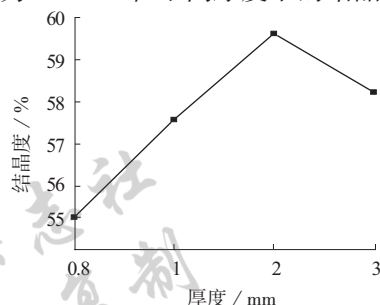


图3 PE-HD 在不同厚度下的结晶度

由图 3 可见,随着厚度的增加结晶度先上升后下降,分析原因可能是降温速率对结晶度产生影响。试样厚度较小时,注塑时试样冷却较为迅速,很快降到室温,分子链来不及运动或者分子链的运动能力下降,限制了链段向晶核的扩散和排列。而试样厚度较厚时,试样冷却速率较慢,分子链运动比较充分,排列的较规整,所以结晶度较大。但另一方面,厚度越大,试样中微小缺陷就越多,到了一定厚度时,这些缺陷也成了主要因素,所以结晶度有下降趋势^[5]。

以 2 mm 厚度试样的结晶度为例, PE-HD 结晶度为 60.65%, PE-LD 结晶度为 41.6% (实测值)。可以看出,共混物共混比例为 85/15,75/25 时,结晶度均低于两者线性相加,说明加入 PE-LD 后,在一定程度上阻碍了 PE-HD 的结晶。从结晶动力学上考虑, PE-HD 与 PE-LD 在熔融共混过程中,两种链相互分散、缠结,冷却结晶时,不可能完全分开。这样 PE-HD 结晶时不可避免地夹持了部分 PE-LD,由于 PE-LD 支化程度大,进入 PE-HD 后破坏了其晶区规整性。进入 PE-LD 的 PE-HD,也破坏了 PE-LD 结晶规整性,可能 PE-HD 也起到成核剂作用。但总的结果还是使共混物结晶度下降,结晶温度降低^[6]。

图4为不同比例共混物在不同厚度下的结晶度。由图4可以看出,PE-HD/PE-LD不同比例时,同一厚度下结晶度相近,都是随着厚度增大结晶度出现先下降后上升的微弱变化。共混改性后材料的结晶度都比改性前的结晶度小,不同比例的PE-HD/PE-LD共混,没有出现像于晏等^[7]说的在PE-HD含量大于50%时,PE-HD/PE-LD形成共晶,其结晶度大大高于两者的理论加和值。可能是所用PE牌号的不同导致的,共混物中PE-HD结晶作用占主导地位,PE-LD不能单独结晶,只是PE-LD中结晶能力较好的部分与PE-HD形成共晶。同时PE-LD支链较多,也降低了PE-HD分子链的规整性,阻碍了结晶,所以共混结晶度小于纯PE-HD结晶度。而PE-LD含量多些,阻碍作用就大些,致使TR144-951-85比TR144-951-75结晶度稍大一些。

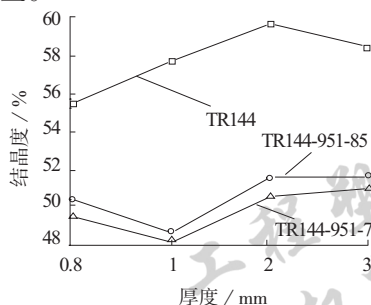


图4 不同比例共混物在不同厚度下的结晶度

综上所述,材料的结晶度、拉伸强度随厚度的变化规律不一致,一方面是由于做DSC实验时取的样品靠近材料表层,另一方面是由于厚度效应使不同厚度材料所处的应力状态不一样。而结晶度与材料断裂伸长率的变化规律很相似,而且结晶度高的材料TR144-951-75断裂伸长率也比TR144-951-85高一些,说明结晶度与断裂伸长率存在一些内在规律。

2.3 PE-HD及其复合材料不同厚度聚集态的DSC分析

图5为PE-HD及其复合材料的DSC曲线。

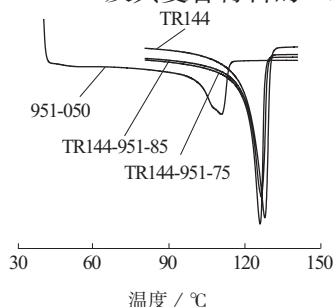


图5 PE-LD、PE-HD及其复合材料的DSC曲线

从图5可以看到,PE-LD的熔融峰出现在较低的温度下,峰面积较小,半峰宽较大,从40℃就部分开始熔融,这是由于晶片厚度较薄,分布较宽,说明其分子链分布较宽,支链间的亚甲基序列长度(MSL)较长的链段形成了较薄的晶片,反之,熔融温度越高,晶片越厚^[8]。而纯PE-HD的熔融峰出现在较高的温度下,峰面积较大,半峰宽较窄,共混物的熔融峰都只有一个,且结晶温度出现在PE-HD与PE-LD之间,说明两者形成了共晶。

2.4 PE-HD及其复合材料不同厚度聚集态的XRD分析

图6、图7分别为PE-HD不同厚度(0.8,1,2,3 mm)下(200)和(110)的晶面强度,材料分别标记为TR144-0.8, TR144-1, TR144-2, TR144-3。图8、图9分别为PE-HD/PE-LD(85/15)不同厚度(0.8,1,2,3 mm)下(200)和(110)的晶面强度,材料分别标记为TR144-951-85-0.8, TR144-951-85-1, TR144-951-85-2, TR144-951-85-3。

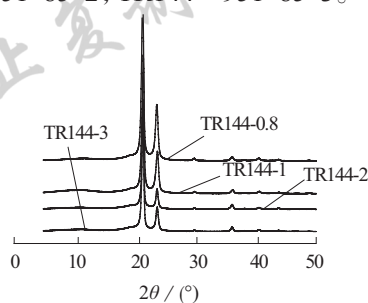


图6 PE-HD不同厚度下(200)晶面强度

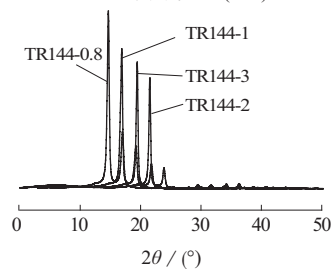


图7 PE-HD不同厚度下(110)晶面强度

由图6和图7可以看出,PE-HD的特征衍射峰主要表现为衍射角 2θ 约 21.6° 处的(110)晶面、 2θ 约 23.8° 处的(200)晶面和 36.7° 处的(020)晶面^[9],且特征衍射峰的峰型基本没有变化。一般说来,峰面积越大,结晶含量越多,这与DSC所得到的结果比较一致。衍射特征峰越尖锐,相对强度越大,说明晶粒尺寸越大,根据前面的厚度与拉伸强度实验^[4]可知,结晶尺寸越大,拉伸应力越大,这也说明不仅仅是结晶度影响拉伸强度,晶粒尺寸也同样影响拉伸强度。

从图 8 和图 9 可以看出,与纯 PE-HD 比较,PE-HD 复合材料 (110) 晶面、(200) 晶面和 (020) 晶面特征衍射峰的整体强度都明显低于纯 PE-HD 的特征衍射峰强度,与 DSC 测得纯 PE-HD 及其复合材料的结晶度规律相一致。而图中衍射峰强度与自身结晶度变化规律也比较相近,结晶完善,分子链排列紧密,拉伸强度也就会增强,与前面的拉伸试验结果比较一致。

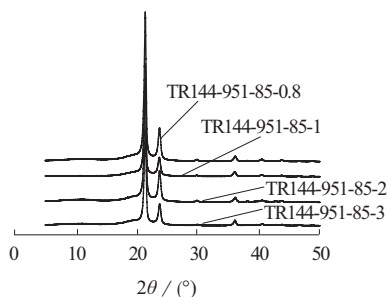


图 8 PE-HD/PE-LD(85/15) 不同厚度下 (200) 晶面强度

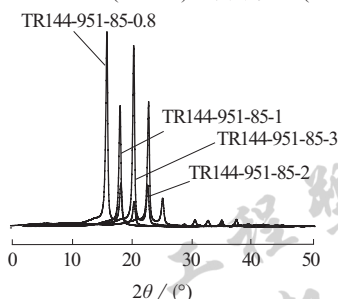


图 9 PE-HD/PE-LD(85/15) 不同厚度下 (110) 晶面强度

3 结论

(1) 由 DSC 分析看出,PE-HD 及其复合材料并不是随着厚度增加,结晶度就会增加,当厚度在 2 mm 以上时,试样中微小缺陷越多,结晶度就不会再增加。熔融峰曲线也可以看出 PE-HD 与 PE-LD 两者相容性很好,形成了共晶。

(2) 通过 XRD 测得的特征衍射峰强度与 DSC 测得的结晶度变化规律比较相近,特征衍射峰强度越大,结晶越完善,分子链排列紧密,结晶度就越大。也进一步得出晶粒尺寸与结晶度都会影响材料的拉伸强度。

参考文献

[1] 齐祥安. 涂装涂层/涂层体系缺陷(弊病)的分析及处理[J]. 现

代涂料与涂装,2011,14(11):41-44.

Qi Xiangan.Paint coating/coating system defects (shortcomings) analysis and treatment[J].Modern Paint & Finishing,2011,14(11):41-44.

[2] 梅文杰,熊玉竹,刘振宇. 钢丝绳涂塑材料 HDPE 的研究进展[J]. 塑料工业,2013,41(7):1-4.

Mei Wenjie, Xiong Yuzhu, Liu Zhenyu, Wire rope plastic coated materials HDPE research progress[J]. China Plastics Industry, 2013,41(7):1-4.

[3] Kim S H, Bae R H, Kwon J D. Bending fatigue characteristics of wipe rope [J]. J Mech Sci Technol,2012,26(7):2 017-2 110.

[4] 梅文杰,熊玉竹,刘振宇,等. 钢丝绳涂覆材料 HDPE 共混物厚度选择及共混配方的研究[J]. 塑料工业,2013,41(10):70-74.

Mei Wenjie, Xiong Yuzhu, Liu Zhenyu, et al. Wire rope coated material HDPE blends selection of thickness and blending formula research[J]. China Plastics Industry,2013,41(10):70-74.

[5] 金日光,华幼卿. 高分子物理[M]. 北京:化学工业出版社,2007.

Jin Riguan, Hua Youqing. Polymer physics [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.

[6] 许承威,方征平,鲍诗杰,等. 结晶聚合物晶相相容性的研究[J]. 高分子学报,1996(1):11-15.

Xu Chengwei, Fang Zhengping, Bao Shijie, et al. Crystal phase of crystalline polymer study[J]. Acta Polymerica Sinica,1996(1):11-15.

[7] 于晏,杨连军,莫志深. HDPE/LDPE 共混体系的晶性研究[J]. 应用化学,1992,9(2):38-41.

Yu Yan, Yang Lianjun, Mo Zhishen. HDPE/LDPE blends research[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry,1992,9(2):38-41.

[8] 赵兵,亢键,曹亚,等. 聚乙烯共混体系中的共结晶行为以及对性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2013,29(3):115-119.

Zhao Bing, Kang Jian, Cao Ya, et al. The crystallization behavior and the impact on performance in polyethylene blends[J]. Polymer Materials Science & Engineering,2013,29(3):115-119.

[9] 王新鹏,陈双俊,张军. 热空气老化对 LDPE/POE 共混物结晶行为和力学性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2010,2(26):87-90.

Wang Xinpeng, Chen Shuangjun, Zhang Jun. Effects of hot air aging on the crystallization behavior and mechanical properties in LDPE/POE blends [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010,2(26):87-90.

能、热学性能、燃烧性能、电学性能、光学性能、耐候老化及可靠性等方面进行专业检测的专业能力。

电子和汽车是重庆市未来产业发展的重点,其原材料、零部件、半成品等相关生产企业需要有可靠的检测实验室为其提供配套服务。该高分子材料实验室建成后,将及时为企业 提供可靠的测试服务,缩短检测周期。(慧聪网)

重庆建成高分子材料检测实验室

不久前,重庆市科学技术研究院与全球行业基准代表——通标标准技术服务有限公司(SGS)合作,建成高分子材料检测实验室。这将大幅提升西南地区高分子材料领域的检测能力。目前,该实验室已通过中国合格评定国家认可委员会 CNAS 权威认证,具备对高分子材料及产品的力学性