

玻璃微珠改性超高分子量聚乙烯的耐热性能

马赞喆 黄 丽*

(北京化工大学 材料科学与工程学院, 北京 100029)

摘 要: 采用中空玻璃微珠改性超高分子量聚乙烯(UHMWPE), 提高其耐热性。研究了经偶联剂处理前后玻璃微珠质量分数对 UHMWPE/玻璃微珠复合材料维卡软化温度的影响, 并对维卡软化温度所呈现的趋势进行了机理假设与分析; 对复合材料各种性能进行测试和表征。结论表明: 玻璃微珠、UHMWPE、偶联剂共同组成贯穿网络, 使 UHMWPE 的耐热性得到提高; 这种网络增加了非晶区内的缠结点密度, 使材料的断裂伸长率和冲击强度提高; 另外, 适量的玻璃微珠能够起到异相成核作用, 一定程度上增加了 UHMWPE 的结晶度。

关键词: 中空玻璃微珠; 超高分子量聚乙烯; 维卡软化温度; 耐热性

中图分类号: TQ235.1

引 言

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)具有很多优异的综合性能, 比如极高的耐磨性, 低的摩擦系数, 优良的耐腐蚀性, 所以得到了越来越广泛的应用^[1]。但是, 超高分子量聚乙烯也有一些缺点, 比如耐热性较差, 维卡软化点较低, 抗蠕变性不好, 磨损率高, 很低的熔融流动性造成了加工的困难^[2]。对于超高分子量聚乙烯的改性, 之前的研究主要集中在流动性和摩擦性能方面, 对耐热性的研究鲜有报道。

玻璃微珠具有导热系数低, 质轻, 无毒, 化学性能稳定, 耐高低温, 电绝缘性和热稳定性好等特点, 而且在聚合物中的分散性也比较好^[3]。玻璃微珠主要用作制造人造大理石, 或者填充在热固性树脂中达到保持尺寸的稳定性和隔热隔音绝缘的目的^[4]。用玻璃微珠改善 UHMWPE 的耐热性具有较高的性价比。本文着重研究了玻璃微珠质量分数和处理方法对复合材料热性能方面的影响并尝试对这种改性进行机理分析。

1 实验部分

1.1 原材料及仪器

超高分子量聚乙烯(UHMWPE), 北京北清联科

纳米塑胶有限公司; 中空玻璃微珠, 粒径 5 ~ 10 μm , 上海正美亚纳米超细材料制造有限公司; 硅烷偶联剂(KH550)、无水乙醇(99.98%), 北京试剂厂。

XJJ-50 型冲击试验机, 承德大华试验机有限公司; CMT-4303 型微机控制电子万能试验机, 深圳市新三思材料检测有限公司; JPH-120 型全液压四缸直锁式注射机, 广东鸿利机器有限公司; Nicolet5700 红外光谱仪, 美国尼高立公司; S-4700 型扫描电镜, 日本日立公司; DSC1 (STARe system), 瑞士 METTLER-TOLEDO 公司; XRW-300H 热变形、维卡软化点测定仪。

1.2 复合材料的制备

1.2.1 玻璃微珠的表面处理

取玻璃微珠总质量 1% 的 KH550, 用无水乙醇 10:1 (体积比) 进行稀释。将称好的玻璃微珠放入高速搅拌机进行搅拌, 边搅拌边倒入 KH550/无水乙醇溶液。待溶液全部倒入后继续搅拌 5 min, 之后放在烘箱中, 于 80 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 5 h。取出后研细放置在密闭容器中待用。

1.2.2 制备工艺

按配方称取一定量的 UHMWPE 及活化玻璃微珠, 将其倒入高速搅拌机中搅拌 10 min, 待其充分混合后取出, 并立即放入双螺杆挤出机中进行造粒。将准备好的粒料在注射机上注射出标准样条。将样条放在烘箱中 100 $^{\circ}\text{C}$ 条件进行退火处理 1 h, 经过退火后, 使得材料内应力消除, 结晶度增大, 刚性提高。制备工艺流程如图 1 所示。

收稿日期: 2009-04-30

第一作者: 男, 1984 年生, 硕士生

* 通讯联系人

E-mail: Huangli@mail.buct.edu.cn

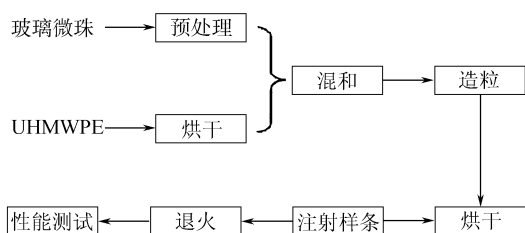


图1 UHMWPE/玻璃微珠复合材料制备流程

Fig.1 Preparation of the UHMWPE/glass bead composite

1.3 性能测试与表征

应力应变曲线按照国标 GB/T 1040—1992 进行测试;简支梁冲击试验按照国标 GB/T 1043—1993 进行测试;红外光谱测试采用 KBr 压片法对玻璃微珠粉末进行红外光谱分析;维卡软化温度测试载荷为 9.81 N,试样规格为 10 mm × 10 mm × 3 mm,升温速度 50 °C/h,传热介质为硅油,变形量:1.00 mm,环境温度 25 °C,上限温度 240 °C,恒温温度 60 °C,恒温时间 10 min;DSC 进行结晶性能测试,从室温开始以 10 °C/min 的速度进行升温,测试熔点,至 160 °C 结束;SEM 分析,试样冲击断面用真空喷金后进行 SEM 分析。

2 结果与讨论

2.1 玻璃微珠用量对 UHMWPE 耐热性的影响

从图 2 中可以看出,随着玻璃微珠质量分数的增大,无论是否经过偶联剂处理,复合材料的维卡软化温度都呈现出上升趋势并出现一个平台,之后有下降的趋势。

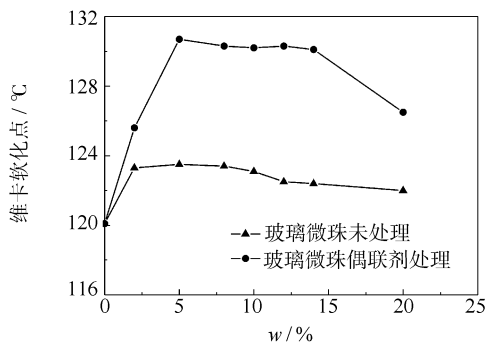


图2 玻璃微珠用量对维卡软化点的影响

Fig.2 Effect of content of hollow glass beads on the Vicat softening point of the composites

对于经过偶联剂处理的复合材料其耐热性的提高有以下两个原因。

(1)玻璃微珠较低的导热系数和较高的比热容使得它在塑料的升温过程中充当保温材料的角色^[5],

吸收了大量的热量,从而增加了塑料的维卡软化温度,另外,达到维卡软化点的时间也得到了提高^[6]。

(2)由于偶联剂极性基团的存在,在玻璃微珠和 UHMWPE 分子链间的范德华力由单纯的色散力转变为色散力加诱导力,加上偶联剂分子与超高分子量聚乙烯链的缠结作用,这样玻璃微珠在 UHMWPE 基体中起到了物理交联点的作用,并融入了 UHMWPE 的分子链缠结网络,这种 UHMWPE/玻璃微珠/偶联剂的网路的形成能提高断裂伸长率或者储能模量^[7-8],同时,也使复合材料的维卡软化温度得到了提高。

而未经偶联剂处理的玻璃微珠,其复合材料的维卡温度却无大幅度提升,只有微少的变化。由于没有偶联剂的作用,UHMWPE 与玻璃微珠很难形成有效缠结网络。

另外,当玻璃微珠太多时,UHMWPE 不足以黏合它们,并且大量的玻璃微珠容易团聚,带来诸多缺陷,反而导致维卡软化点的降低。

2.2 UHMWPE/玻璃微珠复合材料的性能

2.2.1 断裂伸长率及冲击强度分析

从图 3 中可以看出,随着玻璃微珠质量分数的提高,断裂伸长率有很大的提高,当玻璃微珠质量分数为 8% 时能够达到一个最大值,在一定程度上证明了三网络体系的存在^[7,9],随着玻璃微珠质量分数的增多,断裂伸长率有下降的趋势,这主要是由于大量的玻璃微珠容易团聚,从而破坏了材料的晶体结构并带来了更多的应力集中点造成的。

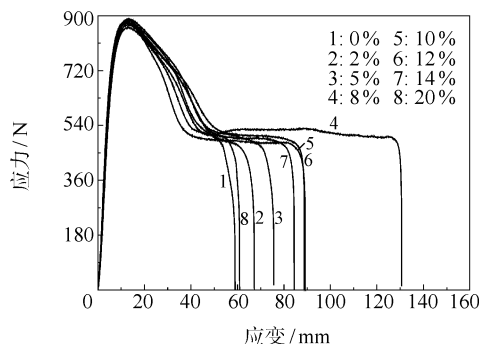


图3 不同质量分数 UHMWPE/玻璃微珠应力应变曲线

Fig.3 Stress-strain curves for composites with different contents of hollow glass beads

另外,对复合材料的冲击强度也进行了测试,如图 4 所示。经偶联剂处理的复合材料其冲击强度也呈现出与断裂伸长率同样的变化趋势,即先增加后

降低。冲击强度的降低和断裂伸长率的变化在机理上可能是一样的,也可能是由于过多的缠结点,导致缠结点间空间网络网格变小,分子链刚性增加,承受外力冲击时,反而不能提供大形变来吸收能量。

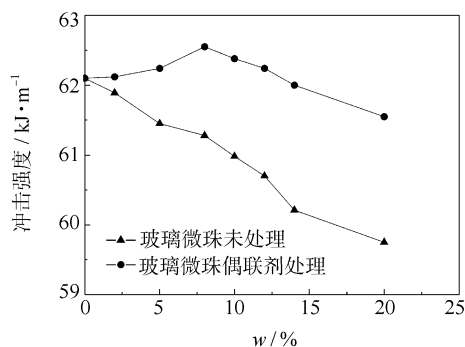


图4 玻璃微珠质量分数对复合材料冲击强度影响

Fig. 4 Effect of content of hollow glass bead on impact strengths of the composites

2.2.2 红外分析

将用偶联剂处理过的玻璃微珠用丙酮洗涤至pH值恒定,然后做红外分析,结果如图5所示。

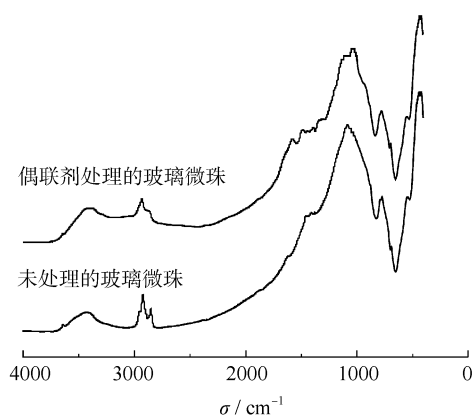


图5 偶联剂处理前后玻璃微珠红外谱图

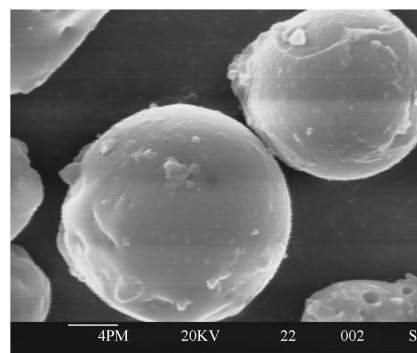
Fig. 5 IR spectra of treated and untreated glass beads

从谱图上看到,玻璃微珠处理后,原先在 1089.8 cm^{-1} 处的峰(玻璃微珠主要成份: SiO_2 中 Si-O 键的吸收峰)发生了偏移,新的吸收峰的位置在 1012.2 cm^{-1} 处。此峰不是 SiO_2 中 Si-O 键的吸收峰,也不是KH550中 Si-O 键的吸收峰(KH550中 Si-O 键的吸后峰出现在 1073.6 cm^{-1} 处),应该是KH550与 SiO_2 表面形成的新的 Si-O-Si 键的横向和纵向对称收缩振动峰,这说明偶联剂和玻璃微珠之间共价键或络合键作用的存在^[10]。

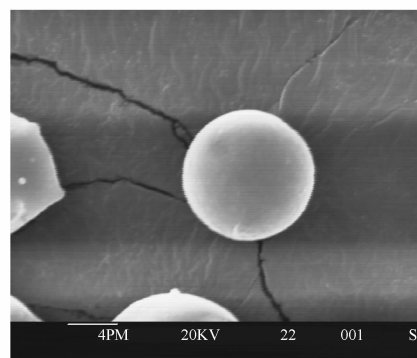
2.2.3 SEM分析

从图6中可以看出,经偶联剂处理过后的玻璃

微珠表面形成了比较均匀的偶联剂层,对于整个贯穿网络的形成具有重要意义。



(a) 偶联剂处理后



(b) 未经处理

图6 偶联剂处理前后玻璃微珠扫描电镜图

Fig. 6 SEM images of treated and untreated hollow glass beads

另外对经偶联剂处理的玻璃微珠质量分数为8%的复合材料的冲击断面做扫描电镜分析,如图7所示。

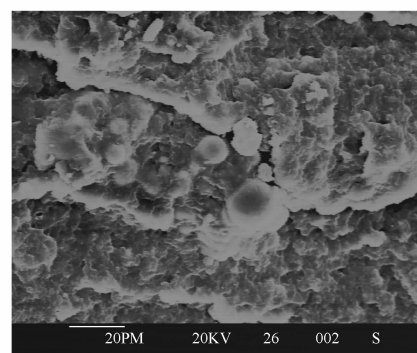


图7 质量分数8%的UHMWPE/玻璃微珠复合材料扫描电镜图

Fig. 7 SEM image of a UHMWPE composite with 8% hollow glass beads

从图7可以看出,玻璃微珠与UHMWPE很好的结合在一起,在很大程度上玻璃微珠与UHMWPE

形成了有效的贯穿网络,这个网络从宏观上是 UHMWPE 贯穿玻璃微珠,形成海岛结构。从微观角度上来说,UHMWPE 的长分子链溶于玻璃微珠表面的小分子偶联剂,与这些小分子的偶联剂所贯穿缠结^[6]。

2.2.4 DSC 分析

用 DSC 来分析 UHMWPE/玻璃微珠复合材料的热性能,所得到的结果见表 1。

表 1 玻璃微珠质量分数对复合材料熔融峰面积 ΔH 、熔点及结晶度的影响

Table 1 Effect of hollow glass bead content on melting enthalpy ΔH , melting point and crystallinity

$w/\%$	$\Delta H/\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$	熔点/ $^{\circ}\text{C}$	结晶度 $X_c/\%$
0	195.4	136.7	66.2
2	225.2	137.1	78.2
5	243.4	137.6	86.8
8	268.0	137.7	96.7
10	236.2	137.2	88.8
12	205.0	136.2	79.0
14	170.5	135.5	67.2
20	140.1	135.0	59.3

在加入了玻璃微珠以后,UHMWPE 熔融热有了很大提高。根据公式:

$$X_c = (\Delta H^* / \Delta H_{100}) \times 100\% \quad (1)$$

$$\Delta H^* = \Delta H / \xi \quad (2)$$

可以得到不同玻璃微珠质量分数时 UHMWPE 的结晶度。在复合材料 DSC 分析计算 UHMWPE 结晶度时,对复合材料的结晶热焓进行了校正,因为该测试的热焓是基于单位样品质量的热量,而样品中的玻璃微珠是不结晶的,因此根据加入玻璃微珠的量折算出样品中 UHMWPE 部分的热焓,式(2)即为校正过程,其中校正系数 ξ 为 UHMWPE 在配方中的质量分数。根据文献查得完全结晶的 UHMWPE 的熔融焓 ΔH_{100} 为 295 J/g。经过计算,由表 1 可见,在加入了一定量的玻璃微珠之后,UHMWPE 的结晶度有较大的提高,这主要是由于玻璃微珠在其中起了异相成核的作用;有效的催进了晶体的生长;增大了材料的结晶度;有助于形成大量小而均匀的球晶;从而升高了熔点。这反应出 UHMWPE/玻璃微珠贯穿网络对于 UHMWPE 晶区的作用。值得注意的是,UHMWPE 晶区的增大并没有降低材料的冲击强度和断裂伸长率,这在此前已有论述。

但是,玻璃微珠大量加入后,结晶度大大下降。这主要是由于过多的缠结和缺陷限制了晶体的增长,抵消了玻璃微珠成核促进结晶的作用,最后熔点和熔融峰均大大降低。

3 结论

用偶联剂处理过后的玻璃微珠能与 UHMWPE 良好结合,三者共同形成的贯穿网络能够有效限制 UHMWPE 分子链在高温下或应力作用下的运动,从而达到了提高复合材料耐热性的目的,这种网络极大地增加了非晶区内的缠结点密度,增加了材料的断裂伸长率和冲击强度。另外,在晶区方面,玻璃微珠的加入能够起到异相成核的作用,一定程度上增加了结晶度并提高了材料的熔点。

参考文献:

- [1] 黄丽,王琛,李效玉. 医用超高分子量聚乙烯摩擦磨损性能的研究进展[J]. 高分子通报,2006,12(12):1-7.
Huang L, Wang C, Li X Y. Process of Friction and Wear Properties of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Composite [J]. Chinese Polymer Bulletin,2006,12(12):1-7. (in Chinese)
- [2] 郎彦庆,王耀先,程树军. 超高分子量聚乙烯纤维的硅烷交联改性[J]. 合成纤维,2004,4:1-3.
Lang Y Q, Wang Y X, Cheng S J. Ultra High Molecular Weight Polyethylene Modified by Silane Crosslink [J]. Synthetic Fiber in China, 2004,4:1-3. (in Chinese)
- [3] 史炜,杨伟,杨鸣波,等. 小粒径玻璃微珠共混改性 LLDPE 的研究[J]. 工程塑料应用,2004,34(2):14-17.
Shi W, Yang W, Yang M B, et al. Study on LLDPE Filled with Small Grain Size Glass beads[J]. Engineering Plastic Application, 2004,34(2):14-17. (in Chinese)
- [4] 张成森,曾黎明. 空心玻璃微珠填充改性双马来酰胺树脂复合材料耐热性能的研究[J]. 塑料工业,2006,34(11):17-20.
Zhang C S, Zeng L M. Study on Heat Resistance of Hollow Glass Bead Filled Modified Bismaleimide Composite [J]. China Plastics Industry,2006,34(11):17-20. (in Chinese)
- [5] 梁基照,刘冠生. 中空玻璃微珠填充 PP 复合材料耐热性能研究[J]. 现代塑料加工应用,2005,17(3):35-38.
Liang J Z, Liu G S. Study on Heat Resistance of Polypropylene Composites Filled with Hollow Glass Bead [J]. Modern Plastics Processing and Application, 2005,17

- (3):35–38. (in Chinese)
- [6] Chen X M, Yoon K, Burger C, et al. In-Situ X-ray Scattering Studies of a Unique Toughening Mechanism in Surface-Modified Carbon Nanofiber/UHMWPE Nanocomposite Films[J]. *Macromolecules*, 2005, 38, 3883–3893.
- [7] Zhang Q H, Lippits D R, Rastogi S. Dispersion and Rheological Aspects of SWNTS in Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene[J]. *Macromolecules*, 2006, 39, 658–666.
- [8] Chen Q Y, Bin Y Z, Matsuo M. Characteristics of Ethylene-Methacrylate Copolymer and Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene Composite Filled with Multiwall Carbon Nanotubes Prepared by Gelation/Crystallization from solution[J]. *Macromolecules*, 2006, 39: 6528–6536.
- [9] Andjelic S, Richard R E. Crystallization Behavior of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene as Function of in Vacuo γ -Irradiation [J]. *Macromolecules*, 2001, 34: 896–906.
- [10] 胡萍, 姜明, 黄畴, 等. 硅烷偶联剂的界面性能研究[J]. *表面技术*, 2005, 33(5): 19–21.
- Hu P, Jiang M, Huang C, et al. Research on Interface Property of Silicon Coupling Agent [J]. *Surface Technology*, 2005, 33(5): 19–21. (in Chinese)

Heat resistance of ultra high molecular weight polyethylene composites modified by hollow glass bead

MA YunZhe HUANG Li

(College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Ultra high molecule weight polyethylene (UHMWPE) was modified by filling with hollow glass beads in an attempt to improve its heat resistance. The effects of varying the added amount and surface treatment of the glass beads on the Vicat softening point were studied. The properties of the composites were investigated and a possible mechanism for the differences between the properties of the composites and the pristine polymer is suggested. It was found that a web of glass bead/UHMWPE/coupling agent is formed and plays a significant role in improving the heat resistance of the composites. The web also increases the entanglement density in the amorphous region and thereby has the effect of increasing breaking elongation and impact strength. In addition, appropriate amounts of glass beads can increase the crystallinity of UHMWPE via a process of heterogenous nucleation.

Key words: hollow glass beads; ultra high molecule weight polyethylene; Vicat softening point; heat resistance