

不同混合方式对超高分子量聚乙烯复合材料中 填料粒子分散性的影响

黄 丽 郑旖旎 吕亚非* 张金生

(北京化工大学 新型高分子材料制备与加工北京市重点实验室, 北京 100029)

摘 要: 研究了气流粉碎分散法和普通机械混合法对超高分子量聚乙烯(UHMWPE)中纳米 SiO_2 及玻璃微珠的分散性的影响。经过偶联剂处理的填料,采用这两种方法和树脂混合在一起,在相同的加工条件下,制备出复合材料。通过对复合材料的维卡温度、拉伸强度、硬度的测试,发现气流粉碎分散法有利于提高复合材料的性能,通过对扫描电镜中纳米粒子团聚体的观察,发现气流粉碎分散法有利于填料的分散。

关键词: 超高分子量聚乙烯; 复合材料; 超细玻璃微珠; 纳米 SiO_2

中图分类号: TQ325.12

提高材料的耐热性能是高分子材料研究的一个重要领域。材料耐热性能的改善,可以使材料的应用领域更为广泛。超高分子量聚乙烯(UHMWPE)是一种应用比较广泛的工程塑料,虽然它的分子结构排列与普通聚乙烯完全相同,但由于它具有非常高的相对分子质量,赋予它许多普通聚乙烯所没有的优异性能。与其它工程塑料相比,UHMWPE 热变形温度低,这是由于它的分子结构和分子聚集形态结构造成的。近年来为改善 UHMWPE 的热性能,人们进行了大量的研究工作,以扩大其应用范围^[1-2]。

采用无机粉料对高聚物改性的技术成为自 90 年代以来塑料工业中发展最快、最活跃的领域。一般认为,无机刚性粒子的颗粒越小,其比表面积越大,与聚合物间的作用点就越多,改性的效果就越好^[3-4]。无机粒子在聚合物基体中的均匀分散是制备性能优异的聚合物/无机粒子复合材料的关键。

本文选用纳米 SiO_2 及超细玻璃微珠作为 UHMWPE 的改性剂,同时选用可以跟刚性粒子表面发生化学反应,又可与超高分子量聚乙烯产生亲合作用的偶联剂,进行表面处理。在偶联剂处理填料的时候利用超声波振荡仪振荡分散填料,使偶联剂充分处理填料表面,在填料和树脂混合的时候采用气流粉碎混合,这两种方法的组合应用在

UHMWPE 填充改性上,目前鲜见报道。本文通过大量的试验比较了气流粉碎分散法和普通机械混合法对复合材料性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

超高分子量聚乙烯,粉料,北京化工二厂;纳米 SiO_2 (粒径:10~20 nm),北京化工大学;超细玻璃微珠,2.7 μm (5 000 目),北京化工原料公司;硅烷偶联剂,KH-550,北京环宇塑料添加剂厂。

1.2 设备

超声波振荡仪(KQ50B),昆山市超声仪器有限公司;气流分散混合仪,自制;高速混合机(GH-10DY),北京市塑料机械厂;25 吨平板硫化机,上海第一橡胶机械厂;32 吨油压千斤顶,上海宝山千斤顶总厂;热变形仪(SRX-D),上海化工专科学校;万能材料试验机(Instron-1185 型),英国 Instron 公司;塑料球压痕硬度计(P.HBI),福建泉州试验机厂;立体扫描电镜(250 Mk 3),英国剑桥。

拉伸强度按照 GB 1040—79 测定;硬度按照 GB 1043—79 测定。

1.3 复合材料制备

将经 0.8% 硅烷偶联剂处理过的玻璃微珠和纳米 SiO_2 按不同的质量比与超高分子量聚乙烯粉料经过两种不同的混合工艺混合 10 min,装料,120 MPa 预压 10 min 后,在模压机上以 290 °C 温度保持约 90 min,之后,随模冷却,制成成品。将成品裁成样条,分别测其维卡温度、拉伸强度和球压痕硬度。

收稿日期: 2005-06-30

第一作者: 女,1956 年生,教授

*通讯联系人

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

1.4 断面形貌观察

将复合材料制成长 5 cm, 宽 2 mm, 厚 4 mm 的样条, 然后将制好的样条浸泡于液氮中冷冻 10 min。试样冷冻后快速脆断, 在断面上喷金后用扫描电镜观察断面形貌。

2 结果与讨论

表 1 是本试验的配方。表 2 为不同配方对复合

材料性能的影响。

表 1 不同混合工艺的配方

Table 1 Batch formula of different mixing technologies

配方	纳米 SiO ₂ 填充			5 000 目 (2.7 μm) 玻璃微珠填充		
	1	2	3	4	5	6
质量分数/ %	3	5	7	5	7	9

表 2 不同配方对复合材料性能的影响

Table 2 Effect of different batch formulas on composite properties

配方	维卡温度/ °C		拉伸强度/ MPa		硬度/ (kg · mm ⁻²)	
	机械混合	气体粉碎	机械混合	气体粉碎	机械混合	气体粉碎
1	146.5	147.9	32.948	33.017	16.10	16.36
2	139	143.7	32.265	34.980	14.50	15.00
3	136	139.4	31.654	35.034	13.90	13.58
4	143.5	145.5	36.960	38.992	24.39	24.06
5	152.5	154.6	40.015	42.649	28.50	29.10
6	145	148.2	40.998	43.579	30.53	31.36

2.1 混合方法对复合材料维卡温度的影响

对每个配方, 都做了三个同样模压工艺条件的样片, 性能测试结果取三者平均值, 基本上可以消除偶然因素产生的可能。从表 2 可以看出, 对于同种配方, 普通机械混合和气流混合工艺的不同, 会对复合材料的性能产生一定的影响。对于经过气流混合的配方, 复合材料的维卡温度可以比经过普通机械混合的复合材料的提高 3 °C 左右。造成这种结果的原因就是, 经过气流混合的配方, 较普通机械混合而言, 能够更好的分散经过偶联剂处理的填料, 从表 2 还可以看出, 当纳米 SiO₂ 的质量分数为 3 % 的时候, 气流混合对复合材料的维卡温度提高不多, 但是当超过 3 % 的时候, 维卡温度提高 3 °C 左右。这是因为, 在纳米粒子的填充量较高时, 容易团聚, 这种团聚体在强气流的作用下, 在一定程度上能够被吹散开, 和树脂混合分散时, 有更多的填料能够纳米级分散, 这样在 UHMWPE 熔融冷却结晶的时候, 相当于有了更多的异相成核剂, 所以更加能够促使材料结晶度的提高, 超高分子量聚乙烯的耐热性主要取决于结晶度和结晶结构的有序程度, 结晶度越大结晶结构越有序, 它的耐热性能就越好, 因此气流混合能够更好的分散纳米粒子, 使复合材料的结晶度提高, 故维卡温度也有所提高。对于玻璃微珠而言, 其密度比较大, 虽然用气流混合的效果不如纳米粒子

的效果好, 但是对与提高复合材料的维卡温度还是有一定效果的。

2.2 混合方法对强度的影响

从表 2 可以看出, 经过气流混合工艺的复合材料的拉伸强度均比经过普通机械混合工艺的复合材料的拉伸强度大, 产生这种效果的原因是, 纳米粒子和玻璃微珠能够在气流混合工艺的作用下, 更好的分散在树脂中, 使混合均匀, 在一定程度上增加了物理交联点的数目, 减少了树脂基体中导致复合材料过早断裂的缺陷的数量, 故能提高材料的强度。

2.3 混合方法对硬度的影响

从表 2 可以看出, 两种不同混合工艺对复合材料的硬度没有什么影响, 产生这种现象的主要原因可能是材料的复合材料的硬度主要决定于树脂本身的硬度和其中填料的数量。

2.4 混合方法对超细无机微粒分散性的影响

为了分析普通机械混合和气流粉碎法分散混合工艺对复合材料的性能的影响, 通过扫描电镜观察发现纳米粒子的团聚体几乎呈现球形 (图 1), 可以通过这种球状体的“粒径”形态 (图 2) 分析纳米 SiO₂ 的粒径大小及分布。这是因为对于纳米粒子而言, 虽然能够看到的是它的团聚体的“粒径”大小, 但是团聚体的大小变化能够从一定程度上表现出纳米粒子的分散情况。相似的原理也可以用于分析玻璃微

珠的分散情况。

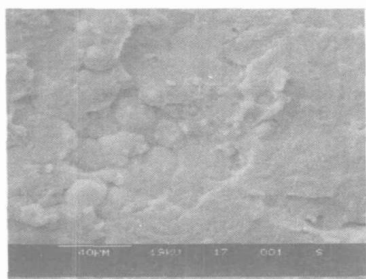


图 1 UHMWPE/纳米 SiO₂ 复合材料扫描电镜

Fig. 1 SEM photograph of UHMWPE/ nano SiO₂ composite

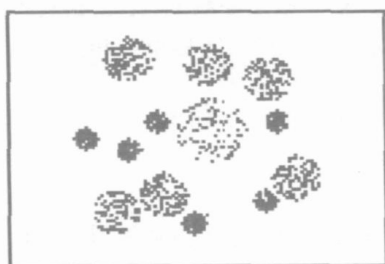


图 2 纳米粒子团聚体的“粒径”形态

Fig. 2 Particle size shape of nano SiO₂ aggregate

超细无机粒子由于具有很强的自吸附作用,即使在经过偶联剂处理也会有一定程度的颗粒凝聚在一起形成较大的颗粒。若要取得良好的分散效果,必须在混合过程中破坏其颗粒之间的吸附,降低团聚体的“粒径”^[5]。对经过偶联剂处理的纳米 SiO₂ 以 5 %填充量的配方对经过普通机械法和气流粉碎两种不同工艺进行混合的复合材料进行扫描电镜观察,其照片经过投影仪进行放大,分别取 100 个团聚体进行统计,得到纳米粒子团聚体在不同工艺的混合过程中“粒径”及其分布的变化见图 3。

从图 3(a)可以看出,普通机械法混合的纳米粒子团聚体的“粒径”在 1.5 ~ 2 μm 范围内的占 45 % 左右,说明大部分的团聚体粒径比较大,而处于 0 ~ 0.5 μm 范围内的仅为 10 %,而经过气流粉碎法混合的团聚体的“粒径”在 0.5 ~ 1.0 μm 范围内占有多数,多达 49 %,“粒径”下降了将近一半,处在 0 ~ 0.5 μm 范围内的团聚体占了 23 %,如图 3(b)。在气流粉碎混合过程中,受到压缩空气(5 ~ 7 kg/mm²)的作用,超细无机粒子团聚体频繁与树脂粉体发生冲撞,团聚体颗粒被“切割”成较小的颗粒,混合的最后结果就是团聚体颗粒“粒径”大幅度的下降,并且经过气流粉碎混合后,团聚体的“粒径”分布发生了巨

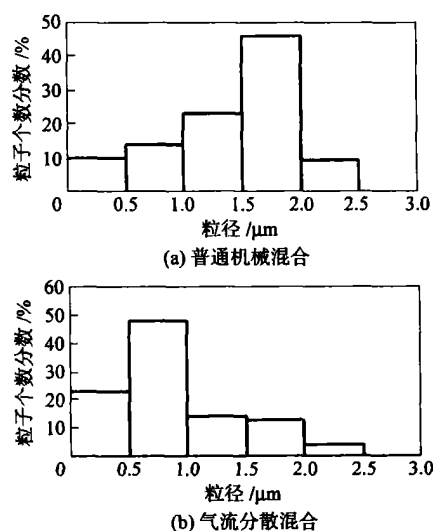


图 3 试样中纳米 SiO₂ 团聚体的“粒径”分布

Fig. 3 Particle size distribution of nano SiO₂ aggregate in samples

大的变化,“粒径”分布偏向于往粒径小的范围发展。由此可以推断在气流粉碎混合中,团聚体“粒径”的减小源于其颗粒被“切割”。由此在一定程度上可以证明,气流粉碎法有利于超细无机粒子的粉碎以及在树脂中的分散,说明了前面两种不同混合工艺对复合材料性能的影响的原因。

3 结论

气流粉碎分散法有利于填料粒子尤其是纳米粒子在 UHMWPE 树脂中的分散,从而对于改善复合材料的性能比普通的机械混合法更加优越。

参 考 文 献

- [1] 刘广建. 超高分子量聚乙烯[M]. 北京:化学工业出版社,2001,1-77.
- [2] 蒋启柏,薛平,何亚东,等. 超高分子量聚乙烯复合材料的发展[J]. 工程塑料应用,2000,28(3):36-38.
- [3] 尹德荃,李炳海,许淑贞. 超高分子量聚乙烯的开发和应用[J]. 塑料,1999,28(4):16-22.
- [4] Howard, Edward G. Homogeneous HMMWPE composites and processes for the preparation[P]. U. S. patent: 5352732, 1994.
- [5] 黄丽,战仁波,姜志国,等. 纳米 SiO₂ 改性 UHMWPE 性能的研究[J]. 北京化工大学学报,2005,32(3):38-41.

(下转第 111 页)

- 347: 354 - 358.
- [3] Wang Guan-wu, Yasujiro Murata. The solid-phase reaction of [60] fullerene: novel addition of organozine reagents [J]. Chem Commun, 1996, 2059 - 2061.
- [4] Tang Guang-shi, Chen Xiao-lian, Zhang Sheng-yuan, *et al.* The first trisazabridged [60] fulleroid: Drilling a hole on the fullerene [J]. Org Letters, 2004, 6(22): 3925 - 3928.
- [5] 田房不二男,陈海生. N,O,O-三(对甲苯磺酰基)-双(2-羟乙基)胺的合成[J]. 化学试剂,1995,17(3): 141 - 142.
- [6] Cambridge Soft Corporation. Chem3D [CP]. Cambridge: Cambridge Soft Corporation, 1997.

Synthesis and characterization of N-(*p*-toluenesulfonyl)-N,N-bis(2-iminoethyl)-amine-bisaza bridged fullerene[60]

WANG Zi-qiang¹ TANG Guang-shi¹ WANG Jing² LI Xue-hua³

(1. College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029;

2. Beijing Research Institute of Petroleum Processing, Beijing 100083; 3. Beijing Institute of Microchemistry, Beijing 100091, China)

Abstract: N-(*p*-toluenesulfonyl)-bis(2-azid ethyl) amine-fullerene [60] was prepared by fullerene [60] reacted with N-(*p*-toluenesulfonyl)-bis(2-azid ethyl) amine prepared from *p*-toluenesulfonyl chloride and triethanolamine ester and sodium azide. The product was characterized by FT-IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR, HMBC, HSQC and COSY spectroscopic techniques.

Key words: N-(*p*-toluenesulfonyl)-bis(2-azid ethyl) amine; 1,3-cycloaddition; bisaza bridged fullerene[60]; synthesis; characterization

(上接第 107 页)

Effects of different mixing methods on properties of UHMWPE-based composites

HUANG Li ZHENG Yi-ni LÜ Ya-fei ZHANG Jin-sheng

(The Key Laboratory of Beijing on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The effects of both the gas stream comminution and the mechanical mixing methods on the dispersions and the properties of the ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE)-based composites filled with nano-silica or superfine glass beads were investigated. By means of the two mixing methods, the fillers treated by coupling agent were filled into UHMWPE and the resistance to heat, tensile strength, and the hardness of UHMWPE-based composites were tested. The physical and mechanical properties of the composites were obviously enhanced by the gas stream comminution mixing compared with the mechanical mixing. The photographs of the nano-aggregate in the composites observed using Scanning Electron Microscopy (SEM) indicated that the dispersions of the fillers can be effectively improved by the gas stream comminution method.

Key words: ultra-high molecular weight polyethylene; composites; superfine glass beads; nano-silica