

填料特性对聚乙烯基复合材料性能的影响*

黄金贵 王 琪 张 鹰

(四川联合大学高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

孔 祥 安

(西南交通大学应用力学研究所 成都 610031)

摘要 在高密度聚乙烯中分别添加粒状、纤维状和层状填料,制备出结构和性能不同的几种聚乙烯基复合材料。利用 Ceast 仪器化冲击试验机, Instron4302 万能材料试验机, SRV 摩擦磨损试验机, MHK-500 型环-块磨损试验机等,研究了填料的形态、性质对聚乙烯基复合材料之机械性能和摩擦磨损性能的影响。结果表明,在填料的添加量相同时,纤维状填料改善材料摩擦学性能的作用最明显,而层状填料的改性效果都比较差。以质量分数为 30% 的玻璃纤维增强的聚乙烯基复合材料,具有良好的机械性能和摩擦学性能,是一种有应用前景的高分子减摩抗磨材料。

关键词 聚乙烯 复合材料 填料 材料改性 机械性能 摩擦学性能

分类号 TQ 325.12

聚乙烯是生产量大、品种多且应用面广的通用塑料,其加工性能优良,通过共混、复合改性,可望成为工程塑料,尤其高密度聚乙烯和超高分子量聚乙烯的分子结构规整,具有特殊的摩擦学性能。但因聚乙烯的耐热性不高,硬度低,容易屈服变形,单一的聚乙烯材料往往难于满足受载和高速等特殊工况下的使用要求。通过共混复合可以提高聚乙烯的耐热性能和机械性能,从而制备出结构性能优良的减摩耐磨材料。

文献 [1, 2] 都曾报道过聚乙烯的材料特性如支链长度、相对分子质量、结晶度、密度、强度、硬度和表面粗糙度等与摩擦因数的关系,以及在滚动和滑动摩擦过程中的工作条件如载荷、振动频率、振幅、速度、摩擦副接触方式等对聚乙烯基体树脂摩擦学性能的影响。本文作者以高密度均聚聚乙烯(PE-2100J)为基体树脂,分别添加粒状、纤维状、层状等填料,通过共混复合制备出结构和性能不同的聚乙烯基系列复合材料,进而重点考察了填料的形态、性质对这些聚乙烯基复合材料之机械性能和摩擦学性能的影响,目的是为制备性能好且

* 四川省科委基金和四川联合大学高分子材料工程国家重点实验室基金资助项目

1995-06-06 收到初稿, 1996-11-28 收到修改稿, 本文通讯联系人王琪

黄金贵 男, 1965 年 2 月生, 四川省德阳市人, 1994 年在成都科技大学获硕士学位, 目前主要从事聚合物摩擦学及高分子复合材料研究, 发表论文近 10 篇, 现为四川联合大学讲师

王 琪 女, 1949 年 7 月生, 四川省自贡市人, 1989 年在成都科技大学获博士学位, 曾在加拿大作过 2 年多博士后, 1992 年 3 月回国, 目前主要从事聚合物结构与性能的研究, 发表论文 70 余篇, 现为四川联合大学教授、博士生导师

张 鹰 男, 1972 年 5 月生, 山东省青岛市人, 1995 年在成都科技大学毕业并获学士学位, 现在山东省进出口总公司染料分公司工作

孔祥安 男, 1948 年 8 月生, 四川省成都市人, 1987 年在法国贡比涅理工大学机械工程系获博士学位, 目前主要从事固体接触力学和数值计算软件设计方法的研究, 发表论文 40 余篇、专著 2 部, 现为西南交通大学教授、博士生导师

价格低的高分子减摩抗磨材料提供科学依据

1 试验部分

1.1 复合材料的制备

制备聚乙烯基复合材料的原料有高密度聚乙烯、E 玻璃纤维(GF)、钛酸钾(K_2TiO_3)纤维、二硫化钼(MoS_2)、石墨、云母、超细碳酸钙($CaCO_3$)、聚苯硫醚(PPS)、乙烯丙烯酸共聚物(EAA)、聚酰胺 6(PA-6)和硅烷偶联剂。将 GF 在 320℃下灼烧至金黄色以除去其表面油污,再切成 8~12 mm 的短玻纤。将 GF 及填料用含质量分数 1% 硅烷偶联剂的乙醇溶液进行表面处理后,在 HAAKE 转矩流变仪上与聚乙烯(PE)共混,混料温度在 190~200℃之间,混料时间 10 min。PA-6/PE 共混体系中加入质量分数为 5% 的 EAA 作为增溶剂。将混合好的物料经模压成型制得用于测试冲击强度、拉伸强度及摩擦磨损性能的试样。

1.2 性能测试

利用 Ceast 仪器化冲击试验机并且按照 GB-11843-90 的规定测定试样的冲击强度。利用 Instron4302 万能材料试验机并且按照 GB-1040-86 的规定测试试样的抗拉强度,测试时的拉伸速度为 50 mm/min。利用肖氏硬度计并且按照 GB-531-83 的规定测试试样的肖氏硬度。用 SRV 摩擦磨损试验机测试复合材料/不锈钢的滑动摩擦因数,选用的测试条件为:载荷 226 N,频率 50 Hz,振幅 2 mm,时间 1 h。用 MHK-500 型环-块试验机测试材料的摩擦因数和抗磨性,测试条件为:负荷 74.6 N,转动速度 150 r/min(相当于 0.39 m/s),时间 1 h。利用读数显微镜测定磨痕宽度以表征材料的抗磨性。

2 结果与讨论

2.1 填料特性对聚乙烯基复合材料机械性能的影响

为了考察填料特性参数对聚乙烯基复合材料之机械性能和摩擦学性能的影响,选用了结构性能差异比较大的几种聚合物和填料分别与高密度聚乙烯(HDPE)共混复合。表 1 列

表 1 试验用填料的一些主要性能参数*

Table 1 The main properties of different fillers for test*

Fillers	Morphology	Average particle diameter/ μm	Density/ $g \cdot cm^{-3}$	Tensile strength/GPa	Young's modulus/GPa	Impact strength/ $kJ \cdot m^{-2}$
PPS	Powder polymer	23.4	—	—	—	—
PA-6	Particle polymer	—	1.09~1.14	0.049 0~0.084 0	—	—
$CaCO_3$	Powder	33.0	—	—	—	—
GF	Fiber	—	2.54	1.000 0~4.000 0	—	—
K_2TiO_3	Fiber	—	—	7.000 0	28.00	—
Graphite	Hexagonal crystal layer	60.0	2.24	0.002 5~0.003 5	9.14	1.4~1.6
MoS_2	Hexagonal crystal layer	16.1	4.80	—	—	—
Mica	Layer	32.6	2.85	0.875 0	175.00	—

* Particle diameters are measured by SALD-2001 laser diffraction particle size analyser, and other data are from 'Lubrication Engineering'. Beijing: Mechanical Engineering Press, 1986. 160

* 粒度数据用 SALD-2001 粒度仪测定,其余数据均引自中国机械工程学会摩擦学学会《润滑工程》编写组编《润滑工程》。北京:机械工业出版社,1986. 160

出的是所用填料的一些主要性能参数 PPS 具有较好的摩擦学性能和耐热性能, PA -6 具有较好的机械性能和耐磨性能, 石墨、 MoS_2 和云母等均为典型的固体润滑剂, 而 CaCO_3 则为常用的塑料用填料 选用的纤维有玻璃纤维和 K_2TDO_3 纤维 PPS 的熔点为 $288\text{ }^\circ\text{C}$ PA -6 的熔点为 $215\text{ }^\circ\text{C}$, 其在 $190\sim 200\text{ }^\circ\text{C}$ 与 HDPE 共混时, 不熔化或熔化不充分, 仍以粉状或细小微粒分散在聚乙烯基树脂中, 可以看作各向同性填料

表2所列是形态、性能不同的填料与HDPE 共混复合制备的聚乙烯基系列复合材料的

表 2 聚乙烯基复合材料的主要性能

Table 2 Main properties of HDPE based composites

Code	Characterization of fillers	Component	Tensile strength /MPa	Young's modulus /MPa	Elongation at break /%	Impact strength /J·m ⁻¹	Shore hardness	Friction factor	Width of wear scar /mm
1		HDPE	17.2	642	879	17.1	60.7	0.33	2.37
2	Polymer	HDPE-30% PPS	15.3	1 228	2.6	6.1	64.0	0.27	3.90
3	Polymer	HDPE-30% PA -6	14.6	1 321	4.5	10.5	60.0	0.27	2.90
4	Particle filler	HDPE-30% CaCO_3	13.1	2 096	34.0	9.1	61.8	0.27	2.60
5	Fiber	HDPE-30% K_2TDO_3	13.5	1 545	12.4	14.2	65.2	0.23	2.25
6	Fiber	HDPE-30% GF	28.6	2 397	3.1	39.9	70.5	0.23	2.34
7	Layer structure	HDPE-30% MoS_2	17.0	2 062	9.4	11.4	66.2	0.30	3.80
8	Layer structure	HDPE-30% Graphite	17.6	3 350	3.6	13.3	64.6	0.28	3.75
9	Layer structure	HDPE-30% Mica	25.8	4 555	4.4	13.7	69.5	0.23	9.64

主要性能(测量冲击强度采用的是 GB 1843-80 和 GB 11843-90 规定的悬臂梁法, 因而冲击强度单位是 J/m, 图 2 纵标的也与此同). 可以看出, 当填料的添加量均为质量分数 30% 时, 填料的形态、结构和性质对聚乙烯基复合材料机械性能的影响较大 图 1 给出的是不同填料对高密度聚乙烯复合材料的拉伸强度和冲击强度的影响 由图 1(a) 所示并结合表 2 所列数据可以看出, 各向同性的填料如 CaCO_3 、聚合物 PA -6 和 PPS 对改进 HDPE 材料之拉伸强度的作用都不明显, 纤维状填料对拉伸强度的改进取决于纤维的长径比 由于 GF 的长径比大, HDPE-GF 复合材料的拉伸强度高, 而 K_2TDO_3 纤维的长径比小, 复合材料的拉伸强度低 由图 1(b) 可见, 分别加入 CaCO_3 、PA -6 和 PPS 后复合材料的冲击强度都比较低, 而加入纤维状填料对改善材料冲击强度的作用则比较明显 不同填料对复合材料杨氏模量和肖氏硬度的影响如图 2 所示 由图 2(a) 所示可见, 添加石墨或云母对提高材料杨氏模量的作用都比较大 图 2(b) 所示表明, 各向异性的纤维状和层状填料使材料的硬度增加都比较明显, 而各向同性填料如 CaCO_3 及 PA -6 和 PPS 使材料的硬度增加都比较少

2 2 填料特性对聚乙烯基复合材料摩擦学性能的影响

图 3 给出的是不同填料对聚乙烯基复合材料摩擦磨损性能的影响 由图 3(a) 所示可见, 分别添加各向同性填料 CaCO_3 及 PA -6 和 PPS 后, 复合材料的摩擦因数基本相同, 添加纤维状填料的复合材料的摩擦因数较低; 图 3(b) 所示表明, 以 2 种纤维分别增强的复合材料的耐磨性都很好, 而添加层状填料的复合材料的耐磨性都比较差, 尤其添加云母的复合材料的耐磨性最差 这可能是由于层状填料的层间剪切强度较差而易于滑移, 而且填料的添加量过多, 导致填料与基体树脂之间的粘接性变坏而使强度降低的缘故

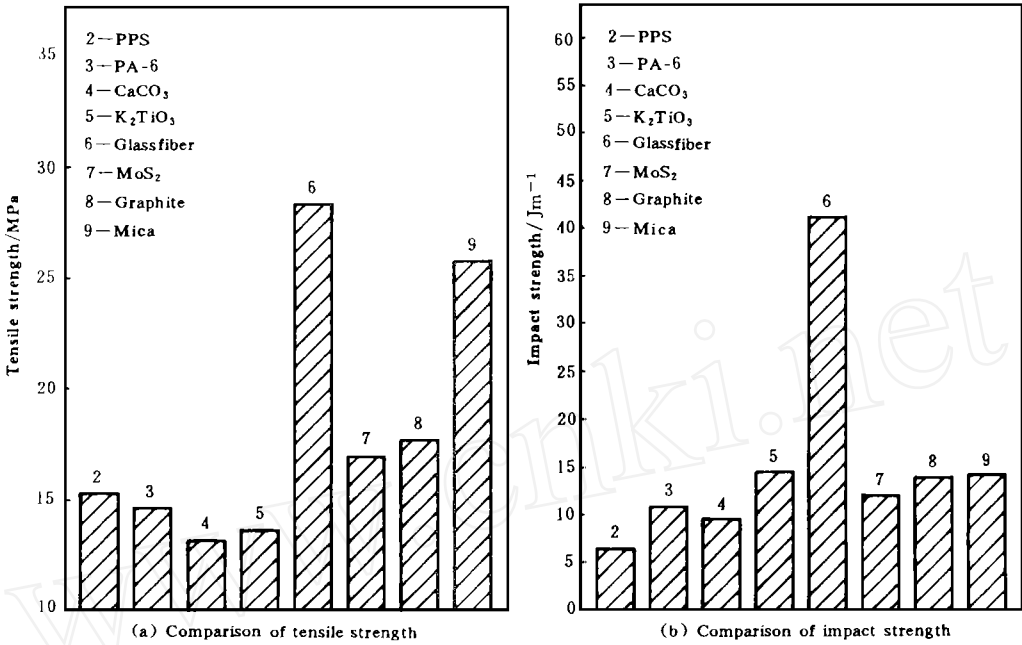


Fig 1 Effects of different fillers on the tensile strength and the impact strength of HDPE based composites

图 1 不同填料对高密度聚乙烯基复合材料拉伸强度和冲击强度的影响

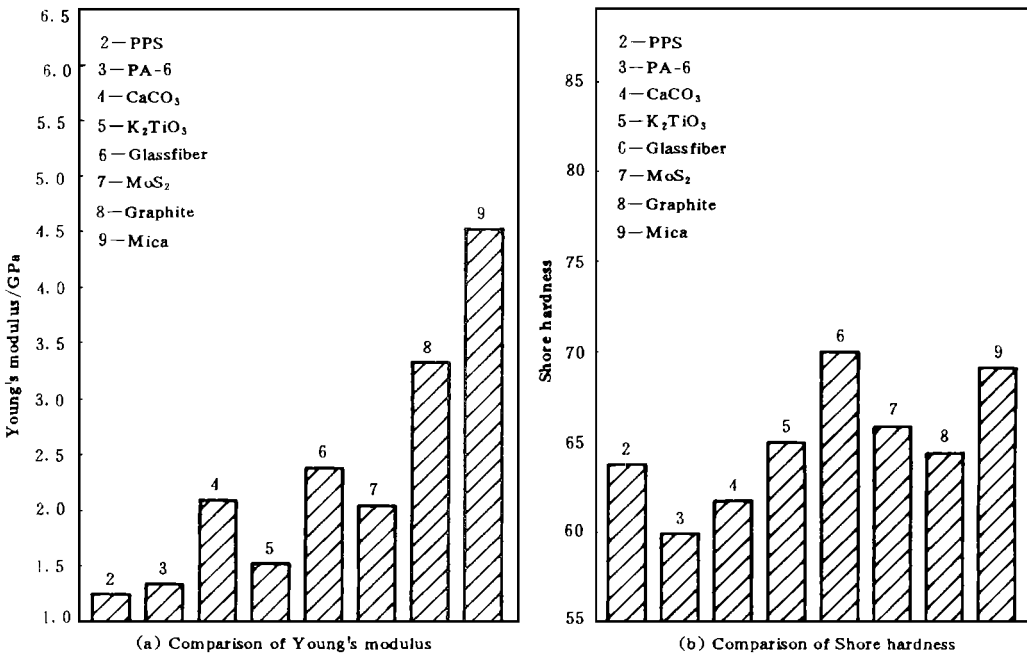


Fig 2 Effects of different fillers on the Young's modulus and the Shore hardness of HDPE based composites

图 2 不同填料对高密度聚乙烯基复合材料杨氏模量和肖氏硬度的影响

由图 3 所示还可以看出, 分别添加 30% 玻璃纤维和 K_2TiO_3 纤维增强的聚乙烯基复合材料的摩擦因数基本相同而且都明显地低, 二者的耐磨性能也都很好而且彼此相差很小. 可以认为, 纤维增强对改善聚乙烯基复合材料的摩擦学性能比较理想, 尤其以 30% 玻璃纤维增强的聚乙烯基复合材料的机械性能和摩擦学性能优良, 是一种具有广阔应用前景的高分子减摩抗磨材料

聚合物粘弹体的摩擦磨损是表面的化学物理过程, 这与材料特性尤其是与材料的机械

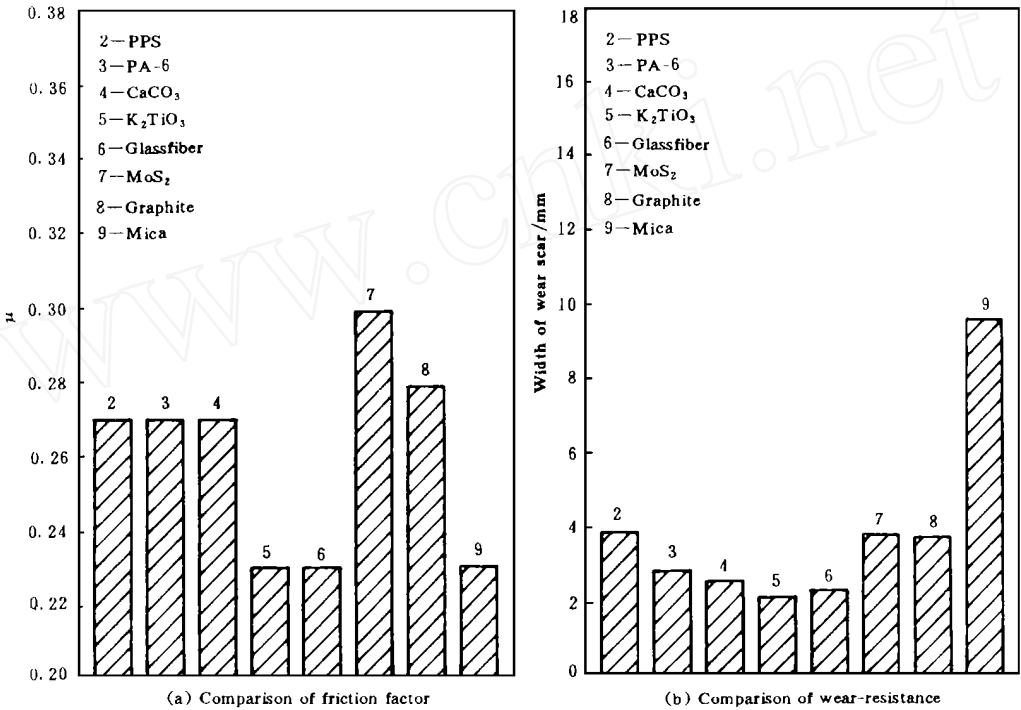


Fig 3 Effects of different fillers on the friction factor and the wear-resistance of HDPE based composites

图 3 不同填料对高密度聚乙烯基复合材料之摩擦因数和耐磨性能的影响

性能密切相关 图 4 所示为高密度聚乙烯基复合材料的拉伸强度对摩擦磨损性能的影响, 可见这种复合材料的摩擦因数和耐磨性都与材料的拉伸强度有一定的对应关系: 随着材料拉伸强度的提高, 其摩擦因数和磨损呈先增加而后降低的趋势, 且摩擦因数与磨损的变化趋势基本一致. 这说明材料的机械性能是影响其摩擦学性能的主要因素^[5].

表 2 所列数据表明, 以各向同性填料改性的聚乙烯基复合材料的硬度变化不大. 根据本研 究所得试验结果可以认为, 添加各向同性填料 PA-6 对高密度聚乙烯材料的机械性能及耐磨 性能的改进作用都不明显, 这与文献 [4] 报道的研究结果吻合. 就各向同性填料改性的高密度 聚乙烯基复合材料而言, 由于填充组分自身没有取向性, 复合材料从整体上看是均匀的, 而且 各向同性填料改性的聚乙烯复合材料的冲击强度与拉伸强度都在同一数量级, 相差不大, 因而 材料的摩擦因数基本相同.

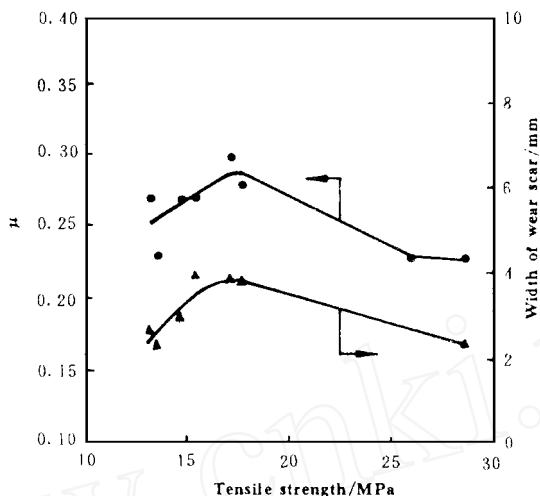


Fig 4 Effects of tensile strength on the tribological properties of HDPE based composites

图 4 HDPE 基复合材料的拉伸强度对其摩擦磨损性能的影响

用纤维增强的复合材料, 由于纤维结构的各向异性, 改性后复合材料的表面结构和组成都发生了改变, 尤其材料的机械性能和硬度变化更大。但就高分子材料而言, 纤维的引入使与材料机械特性有关的参数 β 值的变化很小, 几乎可以忽略, 此时摩擦因数的变化主要取决于得以提高的复合材料的屈服压力, 因而摩擦因数 μ 值较低^[5]。

3 结论

a 将不同形状和性能的填料与聚乙烯共混复合, 可以制备出结构和性能不同的聚乙烯基系列复合材料。填料的形态、性质及其添加量都影响复合材料的机械性能, 进而影响材料的摩擦磨损性能。

b 当填料的添加量相同时, 纤维状填料改善材料机械性能和摩擦学性能的作用都很明显, 而层状填料的改性效果都比较差。

c 分别以各向同性填料 CaCO_3 , PA-6 和 PPS 改性的聚乙烯基复合材料具有相近的摩擦因数和耐磨性能。

d 用质量分数 30% 玻璃纤维增强的聚乙烯基复合材料具有优良的机械性能和摩擦学性能, 是一种具有广阔应用前景的高分子减摩抗磨材料。

参 考 文 献

- 1 Wang Qi, Kong Xiang'an, Zhu Lushan *et al.* A study on the tribological behavior of polyethylene II. Effects of operating conditions on the friction behavior of polyethylene J Appl Poly Sci, 1995, 58: 903~910
- 2 王琪, 孔祥安, 朱露山等. 聚乙烯材料特性与摩擦系数的关系. 高分子材料科学与工程, 1995, (6): 119~123
- 3 Lavielle L. Polymer-polymer friction: relation to adhesion Wear, 1991, 151: 63~75
- 4 Yelle H, Benabdallah H, Richards H. Friction and wear of polyethylene-nylon blends Wear, 1991, 149: 341~352
- 5 戴维杰. 摩擦学基础. 上海: 上海科学技术出版社, 1984. 41~43

Effects of Fillers' Characteristics on the Properties of the HDPE Based Composites

Huang Jingui Wang Qi Zhang Ying

(State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering
Sichuan Union University Chengdu 610065 China)

Kong Xiang'an

(Institute of Applied Mechanics
Southwest Jiaotong University Chengdu 610031 China)

Abstract A series of high density polyethylene (HDPE) based composites with different structure-property spectra were prepared by adding different fillers into HDPE. The effects of fillers' structure and content on the mechanical and tribological properties of HDPE based composites were studied by means of mechanical and tribological properties analysis through Ceast instrumental impact system, Instron4302 mechanical test machine, SRV vibration friction machine and MHK-500 friction and wear tester. The experimental results showed that with the same content of fillers, tribological properties of composites could be improved quite a lot by adding fibrous fillers such as glassfiber, K₂TiO₃ fiber, but increased little by adding layer fillers such as mica, graphite and MoS₂. HDPE based composites reinforced by 30% (in mass fraction) glassfiber have good mechanical properties, well wear-resistance and low friction factor, which would be a good candidate for the tribological applications under severe conditions.

Key words polyethylene composite filler material modification mechanical property tribological property

Classifying number TQ 325.12