

UHMWPE/蒙脱土纳米复合材料结构与流动性的关系

王庆昭^{1,2} 刘宗林¹

(1. 山东大学化学与化工学院, 济南 250100; 2. 山东科技大学化学与环境工程学院, 济南 250031)

摘要 采用甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵对微米尺度的蒙脱土进行离子交换, 所得有机蒙脱土与少量引发剂和超高分子量聚乙烯(UHMWPE)共混后, 在双螺杆挤出机上进行反应挤出, 得到了具有一定流动性能的 UHMWPE/蒙脱土纳米复合材料。该纳米复合材料熔体的流动性能较 UHMWPE 高出许多; 用 X 衍射、透射电子显微镜等表征方法研究了这种纳米复合材料的相结构, 通过稳态和动态流变试验研究了其流变性能与蒙脱土含量的关系, 分析了 UHMWPE 熔体大分子解缠结机理。

关键词 超高分子量聚乙烯 蒙脱土 纳米复合材料 熔体流动性能 结构表征

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)是指粘均分子量大于 150 万的聚乙烯。由于其分子量非常大, 大分子链之间存在着大量的无规缠结, 因此, 在熔点温度以上, UHMWPE 仍然处于高弹态, 熔体流动速率(MFR)非常低, 以至于用常规的方法无法检测, 所以对其熔体流变学研究极少。T. Kotaka 等^[1]研究了低密度聚乙烯(LDPE)/UHMWPE 共混物的流变性, 提出了“砂浆机理”, 即微小的 UHMWPE 熔体悬浮于 LDPE 流体中而流动。对 UHMWPE 流变学研究较多的是 UHMWPE 溶液^[2], 用十氢萘等溶剂将 UHMWPE 溶解制成稀溶液(凝胶), 使大分子链的无规缠结解开, 获得一定的流动性, 并由此衍生出凝胶纺丝技术, 制备了高强度的 UHMWPE 纤维^[3]。中国科学院化学所报道了具有一定流动性的纳米粘土改性 UHMWPE^[4]和高岭土原位聚合 UHMWPE^[5], 并对其进行了流变学研究。但这些报道均未提及纳米复合材料结构与流动性的关系。

笔者采用阳离子单体甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵(DMC)对微米级的蒙脱土(MMT)进行离子交换, 制得有机 MMT, 并与少量引发剂及 UHMWPE 共混, 在双螺杆挤出机中进行反应挤出, 得到了剥离的 MMT 片层以纳米尺度在 UHMWPE 中均匀分散的纳米复合材料。这种纳米复合材料具有良好的流动性, 可采用普通挤出机挤出加工。笔者还对这种纳米复合材料进行了结构表征并研究了 UHMWPE/MMT 纳米复合材料熔体的相结构和 UHMWPE 熔体大分子解缠结机理。

1 实验部分

1.1 主要原材料

UHMWPE: 分子量约 300 万, 北京助剂二厂;

DMC: 齐鲁石油化工股份有限公司;

引发剂: BPO, 齐鲁石油化工股份有限公司研究院;

钠基 MMT: 自制。

1.2 仪器、设备与测试条件

高速混料机: SHR-10A 型, 张家港轻工机械有限公司;

双螺杆挤出机: TE-34 型, 江苏科亚化工设备有限公司;

X 衍射仪(XRD): D/Max-3B 型, 日本 Rigaku 公司。Cu 靶, $K\alpha$ 辐射, 石墨弯晶单色器, 管电压 35 kV, 管电流 30 mA, 扫描速度 $2(^{\circ})/\text{min}$ 。

透射电子显微镜(TEM): H-800 型, 日本 HITACHI 公司。加速电压 120 kV。采用氩离子减薄法, 用离子束减薄器(GL-6960)制样。

熔体流动速率仪: HAAKE Meltflexer LT 型, 德国 HAAKE 公司。载荷 10 kg, 温度 200 $^{\circ}\text{C}$ 。

动态粘度仪: HAAKE PolyLab System 型, 德国 HAAKE 公司。

1.3 UHMWPE/MMT 纳米复合材料的制备

取 5% (质量分数, 下同) 钠基 MMT 与 95% 蒸馏水混合, 高速搅拌 20 min, 得到 MMT 悬浮液。将 DMC 与蒸馏水配成 10% 水溶液。将 DMC 水溶液与 MMT 悬浮液混合, 在 60 $^{\circ}\text{C}$ 下强烈搅拌 16 h, 自然冷却至室温, 将反应液抽滤, 得白色沉淀物, 用去离子水洗至无 Cl^{-} (用 Ag^{+} 检验)。将制得的产品于 80 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥 24 h, 研磨并过 75 μm (200 目) 筛即得有机 MMT, 密封保存。

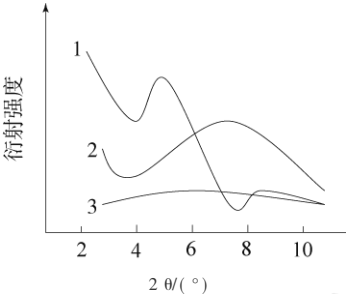
分别将 10、20、30、40、50、60 g 的有机 MMT 与少量引发剂 BPO 加入到 60 g 乙醇中, 搅拌 10 min,

将混合液加入 1 000 g UHMWPE 中,在高速混料机中混合 10 min 后,再将共混物用双螺杆挤出机挤出造粒,即得 UHMWPE/MMT 纳米复合材料。

2 结果与讨论

2.1 MMT 在 UHMWPE 中的分散

X 衍射试验结果如图 1 所示,曲线 1 为钠基 MMT 的衍射曲线,其层间距(d_{001})为 1.34 nm;曲线 2 为有机 MMT 的衍射曲线,其层间距(d_{001})为 1.95 nm;曲线 3 为 UHMWPE/MMT 的衍射曲线,MMT 晶面(001)的特征衍射峰消失,说明 MMT 已完全剥离或层间距很大,超出检测范围。



1—钠基 MMT; 2—有机 MMT;
3—UHMWPE/MMT 纳米复合材料

图 1 X 衍射谱图

UHMWPE/MMT 纳米复合材料的 TEM 照片如图 2 所示。由图 2 可知,MMT 片层的平面尺寸为十几到几十纳米,片层之间的平均距离为几十纳米。由图 2 还可看出,MMT 片层的分散是不均匀的,其原因是 MMT 的分散状态依赖于 MMT 片层表面与 UHMWPE 分子链的相互作用,也依赖于 MMT 片层之间的相互作用,更依赖于纳米复合材料的加工过程。

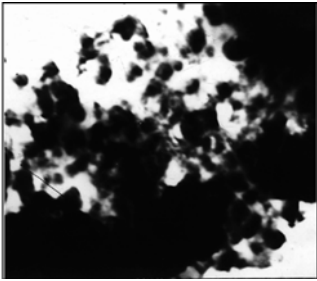


图 2 UHMWPE/MMT 纳米复合材料的 TEM 照片

2.2 UHMWPE/MMT 纳米复合材料的熔体相结构

复合材料熔体是由两相组成的,一相是 UHMWPE 连续相,一相是 MMT 分散相。假定在流变学试验条件下,UHMWPE 连续相是均匀的,MMT 分散相中除 MMT 片层外,还应有一个过渡相,即 MMT 片层表面以离子键结合的插层聚合物。阳离子单体

DMC 与钠基 MMT 离子交换后,以离子键形式与 MMT 片层表面结合,形成“平铺”的单分子层,在引发剂 BPO 的作用下,单分子层的 DMC 聚合,形成短链聚合物,同时,可能有部分短链聚合物接枝到 UHMWPE 的大分子链上,这样,在 MMT 片层表面包覆了一层聚合物过渡相。过渡相的存在,决定了 MMT 片层与 UHMWPE 连续相的作用方式,这是 UHMWPE 熔体大分子解缠结的主要原因。

2.3 UHMWPE/MMT 纳米复合材料熔体流动性与 MMT 含量的关系

笔者分别测定了 MMT 含量为 1%、2%、3%、4%、5%、6% 的 UHMWPE/MMT 纳米复合材料的熔体流动速率(MFR)和动态粘度(η),并将 η 外推至频率(ω)为 0,转化为零切粘度(η_0)。结果如表 1 所示。

表 1 UHMWPE/MMT 纳米复合材料熔体流动性与 MMT 含量的关系

MMT 含量/ %	MFR/ g · (10 min) ⁻¹	lg η_0 / Pa · s
0	0.00	8
1	0.05	5
2	0.15	4.7
3	0.20	4.6
4	0.25	4.5
5	0.30	4.4
6	0.35	4.3

由表 1 可以看出,复合材料的 MFR 随 MMT 的含量增加而提高,并且 MMT 含量在 2% 以上时,MFR 与 MMT 含量呈良好的线性关系。 η 随 MMT 含量的增加而降低,同样在 MMT 含量为 2% 以上时, η 与 MMT 含量呈良好的线性关系。

值得注意的是,当 MMT 含量在 0 ~2% 变化时,MFR 和 η 都发生了很大的变化,在此体系中 MMT 可能存在一个临界含量,也就是说,当 MMT 含量达到临界值时,体系形成了稳定的相结构。当 MMT 含量超过临界值后,熔体的 MFR 随 MMT 含量增加而线性增加, η 随 MMT 的含量增加而线性降低。

2.4 UHMWPE 熔体大分子解缠结机理

2.4.1 过渡相的形成

DMC 是一种阳离子单体,既可以将 MMT 层间的 Na^+ 交换出来,又可以在其层间进行自由基聚合。在试验条件下,有机 MMT 的层间距为 1.95 nm。假定 DMC 为线状分子,其长度约为 1.12 nm,最大分子直径[即 $\text{R}-\text{N}(\text{CH}_3)_3$ 的直径]约为 0.72 nm。相邻两个有机 MMT 片层之间的距离为 1.95 nm - 1

$\text{nm} = 0.95 \text{ nm}$, 因此可以推测 DMC 分子是“平铺”在 MMT 片层上, 铵基与片层表面形成离子键, 而参与聚合的双键部分则比较自由。在 BPO 引发下, DMC 在 MMT 片层表面聚合, 形成短链聚合物包覆在片层表面, 成为过渡相。另外, 由于 BPO 有良好的接枝能力, DMC 在聚合过程中能与 UHMWPE 大分子链接枝, 使过渡相与少量连续相的大分子链形成共价键。

2.4.2 解缠结机理分析

在试验条件下, 有机 MMT 与少量引发剂 BPO 和 UHMWPE 的共混物, 在双螺杆挤出机中反应挤出, 层间的 DMC 聚合, 聚合热使 MMT 层间距增大, 层间结合力降低。UHMWPE 熔体中的大分子链端基插入层间, 在双螺杆的强烈剪切下, MMT 片层剥离。少量与过渡相接枝的 UHMWPE 大分子链和 MMT 片层形成端基限制链, 而大量未接枝的 UHMWPE 大分子链与 MMT 片层表面的过渡相也有较强的相互作用, 形成限制链, 但是否是端基限制链, 还有待进一步验证。

限制链上的 MMT 片层的尺寸约 20 nm , 尽管远大于 UHMWPE 大分子链的直径, 但远小于大分子链的长度(约 $2.7 \mu\text{m}$), 也小于大分子链的平均末端距(约 185 nm), 因此, 可以认为限制链上的 MMT 片层相当于 UHMWPE 大分子链上的取代基, 大的取代基限制了大分子链的缠结, 依据聚物流变学的管子模型, 限制链的管子直径不小于 20 nm , 而 UHMWPE 大分子链的管子直径仅为 1.41 nm 。因此, 限制链的缠结分子量大大提高, 平台模量及 η 大大降低。当 MMT 片层的含量达到临界值时, 纳米复合材料中形成了稳定的限制链相结构, 随着 MMT 片层含量的增加, 限制链的数目线性增加, 所以纳米复合材料的 MFR 线性增加, η 线性下降。

UHMWPE/MMT 纳米复合材料熔体在流动力场中, 由于 MMT 片层是刚性的, 对力的响应很快, 所以, MMT 片层带动 UHMWPE 大分子链运动, 这也是

连续相中 MMT 片层尺度分布不均匀的主要原因。

图 3 是自口模挤出的 UHMWPE/MMT 纳米复合材料熔体经液氮骤冷得到的样品的 TEM 照片, TEM 制样是采用氩离子减薄法, 因此, 照片反映的是熔体流动的形貌。由图 3 可以清楚地看到, 在流动力场中, MMT 片层带动 UHMWPE 大分子链运动的情形。

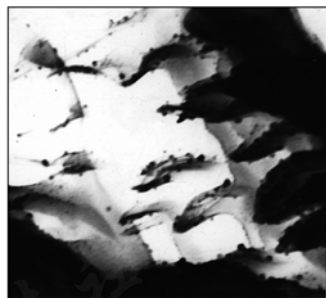


图 3 UHMWPE/MMT 纳米复合材料熔体流动形貌的 TEM 照片

3 结论

分散在超高分子量聚乙烯基相中的纳米尺度的剥离蒙脱土片层, 与基相树脂的大分子链形成限制链, 从而使大分子链解缠结, 得到具有一定流动性的超高分子量聚乙烯/蒙脱土纳米复合材料。纳米复合材料的流动性随蒙脱土含量增加而提高, 在超过蒙脱土含量的临界值后, 纳米复合材料的熔体流动速率和零切粘度与蒙脱土含量呈线性关系。

参考文献

- 1 Okamoto M, Kojima A, Kotaka T. Elongational flow and birefringence of low polyethylene and its blends with ultra-high molecular weight polyethylene. *Polymer*, 1998, 39:2 149
- 2 Smith P, Lemstra P J. Ultradrawing of high-molecular weight polyethylene cast from solution. *Polymer*, 1980, 21:2 134
- 3 Pennings A J, Van der Horf R J, Postema A R, et al. Ultra-high strength polyethylene by hot drawing of surface growth fibers. *Polymer Bulletin*, 1986, 16: 167
- 4 刘萍, 王德禧. 超高分子量聚乙烯的改性及其应用. *工程塑料应用*, 2002, 30(5): 7
- 5 漆宗能, 尚文宇. 聚合物/层状硅酸盐纳米复合材料理论与实践. 北京: 化学工业出版社, 2002.

RHEOLOGY-STRUCTURE RELATION OF UHMWPE/MMT NANOCOMPOSITE

Wang Qingzhao^{1,2}, Liu Zonglin¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China;

2. School of Chemistry and Environmental Engineering, Shandong University of Science and Technology, Jinan 250031, China)

ABSTRACT DMC was intercalated into montmorillonite (MMT) layers in cations exchange reaction. The mixture of swollen montmorillonite and BPO and ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) was reactively extruded in a twin-screw extruder, and the extruding material is a kind of UHMWPE/MMT nanocomposite which has a good flowing capacity. The flowing capacity of UHMWPE/MMT nanocomposite was much higher than its matrix. Its phase structure was analyzed by X-ray diffraction and transmission e-

electronic mirror, and its rheological properties was analyzed by steady state and dynamic rheology. The relation between the montmorillonite content of nanocomposite and its rheological properties was studied and the mechanism to untie entanglement in UHMWPE melt was analyzed.

KEYWORDS UHMWPE, montmorillonite, nanocomposite, melt flowability, structure characterization

中国首台数码光盘注塑机通过鉴定

由广东泓利机器有限公司自主研制的中国首台数码光盘注塑机于2003年8月19日通过广东省科技厅组织的技术鉴定。这一科技成果的诞生,是我国塑机界的一大喜讯,标志着我国长期以来依靠进口设备生产光盘的历史行将结束。坐落于顺德伦教的广东泓利机器有限公司(原顺德市秦川恒利塑机有限公司)是广东省高新技术企业。从1998年开始,以该公司总经理、国家级有突出贡献的中青年专家黄步明为项目负责人的泓利科技攻关队伍,开始应用已获发明专利的先进技术,研制数码光盘注塑机,历时4年多时间,通过联机试验,于2003年4月,通过国家光盘中心专家检测,检测结果全部符合《飞利浦黄皮书》规定的国际标准要求,尤其是核心设备——光盘注射成型机的相关技术特征、指标与国外同类产品相比,更具创新性。

塑料光盘表面的微小的信息沟槽(深 $0.11\text{ }\mu\text{m}$,仅有头发丝的 $1/700$)是光盘注塑机在 $0.1\sim 0.2\text{ s}$ 时间内注射模压出来的,所以对注塑机及模具均提出了许多超高精度的要求,其中模具表面粗糙度要达到 $20\sim 30\text{ nm}$ 。另一方面,光盘作为信息储存的载体,应用非常广泛。在广东泓利公司研制成功数码光盘注塑机之前,我国尚无能力研制光盘生产专用设备,其原因之一是我国在这一行业相对于发达国家来说起步较晚;其二是生产光盘所用的生产设备在技术上是光、机、电、液各种尖端高科技的汇集,作为光、机、电一体化生产设备的典型范例,在制作上有相当的难度。所以泓利公司数码光盘注塑机的研制成功,代表着信息产业技术装备国产化零的突破,表明我国塑料机械制造达到了国际先进水平,对提高我国塑料机械制造水平、发展光盘生产、节省外汇和增加出口产品的技术含量、提高创汇能力都将发挥显著作用。

(春兰)

PE100——塑料管材新秀

目前的市政管材市场,塑料管道正在稳步发展,逐步替代了传统的铸铁管和水泥管,PE管、PP-R管、PVC-U管在管材市场上都占有一席之地,其中PE管更是一支独秀。PE的柔韧性一直被认为是用作管材的重要特性之一,与其它材料相比,PE的柔韧性可赋予PE管材更多的优点,如管材连接更容易、安装更迅捷、更易于加内衬等,PE的耐腐蚀性、密度小等优点也是其代替传统管材的一个重要原因。而PE材料中的PE100达到了抗环境应力开裂与刚性之间的平衡统一,为管道制造提供了新一代材料。

PE100具有双峰分子量分布,这种结构赋予了树脂极好的物理性能,同时保留了较好的工艺性,从而达到抗蠕变性、耐龟裂性和良好的加工性的完美组合。在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,

PE100管材在50 a后仍能保持 10 MPa 的最小必须强度。PE100可以增强给水和天然气管网输送能力,同时PE100含有相当高数量的联结分子,可以提供很好的耐开裂性和抗裂缝快速与慢速增长能力,保证管道在极高的压强下使用的安全可靠。

对于制造大口径的给水和排水管道(包括屋面的排水),使用壁更薄的管子有特殊的好处。一方面可节省材料,另一方面可扩大管子横截面的面积。管道修复时,如使用插入管敷设法,则会减小原先管子的横截面直径,降低了它的输送能力。而采用PE100作原料则可以降低管材衬里厚度,避免这一损失。

PE100具有PE所有的优良性能,而其力学性能较普通PE明显提高,又使其具有许多特殊优点。自PE100问世以来,其系列产品很快在世界各地被广泛应用。PE100在欧洲众多天然气公司和水资源公司得到认可和实际应用。在国内已有部分油田用来作为输油管,并且在旧管网穿插更新工程中作为内衬管对旧管道进行修复。河南油田采油厂的输油管道内衬改造、深圳市某海水养殖厂海水引用工程及其它城市的引水工程等项目,也使用新一代PE100材料。

我国城市燃气气源将很快地由人工煤制气、液化石油气向天然气为主的方向发展,很多城市都面临气源转换、城市输配管网的扩建改建的问题,其中管材的选用更是重要一环,PE100的崛起将为广大用户选择输气管道提供更大的空间。

(张林)

美推出固态剪切挤出粉碎法

美国西北大学聚合物回收中心的研究人员开发出一种固态剪切挤出粉碎法,能将未经分类的混合废塑料加工成能再利用的均匀粉末。据介绍,经该工艺加工的混合废塑料可用于注塑、挤塑或滚塑等所有聚合物加工工艺。

这种方法采用的是经改进的共旋转双螺杆挤出机。将工业废塑料及生活塑料废品与彩色原料相混合,可生产出从粗粒到超细粒子的均匀有色粉末。这种方法能将黄色、绿色、红色、蓝色、米色或黑色等各种色彩艳丽的多彩塑料片混合物粉碎转化为色彩柔和的产品。在挤出过程中这种塑料进行了化学转化,使废品中不相容的聚合物变得相容。

这种方法粉碎过程中不经过熔融步骤,节省了分类费用,耗能低,有效降低了回收成本,而且已对PE、PP、PS、PET和PVC等混合物进行了试验。检验表明,由粉末注塑得到的试验样品具有优异的表面性能及光泽度。

目前,开发工作已经在德国的Berstoff Maschinbau公司提供的小型挤出机上进行。研究人员现在正同Berstoff公司一起扩大装置以达到工业化规模。

(颜丽)