复合材料学报 第22卷 第2期 4月 2005年
Acta Materiae Compositae Sinica Vol. 22 No. 2 April 2005

文章编号: 1000-3851 (2005) 02-0057-06

短玻纤和 SiO_2 颗粒增强 PA66/ UHMWPE 复合材料的力学性能

林大杰[1,2], 付绍云[1,*], 李 艳[1,2]
(1. 中国科学院 理化技术研究所, 北京 100080; 2. 中国科学院 研究生院, 北京 100039)

摘 要: 制备了 PA66/ UHMWPE/ HDPE-g-MAH 共混合金, 并对其力学性能和微观结构进行了研究。结果表明: 随着 UHMWPE 含量的增加, 共混合金缺口冲击强度显著提高, 拉伸强度、拉伸模量、弯曲强度和弯曲模量下降。为了弥补强度和刚性的损失, 使材料同时具有良好的韧性、强度和刚性, 采用了短玻璃纤维和无机粒子混杂增强 PA66/ UHMWPE/ HDPE-g-MAH (80/ 20/ 20)。经短玻纤和无机粒子混杂增强后, 材料的拉伸强度、弯曲强度、模量和刚性都明显提高, 同时材料缺口冲击强度保持较高水平, 比尼龙 66 提高 72.9 %。

关键词: PA66/ UHMWPE 合金; 复合材料; 玻璃纤维; 无机粒子; 力学性能
中图分类号: TB 332 **文献标识码**: A

MECHANICAL PROPERTIES OF SHORT GLASS FIBER AND SILICON DIOXIDE POWDER REINFORCED PA66/ UHMWPE COMPOSITES

LIN Dajie[1,2], FU Shaoyun[1,*], LI Yan[1,2]
(1. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China;
2. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China)

Abstract: The microstructure and mechanical properties were studied for polyamide 66 (PA66)/ ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) blends compatibilized by maleic anhydride high density polyethylene (HDPE-g-MAH). The results indicate that the notched izod impact strength increases obviously with the increase of content of UHMWPE at the expense of tensile/ flexural strength and modulus. In order to improve the strength and stiffness of UHMWPE toughening polyamide 66, short glass fiber (SGF) and inorganic particles were employed to reinforce PA66/ UHMWPE/ HDPE-g-MAH (80/ 20/ 20). It is found that the tensile/ flexural strength and tensile/ flexural modulus are improved substantially, meanwhile the high notched izod impact strength is maintained, about 72.9 % higher than that of PA66.

Keywords: PA66/ UHMWPE alloy; hybrid composites; glass fiber; inorganic particles; mechanical properties

尼龙(PA)是用途广泛的工程塑料, 具有高的结晶熔点、优良的耐热性、高的拉伸强度和易加工等优势, 但存在抗冲击性能较低、吸水率高和在正常载荷下摩擦系数偏大等缺点, 这限制了 PA 的广泛应用。对尼龙进行改性, 可提高抗冲击性能, 降低吸水率。对尼龙改性的方法很多, 其中通过韧性优良的工程塑料与之共混提高尼龙的韧性, 制备出综合性能优异的合金, 是目前广泛采用的方法之一[1~3]。

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)具有相对低的摩擦系数、优异的自润滑性能以及优良的冲击韧性和化学稳定性, 因而广泛地应用于纺织、造纸、化工、矿山及机械等领域。利用超高分子量聚乙烯优异的柔韧性、自润滑性在改善 PA 抗冲击性能、降低吸水率的同时还能改善尼龙的其它性能, 如降低尼龙摩擦系数、提高材料耐磨性等[3~5]。但是, 尼龙和聚烯烃分子在结构上存在明显差异。两者在性质上分别表现为极性和非极性, 相容性极差, 必使用增容剂或其他方法增强二者之间的相容性[1~4]。Yao 等[3]对 PA6/ UHMWPE 体系共混物反应增容作用进行了研究, 指出 HDPE-g-MAH 作为 PA6/

收稿日期: 2004-04-16; 收修改稿日期: 2004-05-21
基金项目: 中国科学院百人计划研究项目
通讯作者: 付绍云, 研究员, 博士生导师, 主要从事复合材料研究 E-mail: syfu@cl.cryo.ac.cn

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

UHMWPE 体系的界面增容剂是适宜的。研究表明，随着 HDPE-g-MAH 含量的增加增强了两相间的相互作用，提高了共混物的力学性能。

另一方面，UHMWPE 强度不高、刚性较小，用它改性尼龙的同时，不可避免地会带来共混材料刚性和强度的降低。为了使材料在具有良好韧性的同时又具有高的刚性和强度，可以通过无机粒子和短玻璃纤维混杂增强。无机颗粒填料，来源广泛、廉价，同时能提高材料的刚性、硬度、蠕变行为和热稳定性等性能，但不能提高材料的强度和断裂韧性[6,7]；短玻璃纤维增强材料时，可以大幅度地提高基体的刚性和强度，但由于玻璃纤维本身的各向异性，在成型时能引起制品收缩变形和成品表面粗糙。同时利用无机颗粒和短玻璃纤维混杂增强基体，可克服在塑料中单独添加玻璃纤维增强或单独使用无机粒子增强的缺点。廉价无机颗粒填料的加入，亦有利于生产成本较大幅度的降低[8~12]。目前，对 PA6/UHMWPE 的研究较多[3~5]，但对 PA66/UHMWPE 体系的研究鲜有报道，而利用短玻纤和 SiO_2 颗粒增强 PA66/UHMWPE 共混物的研究工作尚未见报道。

本文中用 HDPE-g-MAH 作增容剂，制备了 PA66/UHMWPE/HDPE-g-MAH 合金，研究了其力学性能和微观机理，然后采用表面处理过的二氧化硅和短玻璃纤维作混杂体系来增强 PA66/UHMWPE/HDPE-g-MAH，并对材料的冲击韧性、强度和模量进行了研究。这种改性复合材料因具有优良的韧性、高强度、高模量，可在汽车工业中用来制造汽缸盖、平衡旋转齿轮、开关手柄等，在机电行业中可以用作某些电动工具的壳体、齿轮等。

1　实验部分

1.1　原料

尼龙 66，中国神马集团；超高分子量聚乙烯，M-II，分子量 200～250 万，北京助剂二厂；HDPE-g-MAH，广州柏晨高分子材料公司；E-短切玻璃纤维(SGF)，ECS301HG2，长度为4.5 mm，直径为 10 μm，重庆国际复合材料有限公司；SiO_2 颗粒，80～120 目，北京益利精细化学品有限公司。

1.2　试样的制备

将 PA66、UHMWPE 和 HDPE-g-MAH 或再加入 SGF 和 KH550 修饰的 SiO_2 进行机械搅拌预混，然后将预混料在 SHJ-30 双螺杆混炼挤出机上熔融共混并粉碎造粒。粒料经 80 ℃干燥 16 h 后，在 CJH150NCII 螺杆注塑机上注射成型，制成供各种力学性能测试使用的标准试样。

1.3　性能表征

拉伸性能和弯曲性能的测试方法分别按 GB/T 1040—1992 和 GB/T 1042—79 标准，在中科院理化所低温材料实验室的 RGT-20A 实验机上进行；冲击性能按 GB/T 1843—1996 标准在中科院理化所低温材料实验室的 RG-30 型冲击机上进行悬臂梁冲击试验，冲击试样断面在真空中喷镀一层金膜后，用日立公司制造的 S-4300 型扫描电子显微镜(SEM)观察冲击断面形态。

将 SiO_2/SGF 增强 PA66/UHMWPE/HDPE-g-MAH 复合材料放在 AJSX-8-16 型高温箱式电阻炉中升温至 700 ℃，保持 2～3 h，随炉冷却后用水提取焚烧残留物中的玻璃纤维，均匀地分散在载玻片上，用光学显微镜进行形貌观察。照片扫描后，在计算机上用软件测量 1000 根短纤维的长度并绘制纤维长度分布图和平均纤维长度图。

2　结果与讨论

2.1　共混合金

PA66/UHMWPE/HDPE-g-MAH 共混合金的力学性能如表 1 所示。从表 1 可以看出共混合金冲击强度比纯 PA66 有明显提高，当 UHMWPE 含

表 1　PA66/UHMWPE/HDPE-g-MAH 共混合金的力学性能

Table 1　Mechanical properties of PA66/UHMWPE/HDPE-g-MAH

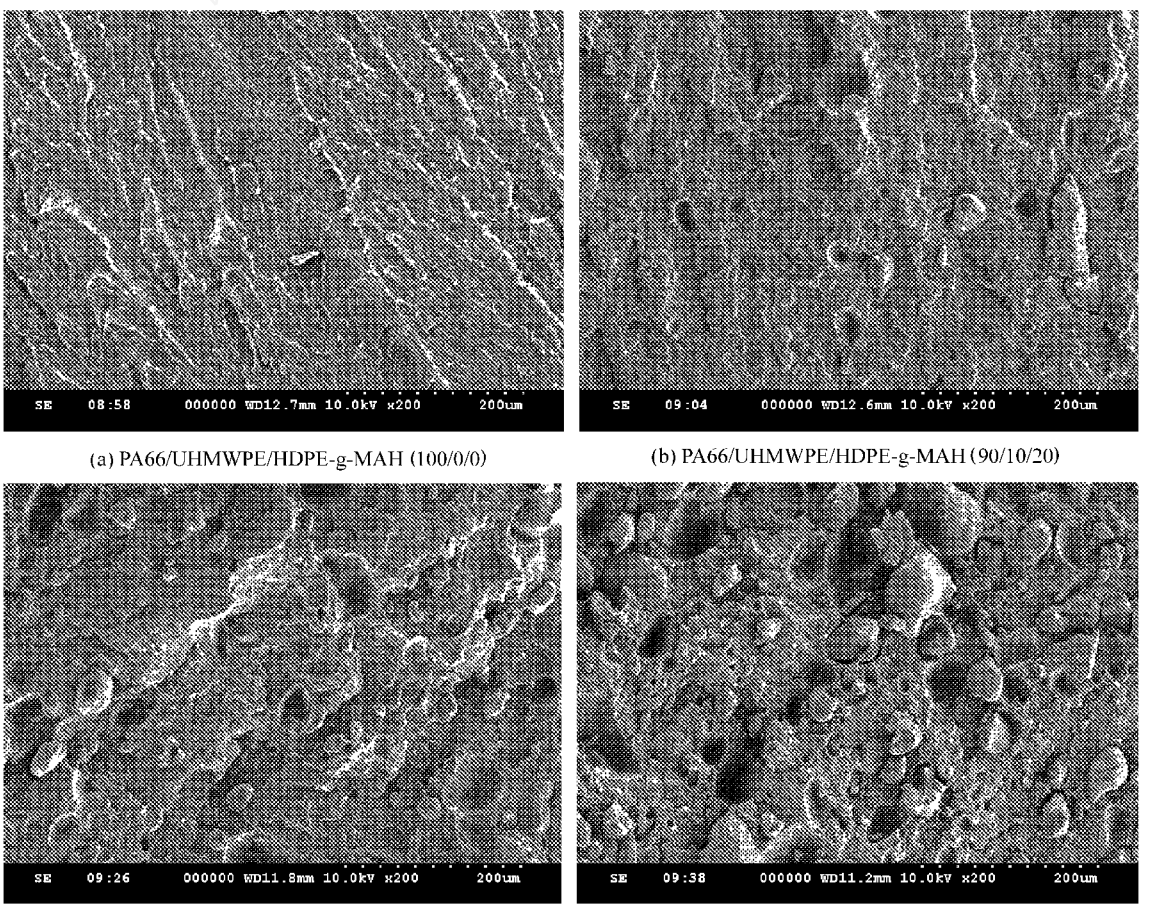
PA66/UHMEPE/HDPE-g-MAH (mass fraction)/ %	Tensile strength/ MPa	Tensile modulus/ GPa	Elongation at break/ %	Notched izod impact strength / (kJ·m^{-2})	Flexural strength/ MPa	Flexural modulus/ GPa
100/0/0	74.85 ±0.4	2.49 ±0.03	79.25 ±25.4	3.28 ±0.48	125.90 ±1	2.59 ±0.03
90/10/20	50.95 ±0.06	1.79 ±0.29	31.24 ±1.03	6.39 ±0.42	84.7 ±2.8	1.60 ±0.03
80/20/20	46.23 ±0.28	1.51 ±0.21	43.71 ±4.14	7.27 ±0.58	70.8 ±0.8	1.31 ±0.01
70/30/20	41.17 ±0.25	1.20 ±0.25	51.31 ±3.82	10.02 ±0.83	62.3 ±1.1	1.14 ±0.03
60/40/20	36.55 ±0.32	1.02 ±0.20	44.27 ±8.76	11.13 ±0.51	53.2 ±0.7	0.96 ±0.01
50/50/20	33.06 ±0.12	0.82 ±0.12	37.74 ±3.1	11.20 ±1.0	48.3 ±0.4	0.81 ±0.02

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

量为 40 %(质量分数，下同)时，冲击强度比纯 PA66 提高 239 %。加入经马来酸酐接枝的 HDPE，使 UHMWPE 和 PA66 两相间的亲和力提高，界面粘结紧密[3]。加入一定量的 UHMWPE，当材料受到冲击时能有效地起着应力集中点和引发银纹的作用，从而当材料受到冲击时能吸收更多的能量，使冲击强度增加。当 UHMWPE 含量大于 40 %以后，混合物冲击强度上升趋于平缓。

由表 1 还可以看出 PA66/UHMWPE/HDPE-g-MAH 的拉伸强度、拉伸模量、弯曲强度以及弯曲模量都随 UHMWPE 含量的增加而下降。聚合物强度和弹性模量的大小反映了该温度下聚合物分子链开始运动所需外力的大小。UHMWPE 粒子作为体系的应力集中物，在外力作用下容易诱发周围基体产生银纹和塑性变形。UHMWPE 的拉伸强度、弯曲强度和弹性模量都比 PA66 小，其含量的增加必然带来 PA66/UHMWPE/HDPE-g-MAH 共混体系拉伸强度，弯曲强度和弹性模量显著下降。另外，随着 UHMWPE 含量的增加，有更多的微相粒子产生应力集中，诱发其周围产生更多银纹和变形，并且随着粒子数量的增加，粒子间距离越来越小，使聚合物链锻在外力作用下开始运动所需外力变小，形变变得更容易。表 1 还表明随着 UHMWPE 和相容剂的加入，断裂伸长率比纯 PA66 都有所下降。纯 PA66 有缩颈现象，而加入 UHMWPE 和增容剂后，缩颈现象消失，可能是因为它们的加入，PA66 的结晶程度降低，分子链的规整性降低，从而使晶粒沿拉伸方向难以取向排列[13]。当 UHMWPE 的含量小于 30 %时，因为 UHMWPE 具有很好的柔韧性，能沿颈向伸长，随着 UHMWPE 的增加，断裂伸长率增加；而加入量超过 30 %后，断裂伸长率明显降低，可能是由于相分离的影响大于 UHMWPE 本身性能影响造成的。

试样在常温下冲击断裂表面 SEM 照片见图 1。从图1(a)可以看出，纯PA66样品的冲击断裂表面



(a) PA66/UHMWPE/HDPE-g-MAH (100/0/0)　(b) PA66/UHMWPE/HDPE-g-MAH (90/10/20)

(c) PA66/UHMWPE/HDPE-g-MAH (70/30/20)　(d) PA66/UHMWPE/HDPE-g-MAH (50/50/20)

图 1　不同 PA66/UHMWPE/HDPE-g-MAH 质量比的冲击断裂表面 SEM 照片

Fig. 1　SEM micrographs of the fracture surfaces of PA66/UHMWPE/HDPE-g-MAH blends

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

不光滑，呈鱼鳞状。这说明纯 PA66 断裂属于韧性断裂，但凹凸起伏较小，过渡比较平缓，所以纯 PA66 冲击强度不高。从图 1(b) 可以看出，当 UHMWPE 含量为 10 %时，PA66 连续相基体中含有一些 UHMWPE 分散相颗粒，经过冲击作用后，大部分还能包埋在连续相基体中，并没有脱落出来，说明用 HDPE-g-MAH 做增容剂，增加了 UHMWPE 与 PA66 两相间的相互作用[3]，对 PA66 起到了有效的增韧作用。从图 1(c) 和 图 1(d) 可以看出，含有 30 %和 50 %UHMWPE 试样的冲击断裂面呈现出较多的大小不一的空洞。在外力作用下，分散相的 UHMWPE 粒子由于应力集中，引起周围基体的三维张应力，UHMWPE 粒子通过空洞化及界面脱粘释放弹性应变能。空化本身是不能达到增韧效果的，它可以释放裂尖前沿区域的三维张力，解除平面应变的约束，从而使 PA66 基体引发剪切屈服，阻止裂纹的进一步扩展，消耗了大量的能量，提高了材料的韧性[14]。

通过 SEM 图观察还可以发现，虽然有 HDPE-g-MAH 做相容剂，UHMWPE 在 PA66 基体中分散仍不均匀，尤其是 UHMWPE 含量较多时，相分离越严重，这是由于 PA66 和 UHMWPE 的相对分子量和熔融粘度差别较大，不易混炼均匀引起的[2]。通过 UHMWPE 改性 PA66，虽然提高了 PA66 冲击韧性，却大大降低了 PA66 的刚性和强度。因此，为了合金能更广泛地应用于各个领域，必须要对它进行进一步增强[6,7]。

2.2　SiO_2/SGF 混杂增强 PA66/UHMWPE/HDPE-g-MAH 复合材料

采用玻璃纤维和无机粒子增强是有效的手段，亦有利于生产成本较大幅度的降低。但随着 UHMWPE 含量的增加，PA66/UHMWPE/HDPE-g-MAH 在加工过程中出现粘度升高，熔体临界剪切速率变低，材料冷却变形加剧，难得到表观质量好的制品。综合考虑 PA66/UHMWPE/HDPE-g-MAH 合金的力学性能和加工工艺，选择了 SiO_2/SGF 混杂增强 PA66/UHMWPE/HDPE-g-MAH，质量比为 80/20/20 的合金。

共混物 PA66/UHMWPE/HDPE-g-MAH 以及不同 SiO_2/SGF 混杂配比增强 PA66/UHMWPE/HDPE-g-MAH 的拉伸应力-应变曲线如图 2 所示，这里 SiO_2 和短玻纤的总量固定在工程上使用的典型含量 30 %。从图 2 可知，共混物(No. 1)和添加了 SiO_2 的共混物 (No. 2) 显示了典型的塑性变形曲线，但添加了 SiO_2 粒子以后，拉伸强度和断裂应变都变小，由于在同一应变下应力迅速上升，刚性明显增加；SiO_2/SGF 混杂增强共混物(No. 3 和 No. 4) 的应力-应变曲线显示：在玻璃纤维含量低和 SiO_2 含量高的情况下，材料表现出塑性断裂(No. 3)，在玻璃纤维含量高和 SiO_2 含量低的情况下，材料从塑性变形向脆性变形转变，表现出脆性断裂(No. 4)；玻璃纤维增强共混物(No. 5) 的应力-应变曲线为明显的脆性断裂，在低应力下显示线性变形，高应力下为非线性变形。

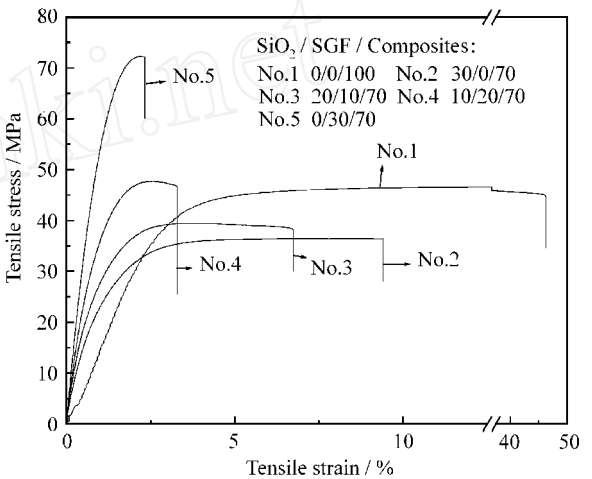


图 2　SiO_2/SGF/Composites 不同质量比复合材料的应力-应变曲线

Fig. 2　Tensile stress-strain curves of SiO_2/SGF/Composites

SiO_2/SGF/共混物复合材料中纤维长度分布和平均纤维长度如图 3 所示。从图 3 可以看出，随着 SiO_2 含量的增加，短纤维的平均长度下降，这显示了 SiO_2 颗粒对纤维长度有破坏作用，主要归因于无机粒子和纤维的相互作用。由于 No. 5 试样的纤维长度较大和纤维含量高，增强效果显著，所以 No. 5 的强度比 No. 3 和 No. 4 明显高(见图 2)。表 2 给出了从图 2 中得到的有关力学性能数据(SiO_2 和短玻纤的总含量固定在 30 %)。从表 2 可以看出 SiO_2 和短玻璃纤维的加入可以显著提高聚合物基体的力学性能。拉伸、弯曲强度和模量都随着短玻纤与 SiO_2 的配比的增加而上升，缺口冲击强度随着其配比的增加而略有下降，但保持在较高水平，比纯 PA66 提高 72.9 %以上。对 SiO_2 颗粒增强复合材料，从增强效果来看，SiO_2 颗粒起着负作用，而在减少树脂的用量，降低复合材料成本，提高复合材料的刚性方面却具有积极意义。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

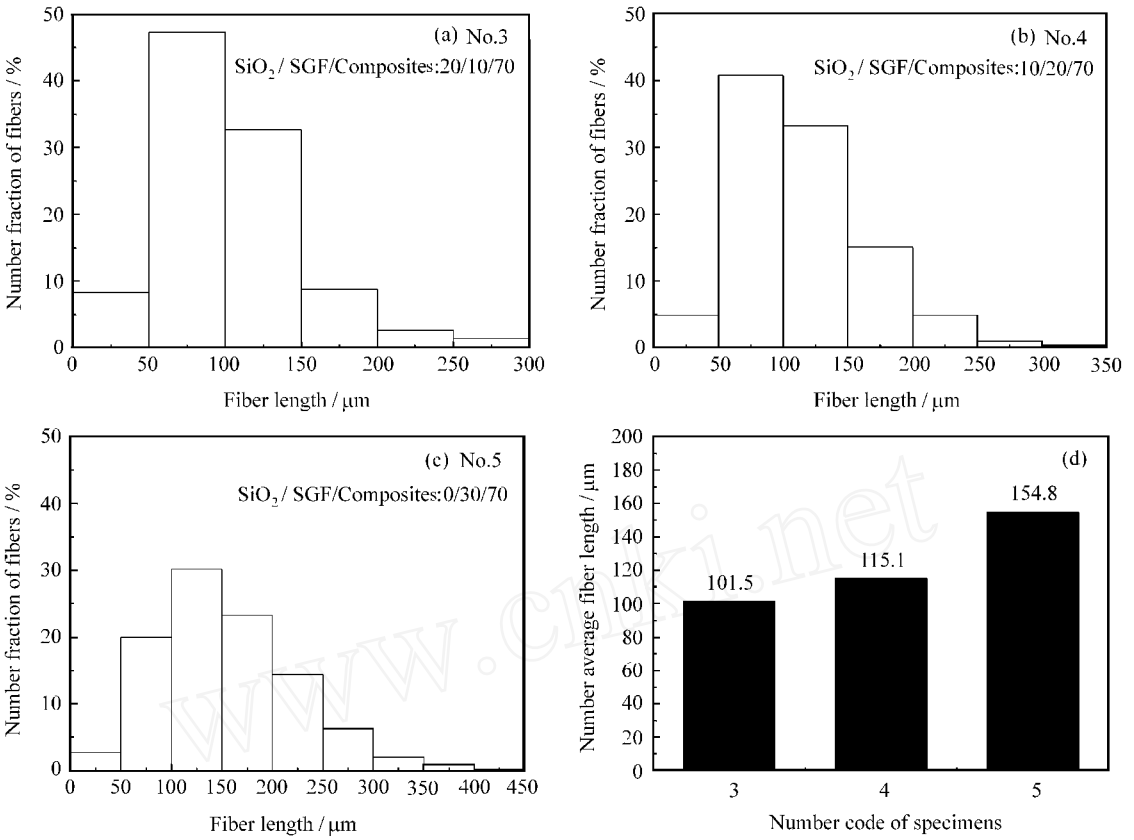


图 3　不同 SiO_2/ SGF/ Composites 质量比复合材料的纤维长度分布和平均纤维长度

Fig. 3　Fiber length distributions and number average fiber lengths for SiO_2/ SGF/ Composites

表 2　不同混杂配比增强 PA66/ UHMWPE/ HDPE-g-MAH (80/ 20/ 20) 力学性能

Table 2　Mechanical properties of PA66/ UHMWPE/ HDPE-g-MAH (80/ 20/ 20) reinforced by SGF and SiO_2

No.	SiO_2/ SGF/ Composites (mass fraction)/ %	Tensile strength/ MPa	Tensile modulus/ GPa	Notched izod impact strength / (kJ · m^{-2})	Flexural strength/ MPa	Flexural modulus/ GPa
1	0/ 0/ 100	46. 23 ±0. 28	1. 51 ±0. 21	7. 29 ±0. 58	70. 76 ±0. 84	1. 31 ±0. 01
2	30/ 0/ 70	36. 07 ±0. 44	1. 76 ±0. 05	6. 33 ±0. 19	66. 39 ±3. 79	1. 83 ±0. 11
3	20/ 10/ 70	39. 65 ±0. 47	2. 24 ±0. 04	5. 84 ±0. 27	69. 02 ±1. 02	2. 06 ±0. 04
4	10/ 20/ 70	46. 87 ±0. 56	3. 27 ±0. 03	5. 73 ±0. 11	80. 41 ±1. 74	2. 88 ±0. 03
5	0/ 30/ 70	71. 95 ±0. 88	5. 02 ±0. 09	5. 67 ±0. 19	110. 3 ±0. 42	4. 40 ±0. 08

一般认为，在复合材料中，纤维与基体树脂间的界面结合优良与否，是材料性能好坏的关键。复合材料优异的综合性能必须以界面剪切的方式传递载荷才能得以实现。界面结合较弱，材料受到外力时，易使纤维与基体脱粘、滑移，达不到纤维增强的作用。图 4 为 SiO_2/ SGF/ Composites(10/ 20/ 70) 冲击断面 SEM 图。从图 4(a) 可以看到纤维大部分断裂，界面结合比较好；从图 4(b) 可以看出，断裂面上看不到树脂与纤维明显分开，并可观察到拔出的玻纤表面有少量的基体和包埋在树脂中的单胶玻纤。由于玻璃纤维和树脂之间界面结合良好，材料力学性能得到显著提高(如表 2 所示)。

3　结　论

利用超高分子量聚乙烯优异的柔韧性改性 PA66，能使材料具有良好的冲击韧性，但引起了材料的拉伸强度、拉伸模量、弯曲强度和弯曲模量下降。为了弥补因加入 UHMWPE 带来的刚性和强度的损失，使用短切玻璃纤维和二氧化硅混杂增强 PA66/ UHMWPE/ HDPE-g-MAH 复合材料，材料的强度和模量都明显提高，同时材料缺口冲击强度保持较高水平，比尼龙 66 提高 72. 9 %。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

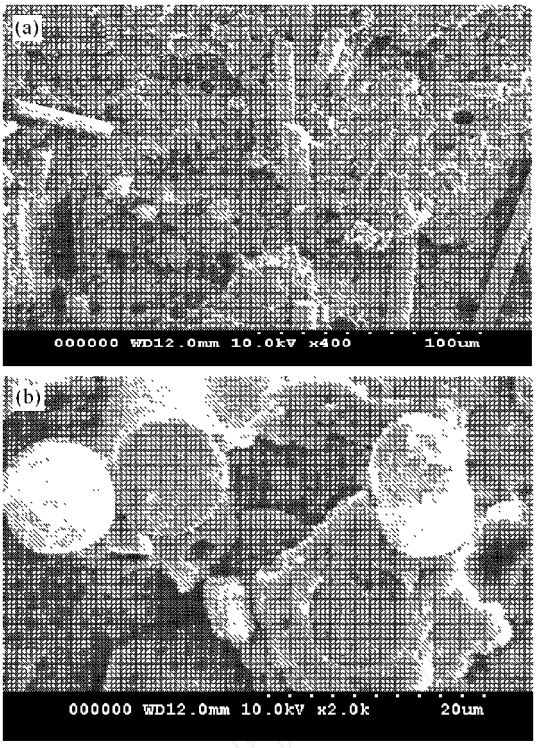


图 4　SiO_2/ SGF/ Composites(10/ 20/ 70) **的冲击断面** SEM **图**

Fig. 4　SEM micrographs of the fracture surfaces of SiO_2/ SGF/ Composites (10/ 20/ 70)

参考文献:

[1]　Gonzalez-Montiel A, Keskkula H, Paul D R. Impact-modified nylon6/polypropylene blends Ⅰ: Morphology-property relationships [J]. *Polymer*, 1995, 36: 4587 - 603.

[2]　Kudva R A, Keskkula H, Paul D R. Morphology and mechanical properties of compatibilized nylon6/polyethylene blends [J]. *Polymer*, 1999, 40: 6003 - 6021.

[3]　Yao Z, Yin Z, Sun G, *et al*. Morphology, thermal behavior and mechanical properties of PA6/UHMWPE blends with HDPE-g-MAH as a compatibilizing agent [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2000, 75: 232 - 238.

[4]　Liu C Z, Ren L Q, Tong J, *et al*. Statistical wear analysis of PA-6/UHMWPE alloy, UHMPE and PA-6 [J]. *Wear*, 2001, 249(1 - 2): 31 - 36.

[5]　Liu C Z, Ren L Q, Tong J, *et al*. Effects of operating parameters on the lubricated wear behavior of a PA-6/UHMWPE blend: A statistical analysis [J]. *Wear*, 2002, 253(7 - 8): 878 - 884.

[6]　Tjong S C, Xu S A, Kwok-Li R, *et al*. Short glass fiber-reinforced polyamide 6,6 composites toughened with maleated SEBS [J]. *Composites Science and Technology*, 2002, 62: 2017 - 2027.

[7]　邱桂学, 吴人洁. PP/mPP/SGF 复合材料的动态力学性能 [J]. 复合材料学报, 2002, 19(3): 33 - 36.

[8]　付善菊, 韩哲问, 吴平平. PET 短纤维/硅灰石晶须/硅树脂混杂材料的拉伸性能表征 [J]. 复合材料学报, 2002, 19(1): 5 - 11.

[9]　Fu S Y, Lauke B. Analysis of mechanical properties of injection molded short glass fibre (SGF)/Calcite/ABS composites [J]. *J Mater Sci Technol*, 1997, 13: 389 - 396.

[10]　Fu S Y, Lauke B. Characterization of tensile behaviour of hybrid short glass fibre/calcite particle/ABS composites [J]. *Composites Part A*, 1998, 29A: 575 - 583.

[11]　Fu S Y, Lauke B. Fracture resistance of unfilled and calcite-particle filled ABS composites reinforced by short glass fibers under impact load [J]. *Composites Part A*, 1998, 29A: 631 - 642.

[12]　刘卫平. 硅灰石/玻璃纤维混杂增强尼龙 6 的研究 [J]. 中国塑料, 1998, 12(1): 52 - 57.

[13]　王玉东, 赵清香, 刘民英, 等. PFPA1212/SEBS-g-MAH 共混合金力学性能和微观结构的研究 [J]. 工程塑料应用, 2002, 30(11): 1 - 3.

[14]　朱晓光, 漆宗能. 聚合物增韧研究进展 [J]. 材料研究学报, 1997, 11(6): 623 - 638.

责任编辑: 苏　志

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net