

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.10.002

纳米抗静电无卤阻燃 PE-UHMW 复合材料的研制^{*}

张炜,洪尉,李建龙

(上海化工研究院,上海 200062)

摘要:利用偶联接枝对纳米炭黑粒子表面处理,通过反应型增容载体载附纳米炭黑,将处理后的纳米炭黑及纳米复配阻燃剂用于改性超高分子量聚乙烯(PE-UHMW),制备出纳米抗静电无卤阻燃 PE-UHMW 复合材料。通过体积电阻率测试、燃烧性能测试、热重分析及扫描电子显微镜分析对该材料的导电性能、阻燃性能、热性能等进行了研究。结果表明,纳米炭黑分布在 PE-UHMW 球晶间缝隙处和球晶内微纤间缝隙处的非晶区内,形成了纳米级双导电网络,这种立体穿插纳米尺度均匀分布,在低炭黑含量情况下就形成稳定的导电通路,起到了抗静电作用;制备的纳米抗静电无卤阻燃 PE-UHMW 复合材料,其燃烧时形成高效、致密、厚实的炭层,可有效地隔绝空气,起到阻燃作用。

关键词:超高分子量聚乙烯;纳米炭黑;抗静电;无卤阻燃

中图分类号:TQ325.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)10-0007-05

Preparation of Antistatic and Halogen-Free Flame Retardant PE-UHMW Composites via Nanotechnology

Zhang Wei, Hong Wei, Li Jianlong

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

Abstract : Antistatic and halogen-free flame retardant PE-UHMW composites filled with nano carbon and nano complex flame retardant were prepared via nanotechnology. Nano carbon black was surface modified and attached on the polyolefin to be well dispersed in the PE-UHMW. Moreover, volume resistance, flame retardancy, TG and SEM test were used to study the physical and electrical properties of composites. SEM photographs reveal that carbon black is dispersed in the amorphous layer and the phases between the spherulites, forming the electric networks in a particular low level. What is more, the results illustrate that antistatic phase is well formed with the cooperation between nano carbon black and antistatic materials. The carbon black dispersed selectively in the polyolefin with low molecular weight can still perform as the carbon phase to improve the carbonization of the composites.

Keywords : PE-UHMW ; nano carbon black ; antistatic ; halogen-free flame retardant

超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)是分子量大于 150 万的 PE,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^[5-7]。PE-UHMW 的抗冲击性能居塑料之首,在-80℃仍能保持韧性,且耐腐蚀、耐磨损、自润滑性能优异,是以塑代钢的理想材料。由于 PE-UHMW 为非极性材料,化学惰性较高,缺乏功能化的基础,因此通过复合实现 PE-UHMW 的制品功能化成为研究热点。

笔者在 PE-UHMW 中加入纳米炭黑和纳米复配阻燃剂[纳米 Mg(OH)₂ / 纳米硼酸锌 / 纳米 TiO₂],制备出纳米抗静电无卤阻燃 PE-UHMW 复合材料,并通过体积电阻率(ρ_v)测试、燃烧性能测试、热重(TG)分析及扫描电子显微镜(SEM)分析对该材料的导电性能、阻燃性能、热性能等进行了研究。

1 实验部分

1.1 原材料

PE-UHMW:黏均分子量约 150 万,上海联乐化工科技有限公司;

纳米炭黑:工业级,粒径 10~50 nm,上海复瑞化工有限公司;

纳米 Mg(OH)₂:工业级,粒径 50~150 nm,上海跃江钛白化工制品有限公司;

纳米硼酸锌:工业级,100~250 nm,上海宸锋锦业贸易有限公司;

纳米 TiO₂:工业级,150~200 nm,上海颜钛实业有限公司;

^{*}上海市科学技术委员会项目(12521102600)

联系人:张炜,高级工程师,主要研究方向为超高分子量聚乙烯加工成型、改性

收稿日期:2014-07-16

硅烷偶联剂 KH560、液体石蜡、乙醇、偶氮二异丁腈 (AIBN)、丙酮、甲基丙烯酸 (MAA): 分析纯, 上海化学试剂公司;

低密度聚乙烯 (PE-LD) 接枝弹性体: 接枝物为马来酸酐, 接枝率为 2.4%, 粒度 $300\ \mu\text{m}$ (50 目), 自制。

1.2 主要仪器设备

单螺杆挤出机: 螺杆直径 45 mm, 长径比 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;

智能数显冲击机: XJU-22 型, 承德市德盛试验机厂;

SEM: JSM-5600LY 型, 日本电子株式会社;

热重分析 (TG) 仪: TG209F1 型, 德国 Netzsch 公司;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪: 5SXC 型, 美国 Nicolet 公司。

1.3 样品制备

(1) 纳米炭黑的表面接枝。

称取一定量 KH570, 加入到乙醇与水的配比为 4:1 的混合溶液中, 于室温下水解 1 h。将已干燥的纳米炭黑粒子通过超声波分散于乙醇中, 得到纳米炭黑粒子的乙醇悬浮液。将悬浮液与已在乙醇中进行水解的偶联剂倒入烧瓶中, 升温至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 并用电动搅拌机在 $300\ \text{r}/\text{min}$ 的转速下搅拌。反应 10 h 后离心分离纳米炭黑粒子, 并用乙醇进行多次洗涤, 最后在 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 8 h。

取上述纳米炭黑粒子, 置于乙醇中超声分散 5 min, 转移至三口烧瓶中, 并加入一定量的 AIBN, 升温至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 进行磁力加热搅拌。待 AIBN 全部溶解后, 加入一定量的单体 MAA, 在 N_2 惰性氛围中反应 4 h, 其中 MAA 与纳米炭黑粒子的质量比为 3:1, AIBN 用量为单体 MAA 的 2%。反应结束后高速离心分离, 并用乙醇进行多次洗涤, 以除去其中未反应的 MAA 等可溶性物质。而后于 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 用丙酮对纳米炭黑粒子进行多次抽提, 每次抽提 8 h, 以去除其中的均聚物。最后将纳米炭黑粒子于 $85\text{ }^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 8 h, 即可制得接枝有聚甲基丙烯酸的功能化纳米炭黑粒子。

(2) 抗静电无卤阻燃 PE-UHMW 复合材料的制备。

将处理好的纳米炭黑按照 1:4 的比例与

PE-LD 接枝弹性体高速球磨分散, 然后与纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、纳米硼酸锌、纳米 TiO_2 高速混合 (质量比为 5:1:1:2.5), 最后将混合物按照 47.5% 的比例与 PE-UHMW 基料共混形成抗静电无卤阻燃 PE-UHMW 复合材料。

(3) 管材挤出成型。

将配好的原料于高速混合机中混合后, 用单螺杆挤出机挤出管材, 温度控制为 $190\sim 220\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

1.4 分析表征

简支梁缺口冲击试验按 GB/T 21461.2-2008 附录 B 进行, 采用刻痕装置加工双缺口。

ρ_v 按 MT181-88 第 4 部分测试。

酒精喷灯燃烧性能按 MT181-88 第 3 部分测试。

SEM 分析: 将试样利用液氮冷冻折断, 喷金后置于 SEM 试样台上观察截面。

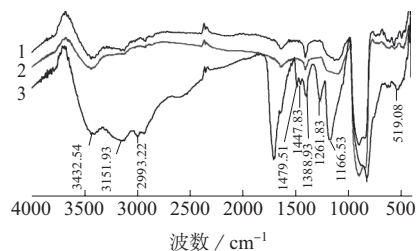
TG 分析: 在空气氛围下进行, 分析温度为 $20\sim 600\text{ }^{\circ}\text{C}$, 加热速率为 $25\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

FTIR 测试: 将偶联剂处理的纳米炭黑进行压片处理, 真空干燥后放置于 FTIR 仪上进行分析。

2 结果与讨论

2.1 反应型增容载体载附纳米导电炭黑的研究

由于纳米炭黑粒子比表面积大、表面能高、极易团聚, 所以为了得到性能良好的 PE-UHMW/纳米炭黑复合材料^[8-9], 必须保证纳米炭黑粒子均匀分散于 PE-UHMW 基体中, 并保持良好的结合力^[10]。实验先采用偶联剂对纳米炭黑粒子表面处理, 然后用反应型增容载体载附。图 1 为纳米炭黑接枝处理前后的全反射红外 (ATR-IR) 谱图。从图 1 可以看出, 纳米炭黑接枝处理后在 $2900, 1400\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现亚甲基的振动吸收峰, 此外在 $1700\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现 $\text{C}=\text{O}$ 振动吸收峰, $1260, 1166\ \text{cm}^{-1}$ 附近出现 $\text{C}-\text{O}$ 震动吸收峰, 说明纳米炭黑接枝处理后极性增强。

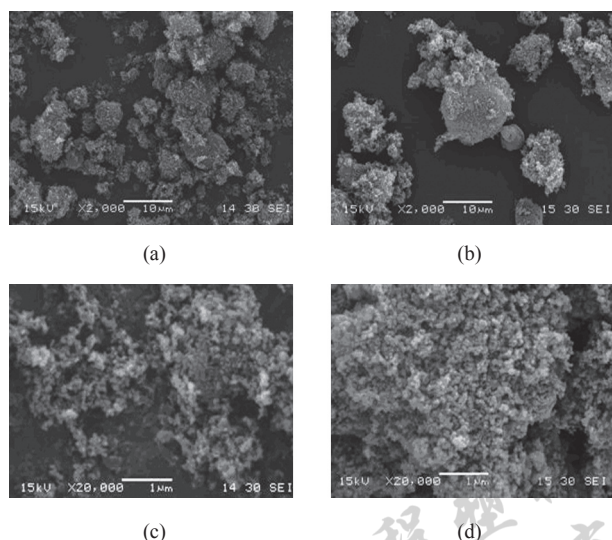


1—空白炭黑; 2—偶联处理炭黑; 3—接枝处理炭黑

图 1 纳米炭黑接枝处理前后的 ATR-IR 谱图

接枝处理后的纳米炭黑极性增强, 能够与接枝

了马来酸酐的 PE-LD 实现良好的结合。图 2 是增容载体载附纳米炭黑的 SEM 照片。从图 2 可以看到,纳米炭黑以附聚体形式聚集,用 PE-LD 载体载附纳米炭黑后,对纳米炭黑粒子形成了包覆,有助于实现纳米炭黑的均匀分散,降低纳米炭黑的团聚效应,此外纳米炭黑利用有机载体载附后选择性分布增强,通过流动改性剂进入 PE-UHMW 次级颗粒之间,形成导电网络,如图 3 所示。



a, c—增容载体载附纳米炭黑; b, d—载体所载附纳米炭黑
放大倍数: a, b—放大 2000 倍; c, d—放大 20000 倍

图 2 增容载体载附纳米导电炭黑 SEM 照片

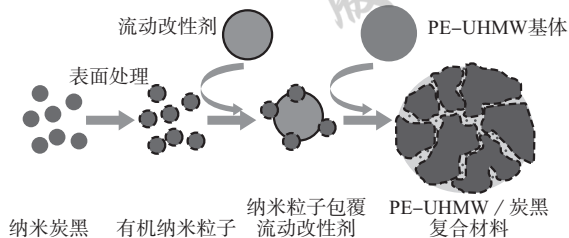
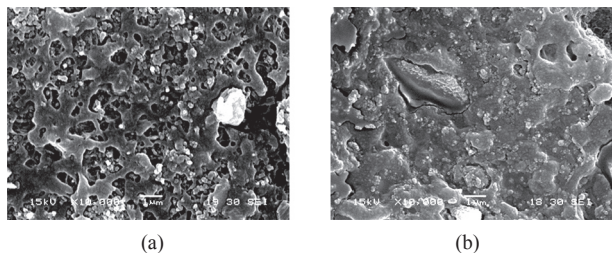


图 3 PE-UHMW 与纳米炭黑复合示意图

图 4 是纳米炭黑粒子和增容载体载附纳米炭黑与 PE-UHMW 等粉末高速混合后,挤出成型管材的脆断面照片(放大 10000 倍)。



a—炭黑未处理,无法正常挤出管材; b—炭黑已处理,可挤出管材

图 4 炭黑与 PE-UHMW 挤出成型管材的脆断面照片

从图 4a 可以看到,未处理纳米炭黑粒子与

PE-UHMW 基体相容性差,粒子与有机分子链之间的相界面有许多空穴,这些空穴导致复合材料的导电性能和力学性能下降;从图 4b 可以看到,有机体包覆的炭黑与高分子链段界面结合好,相容性佳,从而使管材的挤出加工性能和力学性能优良。

2.2 复合材料中双导电网络的研究

炭黑复合型导电材料的导电特点是,电阻率并不随着炭黑含量的增加呈线性下降关系,而呈现独特的逾渗现象^[11]。图 5 为 PE-UHMW/ 纳米炭黑复合材料 ρ_v 与炭黑含量的关系。从图 5 可见, ρ_v 曲线出现三个区域,电阻率急剧下降的 B 区域称为渗滤区, A 区、B 区分别为绝缘区和导电区。在 A 区(炭黑质量分数小于 5.0%),由于炭黑聚集体或附聚体被均匀分散在 PE-UHMW 基体中,相邻的粒子距离较大,导电粒子完全被基体包裹,不能够构成导电通路,此时的电子传输只能通过杂质离子、空间电荷等来实现,温度、电场强度和频率对导电性影响甚微,因此复合材料表现出基体的绝缘性。在 B 区(炭黑质量分数为 5.0%~6.0%),随着炭黑含量的增加,炭黑粒子间的相互作用距离逐渐缩短,当达到某一临界值,相邻的粒子导通,从而在基体内形成三维的导电网络,使得复合材料的 ρ_v 急剧降低。

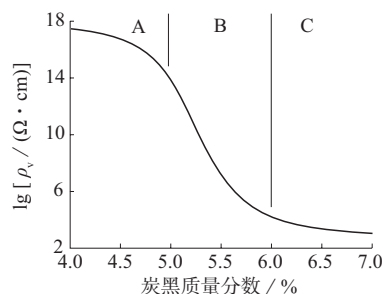
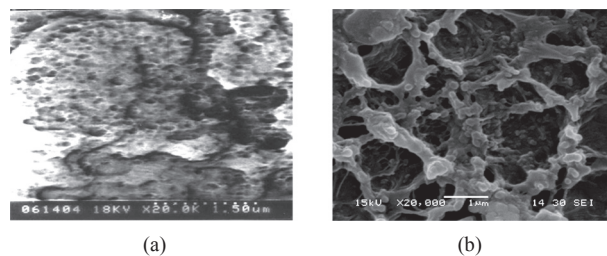


图 5 复合材料 ρ_v 与炭黑含量的关系

图 6 为抗静电无卤阻燃 PE-UHMW 复合材料的断面 SEM 照片。



a—液氮淬断面; b—冲击断裂截面

图 6 复合材料的断面 SEM 照片

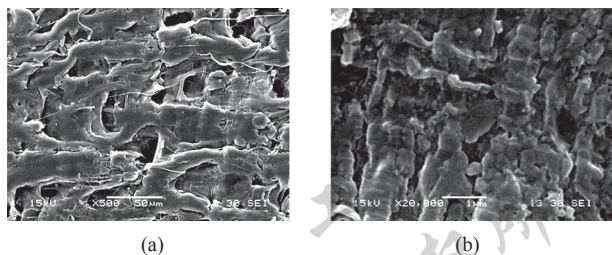
从图 6 可见,纳米炭黑分布在 PE-UHMW 球晶间缝隙处和球晶内微纤间缝隙处的非晶区内,形成了纳米级双导电网络,这种立体穿插纳米尺度均匀

分布,对在低炭黑含量情况下就形成稳定的导电通路做出贡献。

2.3 纳米抗静电无卤阻燃 PE-UHMW 管材专用料的研制

(1) 纳米 TiO_2 对提高炭层质量的作用。

复合体系中纳米 TiO_2 作为成炭剂,具有催化炭化物脱水、氧化、耦合的作用,能够提高炭层的耐高温性能和形成平整连续炭层的能力。高温下纳米 TiO_2 与 PE-UHMW 反应可导致炭的生成,基体中均匀分布的纳米粒子形成一道致密阻燃屏障,减小烧蚀速率,降低分解产物的质量损失速率,防止火焰蔓延。同时纳米 TiO_2 粒子充分分散在炭化层中起着骨架的作用,使生成的炭化层具有较好的刚性与强度。图 7 为含纳米 TiO_2 的抗静电无卤阻燃 PE-UHMW 管材冲击断面 SEM 照片。从图 7 可看到,纳米 TiO_2 在 PE-UHMW 基体中起吸收冲击能量的骨架作用。



a—放大 500 倍; b—放大 20 000 倍

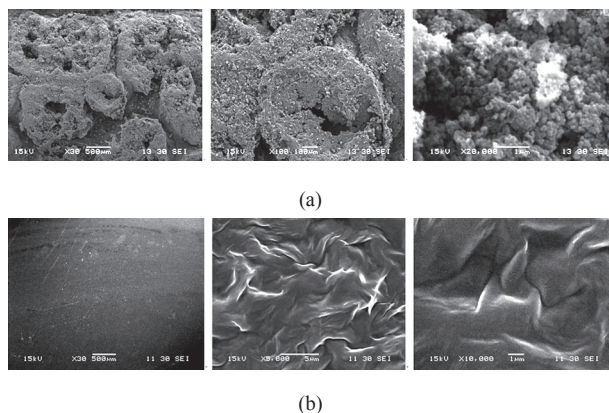
图 7 含纳米 TiO_2 的无卤阻燃 PE-UHMW 管材冲击断面

(2) 纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、纳米硼酸锌的协效作用。

纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 可起到氧化抑制剂的作用。纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 有比 PE-UHMW 大得多的热容,燃烧分解前吸收大量热量提升了阻燃效果;吸热后纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 脱水,水气化为水蒸气吸收聚合物燃烧所放出的热,抑制 PE-UHMW 的温度升高,稀释可燃性气体和氧的浓度,阻止燃烧反应继续进行;此外,纳米 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 脱水后在可燃物表面生成熔点高、热稳定性好的氧化物隔热层。

纳米硼酸锌可起到抑烟剂的作用。硼酸锌是低熔点玻璃体,具有对新生炭孔洞和裂缝的封闭作用,使得炭层减少裂纹和沟槽,提高炭层的质量,从而对阻燃性能的提高有帮助。

图 8 是 PE-UHMW 管材燃烧形成炭层的 SEM 照片。从图 8 可见,纳米抗静电无卤阻燃 PE-UHMW 管材燃烧形成高效、致密、厚实的炭层,炭层厚度达 100 ~ 500 μm ,在燃烧时有效地隔绝空气,起到阻燃作用,而纯 PE-UHMW 管材燃烧后几乎没



a—无卤阻燃 PE-UHMW 管材,从左至右依次放大 30,100,20 000 倍;

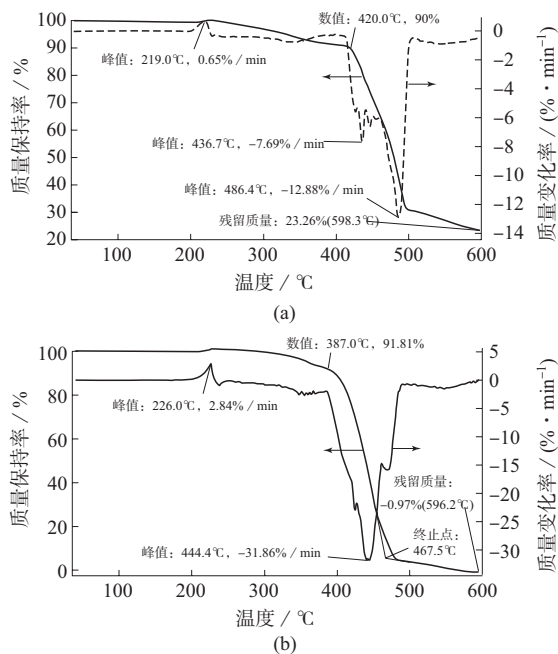
b—纯 PE-UHMW 管材,从左至右依次放大 30,5 000,10 000 倍

图 8 PE-UHMW 管材燃烧形成炭层的 SEM 照片

有形成炭层。

(3) 纳米无卤阻燃 PE-UHMW 管材的热性能。

图 9 是 PE-UHMW 管材在空气中的 TG 和 DTG 曲线。从图 9 可以看出,纯 PE-UHMW 的急剧热氧降解的转折点为 387 $^{\circ}\text{C}$ (残留质量 91.81%),抗静电无卤阻燃 PE-UHMW 的转折点为 420 $^{\circ}\text{C}$ (残留质量 90.00%),纳米复合阻燃 PE-UHMW 后,开始剧烈降解的温度明显提高。纯 PE-UHMW 的燃烧峰值为 444.4 $^{\circ}\text{C}$ (31.86%/min),抗静电无卤阻燃 PE-UHMW 的燃烧峰值为 486.4 $^{\circ}\text{C}$ (12.88%/min),表明阻燃后有氧状态下燃烧效率大幅度下降。



a—抗静电无卤阻燃 PE-UHMW 管材; b—纯 PE-UHMW 管材

图 9 PE-UHMW 管材的 TG 和 DTG 曲线

聚合物材料在受热燃烧过程中发生炭化作用

的结果将导致燃烧残余物的质量增加,因此体系的热失重行为是其炭化行为的反映。纯 PE-UHMW 管材的燃烧完全,残留质量为 0,燃烧时没有成炭;而抗静电无卤阻燃 PE-UHMW 管材的残留质量为 23.26%,成炭效果明显。

3 结论

(1) 反应型增容载体载附纳米炭黑与高分子链段界面结合好,相容性佳,从而使材料的挤出加工性能和导电性能优良。

(2) 纳米炭黑分布在 PE-UHMW 球晶间缝隙处和球晶内微纤间缝隙处的非晶区内,形成了纳米级双导电网络,这种立体穿插纳米尺度均匀分布,在低炭黑含量情况下就形成稳定的导电通路,起到了抗静电作用。

(3) 纳米无卤阻燃 PE-UHMW 管材燃烧形成高效、致密、厚实的炭层,炭层厚度达 100 ~ 500 μm ,在燃烧时有效地隔绝空气,起到阻燃作用。

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 Zhaozheng, et al. Processing modification research development of PE-UHMW[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(1):99-102.
- [2] Cohen Y, Rein D M, Vaykhansky L. 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 crystallization in irradiated and aged ultra high molecular weight polyethylene[J]. Polymer, 2005, 46(23):9 523-9 528.
- [5] 尹文梅,黄安平,贾军纪,等. 超高分子量聚乙烯聚合催化体系及制品加工技术研究进展[J]. 工程塑料应用,2012,40(9):100-104.
Yin Wenmei, Huang Anping, Jia Junji, et al. Research progress for polymerization catalysis system and parts processing technology of ultrahigh molecular weight polyethylene[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(9):100-104.
- [6] 陈战,王家序,秦大同,等. 超高分子量聚乙烯的性能及在机械中的应用[J]. 机械工程材料,2001,25(8):1-3.
Chen Zhan, Wang Jiaxu, Qin Datong, et al. Properties and application of ultra high molecular weight polyethylene in mechanical field[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2001, 25(8):1-3.
- [7] 刘英,刘萍,陈成泗,等. 超高分子量聚乙烯的特性及应用进展[J]. 国外塑料,2005,23(11):36-40.
Liu Ying, Liu Ping, Chen Chengsi, et al. Characteristic and application progress of UHMWPE[J]. World Plastics, 2005, 23(11):36-40.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] 章明秋,容敏智,阮文红. 非层状纳米无机粒子/热塑性聚合物复合材料制备方法研究进展[J]. 复合材料学报,2011,28(5):1-11.
Zhang Mingqiu, Rong Minzhi, Ruan Wenhong. Achievements in manufacturing of non-layered inorganic nanoparticles/thermoplastics polymer composites[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2011, 28(5):1-11.
- [11] 杨永芳,刘敏江. 导电高分子材料的应用和进展[J]. 广州化学,2004(4):57-60.
Yang Yongfang, Liu Minjiang. Study and application of conducting polymer[J]. Guangzhou Chemistry, 2004(4):57-60.

碳纤维增强型塑料助力全球首款 3D 打印车

近日, Local Motors 汽车公司在美国芝加哥举行的 2014 国际制造技术展览会上履行其承诺,在展会现场直接 3D 打印了一辆汽车。

据悉,这辆世界首款 3D 打印车在 6 天打印期间全程现场直播,由 Local Motors 团队快速组装完成,并进行了历史性的首次驾驶。

该辆名为 Strati 的全 3D 打印车从头到尾都使用了直接数字化制造 (DDM) 技术。为提高汽车整体抗冲击性能,其大灯、后视镜、挡风玻璃和电子部件中均融入了碳纤维增强

型塑料。可拆卸的座椅可让消费者选择自己喜欢的内饰颜色和材质进行打印。

业内人士表示,这种全新的制造方法颠覆了现有的生产模式,改变了消费者的体验。大尺寸增材制造设备可以用于实际生产。每小时 40 磅碳纤维增强型塑料的沉积速率和大尺寸意味着增材技术可用于大型部件如汽车等的生产。

Local Motors 方面表示, Strati 汽车所用的碳纤维复合材料由 Sabic 创新业务部独家提供。该新型 3D 打印汽车全身由 40 个部件组成。其中,13%~20% 为碳纤维增强型复合材料,87%~80% 为 ABS 树脂。
(中塑在线)