复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 26 卷 第 5 期 10 月 2009 年
Vol. 26 No. 5 October 2009

文章编号：1000-3851(2009)05-0054-06

UHMWPE/PA1010 塑料合金的制备及性能

王元瑞*[1,2]，任 亮[2]，孟庆新[1]，孙树林[1]
（1. 长春工业大学 化学工程学院，长春 130012；2. 吉林大学 化学学院，长春 130012）

摘 要： 采用共辐照接枝法合成 UHMWPE－g－AA 接枝共聚物；采用共混技术制备 UHMWPE/PA1010 合金。以 UHMWPE－g－AA 接枝共聚物作为 UHMWPE/PA1010 合金增容剂。由于 PA1010 与 UHMWPE－g－AA 有较强的相互作用，UHMWPE/PA1010 合金的冲击强度和断裂伸长率提高，韧性得到改善；同时，这种相互作用限制了 PA1010 的结晶，使 PA1010 中正常的结晶含量减少，结晶温度升高。SEM 结果表明，增容作用使基体与分散相间界面张力减小，粘结性增强，从而使分散相的粒子尺寸减小，分布更加均匀，拉伸断面显示明显的牵拉现象。共混体系的摩擦系数与纯 PA1010 相比明显降低，摩擦时在 PA1010 表面形成完整 UHMWPE 的润滑膜，使磨耗量减小，摩擦系数降低。

关键词： PA1010；UHMWPE；UHMWPE－g－AA；增容
中图分类号： TB332 **文献标志码：** A

Preparation and properties of UHMWPE/PA1010 alloys

WANG Yuanrui*[1,2], REN Liang[2], MENG Qingxin[1], SUN Shulin[1]
(1. School of Chemical Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China;
2. College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: UHMWPE－g－AA graft copolymer was synthesized by mutual radiation grafting. UHMWPE/PA1010 alloys were prepared by blending UHMWPE, UHMWPE－g－AA and PA1010. UHMWPE－g－AA graft copolymer serves as compatibilizer in the alloys. Due to the strong interaction between PA1010 and UHMWPE－g－AA, the impact strength and elongation at break of UHMWPE/PA1010 alloys were improved, which indicates the increase of toughness of the alloys. The compatibilization effect limits the crystallization process of PA1010, which leads to the decrease of the normal crystals and the shift of the crystallization temperature to the higher temperature. SEM result shows that the compatibilization reaction decreases the interfacial tension and increases the interfacial strength, which makes UHMWPE disperse in the PA1010 matrix uniformly and in small particle size. The tension phenomenon can be clearly observed. Compared to the pure PA1010, the friction coefficients of the blends decrease. UHMWPE forms an intact protection film on PA1010 surface, which decreases the abrasion loss and the friction coefficients.

Keywords: PA1010; UHMWPE; UHMWPE－g－AA; compatibilization

近年来，聚合物合金已经成为人们开发新材料的一个方向[1]。共混物力学性能的改善极大程度地取决于两相间的相容性及界面层结构，合理的界面层结构才能有效地在两相间传递和分散负荷。对于不相容共混体系具有相分离趋势，相界面间粘结力较弱，因此如何提高不相容聚合物共混体系组分间的相容性，是制备聚合物合金的一个重要问题[2-9]。通过制备合金来提高材料的摩擦和磨损性能已成为一种有效的方法，并引起了广泛的关注[10]。

本工作以超高分子量聚乙烯（UHMWPE）接枝丙烯酸（AA）的共聚物（UHMWPE－g－AA）作为增容剂[11]，制备了超高分子量聚乙烯/尼龙 1010（下文中简记为 UHMWPE/PA1010）合金。由于 UHMWPE－g－AA 接枝共聚物的分子主链与 UHMWPE 相同，同时接枝上去的小分子活性基团又能与 PA1010 的端胺基反应，因此能够使 UHM-

收稿日期： 2008-09-01；**收修改稿日期：** 2009-04-24
基金项目： 吉林省科技发展计划项目(20030510)
通讯作者： 王元瑞，博士研究生，副教授，主要从事精细化工、纳米功能材料及高分子材料的研究 E-mail：wangyuanrui@mail.ccut.edu.cn

WPE 均匀地分散在 PA1010 中，得到了高韧性、良好自润滑性及摩擦性能、好的尺寸稳定性并易于加工等综合性能优异的 UHMWPE/PA1010 合金。

1 实验部分

1.1 原料与试剂

尼龙 1010(PA1010)：吉林市石井沟联合化工厂生产，工业品，相对黏度 2.1；超高分子量聚乙烯：北京助剂二厂生产，分子量 2500000，熔点 135℃；丙烯酸(AA)：天津化学试剂厂生产，密度 1.04～1.05 g/cm^3，沸点 141.6℃，分子量 72。

1.2 UHMWPE－g－AA 接枝共聚物的制备

采用共辐照接枝法，将 UHMWPE 和单体 AA 经充分混合后装入塑料袋中，充入氮气，然后密封起来。将该袋放入钴源内，用 Co－60γ 射线辐照，辐照剂量为 15 kGy，辐照时间 13.5 h，单体加入量为 1.5%(质量比)，温度为室温。UHMWPE 在 Co－60γ射线的作用下产生的自由基直接与单体产生接枝反应，得到 UHMWPE－g－AA 接枝共聚物。

1.3 UHMWPE－g－AA 接枝共聚物的纯化

采用共辐照接枝法得到的产物含有单体、单体的均聚物、UHMWPE 及 UHMWPE 接枝共聚物。产物经过提纯，除去未反应的单体及均聚物后，才能准确测定其接枝率。采用溶解沉淀法进行提纯，在 250 mL 圆底烧瓶中加入 4 g 官能化产物。再加入 120 mL 十氢萘，加热溶解，待完全溶解后，经镍网(167 μm)趁热过滤到丙酮或乙醇溶液中，进行沉淀。未反应的单体及单体均聚物溶于丙酮或乙醇中，将沉淀物过滤、洗涤，在真空烘箱中干燥 48 h(60℃)。

1.4 UHMWPE/PA1010 合金的制备

利用超高分子量聚乙烯接枝丙烯酸制备共聚物作为共混的增容剂，接枝物的制备和接枝产物的纯化详见文献[1]。以 UHMWPE－g－AA 接枝共聚物作为增容剂制备 UHMWPE/PA1010 合金。将 PA1010 在 105℃干燥 5 h，然后与 UHMWPE 或 UHMWPE－g－AA 按一定的质量比混合，在 SHJ30 双螺杆挤出机上进行共混，主机转速 175 r/min，挤出温度 190～235℃，挤出样条经冷却、切粒、干燥备用。

1.5 测试样条的制备

拉伸和冲击样条均采用 East－1000 型注塑机注塑成型，注射温度 240℃；拉伸样条按 ASTM D638 标准，冲击样条按 ASTM D256 标准。

1.6 性能测试

采用 Perkin－Elmer 公司 DSC－7 型差示扫描量热仪研究共混物的热学行为并对共混物的结晶行为进行探讨；按 GB 1040－92 在 INSTRON1121 型材料实验机上研究共混物的拉伸性能；按 GB 1043－93 在 INSTRON1121 型材料实验机上进行冲击强度测试；将样品用液氮脆断后真空镀膜，利用日本 JXA－840 型扫描电镜(SEM)进行共混物的形貌观察；采用 M200 型滑动摩擦磨损实验机，按照 GB/T 3960－1983 塑料滑动摩擦磨损试验方法进行摩擦磨损性能试验。

2 结果与讨论

2.1 共混物的拉伸力学性能

图 1 为 UHMWPE－g－AA 的质量分数对共混物断裂伸长率的影响曲线。由图 1 可以看出，UHMWPE/PA1010 共混体系的断裂伸长率随增容剂含量的增加而增大。如在 m(UHMWPE)/m(PA1010)＝20/80 的体系中，没有增容剂时，断裂伸长率为 113%；加入质量分数为 17% UHMWPE－g－AA 时，断裂伸长率为 123%。说明 UHMWPE－g－AA 的加入改善了共混体系的韧性。以往的研究表明，共混物的拉伸性能受界面性能影响很大，即界面强度。界面强度弱，使界面成为材料的薄弱点，裂纹容易在界面处引发，材料伸长率较低。界面强度的提高导致材料受外力作用时，应力可以在基体及分散相之间有效传递，有利于材料断裂伸长率的提高。

2.2 共混物的冲击力学性能

不同含量 UHMWPE－g－AA 对 UHMWPE/PA1010 共混体系的冲击强度影响见图 2。由图 2 可以发现，与 UHMWPE/PA1010 共混物相比，UHMWPE/UHMWPE－g－AA/PA1010 共混体系的缺口冲击强度较高。如 m(UHMWPE)/m(PA1010)＝10/90 的共混物中，当 UHMWPE－g－AA 质量分数为 0%时，缺口冲击强度值为 47 J/m；UHMWPE－g－AA 质量分数为 5%时，缺口冲击强度为 58 J/m；UHMWPE－g－AA 质量分数为 10%时，缺口冲击强度为 72 J/m。其冲击强度随 UHMWPE－g－AA 含量的增加而增大，到一定值后达到最大。说明加入 UHMWPE－g－AA 后，改善了 UHMWPE/PA1010 共混体系的相容性，提高

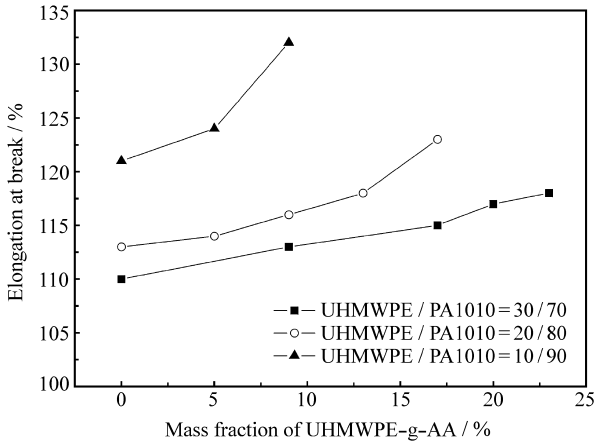


图 1　UHMWPE－g－AA 的质量分数对 UHMWPE/PA1010 共混物断裂伸长率的影响

Fig. 1　Effect of mass fraction of UHMWPE－g－AA on elongation at break of UHMWPE/UHMWPE－g－AA/PA1010 blends

了共混物的缺口冲击强度。但是，当 UHMWPE－g－AA 含量逐渐变大时，基体的含量逐渐变小，导致共混物的缺口冲击强度逐渐降低。如图 2 所示，当 UHMWPE－g－AA 的质量分数超过 20%时，在 m(UHMWPE)/m(PA1010) ＝30/70 的体系中，共混物的缺口冲击强度逐渐降低。

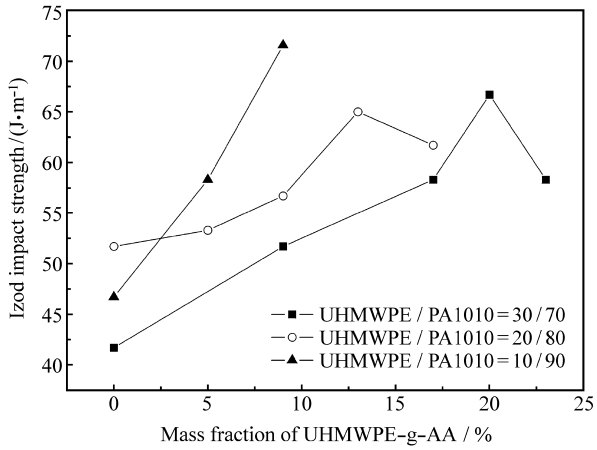


图 2　不同质量分数 UHMWPE－g－AA 对 UHMWPE/PA1010 共混体系缺口冲击强度的影响

Fig. 2　Effect of mass fraction of UHMWPE－g－AA on izod impact strength of UHMWPE/UHMWPE－g－AA/PA1010 blends

2.3　共混物的结晶行为

何素芹等[12]研究了增韧 PA1010 的力学性能及熔融与结晶行为，她们认为加入的橡胶在尼龙基体的结晶过程中起到了异相成核剂的作用，使共混物的结晶温度向高温区移动，并且随橡胶含量的增加而增加。图 3 为不同含量 UHMWPE－g－AA

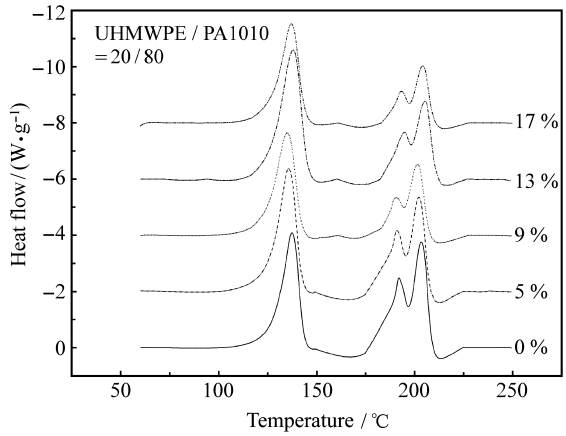


图 3　不同质量分数 UHMWPE－g－AA 对 UHMWPE/PA1010 共混体系 DSC 熔融曲线的影响

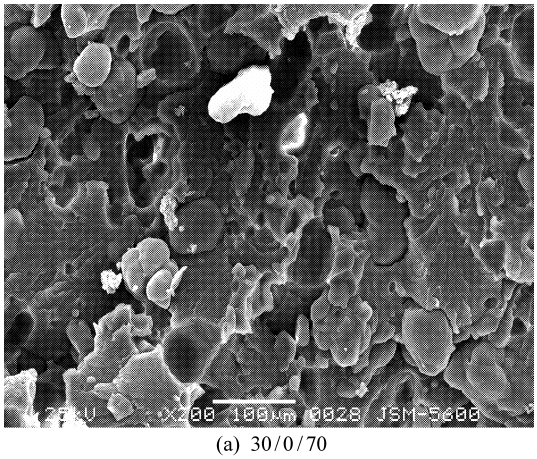
Fig. 3　Effect of mass fraction of UHMWPE－g－AA on crystallization behaviors of UHMWPE/UHMWPE－g－AA/PA1010 blends

对 UHMWPE/PA1010 共混体系的 DSC 熔融曲线。由图 3 可以看出，在 UHMWPE/PA1010 共混体系中，随着加入 UHMWPE－g－AA 含量的增加，PA1010 熔融峰变弱，正常的结晶逐渐减少。这是由于 UHMWPE－g－AA 的加入，PA1010 与 UHMWPE－g－AA 中 AA 分子的相互作用增强，这种相互作用限制了 PA1010 的结晶，从而使 PA1010 中正常的结晶含量减少。另外，由图 3 还可以发现，随着 UHMWPE－g－AA 含量的增加，当其含量超过 13%时，共混组分 UHMWPE、PA1010 的熔点也向高温方向发生了一定的移动，熔点升高，这进一步说明 UHMWPE 与 PA1010 的相容性随 UHMWPE－g－AA 增加得到了改善。同时，共混物的耐热性能也有所提高。

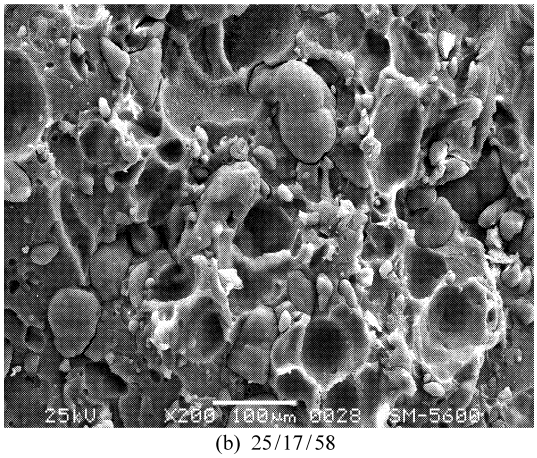
2.4　共混物的冲击断面形貌

将共混物的缺口冲击断面用扫描电镜观察，结果见图 4。可以发现，与 UHMWPE/PA1010 共混物相比，当共混物中加入 UHMWPE－g－AA 后，作为分散相的 UHMWPE 粒子尺寸有了明显的减小。随着 UHMWPE－g－AA 加入量的增大，这种变化更加明显。一般而言，共混物分散相的尺寸与共混组分的相容性有关。由于接枝到 UHMWPE 分子链上的 AA 分子与 PA1010 的末端基团存在较强的相互作用，使两相间界面张力减小，粘结性增强，两组分之间的相容性得到改善，从而使分散相的粒子尺寸减小，分布更加均匀。另外从断面形貌上还可以发现，UHMWPE 与 PA1010 共混物中的分散相粒子与连续相之间的界面非常清晰，说明两

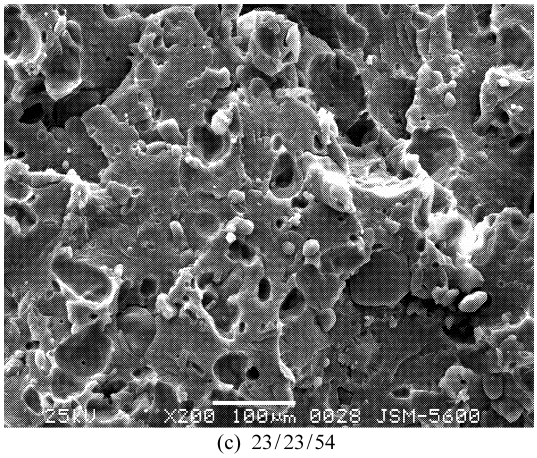
相之间的相互作用较弱；而在 UHMWPE 与 PA1010 共混物中加入 UHMWPE－g－AA 作为增容剂后，UHMWPE 与 PA1010 的两相界面较为模糊，这是由于两相之间较强的相互作用造成的。



(a) 30/0/70



(b) 25/17/58



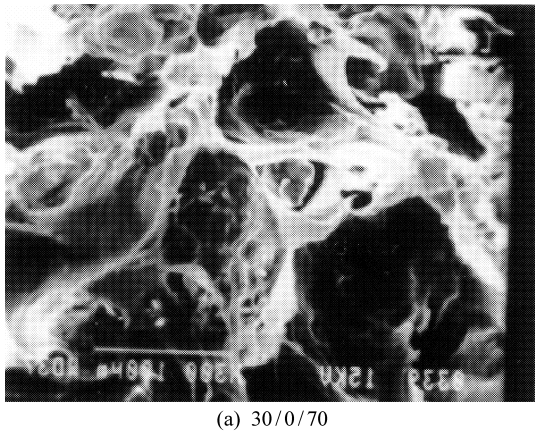
(c) 23/23/54

图 4　UHMWPE/UHMWPE－g－AA/PA1010 共混物冲击断面的 SEM 照片

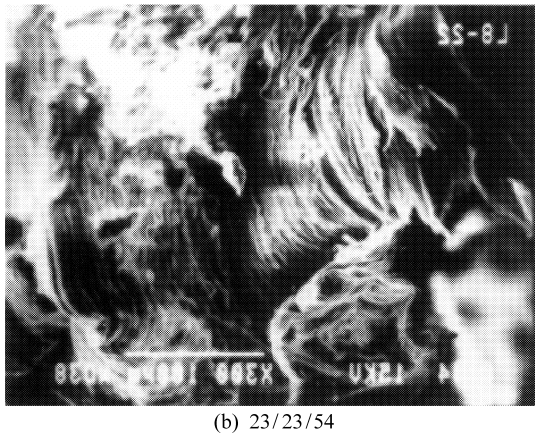
Fig. 4　Fracture morphology of UHMWPE/UHMWPE－g－AA/PA1010 blends with different compositions

2.5　共混物的拉伸断面形貌

图 5 为共混物的拉伸断面形貌。由图 5 可以看出，在 UHMWPE/PA1010 共混物中，拉伸断面形貌非常清晰。分散相 UHMWPE 粒子从连续相 PA1010 中拉出，在 PA1010 中形成空洞，空洞周围没有任何牵拉的迹象，非常光滑，说明 UHMWPE 与 PA1010 的相互作用较弱。而从 UHMWPE/UHMWPE－g－AA/PA1010 共混物的拉伸断面形貌可以看出，拉伸断面较为模糊，两相之间有明显的牵拉现象，并且随着 UHMWPE－g－AA 加入量的增加，牵拉现象更为明显。这是由于 UHMWPE－g－AA 中 AA 分子与 PA1010 末端基团较强相互作用的结果。拉伸断面的形貌充分说明了 UHMWPE/UHMWPE－g－AA/PA1010 共混物的相容性要高于 UHMWPE/PA1010 共混物。相容性的提高导致界面相互作用增强，界面模糊。



(a) 30/0/70



(b) 23/23/54

图 5　UHMWPE/UHMWPE－g－AA/PA1010 共混物拉伸断面的 SEM 照片

Fig. 5　Tensile fracture morphology of UHMWPE/UHMWPE－g－AA/PA1010 blends with different compositions

2.6　摩擦性能

不同组成的 UHMWPE/UHMWPE－g－AA/PA1010 共混体系的摩擦系数(μ)和磨耗量(ΔM)如表 1 所示。由表 1 中数据可知，在 PA1010 中混入 UHMWPE 后，共混体系的摩擦系数与纯 PA1010 相比明显降低，在 UHMWPE/UHMWPE－g－AA/PA1010(23/23/54)体系中，摩擦系数与 UHMWPE 的摩擦系数相同，为 0.29，磨耗量未测出。这是由于 UHMWPE 具有良好的耐摩擦性能，UHMWPE－g－AA 与 PA1010 相互作用，使 UHMWPE 均匀地分散在 PA1010 中，UHMWPE 起到了润滑剂的作用，并且由于 UHMWPE－g－AA 与 PA1010 相互作用使摩擦时 UHMWPE 不容易从 PA1010 中脱出，并在摩擦表面形成了 UHMWPE 薄膜，因此该共混体系的摩擦系数与 UHMWPE 相同，磨耗量最小。

表 1　不同组成的 UHMWPE/UHMWPE－g－AA/PA1010 共混物对共混体系摩擦系数和磨耗量的影响

Table 1　Effect of different compositions on the friction properties of UHMWPE/UHMWPE－g－AA/PA1010 blends

m(UHMWPE)/m(UHMWPE－g－AA)/m(PA1010)	μ	ΔM/g
30/0/70	0.43	0.0008
25/17/58	0.30	0.0003
23/23/54	0.29	—
0/0/100	0.63	0.0213

3　结　论

(1) UHMWPE/UHMWPE－g－AA/PA1010 共混体系的断裂伸长率、缺口冲击强度随增容剂含量的增加而增大，UHMWPE－g－AA 的加入，改善了共混物的力学性能。

(2) PA1010 与 UHMWPE－g－AA 中 AA 的相互作用增强限制了 PA1010 的结晶，从而使 PA1010 中正常的结晶含量减少。而 UHMWPE 的熔点也随着 UHMWPE－g－AA 含量的增加而增大，这进一步说明 PA1010 与 UHMWPE 的相容性随 UHMWPE－g－AA 增加得到了改善。

(3) 共混物形态观察表明，UHMWPE－g－AA 的加入使共混体系相容性得到改善，共混物冲击断面形貌变得较为模糊，分散相的粒子尺寸减小，尺寸分布均匀，其拉伸断面有明显的牵拉现象。

(4) 共混体系的摩擦系数与纯 PA1010 相比明显降低，在 UHMWPE/UHMWPE－g－AA/PA1010(23/23/54)体系中，摩擦系数与 UHMWPE 的摩擦系数相同，为 0.29，磨耗量为 0。通过对其进行摩擦形貌的观察发现，由于 UHMWPE－g－AA 与 PA1010 作用较强，使得 UHMWPE 在 PA1010 中均匀地分散，摩擦时在 PA1010 表面形成完整 UHMWPE 的润滑膜，因此没有明显的摩擦受损迹象，使得磨耗量减小，摩擦系数降低。

参考文献：

[1]　吴培熙，张留成，编著. 聚合物共混改性[M]. 北京：轻工业出版社，1996：1.

[2]　Bahattin A，Teoman T. Radiation grafting of various water－soluble monomers on ultra molecular weight polyethylene powder Ⅱ：Thermal，FTIR and morphological characterisation[J]. Radiation Physics and Chemistry，2001，60(3)：337-343.

[3]　黄皓浩，杜中杰，张　晨，励杭泉. 浓乳液法制备 PS/PBA 自相容合金及其性能表征[J]. 高分子材料科学与工程，2002，18(1)：131-134.
Huang Haohao，Du Zhongjie，Zhang Chen，Li Hangquan. Production of polymer alloy via seed graft concentrated emulsion pathway[J]. Polymer Materials Science & Engineering，2002，18(1)：131-134.

[4]　李齐方，吕　坤，金东吉，金日光. 超韧尼龙 11 合金的力学性能和相态研究[J]. 高分子材料科学与工程，2002，18(5)：181-184.
Li Qifang，Lü Kun，Jin Dongji，Jin Riguang. Mechanical properties and morphology of super tough nylon11[J]. Polymer Materials Science & Engineering，2002，18(5)：181-184.

[5]　Fayt R，Jerome R，Teyssie Ph. Characterization and control of interfaces in emulsified incompatible polymer blends[J]. Polymer Engineering and Science，1987，27(5)：328-334.

[6]　王国军，金日光，权　英. PCE/POM/EVA 共混体系高强高韧化的研究[J]. 复合材料学报，2001，18(2)：1-3.
Wang Guojun，Jin Riguang，Quan Ying. Study on the high strengthened and high toughened PCE/POM/EVA blends[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2001，18(2)：1-3.

[7]　张　明，安学峰，唐邦铭，益小苏. 增韧环氧树脂相结构[J]. 复合材料学报，2007，24(1)：13-17.
Zhang Ming，An Xuefeng，Tang Bangming，Yi Xiaosu. Phase structure of a toughened epoxy system[J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2007，24(1)：13-17.

[8]　高　翔，毛立新，张猛响，金日光. 凹凸棒土/聚丙烯/聚碳酸酯三元复合材料的力学性能及增韧机理[J]. 复合材料学报，

2005，22(3)：1-8.

Gao Xiang，Mao Lixin，Zhang Mengxiang，Jin Riguang. Mechanical properties and toughening mechanism of ternary AT/PP/PC composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2005，22(3)：1-8.

[9] 袁绍彦，吕　军，罗　勇，黄　锐. 纳米碳酸钙/弹性体/聚苯乙烯体系的力学性能及形态 [J]. 复合材料学报，2005，22(3)：25-29.

Yuan Shaoyan，Lü Jun，Luo Yong，Huang Rui. Morphology and mechanical properties of nano-$CaCo_3$/SBS/PS blends [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2005，22(3)：25-29.

[10] 王军祥，顾明元，朱真才，葛世荣，刘维民，碳纤维和二硫化钼混杂增强尼龙复合材料的摩擦学性能研究 [J]. 复合材料学报，2003，20(2)：13-18.

Wang Junxiang，Gu Mingyuan，Zhu Zhencai，Ge Shirong，Liu Weimin. Tribological properties of hybrid carbon fiber and MoS_2 reinforced polyamide 1010 composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2003，20(2)：13-18.

[11] 孟庆新，王元瑞，姚占海. 官能化超高相对分子质量聚乙烯的制备和表征 [J]. 中国塑料，2005，19(6)：59-62.

Meng Qingxin，Wang Yuanrui，Yao Zhanhai. Preparation and characterization of functionalized ultrahigh molecular weight polyethylene [J]. China Plastics，2005，19(6)：59-62.

[12] 何素芹，陈　红，朱诚身，郭建国. 增韧 PA1010 的力学性能及熔融与结晶行为 [J]. 材料科学与工艺，2007，15(5)：701-704.

He Suqin，Chen Hong，Zhu Chengshen，Guo Jianguo. Mechanical property melting crystallization behavior of toughened PA1010 [J]. Material Science and Technology，2007，15(5)：701-704.