

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.10.007

PE-UHMW/SiO₂ 复合材料的微观性能研究^{*}

张炜,冯玲英,李志,吴向阳,许振华

(上海化工研究院技术开发中心,上海 200062)

摘要:利用球磨反应对纳米 SiO₂ 表面进行处理,用以制备超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)/SiO₂ 复合材料,并通过力学性能测试、X 射线衍射测试及扫描电子显微镜研究分析复合材料的力学性能、耐热性、结晶度、微晶尺寸、缠结点密度等。结果表明,与纯 PE-UHMW 相比,经过纳米 SiO₂ 改性的 PE-UHMW 材料,其微晶尺寸降低、缠结点密度增大,非结晶区与结晶区之间的应力传递增强,界面之间能量吸收能力增强,使 PE-UHMW/SiO₂ 复合材料的耐热性能、韧性和刚性均得到了明显的改善。

关键词: PE-UHMW; 纳米改性; 力学性能; 微观性能

中图分类号: TQ325.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)10-0030-04

Study on Micro-Properties of PE-UHMW/SiO₂ Composite

Zhang Wei, Feng Lingying, Li Zhi, Wu Xiangyang, Xu Zhenhua

(Research & Development Center of Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Shanghai 200062, China)

Abstract: The surface of SiO₂ nanoparticles was treated via the ball milling reaction and PE-UHMW/SiO₂ composites were thus prepared. The mechanical properties, heat resistance, crystallinity, crystallite size, density of entanglement points were determined by mechanical properties, X ray diffraction and SEM test. The results indicate that compared with untreated PE-UHMW, the crystallite size of PE-UHMW modified by nano-SiO₂ decrease, while the node density increase. The stress transmission between amorphous and crystalline regions and the interface energy absorption capability of PE-UHMW/SiO₂ composites also increase. So the heat resistance, toughness and rigidity properties of PE-UHMW/SiO₂ composites are obviously improved.

Keywords: PE-UHMW; nano modification; mechanical properties; microscopic properties

超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)是分子量大于150万的聚乙烯,具备优异的力学性能^[1-4],是一种新型热塑性工程塑料,它极高的分子量、高度缠绕的链段结构赋予其优异的力学性能。PE-UHMW的抗冲击性能居塑料之首,耐低温,在-80℃仍能保持韧性,耐腐蚀,耐磨损且自润滑性能优异,是以塑代钢的理想材料,但 PE-UHMW 存在耐温性能差、硬度低、流动性差、拉伸强度低等缺点。笔者利用球磨反应对纳米粒子进行表面处理,促使纳米粒子诱导 PE-UHMW 结晶,形成 PE-UHMW 球晶,进行了改变材料结晶度以及微晶尺寸的研究,分析了纳米粒子对材料热变形温度、刚性和韧性的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-UHMW: 粘均分子量 $M_w=450$ 万,上海联乐化工科技有限公司;

丙酮: 分析纯,上海化学试剂公司;

硅烷偶联剂: KH560,分析纯,上海化学试剂公

司;

液体石蜡: 分析纯,上海化学试剂公司;

纳米 SiO₂: 粒径 10~50 nm,南京海泰纳米公司。

1.2 主要仪器及设备

单螺杆挤出机: $\Phi 45$ 型, $L/D=25$,北京化工大学;

微机控制电子万能试验机: CMT6104 型,深圳市新三思计量技术有限公司;

熔体流动速率测定仪: SRSYI-1 型,上海利浦试验仪器厂;

电子简支梁冲击试验机: XJJD-50 型,承德金建检测仪器有限公司;

热变形维卡温度测定仪: WKW-300 型,长春市智能仪器设备有限公司;

^{*} 上海市科学技术委员会项目 (11nm0501700)

联系人: 张炜,高级工程师,主要从事聚烯烃加工、改性工作

收稿日期: 2013-08-08

扫描电镜 (SEM): JSM-5600LY 型, 日本 JEOL 电子株式会社;

X 射线衍射 (XRD) 仪: D/max-2550VB/PC 型, 日本理学电机株式会社。

1.3 试样制备

管材挤出成型: 将配好的原料于高速混合机中混合后, 进行 PE-UHMW 单螺杆挤出, 控制温度为 190~220℃。

纳米 SiO₂ 的表面处理: 将纳米 SiO₂、高效分散剂、表面处理剂置于球磨机, 于 50℃ 下球磨反应。

1.4 性能测试

力学性能分析: 在电子万能试验机上进行拉伸性能实验, 拉伸速度为 100 mm/min, 间距为 50 mm, 实验温度为 23℃。

XRD 分析: 单螺杆挤出纳米复合管材后均匀取样, 样品尺寸为 20 mm×20 mm×4 mm, 扫描角度 5~50°。

简支梁双缺口冲击强度: 在电子简支梁冲击试验机上按 ISO 11542-2-1998 进行简支梁双缺口冲击实验, 摆锤能量为 50 J。

微观 SEM 分析: 将试样冷冻折断、喷金后置于扫描电镜试样台上, 观察截面。

2 结果与讨论

2.1 PE-UHMW/SiO₂ 复合材料的力学性能

目前, 纳米改性 PE-UHMW 的研究越来越多, 但是对纳米复合后 PE-UHMW 微观性能的研究报道较少^[5-6]。PE-UHMW 管材与 PE-UHMW/SiO₂ 复合管材的力学性能比较如表 1 所示。

表 1 PE-UHMW 与 PE-UHMW/SiO₂ 管材的力学性能比较

样品	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %	简支梁缺口冲击强度 / (kJ·m ⁻²)	热变形温度 / °C
PE-UHMW 管材	35.8	326	85.5	61
PE-UHMW/SiO ₂ 复合管材	46.6	578	125.8	96

由表 1 可知, PE-UHMW/SiO₂ 复合管材的拉伸强度、断裂伸长率和冲击强度均较纯 PE-UHMW 管材有明显提高, 纳米 SiO₂ 对 PE-UHMW 具有增韧增强作用。从表 1 还可看到, 纳米 SiO₂ 使 PE-UHMW 耐热性能提高, 这与后文分析的纳米粒子对 PE-UHMW 诱导结晶, 成为 PE-UHMW 球晶的成核剂, 从而使材料的结晶度和微晶尺寸与纯 PE-UHMW 相比产生明显变化有关。图 1 为 PE-UHMW 纳米复合微观结构示意图。如图 1 所示, 根据插线板模型, 聚合物微观结构主要由结晶区和

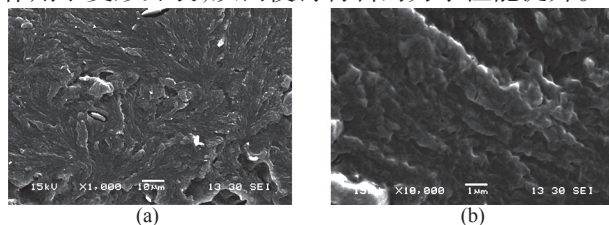
无定形区组成, 当纳米粒子加入聚合物基体中后, 复合材料在熔体非等温结晶过程中, 纳米粒子随着晶格的形成被挤入无定形区, 而纳米粒子则在被挤入无定形区的过程中增强了 PE-UHMW 分子链之间的缠结与应力传递。此外, 均匀分散的纳米粒子一定程度上将聚合物微晶分割开来, 使得微晶长大的能力减弱, 从而微晶尺寸减小。通过纳米尺度网络束缚 PE-UHMW 分子链段无定形区受热时的舒张, PE-UHMW 纳米复合材料的热变形温度提高, 由于无定形区分子链之间的应力传递增强, PE-UHMW 非结晶层的能量吸收能力大大增强, 抗形变能力增加, 力学性能提升。



图 1 PE-UHMW 纳米复合微观结构示意图

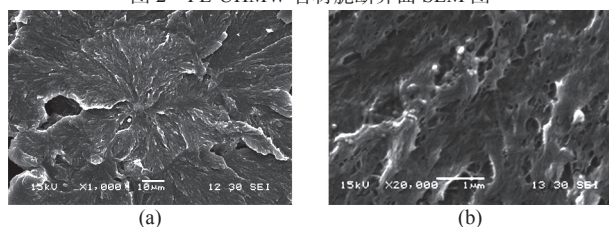
2.2 PE-UHMW/SiO₂ 复合材料的 SEM 分析

图 2 是 PE-UHMW 管材放大 1000 和 10000 倍的脆断界面 SEM 图, 图 3 是 PE-UHMW/SiO₂ 管材放大 1000 和 20000 倍的脆断界面 SEM 图, PE-UHMW 管材脆断界面呈现的是韧性材料界面特征, 纳米 PE-UHMW/SiO₂ 复合管材的脆断界面是明显诱导球晶界面, 纳米粒子加入后诱导形成大量的球晶, 纳米粒子分布在球晶的核心处以及片晶晶界, 相界面结合良好, 这些纳米粒子束缚了分子链在外力作用下变形开裂, 从而使得材料的力学性能提升。



a—×1000; b—×10000

图 2 PE-UHMW 管材脆断界面 SEM 图



a—×1000; b—×20000

图 3 PE-UHMW/SiO₂ 管材脆断界面 SEM 图

从图 3 可以看出, 纳米粒子的加入使得 PE-

UHMW 复合材料的球晶成为材料的应力集中点,球晶内部片晶性状规整,片晶之间为非结晶区,这使得 PE-UHMW/SiO₂ 复合材料在外力冲击下的能量吸收增强,此外纳米 SiO₂ 粒子与 PE-UHMW 基体之间的复合也使得能量的吸收增大,从而使得材料的抗冲击性能、拉伸强度、断裂伸长率增加。

2.3 PE-UHMW/SiO₂ 复合材料的结晶性分析

图 4 是 PE-UHMW 以及 PE-UHMW/SiO₂ 管材的 XRD 曲线。其中,1[#]~4[#] 为 PE-UHMW/SiO₂ 管材,其配方见表 2。

表 2 试样配方

试样编号	组分	SiO ₂ 质量分数/%
1 [#]	PE-UHMW/SiO ₂	0.6
2 [#]	PE-UHMW/SiO ₂	0.8
3 [#]	PE-UHMW/SiO ₂	1.2
4 [#]	PE-UHMW/SiO ₂	1.6

PE-UHMW 的 XRD 曲线上的正交晶相^[7]在 2θ=21° 和 23° 处有两个明显的晶面衍射峰 (110) 和 (200),在 19° 处有非晶衍射峰, PE-UHMW/SiO₂ 没有新的晶面衍射峰生成。由图 4 可以看出,纳米粒子加入后, PE-UHMW/SiO₂ 复合材料的衍射峰半峰宽增大,晶粒变小,衍射峰峰位没有变化,因此晶面间距变化不大,这是由于纳米粒子无法进入晶格,被挤入非结晶区所致。

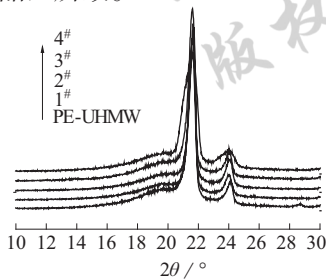


图 4 PE-UHMW 和 PE-UHMW/SiO₂ 管材 XRD 曲线

结晶度 (X_c) 计算公式如下:

$$X_c = I_c / (I_c + KI_a) \times 100\% \quad (1)$$

式中: I_c ——聚合物结晶部分衍射积分强度;

I_a ——聚合物非晶部分衍射积分强度;

K ——聚合物结晶和非晶部分单位质量的相对散射系数, $K=1$ 。

微晶尺寸按 Scherrer 方程^[8]计算:

$$L_{hkl} = 0.9\lambda / (\beta \cdot \cos\theta) \quad (2)$$

式中: L_{hkl} 为垂直于 (hkl) 晶面的微晶尺寸, nm ; $\lambda=1.541\,838\,\text{nm}$; β 为衍射峰的半峰宽, (°)。

表 3 为 PE-UHMW 与 PE-UHMW/SiO₂ 管材的结晶性能分析。从表 3 可知,纳米 SiO₂ 改性后

的 PE-UHMW 的结晶度都有所下降,这是由于 PE-UHMW 本身的分子链构象熵较低,结晶过程较快,纳米粒子的加入反而阻碍了 PE-UHMW 的链调整,使得结晶度降低。纳米 SiO₂ 起到成核剂的效果,使得材料的微晶尺寸也降低,类比于纳米效应,在结晶度降低的情况下,微晶尺寸的降低使得晶粒分布更加均匀,材料的韧性增强,其中 4[#] 试样断裂伸长率达到了 578.2%,这主要是由于其微晶尺寸降低到未改性样品的 50%,体积尺寸降低为未改性样品的 12% 左右,因此材料的韧性显著增强。

表 3 PE-UHMW 与 PE-UHMW/SiO₂ 管材的结晶性能

性能	试样编号				
	PE-UHMW	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
衍射峰位/(°)	21.700	21.624	21.645	21.640	21.621
2θ/(°)	24.170	24.023	24.078	24.071	24.108
半峰宽 (110)	0.442	0.492	0.478	0.485	0.998
半峰宽 (200)	0.558	0.523	0.516	0.538	1.181
微晶尺寸 $L_{(110)}$ /nm	17.8	17.5	17.7	17.7	9.2
微晶尺寸 $L_{(200)}$ /nm	17.8	16.5	16.4	16	7.9
结晶度/%	82.87	65.60	68.95	70.93	80.34
断裂伸长率/%	302.2	398.8	397.2	471.5	578.2

2.4 PE-UHMW/SiO₂ 复合材料链缠结分析

缠结点密度计算公式如下^[9]:

$$G = 1 / (3E) = \rho RT / M_c = \nu RT \quad (3)$$

式中: G 为拉伸弹性模量, MPa ; E 为剪切弹性模量, MPa ; ρ 为密度, g/cm³ ; R 为气体常数; T 为温度, K ; M_c 为缠结点间分子量, g/mol ; ν 为单位体积的缠结点摩尔数, mol/m³。

表 4 为通过不同含量纳米 SiO₂ 及其不同处理方法制得的 PE-UHMW/SiO₂ 管材 (5[#]~8[#] 样品) 与纯 PE-UHMW 管材的力学性能和 ν 分析。

表 4 PE-UHMW 与 PE-UHMW/SiO₂ 管材的力学性能和 ν

试样编号	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%	E /MPa	平均微晶尺寸/nm	ν /(mol·m ⁻³)	结晶度/%
PE-UHMW	38.42	295.0	442.8	17.5	60.560 08	81.05
5 [#] (0.5% SiO ₂ , 机械分散)	34.48	398.8	858.2	15.2	117.372 8	60.2
6 [#] (1.0% SiO ₂ , 机械分散)	35.20	368.2	676.8	16.8	92.563 37	65.8
7 [#] (0.5% SiO ₂ , 偶联处理/超声波分散)	38.39	371.5	774.4	10.7	105.911 8	72.5
8 [#] (1% SiO ₂ , 偶联处理/超声波分散)	41.26	403.2	768.8	8.8	105.145 9	78.0

从表 4 可以看出, PE-UHMW 的结晶度最大,拉伸强度要明显高于 5[#], 6[#] 样品,这应该是由 5[#], 6[#] 样品为纳米 SiO₂ 直接机械分散制备的缘故,其中

5[#] 样品缠结点密度达到了 117.372 8 mol/m³,而结晶度降低到 60.2%,说明加入的 SiO₂ 没能很好地促进 PE-UHMW 的结晶,大部分堆积在非结晶区,只起到了阻碍晶粒长大、分割晶粒的作用,使得复合材料的结晶度大幅度降低,因此拉伸性能下降。6[#] 样品在复合后,虽然结晶度比 5[#] 有所提升,但是其缠结点密度仅提高到 92.563 37 mol/m³,说明纳米粒子与 PE-UHMW 分子链之间没有形成较强的结合力,使得拉伸强度仅为 35.2 MPa,断裂伸长率甚至低于 5[#] 样品,仅为 368.2%。7[#],8[#] 样品采用偶联处理、超声波分散后,缠结点密度都提升到 105 mol/m³ 左右,说明纳米复合后, SiO₂ 粒子与 PE-UHMW 形成了良好的结合力,没有阻碍 PE-UHMW 的结晶,仅仅起到细化晶粒的作用,因此材料的拉伸性能迅速提升,其中 8[#] 样品达到 41.26 MPa,断裂伸长率达 403.2%。从表 3 还可以看出,8[#] 样品微晶尺寸达到 8.8 nm,与 7[#] 样品相比,结晶度相近的情况下,微晶小,分布更加均匀,因此实现了其拉伸强度提升的情况下,材料的断裂伸长率也大大提升,即韧性提高。由此可以看出,材料性能的提升与微晶尺寸、缠结点密度、结晶度等因素之间有着重要的关系。

3 结论

纳米 SiO₂ 能提高 PE-UHMW 的耐热性能,纳米尺度网络束缚 PE-UHMW 分子链段无定型区受热时的舒张,提高了材料的热变形温度。PE-UHMW/SiO₂ 复合管材的脆断界面是明显诱导球晶界面,纳米粒子分布在球晶的核心处,是球晶的成核剂,这种诱导结晶能提高材料刚性和韧性。纳米 SiO₂ 起到成核剂的效果,使得微晶尺寸降低,韧性增强,缠结点密度增强,其中 4[#] 样品断裂伸长率达到了 578.2%。材料性能的提升与微晶尺寸、缠结点密度、结晶度等因素之间有着重要的关系。

参考文献

[1] 赵志鸿,张廷友,吕召胜,等. 超高分子量聚乙烯加工改性研究进

展[J]. 工程塑料应用,2012,40(1):99-102.

Zhao Zhihong, Zhang Tingyou, Lyu Zhaosheng, et al. Processing modification research development of PE-UHMW[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(1):99-102.

[2] Yachin Cohen, Dmitry M.Rein, Lev Vaykhansky. A novel composite based on ultra-high-molecular-weight polyethylene[J]. Composites Science and Technology, 1997, 57(8):1 149-1 154.

[3] Rizwan M G, Frederick J M, Charles R B, et al. Effect of consolidation on adhesive and abrasive wear of ultra high molecular weight polyethylene[J].Biomaterials, 2003, 24(19):3 193-3 199.

[4] Barron D, Birkinshaw C. Mechanism of secondary crystallisation in irradiated and aged ultra high molecular weight polyethylene[J]. Polymer, 2005, 46(23):9 523-9 528.

[5] 于俊荣,栾秀娜,胡祖明,等. 纳米 SiO₂ 改性超高分子量聚乙烯纤维的制备及其结构性能研究[J]. 高分子学报, 2005(5):764-768.

Yu Junrong, Luan Xiuna, Hu Zuming, et al. Preparation and studies on the structure and properties of ultrahigh molecular weight polyethylenepnano-SiO₂ composite fibers[J]. Acta Polymerica Sinica, 2005(5):764-768.

[6] 胡平,范守善,万建伟. 碳纳米管/UHMWPE 复合材料的研究[J]. 工程塑料应用,1998,26(1):1-3.

Hu Ping, Fan Shoushan, Wan Jianwei. Study on carbon nanotube /UHMWPE composite[J]. Engineering Plastics Application, 1998, 26(1):1-3.

[7] 伍青,张光华. 聚合所得初生聚乙烯的晶型[J]. 高等学校化学学报, 1995, 16(5):823-825.

Wu Qing, Zhang Guanghua. Crystalline forms in nascent polyethylene[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 1995, 16(5):823-825.

[8] Burton A W, Kenneth Ong, Thomas Rea, et al. On the estimation of average crystallite size of zeolites from the Scherrer equation:A critical evaluation of its application to zeolites with one-dimensional pore systems[J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2009, 117(1-2):75-90.

[9] Nilsson F, Lan X, Gkourmpis T, et al. Gedde UW modelling tie chains and trapped entanglements in polyethylene[J]. Polymer, 2012, 53(16):3 594-3 601.

欧盟创新激光焊接技术,影响世界塑料市场

激光技术已被广泛地应用于塑料部件的焊接,通过将光能转化成焊接区域的热能,其中热能的有效控制成为关键因素。由欧盟第七研发框架计划(FP7)提供部分资助、德国弗劳恩霍夫(Fraunhofer)协会进行总协调、欧盟多个成员国科研机构和企业参与的欧洲 POLYBRIGHT 研发团队,成功开发出一款创新型高亮度激光光源和光束整形技术,可优质快捷地进行复杂几何形状塑料组件的焊接及整形,具有非常广阔的应用前景。

创新型激光焊接技术的主要突破点在于:(1)开发出 2

款优化设计的 120 W 中红外(Mid-IR)激光光源,脉冲波长分别为 1 567 nm 和 1 940 nm;(2)开发出新颖实用的激光束整形组件,分别对衍射和折射光学元器件(DOE and ROE)进行优化组合,可生产出类似 M 形状的激光光源;(3)先进辐照工艺的计算机芯片自动控制模块,可对焊接区域的热能进行优化分布,以增强产品外观度和坚固性;(4)首次采用适应塑料高分子材料吸收特性的红外波长激光光源设计理念。

激光焊接技术是制造塑料产品优质价廉的最佳选择。POLYBRIGHT 开发的创新型激光焊接技术,必将持续显著影响不断扩大的世界塑料产品市场。(中国聚合物网)