纳米蒙脱土对超高分子量聚乙烯性能的影响

许睿'薛平',马海霞'杜悦'

(1. 北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所,北京 100029;2. 北京燕山石化高科技术有限责任公司,北京 102500)

摘要:纳米材料改性剂对超高分子量聚乙烯(UHMW-PE)各项性能的增强具有显著的效果。通过挤出成型的方式,以有机纳米蒙脱土(OMMT)作为改性剂,马来酸酐接枝聚乙烯作为相容剂,制备了OMMT/UHMW-PE 复合材料。 对经不同含量OMMT 改性的复合材料进行耐热性测试、SEM 测试、DSC 测试、XRD 测试及力学性能测试,重点分析了 OMMT 在相容剂作用下对复合材料耐热性的影响。当OMMT 含量为8%时,OMMT 在基体中分散效果最好,复合材料 的耐热性与力学性能提升最为显著。并在OMMT 含量一定的条件下,通过改变相容剂的含量及进行耐热性测试,初 步探究了相容剂含量对复合材料热性能的影响,发现当马来酸酐接枝聚乙烯含量为3%时,复合材料耐热性的提升最 为显著。

关键词:纳米蒙脱土;超高分子量聚乙烯;挤出;耐热性;相容剂 中图分类号:TQ325.2 文献标志码:A 文章编号:1001-9456(2018)03-0056-04

Effect of Nano Montmorillonite on Properties of Ultra-High Molecular Weight Polyethylene

XU Rui¹ ,XUE Ping¹ ,MA Haixia² ,DU Yue²

(1. Institute of Plastic Machinery and Engineering , Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 , China;

2. Beijing Yanshan Petrochemical High-Tech Company Limited ,Beijing 102500 ,China)

Abstract: Nano material modifier had remarkable effect on enhancing the performance of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMW-PE). The composite was prepared with organic nano montmorillonite (OMMT) as the modifier and maleic anhydride grafted polyethylene as a compatibilizer in the extrusion process. The heat resistance test, SEM ,DSC , XRD and mechanical property were carried out on the composite modified with different content of OMMT. The effect of OMMT on the heat resistance of composite under the action of compatibilizer was emphatically analyzed. It was found when the content of OMMT was 8% , the dispersion of OMMT in the matrix was the best , and the increase of the heat resistance and mechanical properties of composite were the most notable. Under the condition of certain content of OMMT , the influence of compatibilizer content on the thermal properties of composite was investigated by changing the content of compatibilizer and the test of heat resistance. It was found when the content of maleic anhydride grafted polyethylene was 3% , the heat resistance of composite was improved most.

Keywords: nano montmorillonite; ultra-high molecular weight polyethylene; extrusion; heat resistance; compatibilizer

0 引言

超高分子量聚乙烯(UHMW-PE) 是一种综合性能优异的 热塑性塑料。其具有密度较小、耐化学腐蚀、耐磨损等性能, 在一定的工况下能够替代金属作为抗磨材料,因此被广泛应 用在众多领域。但UHMW-PE的熔融加工难度大、表面硬度低 与耐热性差等缺点限制了其在特定领域中的应用^[1-2]。

目前国内外针对 UHMW-PE 性能缺陷的改性研究主要集中 在降低 UHMW-PE 熔体黏度 提高其加工性能的同时如何进一 步提高其耐磨性等方面^[3-14]。但针对其耐热性等缺陷的改性 研究较少,大多采用模压成型进行研究,选择的改性剂种类较 少,因此有待进一步深入研究。有机纳米蒙脱土(OMMT)的纳 米尺寸使其具有一般常用材料所不具备的优异性能,与聚合物 共混可实现较好的分散,与基体的结合更加紧密,改性效果明 显。文章通过挤出成型的方式,制备了OMMT/UHMW-PE 复合 材料,研究了OMMT在马来酸酐接枝聚乙烯(HDPE-g-MAH)的 作用下,对复合材料耐热性能的影响,并通过相关测试进行了 分析。

1.1 主要实验材料
 超高分子量聚乙烯:粉体 *A*152 德国泰科纳公司;

— 56 —

¹ 实验部分

收稿日期:2017-06-19

作者简介: 许睿(1992 -) 男 在读硕士研究生 主要从事高聚物加工改性等研究。

通信作者: 薛平(1963 -), 男, 教授,研究方向为聚合物高端加工装备成型理论及技术、聚合物基增强复合材料成型加工、聚合物及固体废弃物高值化利用。E-mail: xuepmail@263. net。

纳米蒙脱土: 亮灰色粉体 ,1. 44P 系列 ,美国 Nanocor 公司; 马来酸酐接枝聚乙烯: 粉体 ,ME5506 ,南通日之升高分子新 材料科技有限公司。

1.2 实验设备

德泰鼎试验机制造有限公司;

高速混合机: SHR - 25A 型, 涨家港市永利机械有限公司; 热压机: 400 mm × 400 mm,郑州鑫和机器制造有限公司; 冷压机: 400 mm × 400 mm,郑州鑫和机器制造有限公司; 挤出机: 645 mm 专用单螺杆挤出机,北京化工大学自制; 热变形、维卡软化点温度测定仪: KXRW - 300CL - 3 型,承

电子万能试验机: KXWW 系列,承德泰鼎试验机制造有限 公司;

差示扫描量热仪: TA - Q100 型 美国 TA 公司;

扫描电子显微镜: S-4700型 Hitachi 公司;

X 射线衍射仪: 2500VB2 + PC 型, 日本理学公司(Rigaku)。

1.3 实验方法

 1) 根据改性剂(纳米蒙脱土)在共混物中所占的质量分数, 将共混物分为5组,编号 a、b、c、d、e。每组共混物的总质量为
 3 kg 按表1所示的比例取各组分 在高速混合机中混合均匀。

表1 共混物中各组分的质量分数

编号	а	b	с	d	е
OMMT/%	0	5	7	8	10
相容剂/%	0	3	3	3	3

2) 挤出机每段温度如表 2 所示,螺杆转速 4 r/min,将每组 共混物加入挤出机中,并在表 2 所示参数下挤出成型管材,如图 1 所示。



图1 挤出管材样品

表 2 挤出机与模具各段温度

区段	机筒1	机筒2	机筒3	模具1	模具2	模具3
温度/℃	120	220	250	235	180	120

3) 利用模压机与切割机从管材上取样并压平,制成标准测试样条。样条压制条件为:热压温度为110 ℃,压力为3~ 5 MPa,压制时间为20 min;冷压至室温,压力为10~12 MPa,压 制时间为60 min。

1.4 性能测试

热变形温度及维卡软化温度测试:使用热变形、维卡软化点 温度测定仪按 GB/T1633—2000 进行测试。 拉伸、弯曲性能测试:使用电子万能试验机分别按 GB/ T1040-2006 与 GB/T9341-2000 进行测试。

XRD 测试: 使用 X 射线衍射仪对试样进行测试 ,CuK_α射线 辐射 ,管电压为 40 kV ,管电流为 50 mA。

结晶度(X_e)测试:使用差示扫描量热仪对材料试样进行测试,得到熔融焓,通过计算得出结晶度。

微观形貌分析:使用扫描电子显微镜(SEM)进行观测。

2 结果与讨论

2.1 OMMT 添加量对复合材料耐热性的影响

2.1.1 OMMT 添加量对复合材料热变形温度的影响

不同含量(质量分数,下同) OMMT 的 OMMT/UHMW-PE 复 合材料的热变形温度如表 3 所示。从表 3 中可以看出,纯 UHMW-PE 的热变形温度为 84.4 ℃,添加改性剂 OMMT 后,随 着 OMMT 含量的增加,热变形温度先增加后减少;当 OMMT 含 量为 8% 时,复合材料的热变形温度达到最大,为 133.1 ℃,与 纯料相比,提高了 57.7%。

表3 不同含量 OMMT 复合材料的热变形温度

OMMT 含量/%	0	5	7	8	10
热变形温度/℃	84.4	122.4	127.4	133.1	125.9

2.1.2 OMMT 添加量对 OMMT/UHMW-PE 复合材料维卡软化 温度的影响

不同含量 OMMT 的 OMMT/UHMW-PE 复合材料的维卡软 化温度如表 4 所示。从表 4 中可以看出,随着 OMMT 含量的增 加 OMMT/UHMW-PE 复合材料的维卡软化温度先增加后减少, 这与上述复合材料热变形温度的变化趋势相同。并且,当 OMMT 含量为 8% 时,复合材料的维卡软化温度达到最大,为 135.2 ℃;当 OMMT 含量为 10% 时,复合材料的维卡软化温度 低于纯 UHMW-PE 的维卡软化温度。

表4 不同含量 OMMT 复合材料的维卡软化温度

OMMT 含量/%	0	5	7	8	10
维卡软化温度/℃	132.0	133.4	134. 1	135.2	129.6

2.1.3 SEM 分析

不同含量 OMMT 的 OMMT/UHMW-PE 复合材料的扫描电 子显微镜图如图 2 所示。

通过图 2b 可以看出,当 OMMT 含量为 5% 时,OMMT 均匀 分散在基体中,但由于含量较少,所以分布较为稀疏;图 2e、2d 分别为 OMMT 含量为 7%、8% 时复合材料的 SEM 图,可以看 出,此时 OMMT 均匀分布,并随着含量的增加,分布地更加致 密;从图 2e 可以看出,当 OMMT 含量达到 10% 时,由于 OMMT 含量较高,OMMT 开始团聚并集中在一定区域内。

由于相容剂的作用,OMMT与UHMW-PE能够紧密结合,而 OMMT的均匀分布可以使UHMW-PE分子链因缠结所构成的空 间网络变得复杂 这种结构可以有效地阻止分子链的热运动,因此,提高了复合材料的热变形温度;同时,这种结构可以提高材料抵抗外物入侵的能力,结合维卡软化温度的测试原理,只有更 — 57 —



(a) UHMW-PE (b) 5% OMMT + UHMW-PE (c) 7% OMMT + UHMW-PE (d) 8% OMMT + UHMW-PE (e) 10% OMMT + UHMW-PE 图 2 不同 OMMT 含量 UHMW-PE/OMMT 复合材料的 SEM 照片

高的温度才可以使压针压入材料1 mm,因此,提高了复合材料的维卡软化温度。由图2 可知,随着 OMMT 含量的增加,复合材料的热变形温度与维卡软化温度升高;但当 OMMT 含量过高时,由于 OMMT 的团聚,使原本有序的空间网络存在缺陷,导致复合材料的热变形温度与维卡软化温度有所下降甚至低于纯UHMW-PE。

2.1.4 DSC 分析

UHMW-PE/OMMT 复合材料的 DSC 曲线如图 3 所示。



通过 DSC 测试曲线得到了熔融焓 根据公式(1) 计算出每 组复合材料中 UHMW-PE 的结晶度并记录在表 5 中。根据文 献[15],式(1) 为量热法结晶度的计算公式。

$$X_{c} = \Delta H / (\Delta H_{0} \cdot \xi) \times 100\% \tag{1}$$

式中: UHMW-PE 完全结晶的熔融热(ΔH_0)为 295 J/g; ξ 为聚合物在复合材料中所占的质量分数。

通过图 3 与表 5 可以看出,在添加了改性剂 OMMT 后,复 合材料的结晶度均高于纯 UHMW-PE,这是由于 OMMT 分散在 基体中,具有异相成核的作用,对 UHMW-PE 的结晶起到了促进 作用。而复合材料的熔点随着 OMMT 含量的增加呈先上升后 下降的趋势,由图 2 可知,当 OMMT 含量为 5% 时,由于 OMMT — 58 —

表 5 OMMT/UHMW-PE 复合材料熔点及结晶度

OMMT 含量/%	$\Delta H/(J/g)$	$T_{\rm m}$ / °C	$X_{ m c}$ / %
0	144. 74	141.28	49.1
5	152.13	141.19	54.2
7	155.14	141.56	56.5
8	171.09	142.10	63.0
10	146. 42	141.06	55.1

含量较少,虽然可以起到异相成核作用而提高结晶度,但填料分 布的密度较小,使材料的结晶分布密度小,导致材料的熔点并未 有所提高;而当 OMMT 含量为 10% 时,由于 OMMT 的含量较高 而团聚,导致填料的分布不均,使结晶度下降,且材料结晶后形 成的空间网络变得不规整从而表现为熔点下降。当 OMMT 含 量为 8% 时,熔点与结晶度均达到最高,说明此时 OMMT 在基体 中的分散与结合程度最好,对材料耐热性能的提升作用最为显 著。同时,上述复合材料的结晶度与热变形温度及维卡软化温 度呈现出正相关关系,因此,在相容剂的作用下,OMMT 与基体 形成了空间网络,这种空间网络阻碍了分子链热运动进而提高 了材料的耐热性。

2.1.5 XRD 分析

对纯 OMMT 与 OMMT 含量为 8% 时的 UHMW-PE/OMMT 复合材料进行 XRD 测试 衍射角范围为 0.5° $\leq 2\theta \leq 10^{\circ}$ 得到了 XRD 测试曲线 如图 4 所示。从图 4 中可以看出 ,OMMT(001) 面的衍射峰出现在 2 θ 为 3.314°附近 ,OMMT 含量为 8% 时的 UHMW-PE/OMMT 复合材料(001) 面的衍射峰出现在 2 θ 为 2.538°附近。根据式(2) 可以计算出 OMMT 的层间距 ,式(2) 为 布拉格方程。

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{2}$$

式中: d 为平均层间距; θ 为半衍射角; λ 为入射 X 射线的波长; n 为衍射峰的级数。常数 λ 为 0. 154 nm ,经计算 ,纯 OMMT 的层 间距为 2. 663 nm ,后者的层间距为 3. 477 nm ,结合上述曲线可

知 经过含量为 8% 的 OMMT 改性后,复合材料的特征峰向小角 度偏移,并且改性后复合材料中 OMMT 的层间距变大,表明基 体 UHMW-PE 的分子进入了 OMMT 的片层结构中,因此,在相 容剂的作用下,填料与基体形成紧密的结合,与纯 UHMW-PE 相 比,复合材料的热变形温度、维卡软化温度与熔点都明显提升。



 1 - OMMT 2 - 8% OMMT + UHMW-PE
 图 4 OMMT 与 OMMT 含量 8% 的 OMMT/UHMW-PE 复合材料 X 射线衍射曲线图

2.2 OMMT 含量对复合材料力学性能的影响

OMMT 含量对 UHMW-PE/OMMT 复合材料拉伸强度的影响如图 5 所示。OMMT 含量对 PE-UHMW/OMMT 复合材料弯曲强度的影响如图 6 所示。从图 5 与图 6 中可以看出,随着OMMT 含量的增加,OMMT/PE-UHMW 复合材料的拉伸与弯曲强度均呈先上升后下降的趋势。当 OMMT 含量为 8% 时,复合材料的拉伸与弯曲强度均达到最大,分别为 25.1 MPa 与 39.8 MPa。通过分析可知,在相容剂作用下,基体 UHMW-PE 进入到OMMT 的片层结构中,使体系得到了加强,材料能够承受的外力更大,因此,力学性能得到了提升。但当 OMMT 含量过高时,由于 OMMT 产生团聚,导致复合材料体系存在缺陷,使材料的力



图 5 OMMT 含量对 UHMW-PE / OMMT 复合材料拉伸强度的影响



图 6 OMMT 含量对 UHMW-PE / OMMT 复合材料弯曲强度的影响

学性能下降。

2.3 相容剂含量对复合材料耐热性的影响

为了进一步研究相容剂的含量对 UHMW-PE/OMMT 复合 材料耐热性的影响,当 OMMT 含量为 8% 时,仅改变相容剂的含 量,挤出成型管材,制成测试样条,得到了在相容剂含量为 1%、 3%、5% 和 7% 时 UHMW-PE/OMMT 复合材料的热变形温度与 维卡软化温度,并记录在表 6 中。

表 6 不同相容剂含量复合材料的热变形温度与维卡软化温度

相容剂/%	1	3	5	7
OMMT 含量/%	8	8	8	8
复合材料热变形温度/℃	129. 2	133.1	130.4	128.5
复合材料维卡软化温度/℃	134.6	135.2	133.4	133. 1

由表 6 可知,随着相容剂含量的改变,与纯 UHMW-PE 相 比,复合材料的热变形温度与维卡软化温度均有所提升。当相 容剂含量较少时,随着相容剂含量的增加,复合材料的耐热性得 到提高;随着相容剂含量的进一步增加,复合材料的耐热性却有 所下降。当相容剂含量为 3% 时,复合材料的耐热性提升幅度 最大。综上所述,当添加适量的相容剂时,可以明显提高复合材 料的耐热性。

3 结论

1) 在马来酸酐接枝聚乙烯的作用下,UHMW-PE 分子进入 OMMT 的插层中.证明 OMMT 与基体形成了致密的结构。

2) 在相容剂添加量一定的条件下,添加适量的 OMMT 能够 提高 UHMW-PE 的结晶度与力学性能,同时能够提高 UHMW-PE/OMMT 复合材料的热变形温度、维卡软化温度与熔点。最 佳的 OMMT 含量为 8%。

3) 在 OMMT 添加量一定的条件下,适当的相容剂添加量能 够提高 UHMW-PE/OMMT 复合材料的耐热性,最佳的相容剂含 量为 3%。

参考文献:

- [1] 周晓谦: 超高分子量聚乙烯改性研究现状[J]. 齐鲁石油化工, 2004,32(4):289-293.
- [2] 刘萍, 汪德禧. 超高分子量聚乙烯的改性及其应用[J]. 工程塑料 应用 2001 29(5):7-9.
- [3] 袁楠.填料改性超高分子量聚乙烯的摩擦磨损性能研究[D].南 京:南京理工大学 2006:1-2.
- [4] 黄捷 杨丹,屈树新.超高分子量聚乙烯在人工髋关节中的摩擦 磨损研究[J].材料导报 2011 25(2):136-140.
- [5] 郭源君,肖华林,胡光军,等. UHMWPE/纳米 SiO₂复合弹性材料的摩擦磨损性能研究[J]. 功能材料 2009 40(5):823-825.
- [6] 牛永平,甘立慧,杜三明,等.硫酸钙晶须填充 UHMWPE 复合材 料的摩擦磨损性能[J].润滑与密封 2010 35(2):11-14.
- [7] 罗玉梅 周勇 梁兵.改性超高分子量聚乙烯的摩擦磨损性能研究[J].工程塑料应用 2010 38(8):60-63.
- [8] 王世博 葛世荣 刘洪涛 等. 纳米氧化锆填充 UHMWPE 人工髋臼 的生物磨损行为研究[J]. 摩擦学学报 2009 29(4): 324 – 328.

(下转67页)

— 59 —







图 5 时间 - 管材壁厚动态过程能力指数曲线

否在可控制范围内,可以综合反映生产装置软件硬件的稳定性 和可靠性。文章通过在精密管材挤出过程中对壁厚精度精密控 制的要求,设计了壁厚闭环控制系统,设计了以壁厚精度为控制 目标的动态过程能力指数算法。通过改变样本容量的大小,验 证了动态过程能力指数在反映产品质量精度上的一致性。证明 了在统计过程基础上产品质量精度的可靠性。

参考文献:

- [1] 吴大鸣. 精密挤出技术的开发和应用展望[J]. 国外塑料 2006, 24(5):26.
- [2] 廖正品. 中国塑料工业迎来精密成型时代[J]. 塑胶工业 2006(1):

(上接 59 页)

- [9] 汪小伟,牛永平,张军凯,等. UHMWPE/纳米 Al₂O₃ 复合材料在 不同温度下的摩擦磨损性能研究[J]. 塑料工业 2010 38(5): 72-74.
- [10] 雷毅,郭建良.纳米 ZnO和 SiO₂共混填充 UHMWPE 复合材料的 摩擦磨损行为 [J]. 高分子材料科学工程. 2008,24(12): 110-113.
- [11] 倪自丰. 辐射交联超高分子量聚乙烯的生物摩擦学性能研究[J]. 塑料科技 2009 37(1):76-78.
- [12] GAO Z PENG S SUN J et al. Influence of processing parameters on atomospheric pressure plasma etching of polyamide 6 film [J].

19 – 20.

- [3] 范红杰 周聪 沈毅 等. 统计过程控制技术在产品质量控制点中 的应用[J]. 林业机械与木工设备 2014(3):39-42.
- [4] WU C ,PEARN W L ,KOTZ S. An overview of theory and practice on process capability indices for quality assurance [J]. International Journal of Production Economics 2009 ,117(2):339-359.
- [5] 生志荣.过程能力指数评价过程能力的可靠性影响因素分析[J].数理统计与管理 2013 32(5):839-846.
- [6] 许红,朱群雄,吴大鸣.基于超声波测量技术聚合物精密挤出成型制品质量精度的控制方法[J].塑料 2012 41(5):103-106.
- [7] 许红,吴大鸣.聚合物精密挤出过程中挤出流量的在线测量及控制方法[J].塑料 2009 38(6):4-7.
- [8] 许红 吴大鸣 周星 等.一种提高聚合物挤出流量在线测量精度的方法[J].化工学报 2010 61(2):504-509.
- [9] 周纪芗,茆诗松. 质量管理统计方法 [M]. 北京: 中国统计出版 社,1999:19-22.
- [10] 孙静.基于过程能力指数和动态过程能力指数的接近零不合格 过程的质量控制[C]//佚名.中国质协 2001 年学术年会暨中美 质量管理交流研讨会.北京:中国航空学会 2001:256 – 268.
- [11] 钱增学.聚酯生产中过程能力指数的分析[J].石化技术,2012, 19(1):28-30.
- [12] HSU Y ,PEARN W L ,WU P. Capability adjustment gamma processes with mean shift consideration in implementing Six Sigma program [J]. European Journal of Operational Research 2008, J91(2):517-529.
- [13] 陶靖轩.关于过程能力指数和不合格率之间的关系研究[J].中 国计量学院学报 2012 23(3):315-318.
- [14] 范红杰 周聪 沈毅 等. 统计过程控制技术在产品质量控制点中 的应用[J]. 林业机械与木工设备 2014 *A*2(3): 39 - 42.
- [15] 韩国灿 吴大鸣 牟勇强 等.统计过程控制(SPC)技术在挤出过 程中的应用[J].塑料 2004 33(1):86-88.

(本文编辑 GYJ)

Applied Surface Science 2009 255(17): 7683 - 7688.

- [13] PLUMLEE K ,SCHWARTS C J. Investigating UHMWPE wear mechanism by decomposing wear debris distributions [J]. Wear, 2011 27(9/10): 2208 - 2212.
- [14] WANNASRI S , PANIN S V , IVANOVA L R , et al. Increasing wear resistance of UHMWPE by mechanical activation and chemical modification combined with addition of nanofibers [J]. Procedia Engineering 2009, 1(1):67 – 70.
- [15] 魏海荣. 玻璃微珠填充 UHMWPE 性能研究 [D]. 北京: 北京化工 大学 2012:41 - 42.

(本文编辑 GYJ)

《塑料》杂志网址为 http://www.plasticsci.com.cn

微信公众号: suliaozazhi

— 67 —