

UHMWPE/PP/PP基无机填料母粒复合材料的制备及表征

张 炜 洪 尉 夏晋程 沈贤婷 吴向阳 麦永懿

(上海化工研究院,上海 200062)

摘要 研究自制的PP基增强母粒对UHMWPE/PP共混体系的增韧、增强作用,并通过力学性能测试及扫描电子显微镜研究其增韧、增强效果。结果表明,PP基玻璃纤维(GF)母粒对UHMWPE/PP共混体系的增韧、增强作用优于添加增容剂聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH)、GF的简单混合方法,这是因为前者试样中GF与UHMWPE/PP共混体系界面粘结的牢固程度大于后者。UHMWPE/PP共混体系中加入PP基纳米CaCO₃母粒能够同时起到增强和增韧的作用。

关键词 UHMWPE/PP/PP基GF母粒 PP基纳米CaCO₃母粒 复合材料

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)是粘均分子量大于150万的聚乙烯(PE),是一种新型热塑性工程塑料。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。其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UHMWPE在熔点以上仍无流动性,对成型加工不利,用聚丙烯(PP)和流动改性剂共混改性是改善UHMWPE熔体流动性的有效途径^[1]。同时,用无机颗粒刚性增韧,可以解决UHMWPE/PP共混体系存在的尺寸稳定性差、硬度低、刚度低、拉伸强度低等问题。

研究发现只要处理得当,无机刚性颗粒对塑料也可达到既增韧又增强的目的。有学者用断裂力学分析了增韧塑料在断裂过程中能量损耗的途径,提出了填充增韧、增强的概念。M. Harpaz等^[2]研究了PP/UHMWPE/炭黑(CB)和PP/XL-UHMWPE(γ 辐射UHMWPE)/CB体系的电性能和微观结构。笔者采用自制的PP基增强母粒,研究PP基增强母粒对提高无机填料与UHMWPE/PP共混材料相容性的作用,以及对UHMWPE/PP共混体系的增韧、增强作用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

UHMWPE:粘均分子量150万,上海联乐化工科技有限公司;

PP:共聚级,燕山石化有限公司;

玻璃纤维(GF):短纤维,上海耀华玻璃厂;

CaCO₃:纳米级,上海卓越纳米新材料有限公司;

马来酸酐(MAH):化学纯,上海国药集团;

PP接枝马来酸酐(PP-g-MAH):接枝率为

2.7%,自制;

PP基GF母粒:接枝MAH的接枝率为2.5%,自制;

PP基纳米CaCO₃母粒:接枝MAH的接枝率为2.5%,自制。

1.2 主要仪器、设备

高速混合机:SHR-10型,张家港鑫源机械制造有限公司;

双螺杆挤出机:SHJ型,南京航空航天大学;

注塑机:JX-760型,宁波市金星塑料机械有限公司;

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;

智能数显冲击机:XJU-22型,承德德盛试验机厂;

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

电热真空干燥烘箱:ZK072型,上海实验仪器厂。

1.3 试样制备

(1) PP基GF母粒

将引发剂和MAH、第二反应单体与PP按一定比例混合均匀。将混合物与硅烷偶联过的GF按质量比60/40混合后直接加入双螺杆挤出机中进行反应挤出。挤出机熔融段温度为170~180℃,反应段和输出段温度为180~190℃。真空组件处的真空度为-0.1MPa,然后经冷却、切粒、干燥即得母粒,母粒的接枝MAH的接枝率为2.5%。

(2) PP基纳米CaCO₃母粒

将引发剂和 MAH、第二反应单体与 PP 按一定比例混合均匀。将混合物与硅烷偶联过的纳米 CaCO_3 按质量比 60/40 混合后直接加入双螺杆挤出机中进行反应挤出。制备工艺同上,母粒的接枝 MAH 的接枝率为 2.5%。

(3)UHMWPE/PP/PP 基无机填料母粒复合材料

将 UHMWPE、PP、PP 基无机填料母粒按一定比例放入高速混合机中混合,然后将混合物加入双螺杆挤出机中挤出造粒制成复合材料,控制熔体温度为 190 ~220℃,挤出后烘干备用。将烘干的复合材料于注塑机中注射成型为各种试验试样,控制熔体温度为 190 ~220℃,压力为 80 ~90 MPa,注射时间为 5 ~10 s,保压冷却时间为 15 ~30 s。

1.4 性能测试

拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试,拉伸速度为 50 mm/min;

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试;

SEM 分析:将试样在液氮下脆断,经喷金后用 SEM 观察断面并拍照。

2 结果与讨论

2.1 UHMWPE/PP/ PP 基 GF 母粒复合材料的力学性能

表 1 为 PP 基 GF 母粒含量对 UHMWPE/PP 共混体系力学性能的影响,UHMWPE/PP 质量比为 80/20。

表 1 PP 基 GF 母粒含量对共混体系力学性能的影响			
UHMWPE/PP 含量/份	PP 基 GF 母粒 含量/份	拉伸强度 / MPa	缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
100	0	41.84	72.39
95	5	48.16	73.81
90	10	51.35	79.37
85	15	56.70	78.25
80	20	63.46	67.52

GF 是一种性能优异的无机刚性填料,具有很高的拉伸强度,且耐高温。由表 1 可见,PP 基 GF 母粒的添加明显地提高了体系的拉伸强度,说明 GF 起到了补强的作用,且共混体系的缺口冲击强度随着母粒的增加略有提高,但超过 10 份后下降。

表 2 为经双螺杆挤出机挤出造粒得到的复合材料的力学性能。其中试样 a 为 PP 基 GF 母粒与 UHMWPE/PP 复合,试样 b 为 GF、PP-g-MAH 与 UHMWPE/PP 复合,两试样的 GF 含量和 UHMWPE/

PP 共混比是相同的。

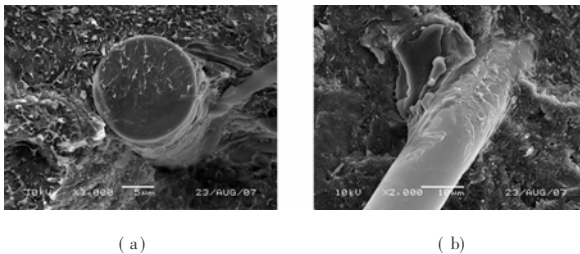
表 2 PP 基 GF 母粒制备方法对共混体系力学性能的影响

试样	拉伸强度 / MPa	缺口冲击强度 / $\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$
a	51.35	79.37
b	49.27	62.41

由表 2 可见,试样 a 中 PP 基 GF 母粒对 UHMWPE/PP 共混体系的增强、增韧作用优于试样 b,另外试样 b 还造成了共混体系缺口冲击性能的下降。这与 UHMWPE/PP 共混体系高的熔体粘度,GF 在高熔体粘度基体中的分散和粘附优劣有关。由于以 UHMWPE 为连续相的 UHMWPE/PP 共混体系自身粘度很高^[3],直接添加 GF 后,虽有一定的增容剂 PP-g-MAH 存在,但使得共混体系粘度进一步提高,导致 GF 在基体中分散很差。造成 GF 与基体的粘结变差,从而导致共混体系的力学性能不佳。而对于反应挤出的 PP 基 GF 母粒,GF 已与 PP 很好地结合在一起,且 PP 基 GF 母粒具备好的流动性,添加到 UHMWPE/PP 共混体系的过程中,母粒中的 PP 相起着润滑剂和粘附剂的作用,使 GF 在基体中能够均匀地分散和良好地粘结^[4],使共混体系的力学性能得以提高。

2.2 UHMWPE /PP /PP 基 GF 母粒复合材料的 SEM 分析

图 1 为 UHMWPE/PP/PP 基 GF 母粒复合材料的 SEM 照片,其中 PP 基 GF 母粒含量为 15%,GF 含量为 6%。



a—试样 a; b—试样 b

图 1 UHMWPE/PP/PP 基 GF 母粒复合材料的 SEM 照片

从图 1 可以看出,试样 a 断面上,GF 与 UHMWPE/PP 共混体系的界面结合良好,整个 GF 圆周截面有 3/4 与基体结合牢固,与基体剥离的 1/4 圆周表面全部粘附一层基体树脂;而试样 b 中,GF 圆周截面有超过 3/4 与基体剥离,剥离的 GF 表面较光洁,只有少量的树脂粘附在上面。这种界面结合粘附直接影响到复合材料的力学性能,尤其是冲

击性能。

2.3 UHMWPE/PP/PP基纳米CaCO₃母粒复合材料的力学性能

分别选取UHMWPE为连续相的UHMWPE/PP为80/20共混体系(体系I)和PP为连续相的UHMWPE/PP为20/80共混体系(体系II),添加PP基纳米CaCO₃母粒,研究其对UHMWPE/PP体系力学性能的影响,结果如表3和表4所示。

表3 PP基纳米CaCO₃母粒含量对共混体系I力学性能的影响

体系I / 份	PP基纳米CaCO ₃ 母粒含量 / 份	拉伸强度 / MPa	缺口冲击强度 / kJ·m ⁻²
100	0	41.84	72.39
95	5	43.76	74.25
90	10	42.55	73.07
85	15	40.97	70.70
80	20	38.20	67.89

从表3可以看到,纳米CaCO₃母粒添加5份时体系I的缺口冲击性能和拉伸性能均达到最高值,说明PP基纳米CaCO₃母粒对共混体系有一定的增韧、增强作用。随着纳米CaCO₃母粒用量的增加,力学性能下降,甚至低于不加母粒体系。这是因为纳米级材料不易在基体中均匀分散,且UHMWPE为连续相的体系粘度很大,随着母粒用量的增大,纳米CaCO₃在基体中的团聚越来越严重,使得材料的力学性能下降。

表4 PP基纳米CaCO₃母粒含量对共混体系II力学性能的影响

体系II / 份	PP基纳米CaCO ₃ 母粒含量 / 份	拉伸强度 / MPa	缺口冲击强度 / kJ·m ⁻²
100	0	40.31	74.59
95	5	41.65	76.40
90	10	44.50	78.35
85	15	47.13	77.16
80	20	50.14	73.46

从表4可以看到,随着PP基纳米CaCO₃母粒的加入,体系II的拉伸强度提高,缺口冲击性能随母粒用量的增加而提高,当纳米CaCO₃母粒为10份时最高。说明PP基纳米CaCO₃母粒对共混体系有增韧、增强作用。对比体系I,体系II的拉伸强度随纳米CaCO₃母粒的增加而提高,缺口冲击强度在母粒添加10份时达到最高,而体系I在纳米CaCO₃母粒添加5份达到最高。这是由于以PP为连续相的体系粘度较低,经过表面处理后一定量的纳米粒子均匀地分散在基体中,当基体受到冲击时,粒子与基体之间产生银纹;同时基体之间的粒子产生塑性变形,吸收冲击能,从而达到增韧的效果。而用量过多,纳米CaCO₃在基体中团聚,导致缺口冲击性能下降。

2.4 UHMWPE/PP/PP基纳米CaCO₃母粒复合材料的SEM分析

图2为共混体系I/PP基纳米CaCO₃母粒的SEM照片。从图2可以看到,CaCO₃颗粒以纳米尺寸分布在复合材料基体中,与基体树脂结合良好、无明显界面,纳米CaCO₃与无极性的UHMWPE/PP间的相容性得到有效提高。当复合材料受到外力冲击时,纳米CaCO₃颗粒能阻挡裂纹的扩散,从而提高了材料的耐冲击性能。

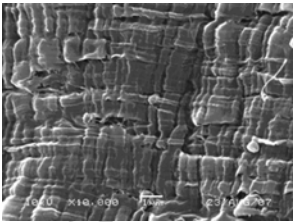


图2 共混体系I/PP基纳米CaCO₃母粒的SEM照片

图3为共混体系II/PP基纳米CaCO₃母粒的SEM照片。从图3可以看到,在以PP为连续相的体系II中,纳米CaCO₃粒子与基体树脂无明显界面,相容性好。可以清楚地看到纳米CaCO₃不是以圆颗粒分布在基体中,而是有变形拉长。这种受力变形拉长的分布,能够吸收更多的能量,起到增韧基体树脂的效果^[5]。

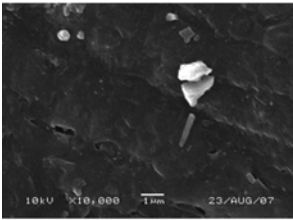


图3 共混体系II/PP基纳米CaCO₃母粒的SEM照片

3 结论

- (1) 反应挤出制备的PP基GF母粒对UHMWPE/PP共混体系的增强、增韧作用优于添加相容剂PP-g-MAH、GF的简单混合方法。
- (2) UHMWPE/PP共混体系中加入PP基GF母粒能够提高拉伸强度,体系的缺口冲击强度随着母粒的加入略有提高,但超过10份后有下降。GF在基体树脂中分布有一定的取向,这种取向使复合材料的拉伸强度得以提高,但也使材料的缺口冲击性能下降。
- (3) UHMWPE/PP共混体系中加入PP基纳米CaCO₃母粒能够同时起到增强和增韧的作用。在以UHMWPE为连续相体系中,CaCO₃颗粒以纳米尺寸分布在复合材料基体中,阻挡了裂纹的扩散;在以

PP 为连续相的体系中, CaCO_3 颗粒受力变形拉长, 吸收了更多的能量, 起到增韧基体树脂的效果。

参考文献

- [1] 袁辉, 刘延华, 刘云湘, 等. 流动改性剂对 UHMWPE 流动及磨损性能的影响研究[J]. 工程塑料应用, 2004, 32(5): 21-24.
- [2] Harpaz Mironi, Narkis M. Electrical behavior and structure of polypropylene/ultrahigh molecular weight polyethylene/carbon black immiscible blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2001, 81(1): 104-115.

- [3] 谢美菊, 刘小龙, 刘功德, 等. PEG 及其复合加工助剂对 UHMWPE/PP 共混物流变性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2005, 21(1): 210-213.
- [4] Zhang C, Yi X S, Yui H, et al. Selective location and double percolation of short carbon fiber filled polymer blends: high-density polyethylenetactic polypropylene[J]. Materials Letters, 1998, 36: 186-190.
- [5] 李玉林, 何培新. 高分子合金增韧机理的研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2002, 18(5): 26-30.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF UHMWPE/PP/INORGANIC FILLER MASTERBATCH BASED ON PP COPMPOSITE

Zhang Wei, Hong Wei, Xia jincheng, Shen Xianting, Wu Xiangyang, Mai Yongyi

(Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Shanghai 200062, China)

ABSTRACT A new masterbatch based on PP reinforced is prepared, and its toughening and reinforcing effects on UHMWPE/PP blending system is discussed. Mechanical property test and scanning electron microscopy show that toughening and reinforcing effects of PP based glass fiber masterbatch on UHMWPE/PP blending system is superior to the effects of compatilizer PP-g-MAH and glass fiber. This is because that the bonding strength of interface between glass fiber and UHMWPE/PP blending system in the former sample is bigger than the latter. Adding PP based nano calcium carbonate masterbatch in UHMWPE/PP blending system can improve both toughening and reinforcing effects.

KEYWORDS UHMWPE, PP, PP based glass fiber masterbatch, PP based nano calcium carbonate masterbatch, composites

优惠销售 2000 ~2010 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2010 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 11 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术, 以及文献综述、评论等, 尤其突出了我国工程塑料行业发展规划、热点分析, 应对 REACH、RoHS 的对策等行业规则、政策。现尚有部分《论文集》, 以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘, 以优惠价格(含邮费)销售, 欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价 280 元/套, 单册价格如下:

《2010 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 371 页, 50 元/册;

《2009 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 45 元/册;

《2008 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 40 元/册;

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 35 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 30 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 25 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》,

论文 100 篇, 正文 337 页, 20 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 20 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 20 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价 190 元/盘。

本光盘除收录上述 11 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 2200 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878057

银行汇款

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>