

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2021.05.012

PE-UHMW 粉坯压制

周柳柳,李文超,陈程虹,王佳威,吴世见

(四川大学高分子科学与工程学院,成都 610065)

摘要:在室温下制备了超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)粉坯,考察了压制压力和时间对 PE-UHMW 粉坯密度和尺寸的影响。结果表明,PE-UHMW 粉坯密度随压制压力增大呈现非线性变化,压力较低时,粉坯密度随压力提高快速增大,压力达到 40 MPa 后,粉坯密度增加缓慢;压制压力越高,粉坯密度达到该压力下极限值的时间越短,压制压力为 40 MPa 时,压制 12 min 后粉坯密度便趋于不变;粉坯出模后轴向弹性膨胀随压制压力的提高呈现先增大后减小的趋势,径向弹性膨胀不明显,其值最大仅为 1.19%。

关键词:超高分子量聚乙烯;粉坯密度;弹性膨胀

中图分类号: TQ325.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2021)05-0059-04

Compaction of PE-UHMW Powder

Zhou Liuliu, Li Wenchao, Chen Chenghong, Wang Jiawei, Wu Shijian

(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract : Ultra-high molecular weight polyethylene (PE-UHMW) powder compact at room temperature was prepared, and the impact of pressing pressure and time on the density and size of PE-UHMW powder compact was investigated. The results show that the density of PE-UHMW powder compact varies nonlinearly with increasing pressing pressure, that is, the density of powder compact increases rapidly with the increasing pressure which is relatively lower, but increases slowly once the pressure reaches up to 40 MPa; the higher the pressing pressure is, the shorter the time for the density of powder compact to reach the limit value under the pressure, and the density tends to be stable after being pressed for 12 min under 40 MPa pressing pressure; the axial elastic expansion of the moulded powder compact first increases and then decreases with the increasing pressing pressure, while the radial elastic expansion is insignificant, with the maximum value of radial elastic expansion is only 1.19%.

Keywords : ultra-high molecular weight polyethylene; density; elastic expansion

超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)分子结构与普通聚乙烯一致,其相对分子量一般都在 150 万以上,甚至高达 1 050 万^[1]。极高的分子量赋予了它耐磨、自润滑、耐冲击性能和耐化学腐蚀等优异性能^[2-5],如熔体黏度高、临界剪切速率极低也为它的加工带来了难度,这导致 PE-UHMW 挤出和注塑加工时极易出现熔体破裂^[6-7],几乎无法正常生产。而模压成型不受相对分子量的限制^[8],成型中的熔体只有微流动,可以生产高质量以及几乎没有内应力的复杂制品。PE-UHMW 的模压成型与常规聚合物不同,需要先把粉末压制成药坯再进行烧结^[9-10],粉坯质量的好坏直接影响后续烧结过程以及最终制品的质

量好坏^[11]。低压下制得的粉坯疏松、易破碎、热导率低、所需烧结时间长,容易在制品中残留空隙、熔接不良等缺陷^[12-13],提高压力使粉坯密实,密度增长会越来越缓慢^[14],同时又对设备能力提出了更高要求,生产成本增加。因此,探究压制压力和压制时间对粉坯密实程度和尺寸的影响对于提高制品质量和生产效率尤为重要。目前关于 PE-UHMW 粉坯压制的研究报道很少,对于压制工艺的选择更多是基于经验。笔者采用自行研制的模压装置,考察了室温下压制压力和时间对其密实程度和尺寸的影响,研究了 PE-UHMW 粉坯的压制规律,为 PE-UHMW 粉坯的压制提供技术指导。

通信作者: 吴世见,副教授,研究方向为高分子加工及精密模具设计 E-mail: wusj12@163.com

收稿日期: 2021-03-03

引用格式: 周柳柳,李文超,陈程虹,等. PE-UHMW 粉坯压制[J]. 工程塑料应用,2021,49(5): 59-62,81.

Zhou Liuliu, Li Wenchao, Chen Chenghong, et al. Study on the compaction of PE-UHMW powder[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(5): 59-62, 81.

1 实验部分

1.1 原料

PE-UHMW: 7040, 上海联乐化工科技有限公司。

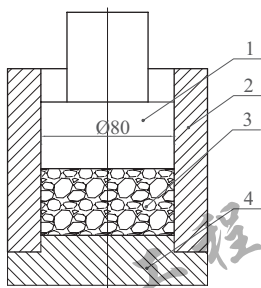
1.2 仪器与设备

模压成型设备: 自制;

场发射扫描电子显微镜 (SEM): Apreo S Hivoc 型, 美国赛默飞世尔科技公司。

1.3 实验过程

压制模具结构如图 1 所示。在室温下, 将质量为 m 的 PE-UHMW 粉料铺放入模具, 加压到设定压力后保持压力恒定并开始计时, 每隔 3 min 测量粉坯厚度 H , 40 min 后卸压取出, 在室温下放置 40 min 后测量其 H 和直径 d 。



1—压杆; 2—料筒; 3—粉坯; 4—底盖

图1 模具示意图

通过公式 (1) 得到粉坯在加压状态下的密度 ρ 。

$$\rho = \frac{m}{v} = \frac{4m}{H\pi d^2} \quad (1)$$

粉坯卸压出模后会发弹性膨胀, 其值 δ 可由公式 (2)~(3) 得到。

$$\delta_1 = \frac{\Delta H}{H_0} \times 100\% = \frac{H_1 - H_0}{H_0} \times 100\% \quad (2)$$

$$\delta_2 = \frac{\Delta D}{D_0} \times 100\% = \frac{D_1 - D_0}{D_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: δ_1 ——粉坯轴向弹性膨胀;

δ_2 ——粉坯径向弹性膨胀;

H_0 ——卸压前粉坯高度, mm;

H_1 ——卸压 40 min 后粉坯高度, mm;

D_0 ——模具型腔直径, mm;

D_1 ——卸压 40 min 后粉坯直径, mm。

1.4 结构表征

SEM: 对粉末颗粒和粉坯断面做喷金处理, 利用 SEM 进行观察。

2 结果与讨论

2.1 压制压力对 PE-UHMW 粉坯密度的影响

室温下, 粉坯在受压状态下的密度与压制压力的关系如图 2 所示。

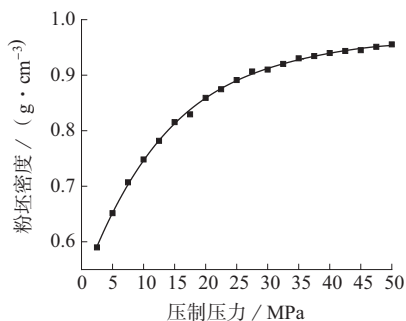
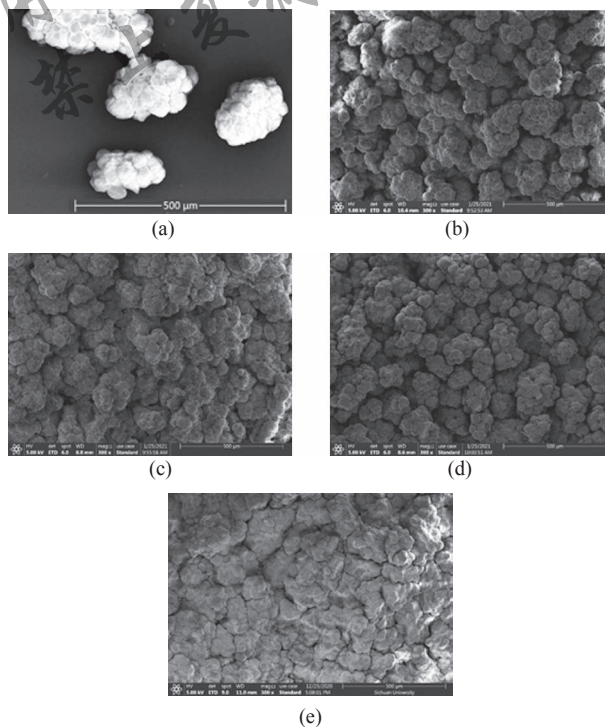


图2 压制 40 min 后 PE-UHMW 粉坯密度与压力的关系

随着压制的压力提高, 粉坯密度增大, 但增加幅度逐渐减小, 最后趋于稳定。这是因为压力促使粉末颗粒发生位移和形变, 故粉坯体积减小, 密度增加。图 3 为 PE-UHMW 粉末颗粒 (压制压力为 0) 和粉坯断面的微观形貌。



压制压力: a—0; b—5 MPa; c—15 MPa; d—25 MPa; e—35 MPa

图3 PE-UHMW 粉末颗粒和粉坯断面的 SEM 照片

由图 3 可以看到, PE-UHMW 粉末颗粒类似椭圆形, 表面形状不规整, 颗粒容易相互搭架形成拱桥孔洞, 使粉末具有很高的孔隙度。由图 3b, 图 3c 的粉坯断面图可以看到, 压制压力为 5 MPa 时, 粉末颗粒之间存在较多的孔隙, 而在 15 MPa 下孔隙明

显减小,这表明在压制压力较低时,粉末颗粒容易发生位移使粉坯孔隙减小,粉坯密度迅速增加。随着压力的提高,大的孔隙逐渐被充填完毕,粉末颗粒之间相互接触,导致颗粒位移难以发生,只能通过压缩变形进一步填补颗粒之间的间隙。显然,形变比位移更困难,因此该阶段粉坯密度增长速率明显变缓。从图 3d、图 3e 可知,压力为 25 MPa 时,粉末颗粒形状仍为与原始颗粒类似的椭球形,并且互相接触,仅有微小的间隙存在,当压力提高到 35 MPa 时,颗粒发生明显变形,彼此相互嵌合,间隙进一步缩小。此时进一步增加压制压力对粉坯密度的提升作用并不大。粉末颗粒形变必然会引起颗粒的加工硬化^[15],由图 2 可得,压制压力从 30 MPa 增加到 40 MPa,粉坯密度增加了 0.03 g/cm³;而从 40 MPa 增加到 50 MPa,粉坯密度仅增加了 0.01 g/cm³,这表明粉坯在高压下出现加工硬化,所以 PE-UHMW 粉坯压制压力建议不超过 40 MPa。

2.2 PE-UHMW 的压制方程

图 2 数据经过公式 (4) 变换后得到图 4,其线性相关系数 $R=0.99242$,这表明 PE-UHMW 粉末的压制行为很好地符合黄培云双对数方程^[16]。

$$m \lg \ln \frac{(\rho_m - \rho_0)\rho}{(\rho_m - \rho)\rho_0} = \lg P - \lg M \quad (4)$$

式中: ρ ——粉坯密度, g/cm³;

ρ_0 ——粉末初始密度, g/cm³;

ρ_m ——致密体密度, g/cm³;

P ——压制压力, MPa;

M ——硬化指数, MPa;

m ——粉末压制过程的非线性指数。

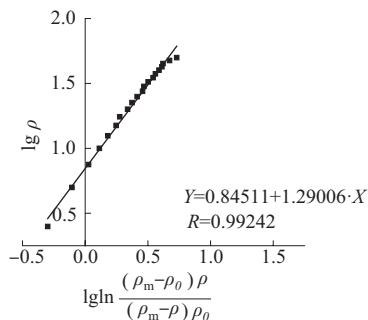


图 4 黄培云双对数方程

由拟合直线可得 PE-UHMW 粉末的压制性能参数,硬化指数 M 和粉末压制过程的非线性指数 m 。 M 表征粉末压制的难易, M 越大表示粉末越难压制,经计算可得 $M=7.15$ MPa,这表明 PE-UHMW 粉末能够在较低压力下压制成型; m 表示粉末压制过程

硬化趋势的大小, m 值越大表示粉末硬化趋势越强, $m=1$ 表示粉末压制过程呈线性变化,无硬化趋势,由拟合直线计算可得 $m=1.29$,说明在粉末的压制过程中出现了加工硬化,粉末在被压缩到一定程度后继续压缩将变得非常困难。所以对 PE-UHMW 粉末的压制而言,该粉末的成型压力应大于 7.15 MPa;同时,压制过程会出现加工硬化现象,这使得压制压力不宜过高,结合图 2 数据,建议 PE-UHMW 粉末的压制压力为 40 MPa。

2.3 压制时间对 PE-UHMW 粉坯密度的影响

表 1 为不同压制压力下, PE-UHMW 粉坯在不同时刻的密度。由表 1 数据可知,当压力一定时,粉坯密度随压制时间的增加而增大,最后不变,且压力越高,粉坯密度达到该压力下的极限值的时间越短。在 40 min 压制过程中,当压力为 10 MPa 时,粉坯密度从 0.644 g/cm³ 提高到 0.748 g/cm³,达到粉坯最终密度的 99% 需要 24 min;而在 40 MPa 下,密度仅从 0.851 g/cm³ 提高到 0.940 g/cm³,但达到最终密度的 99% 只需 12 min。这是因为粉末颗粒大部分的位移和形变发生在加压阶段,压力越大,加压阶段发生的位移和形变也就越多,在后面恒压状态下,粉末颗粒的位移和形变也就越少,粉坯密度到达极限值的时间也就越短。所以在高压下,压制时间可以相应减少,建议在 40 MPa 下,压制时间不超过 12 min。

表 1 不同压制压力和时间下粉坯的密度 g/cm³

压制时间 / min	压力 / MPa				
	10	20	30	40	50
0	0.644	0.744	0.809	0.851	0.901
3	0.704	0.818	0.878	0.912	0.940
6	0.718	0.828	0.889	0.923	0.945
9	0.725	0.837	0.893	0.926	0.949
12	0.727	0.841	0.897	0.929	0.950
15	0.732	0.844	0.900	0.932	0.952
18	0.736	0.847	0.901	0.933	0.952
21	0.738	0.851	0.903	0.934	0.954
24	0.741	0.852	0.905	0.935	0.954
27	0.744	0.854	0.906	0.936	0.954
30	0.745	0.855	0.907	0.937	0.954
33	0.748	0.858	0.908	0.938	0.955
36	0.748	0.858	0.909	0.939	0.955
39	0.748	0.859	0.909	0.940	0.955
40	0.748	0.859	0.910	0.940	0.955

2.4 PE-UHMW 粉坯的弹性膨胀

在压制过程中,粉末颗粒在外力作用下会发生弹性形变和塑性形变,因此在粉坯内部有很大的弹

性内应力,当外力消失,弹性内应力得以释放,粉末颗粒出现弹性回弹,使粉坯膨胀。该现象对后续粉坯烧结模具的尺寸设计有着重要影响。室温下,不同压制压力制备的粉坯其弹性膨胀与压力的关系曲线如图5所示。

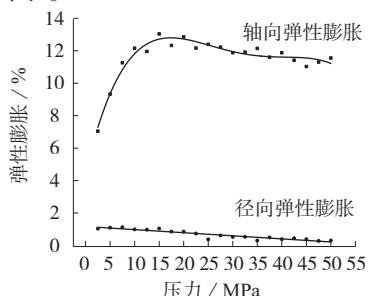


图5 弹性膨胀与压制压力曲线

在轴向,随着压力的增加,弹性膨胀先快速增大后缓慢减小,在15 MPa左右最大为13.1%,这是因为低压下,粉末颗粒位移时伴随着弹性变形,压力越大,弹性变形的程度越大,卸压后弹性膨胀也就越大;当压力超过颗粒弹性极限后,颗粒发生塑性变形,抵消了颗粒的部分弹性回复。同时颗粒形变使颗粒之间相互楔紧和钩连,限制了颗粒的弹性回弹,使卸压后的弹性膨胀减小,由图3e中可以看到,颗粒发生了明显的形变,粉末颗粒之间嵌合得非常紧密。在径向,弹性膨胀远小于轴向,其最大值仅为1.19%。这是因为在压制过程中,颗粒与颗粒之间、颗粒和料筒壁之间存在摩擦,压制压力不能全部传递到模壁,导致侧压力始终小于压制压力,因而径向弹性膨胀小于轴向弹性膨胀。所以,在实验的粉坯压制工艺条件下,烧结模具的尺寸在径向上应比粉坯模具大1.19%,在轴向上大13.1%。

3 结论

(1) PE-UHMW粉坯密度增加是粉末颗粒位移和形变的结果。在低压下,粉坯密度增加以粉末颗粒的位移为主,且随压制压力的提高而快速增大;在高压下,粉坯密度增加以粉末颗粒形变为主,随压制压力的提高增大缓慢,建议PE-UHMW粉末的极限压制压力小于40 MPa。

(2) PE-UHMW粉坯压制过程中,压力越高,粉坯密度越快接近该压力下的极限值,无需更长压制时间。在40 MPa压力下,推荐压制时间不超过12 min。

(3) 粉坯离模后轴向的弹性膨胀远大于径向,其中轴向弹性膨胀在7.11%~13.1%之间,径向弹性膨胀最大仅为1.19%。

参考文献

- [1] 陈勇,钱晓宇,周亚俊,等. 分子量1050万超高分子量聚乙烯管材制品挤出[J]. 国外塑料,2010,28(2):42-45.
Chen Yong, Qian Xiaoyu, Zhou Yajun, et al. Extrusion products of UHMWPE Pipe with 10.5 million molecular weight[J]. World Plastics, 2010, 28(2):42-45.
- [2] 曾邦禄,刘明清,唐萍. 超高分子量聚乙烯基本性能,应用及加工进展[J]. 上海塑料,1995(4):15-20.
Zeng Banglu, Liu Mingqing, Tang Ping. The basic properties of UHMWPE and its application and processing[J]. Shanghai Plastics, 1995(4):15-20.
- [3] 熊党生,张彦华,徐嘉东. 氮离子注入超高分子量聚乙烯的生物摩擦学性能[J]. 中国生物医学工程学报,2001(4):380-383,386.
Xiong Dangsheng, Zhang Yanhua, Xu Jiadong. Biotribological properties of ion implanted UHMWPE[J]. Chinese Journal of Biomedical Engineering, 2001(4):380-383,386.
- [4] Muratoglu O K, Bragdon C R, O'CONNOR D O, et al. A novel method of cross-linking ultra-high-molecular-weight polyethylene to improve wear, reduce oxidation, and retain mechanical properties. Recipient of the 1999 HAP Paul Award[J]. The Journal of arthroplasty, 2001, 16(2):149-160.
- [5] Xiong Dangsheng, Ge Shirong. Friction and wear properties of UHMWPE/Al₂O₃ ceramic under different lubricating conditions[J]. Wear, 2001, 250(1):242-245.
- [6] 刘广建. 超高分子量聚乙烯[M]. 北京:化学工业出版社, 2001:17-19.
Liu Guangjian. Ultra-high molecular weight polyethylene[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2001:17-19.
- [7] 余红伟,李瑜,魏微,等. 超高分子量聚乙烯加工研究进展[J]. 材料开发与应用,2012,27(2):94-97.
Yu Hongwei, Li Yu, Wei Hui, et al. Progress in UHMWPE processing technique[J]. Development and Application of Materials, 2012, 27(2):94-97.
- [8] 彭富昌,陈守明,叶蓬. 超高分子量聚乙烯塑料的性能、加工及应用[J]. 云南化工,2005(2):53-56.
Peng Fuchang, Chen Shouming, Ye Peng. Property processing and application of polyethylene with ultra high molecular weight[J]. Yunnan Chemical Technology, 2005(2):53-56.
- [9] 柏栋予,白红伟,傅强. 高分子材料烧结成型研究进展[J]. 高分子通报,2017(10):13-22.
Bai Dongyu, Bai Hongwei, Fu Qiang. Advances in sintering molding of polymer materials[J]. Chinese Polymer Bulletin, 2017(10):13-22.
- [10] Parasnis N C, Ramani K. Analysis of the effect of pressure on compression moulding of UHMWPE[J]. J Mater Sci Mater Med, 1998, 9(3):165-172.

- Utilization, 2009, 27(7):11-13.
- [5] 吴自强, 张季. 废旧塑料的处理工艺 [J]. 再生资源研究, 2003(2):10-13.
- Wu Ziqiang, Zhang Ji. Thermal cracking technique for waste plastics[J]. Recyclable Resources and Circular Economy, 2003(2):10-13.
- [6] 黄海滨, 刘锋, 李丽娟. 塑料回收利用与再生塑料在建材中的应用 [J]. 工程塑料应用, 2009, 37(7):56-59.
- Huang Haibin, Liu Feng, Li Lijuan. Reutilization of plastic and application of recycled plastic in construction materials[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(7):56-59.
- [7] 杨融. 废弃 PET 瓶的循环使用研究及其在聚氨酯中的应用 [D]. 西安: 西安理工大学, 2018.
- Yang Rong. Study on the recycling of packaging waste PET Bottles and its application in polyurethane[D]. Xi'an: Xi'an University of Technology, 2018.
- [8] 钟鑫, 薛平, 丁筠. 改性木粉/PVC 复合材料的性能研究 [J]. 中国塑料, 2004(3):64-68.
- Zhong Xin, Xue Ping, Ding Jun. Properties of modified wood-fiber/PVC composite[J]. China Plastics, 2004(3):64-68.
- [9] Marzouk O Y, Dheilly R M, Queneudec M. Valorization of post-consumer waste plastic in cementitious concrete composites[J]. Waste Managment, 2007, 27(2):310-318.
- [10] 陈庆, 曾军堂. 一种复合再生塑料及其制备方法 :CN, 102690460A[P]. 2012-09-26.
- Chen Qing, Zeng Juntang. A kind of composite recycled plastic and its preparation method:CN, 102690460A[P]. 2012-09-26.
- [11] 宋学君, 孙挺, 武士威, 等. 利用废弃聚苯乙烯泡沫塑料生产涂料的研究 [J]. 中国塑料, 2005(4):92-94.
- Song Xuejun, Sun Ting, Wu Shiwei, et al. Study on Production of Coatings from Polystyrene Foam Waste[J]. China Plastics, 2005(4):92-94.
- [12] 莫志深. 再生塑料粉煤灰复合材料井盖 [J]. 再生资源与循环经济, 2008(1):24-26.
- Mo Zhishen. Composite materials manhole cover of regenerated plastics and flyash[J]. Recyclable Resources and Circular Economy, 2008(1):24-26.
- [13] 周献华. 热风熔融塑料回收造粒机及其控制系统研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2011.
- Zhou Xianhua. Study on hot air heating molten plastic recycling extruder and control system[D]. Nanchang: Nanchang University, 2011.
- [14] 熊秋亮. 卧式热风熔融废旧塑料挤出造粒机研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2014.
- Xiong Qiuliang. Study on horizontal hot melt extrusion granulator of recycling waste plastics[D]. Nanchang: Nanchang University, 2014.
- [15] 乐建晶. 新型热风熔融废旧塑料挤出造粒机研究 [D]. 南昌: 南昌大学, 2015.
- Le Jianjing. Study on new type of hot melt extrusion granulator of recycling waste plastics[D]. Nanchang: Nanchang University, 2015.
- [16] 汤邦. 叶片挤出机中熔体压力及挤出特性研究 [D]. 广州: 华南理工大学, 2015.
- Tang Bang. Research on melt pressure and extrusion characteristics in vane extruder[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2015.

(上接第 62 页)

- [11] Gao P, Cheung M K, Leung T Y. Effects of compaction pressure on cohesive strength and chain mobility of low-temperature compacted nascent UHMWPE[J]. Polymer (Guilford), 1996, 37(15):3 265-3 272.
- [12] 李志良, 穆成哲. 超高分子量聚乙烯 (UHMW-PE) 的压制、挤出及注射成型 [J]. 塑料科技, 1984(2):51-56.
- Li Zhiliang, Mu Chengzhe. UHMW-PE pressing, extrusion and injection molding[J]. Plastics Science and Technology, 1984(2):51-56.
- [13] Gamboni O C, Riul C, Billardon R, et al. On the formation of defects induced by air trapping during cold pressing of PTFE powder[J]. Polymer, 2016, 82:75-86.
- [14] 陈旭, 回素彩. 聚四氟乙烯烧结成型的制备工艺 [J]. 塑料工业, 2005(10):38-40.
- Chen Xu, Hui Sucai. Molding and sintering process of PTFE bulk sample[J]. China Plastics Industry, 2005(10):38-40.
- [15] 吴成义, 张丽英. 粉体成形力学原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 2003:28-34.
- Wu Chengyi, Zhang Liying. Mechanical principle of powder molding[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2003:28-34.
- [16] 黄培云. 粉末冶金原理 [M]. 北京: 冶金工业出版社, 1997:183-187.
- Huang Peiyun. Powder metallurgy principle[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1997:183-187.