

UHMWPE/MMT 纳米复合材料的研制

张玉梅 周立斌 洪 尉 张 炜 吴向阳 单渊复

(上海化工研究院,上海 200062)

摘要 采用复配阳离子交换剂对蒙脱土(MMT)进行有机化处理,通过固相接枝技术对超高分子量聚乙烯(UH-MWPE)进行表面改性,然后采用熔融插层法制备 UHMWPE/MMT 纳米复合材料。XRD 和 SEM 分析表明,MMT 在 UHMWPE 基体中达到了纳米级分散,同时,有机 MMT 能较大幅度改善 UHMWPE 的流动性能,少量有机 MMT 的加入就可使 UHMWPE 的力学性能有所提高。

关键词 超高分子量聚乙烯 蒙脱土 固相接枝 熔融插层

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)是一种粘均分子量在 150 万以上,具有优异性能的热塑性工程塑料。它具有普通聚乙烯及其它工程塑料不可比拟的耐磨性、耐冲击性及耐低温性能。但由于其分子链高度缠结,熔体粘度极高,熔体流动速率(MFR)为零,导致加工难度极大。蒙脱土(MMT)是一类层间具有可交换离子的典型层状硅酸盐矿物质。熔融插层法是制备聚合物/硅酸盐纳米复合材料的一种重要方法。纳米复合材料因其独特的纳米级尺寸效应而具有不同于一般复合材料的性能^[1~3]。

非极性聚合物尤其是 UHMWPE,其相互缠结的分子链段很难在剪切力作用下插层进入 MMT 片层中,MMT 片层在 UHMWPE 基体中呈剥离型分散的难度更高。UHMWPE 既不能直接和 MMT 片层表面也不能和 MMT 的处理剂发生物理化学作用,所以必须采用固相接枝技术对 UHMWPE 的表面进行化学改性。美国 A. B. Brennan 等^[4]通过⁶⁰Co- γ 射线在 UHMWPE 表面接枝;日本 Nishino Takashi 等^[5]用马来酸酐接枝反应对 UHMWPE 浇铸薄膜进行表面修饰;韩国 I. Yim Chae 等^[6]用双功能单体交联 UH-MWPE 表面的无定形区,并在熔融状态下使用过氧化物进行体积交联修饰 UHMWPE 以增强其耐磨性;清华大学用 SBS 对 UHMWPE 进行改性^[7]。UH-MWPE 的表面化学改性技术在国外受到一些关注,而国内相关研究工作开展不多。

笔者首先用自制复配阳离子交换剂对 MMT 进行有机化处理,然后采用固相接枝技术对 UHMWPE 进行表面改性,最终用熔融插层法成功制得了 UH-MWPE/MMT 纳米复合材料。

1 实验部分

1.1 主要原材料

UHMWPE:粘均分子量 250 万,上海化工研究

院;

钠基 MMT:阳离子交换容量 90 mmol/100 g,华特化工公司;

复配阳离子交换剂:自制。

1.2 主要仪器、设备

电子万能试验机:CMT-6104 型,深圳市新三思计量技术有限公司;

悬臂梁冲击试验机:XJU-22 型,承德德盛试验机厂;

MFR 仪:SRSY-1 型,上海利浦试验仪器厂;

高速混合机:SHR-300A 型,张家港鑫源机械制造有限公司;

球磨机:QM-ISOP(4L)型,南京大学仪器厂;

扫描电子显微镜(SEM):HITACHI X-650 型,日本日立公司;

X 射线衍射仪(XRD):D/max RB 型,日本理学公司;

双螺杆挤出机:SHJ-II 型,南京航空航天大学信立塑料机械厂。

1.3 试样制备

(1) UHMWPE 的固相接枝改性

将 UHMWPE 在熔点以下预热一定时间,加入微量界面剂对二甲苯使其表面溶胀,然后依次加入溶有极性单体马来酸酐(MAH)、引发剂过氧化二异丙苯(DCP)的丙酮溶液和分散剂硬脂酸,于 110~130℃球磨 2 h 后结束反应。产物用丙酮洗涤,抽滤,直至滤液呈中性,最后在烘箱中干燥,得到 MAH 接枝率为 0.51% 的改性 UHMWPE。

(2) MMT 的有机化处理

将 5 g 钠基 MMT 加入 95 g 蒸馏水中于 80℃、

搅拌条件下,滴加过量的复配阳离子交换剂水溶液,1 h 后抽滤,洗涤(滤液用 0.1 mol/L 的 AgNO_3 溶液检测,至无白色沉淀为止),干燥,并磨碎成粉末,即得有机 MMT。

(3) UHMWPE/MMT 纳米复合材料的熔融插层制备

将固相接枝改性后的 UHMWPE、有机 MMT、抗氧化剂在高速混合机内混合均匀后,放入双螺杆挤出机内造粒,得到 UHMWPE/MMT 纳米复合材料粒料。

(4) 试样制备

将所得粒料在一定工艺条件下,压制成性能测试用标准试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040-1992 测试;

悬臂梁缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试;

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试;

XRD 测试条件: CuK_α 辐射,后单色器,管电压 40 kV,管电流 100 mA,扫描速度 $2^\circ/\text{min}$,样品尺寸 $1\text{ cm} \times 1\text{ cm} \times 0.1\text{ cm}$,表面光滑;

SEM 分析:经液氮冷冻脆断的试样断面用二甲苯蒸气刻蚀及真空喷金后进行 SEM 分析。

2 结果与讨论

2.1 XRD 分析

对于 MMT, d_{001} 峰反映其层间距 d 的大小,钠基 MMT 在无水状态下为 $2\theta=6^\circ$ 左右,根据 Bragg 公式 $2d\sin\theta=\lambda$,计算出其层间距 d 在 1.467 nm 左右。有机 MMT 的 XRD 谱图见图 1,由图 1 可看出,在 $2\theta=1.461^\circ$ 处出现 d_{001} 峰,经计算,层间距 d 为 6.041 nm。根据 Bragg 公式可知 θ 越小,则 d 越大,有机 MMT 的 θ 角比未处理 MMT 的小,证明有机 MMT 的层间距扩大了,复配阳离子交换剂已嵌入到 MMT 中。通过离子交换反应使 MMT 由亲水性变为具有良好的亲油性,增强了其与 UHMWPE 基体间的浸润作用。同时由于采用固相接枝技术对 UHMWPE 进行表面改性,并利用受限空间内的化学作用加强了 UHMWPE 基体与有机 MMT 之间的相互粘结,大大提高了有机 MMT 与 UHMWPE 基体的相容性。另外,在图 2 示出的 UHMWPE/MMT 纳米复合材料的 XRD 谱图上已没有 d_{001} 峰,这说明有机 MMT 片层被充分剥离分散在 UHMWPE 基体中。复合材料的正交晶相在 $2\theta=21.6^\circ$ 和 $2\theta=23.9^\circ$ 处有两个明

显的 UHMWPE 晶面衍射峰(110) 和(200),说明有机 MMT 的加入没有改变 UHMWPE 的晶型结构。

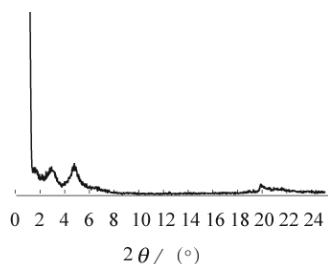


图 1 有机 MMT 的 XRD 谱图

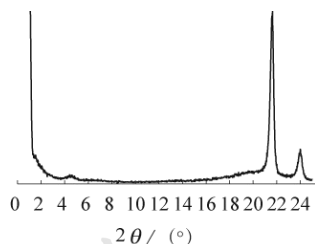


图 2 UHMWPE/MMT 纳米复合材料的 XRD 谱图

2.2 SEM 分析

用 SEM 观测 MMT 在 UHMWPE 基体中的分散情况。复合材料的 SEM 照片见图 3。图 3 中的白色为 UHMWPE 基体,细片状为剥离的 MMT 片层,可看到有机 MMT 片层被剥离,有机 MMT 在 UHMWPE 基体中达到纳米级分散。

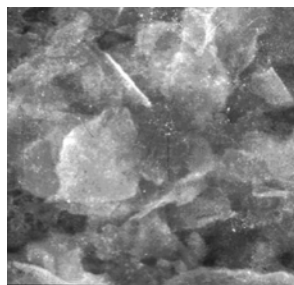


图 3 复合材料的 SEM 照片

2.3 力学性能

图 4、图 5 示出有机 MMT 用量对复合材料拉伸强度和缺口冲击强度的影响。由图 4、图 5 可见,少量有机 MMT 可使复合材料的拉伸强度、缺口冲击强度较纯 UHMWPE 略有提高。这是因为有机 MMT 以纳米级分散在固相接枝改性 UHMWPE 基体中,大大增加了两者间的界面面积,增加了高分子链的交联点,MMT 片层阻止了裂纹的扩展。有机 MMT 质量分数 3% 时纳米复合材料的力学性能达到最高值;用量再增加,力学性能反而降低。这是由于 MMT 的增加会增加其周围低聚物的含量,同时也增加了 MMT 周围的自由体积,导致力学性能降低。

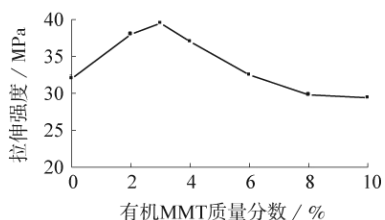


图4 有机 MMT 用量对复合材料拉伸强度的影响

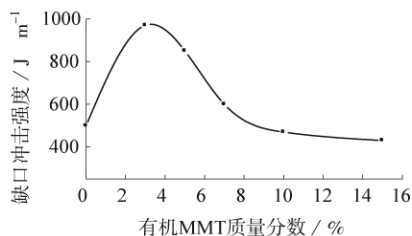


图5 有机 MMT 用量对复合材料缺口冲击强度的影响

2.4 流动性能

图6示出有机 MMT 用量对复合材料 MFR 的影响。从图6可以看出,复合材料的流动性能较纯 UHMWPE 有大幅度的改善。这是因为在熔融挤出时,复合材料中以纳米级均匀分散的 MMT 片层使 UHMWPE 链段的非晶区部分得到解缠,因此使复合材料的 MFR 大大提高。

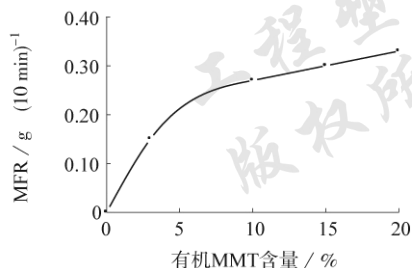


图6 有机 MMT 用量对复合材料 MFR 的影响

3 结论

(1) 采用复配阳离子交换剂处理 MMT, 可使 MMT 由亲水性变为具有良好的亲油性, 提高了与 UHMWPE 基体的结合能力。

(2) 采用固相接枝技术对 UHMWPE 进行表面改性, 可改善有机 MMT 与 UHMWPE 基体的相容性。

(3) 有机 MMT 在 UHMWPE 中达到纳米级分散。

(4) 少量有机 MMT 的加入可以使 UHMWPE 的力学性能如拉伸强度、缺口冲击强度较纯 UHMWPE 略有提高。

(5) 有机 MMT 可改善 UHMWPE 的流动性能。

参考文献

- 1 Yao K, Usuki A, Okada A. Synthesis and properties of polyimide-clay hybrid films. *Polymer Science (Part A)*, 1997, 35: 2 289
- 2 章永化, 龚克成. 聚合物/层状无机物纳米复合材料的研究进展. *材料导报*, 1998(2): 61
- 3 赵竹第, 李强, 漆宗能, 等. 尼龙 6/蒙脱土纳米复合材料的制备、结构与力学性能的研究. *高分子学报*, 1997(5): 519
- 4 Brennan A B, Arnold J J, Zamora M P. Surface modification of ultra-high molecular weight polyethylene fibers by γ -radiation-induced grafting. *Adhes Sci Technol*, 1995, 9(8): 1031
- 5 Nishino Takashi, Kojima, Tomio. Surface modification of ultra-high molecular weight polyethylenegel cast film by pre-treatment. *Koen Yoshishu-Nippon Setchaku Gakkai Nenji Taikai*, 36th, 1998
- 6 Yim Chae I, Lee Kwi J. Wear resistance of some modified ultra-high molecular weight polyethylene and its correlation with tensile properties. *Polymer Bulletin (Berlin)*, 1999, 42(4): 433
- 7 清华大学. SBS 改性的超高分子量聚乙烯复合材料的制备方法. CN 00109803.9. 2000-12-20

STUDY ON UHMWPE/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

Zhang Yumei, Zhou Libin, Hong Wei, Zhang Wei, Wu Xiangyang, Shan Yuanfu

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

ABSTRACT UHMWPE/montmorillonite (MMT) nanocomposites were prepared through melt intercalation process with organic MMT prepared through the cation exchange reaction and UHMWPE modified by solid phase grafting. The results of XRD and SEM analysis showed that MMT was exfoliated to nanometer size in UHMWPE matrix; The flowability of the nanocomposites was improved greatly, and the mechanical property of the composites was also increased when the content of MMT was in a small scale.

KEYWORDS UHMWPE, montmorillonite, solid phase grafting, melt intercalation

法将禁用无法降解塑料包装袋

法国国民议会于 10 月 11 日一致通过一项禁止使用无法降解的塑料包装袋的法律。该法规定: 法国领土上将从 2010 年 1 月 1 日起全面禁止销售和使用无法生物降解的塑料袋和塑料包装。法律还明确规定法国政府要为相关企业的转产和技术更新提供支持。

(钟新)

国际足联要推广塑料足球场

国际足联主席布拉特于 10 月 4 日对外宣布, 国际足联将把塑料足球场正式列为比赛场地, 并将逐步在世界各地推广使用。布拉特指出, 在秘鲁世界青年足球锦标赛中试用了塑料场地, 试验非常成功。国际足联将帮助每个成员协会建立一个塑料足球场。

(申平)