

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.12.011

# 模压成型工艺对 PE-UHMW 结晶度和耐磨性能的影响

赵佳,薛平,王苏炜

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

**摘要:** 在 3.6 MPa 的初始模压压力下,分别改变模压温度、模压时间和冷却方式对超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW) 进行了模压成型,研究了 PE-UHMW 模压成型工艺对其结晶度和耐磨性能的影响。结果表明,在不同的模压温度或模压时间下,PE-UHMW 结晶度与耐磨性能的变化没有理想的对应关系;但从整体结果可以得出,较高模压温度或较长的模压时间会导致 PE-UHMW 结晶度降低,耐磨性能变差。模压温度为 230℃、模压时间为 30 min 时,PE-UHMW 的耐磨性能最好。不同冷却方式对 PE-UHMW 结晶度的影响较小,对耐磨性能的影响较大。采用较低的冷却速率并在 PE-UHMW 结晶温度下保温 30 min,可以得到耐磨性能优异的 PE-UHMW。

**关键词:** 超高分子量聚乙烯;模压工艺;结晶度;耐磨性能

**中图分类号:** TQ320.66 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)12-0047-05

## Effects of Different Compression-molding Parameters on Crystallinity and Wear Resistance of PE-UHMW

Zhao Jia, Xue Ping, Wang Suwei

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

**Abstract :** Ultra high molecular weight polyethylene (PE-UHMW) was compression-molded through changing compression moulding temperature, time and cooling cycle with initial pressure of 3.6 MPa. The effects of the compression molding process on the crystallinity and wear resistance of PE-UHMW was studied. The results show that under different compression molding time or temperature, there is not an ideal corresponding relationship between the changes of crystallinity and wear resistance. But it is summarized from the results as a whole that the crystallinity and wear resistance all decrease due to the increased compression molding time or temperature. When the compression molding time is 30 min and the temperature is 230℃, the best wear resistance of PE-UHMW is achieved. Different cooling cycles have a little effect on the crystallinity of PE-UHMW, but have great influence on the wear resistance. PE-UHMW with optimum wear resistance can be obtained by adopting a slower cooling rate and keeping the crystallization temperature of PE-UHMW for 30 min in the cooling process.

**Keywords :** ultra high molecular weight polyethylene ; compression molding ; crystallinity ; wear resistance

超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW) 是一种综合性能优异的热塑性工程塑料<sup>[1]</sup>,它具有其它工程塑料所无法比拟的耐磨性、耐低温性、耐应力开裂性,同时具有电绝缘性优良、安全卫生及自身润滑性好等优点<sup>[2]</sup>。PE-UHMW 广泛应用于生物医学、海洋工程、冶金、化工机械、电力、煤炭和纺织等领域<sup>[3]</sup>。由于 PE-UHMW 的黏度很高,模压成型方法是 PE-UHMW 主要成型方法之一<sup>[4]</sup>。模压成型的模压温度、模压时间等参数对 PE-UHMW 制品的关键特性如耐磨性能、表面硬度以及力学性能具有较大的影响<sup>[5]</sup>,同时模压成型工艺也会对 PE-UHMW 的结晶度产生一定的影响<sup>[4]</sup>。而 K. S. Kanaga Karupiah 等<sup>[6]</sup>的研究表明 PE-UHMW 的结晶度和耐磨性能之间具有正比关系。另外,模压成型中采

用不同降温速率的冷却方式,也会影响 PE-UHMW 的结晶度<sup>[7]</sup>,进一步影响制品的耐磨性能<sup>[6]</sup>。目前,对 PE-UHMW 的模压成型工艺-结晶度-耐磨性能关系的研究较少,为此,笔者着重研究了模压成型工艺对 PE-UHMW 结晶度和耐磨性能的影响,为今后这部分工作的深入研究提供借鉴。

### 1 实验部分

#### 1.1 主要原材料

PE-UHMW : 粉料,相对分子质量约为 300 万,熔融温度约为 136℃,九江中科鑫星新材料有限公司。

联系人:薛平,研究员,主要从事超高分子量聚乙烯及环保型木塑复合材料成型技术与设备研究

收稿日期:2014-09-25

## 1.2 主要设备与仪器

模压机: 400 mm × 400 mm, 25 t, 郑州鑫和机械制造有限公司;

摩擦磨损试验机: MMW-1 型, 立式, 济南试验机厂;

差式扫描量热 (DSC) 仪: TGA/DSC 1/1000 SF 型, 瑞士 Mettler Toledo 公司;

扫描电子显微镜 (SEM): S-4700 型, 日本 Hitachi 公司;

模压成型模具: 外部尺寸为 100 mm × 100 mm × 45 mm, 模腔尺寸为 Ø50 mm × 30 mm, 自制。

## 1.3 试样制备

将质量为 12 g 的 PE-UHMW 粉料置于模压成型模具中, 合模后将模具置于模压机上加热使物料熔化, 并在 3.6 MPa 的初始模压压力作用下使物料充满模腔, 再经冷却, 脱模后经裁切制得标准试样。共制备 10 组试样, 每组 3 个。

## 1.4 性能测试与表征

耐磨性能测试: 参考 GB/T 3960-1983《塑料滑动摩擦磨损试验方法》中的测试条件, 摩擦载荷为 200 N, 转轴转速为 350 r/min, 磨损时间为 1 h; 试样与钢环之间的摩擦属于滑动干摩擦, 将磨损前后的试样用分析天平称量以计算磨损质量; 试样尺寸为 Ø50 mm × 6 mm。

利用 DSC 测试获得的曲线和相关数据计算得到不同模压工艺下成型的 PE-UHMW 试样的结晶度, 其是由试样的熔融热焓除以 100% 结晶的 PE-UHMW 的熔融热焓 (288 J/g<sup>[8]</sup>) 而得。

用 SEM 观察不同模压工艺下成型的 PE-UHMW 试样的磨痕形貌并拍照。

## 2 结果与讨论

### 2.1 模压温度对 PE-UHMW 结晶度和耐磨性能的影响

固定模压时间为 15 min, 模压温度分别设为 200, 230, 260, 290℃, 冷却方式是模压结束后将模具从模压机上取下, 置于空气中自然冷却至室温。然后研究了不同模压温度对 PE-UHMW 试样结晶度和磨损质量的影响, 如图 1 所示。

由图 1 可以得出, 当模压温度由 200℃ 升为 230℃ 时, 试样结晶度下降的幅度为 1.43%, 磨损质量下降的幅度为 1.91%; 当模压温度由 230℃ 升为 260℃ 时, 结晶度下降的幅度为 12.05%, 磨损质量上

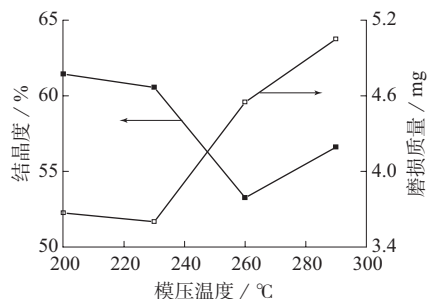


图 1 模压温度对 PE-UHMW 结晶度和耐磨性能的影响

升的幅度 26.39%; 当模压温度由 260℃ 升为 290℃ 时, 结晶度上升的幅度为 6.24%, 磨损质量上升的幅度为 10.99%。由以上结果可以看出, 在不同的模压温度下, 结晶度与耐磨性能的变化并不对应。但从整体上可以看出, 模压温度过高, 会导致结晶度降低, 耐磨性能变差。由耐磨性能的测试结果可知, 优异的耐磨性能是在较低的模压温度下获得的, 当模压温度为 230℃ 时, 耐磨性能最好。

通过每一组的数据中的 3 个测试结果, 计算出该组数据的标准差, 用于衡量每个数据在平均值附近的集中程度, 进而用于衡量该组数据的稳定程度, 即标准差越小, 稳定性越高。图 2 为模压温度对 PE-UHMW 结晶度和磨损质量标准差的影响。

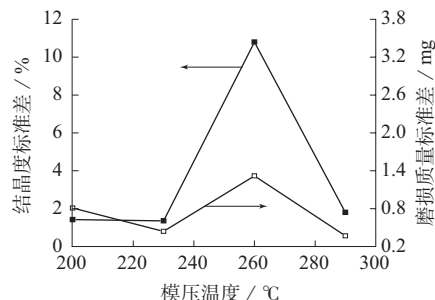


图 2 模压温度对 PE-UHMW 结晶度和耐磨性能稳定性的影响

由图 2 可以看出, 在 200, 230, 290℃ 的模压温度下, 试样结晶度和磨损质量的标准差比较小, 表明模压温度为 200, 230, 290℃ 时, 其对 PE-UHMW 结晶度和耐磨性能稳定性的影响比较小。

### 2.2 模压时间对 PE-UHMW 结晶度和耐磨性能的影响

固定模压温度为 230℃, 模压时间分别设为 15, 30, 45, 60, 75 min, 冷却方式同 2.1 部分。然后研究了不同模压时间对 PE-UHMW 试样结晶度和磨损质量的影响, 如图 3 所示。

由图 3 可以得出, 当模压时间由 15 min 增加为 30 min 时, 结晶度上升的幅度仅为 0.28%, 磨损质量下降的幅度却为 18.61%。此时模压时间的增加, 对结晶度的提升不明显, 却对耐磨性能有比较明

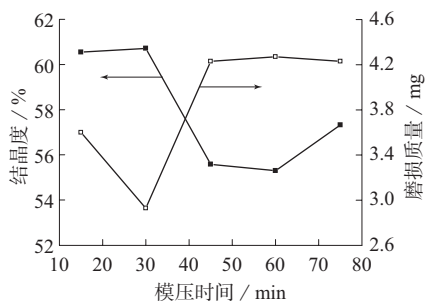


图3 模压时间对 PE-UHMW 结晶度和耐磨性能的影响

显的提升效果。这可能由于 PE-UHMW 分子链的扩散速度非常缓慢,增加模压时间使分子链的扩散比较充分,进而降低 PE-UHMW 试样的熔融缺陷<sup>[9]</sup>,提高试样的耐磨性。当模压时间由 30 min 增加为 45 min 时,结晶度下降的幅度为 8.45%,磨损质量上升的幅度为 44.37%;当模压时间由 45 min 增加为 60 min 时,结晶度降低幅度为 0.51%,磨损质量上升的幅度为 0.95%;而模压时间由 60 min 增加为 75 min 时,结晶度上升的幅度为 3.66%,磨损质量下降的幅度仅为 0.94%。综合以上结果可以得出,在不同的模压时间下,结晶度变化与耐磨性能变化的对应关系要比模压温度下的好,但这种对应并不理想。不过从整体上可以看出,模压时间过长,会导致结晶度降低,耐磨性能变差。由耐磨性能的测试结果可知,优异的耐磨性能是在较短的模压时间下获得的,当模压时间为 30 min 时,试样耐磨性能最好。

图 4 为模压时间对 PE-UHMW 结晶度和磨损质量标准差的影响。

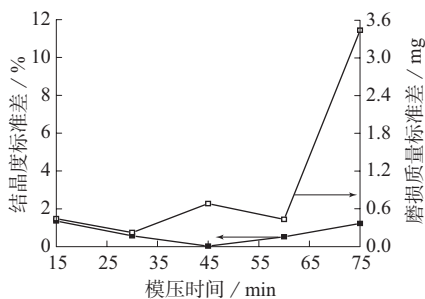


图4 模压时间对 PE-UHMW 结晶度和耐磨性能稳定性的影响

由图 4 可以看出,模压时间对结晶度的稳定性影响较小,且在 60 min 的模压时间下,磨损质量的标准差变化也比较小,但模压时间为 75 min 时,磨损质量的标准差增大,这表明过长的模压时间会使 PE-UHMW 耐磨性能的稳定性变差。同时,与图 2 相比,总体上模压时间对 PE-UHMW 结晶度稳定性的影响程度比模压温度的小,对耐磨性能稳定性的影响程度比模压温度的大。

### 2.3 冷却方式对 PE-UHMW 结晶度和耐磨性能的影响

由于 PE-UHMW 在冷却时会在一定的温度下结晶,且不同的降温速率会直接引起结晶度的变化<sup>[6]</sup>,而结晶度的变化有可能会影响 PE-UHMW 的耐磨性能,因此为了探讨 PE-UHMW 成型后的冷却方式对其结晶度与耐磨性能的影响,选用了 3 种冷却方式,分别为:第 1 种冷却方式同 2.1 部分;第 2 种冷却方式是在将模具在模压机上冷却至 128℃ 后,再将模具放在空气中自然冷却至室温,该种冷却方式的冷却速率相对第 1 种冷却方式较低;第 3 种冷却方式是将模具在模压机上冷却至 PE-UHMW 的结晶温度时,在该温度下保温 30 min<sup>[6]</sup>,保温结束后再将模具放在空气中自然冷却至室温。此外,模压温度定为 230℃,同时考虑到本部分主要研究冷却方式的影响,为了使该部分的实验更具有一般性,因而不选用耐磨性能最优的 30 min 模压时间,而将模压时间定为 15 min。

考虑到第 3 种冷却方式要在 PE-UHMW 结晶温度下进行保温,所以先考察了模具在随模压机冷却的过程中 PE-UHMW 试样的压力和温度随时间变化的曲线,以确定第 3 种冷却方式的具体保温温度,结果如图 5 所示。由图 5 看出,当试样处于降温曲线的 145℃ 至 140℃ 范围时,压力出现明显的下降段。这是由于试样的结晶会使其收缩,体积减小,对应压力下降,所以最终选择 142℃ 为第 3 种冷却方式的保温温度。

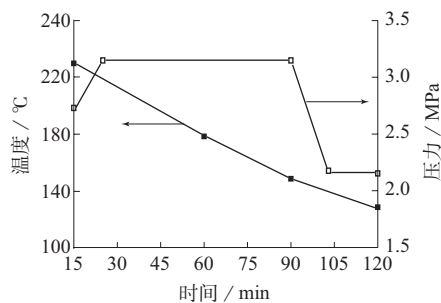
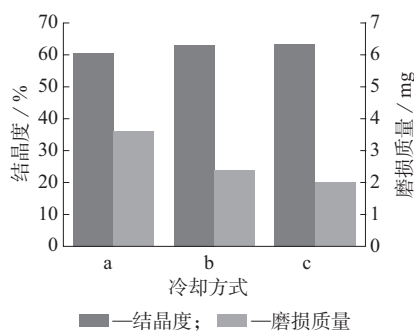


图5 模具在随模压机冷却的过程中 PE-UHMW 试样的压力和温度随时间变化的曲线

图 6 为不同冷却方式对 PE-UHMW 试样结晶度和磨损质量的影响。由如图 6 可以看出,相比第 1 种冷却方式,由第 2 种冷却方式制得的试样结晶度上升的幅度仅为 4.24%,磨损质量下降的幅度则为 33.89%。这说明,在冷却过程中减慢降温速率对 PE-UHMW 结晶度提升的幅度并不大,但其对耐磨性能有比较明显的提升。相比第 2 种冷却方式,由

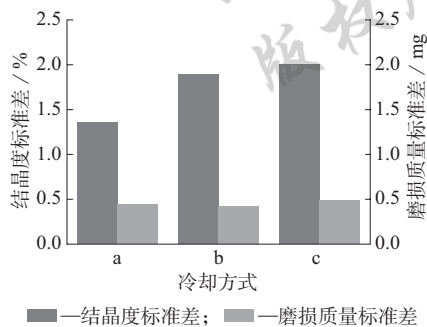
第3种冷却方式制得的试样结晶度上升的幅度仅为0.36%,磨损质量下降的幅度则为15.97%。这说明在PE-UHMW的结晶温度下保温30 min对结晶度提高的效果并不明显,但对耐磨性能的提高效果比较明显。由上述结果可以看出,降低冷却速率,且在PE-UHMW结晶温度下保温30 min可使成型的PE-UHMW试样获得优异的耐磨性能。



a—第1种冷却方式; b—第2种冷却方式; c—第3种冷却方式;

图6 冷却方式对PE-UHMW结晶度和耐磨性的影响

图7为冷却方式对PE-UHMW结晶度和磨损质量标准差的影响。由图7可以看出,随着冷却方式的改变,结晶度的标准差有所波动,但波动范围较小,而磨损质量的标准差基本没有变化,这表明,不同冷却方式对结晶度和耐磨性能稳定性的影响程度较小。



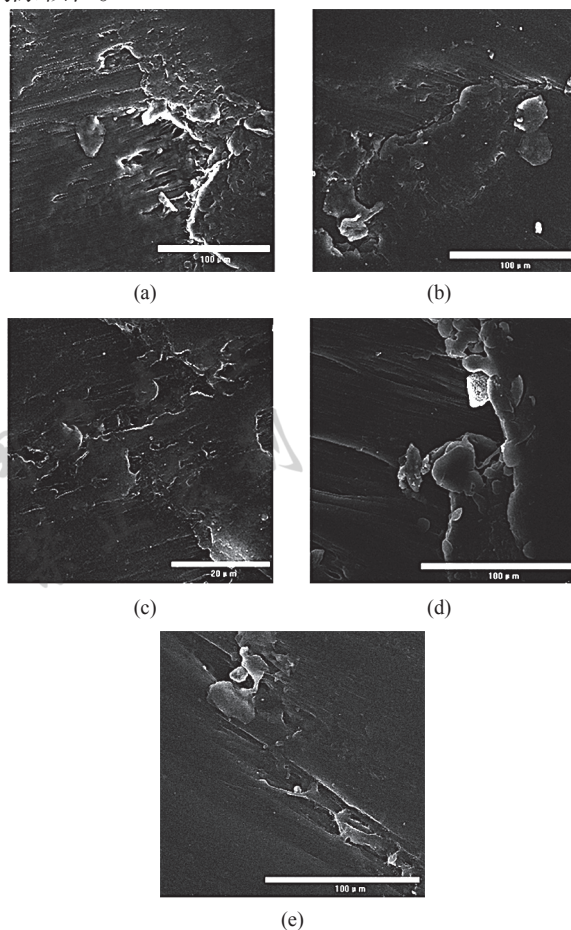
a—第1种冷却方式; b—第2种冷却方式; c—第3种冷却方式;

图7 冷却方式对PE-UHMW结晶度和耐磨性能稳定性的影响

## 2.4 磨痕形貌观察

由以上分析可以看出,当模压温度较低和模压时间较短时,PE-UHMW的耐磨性能相对较好,所以着重对模压温度和模压时间分别为200℃及15 min,230℃及15 min和230℃及30 min的试样的磨痕形貌进行了比较,同时对3种冷却方式下的试样的磨痕形貌也进行了比较,如图8所示。由图8a可以看出,试样磨痕表面明暗对比强烈,表明磨痕深度较深;表面有刮除颗粒,长度约为40 μm。由图8b可以看到,试样磨痕表面明暗对比弱,表

明磨痕深度较浅;有刮除颗粒,长度约为20 μm。由图8c可以看到,试样磨痕表面明暗对比很弱,表面磨痕深度很浅;无刮除颗粒。由图8d可以看到,试样磨痕表面明暗边界柔和,表明磨痕光滑;有刮除颗粒,长度约15 μm。由图8e可以看到,试样磨痕表面明暗对比很弱,表明磨痕深度很浅;有少许刮除颗粒。



a—模压温度和时间为200℃和15 min,第1种冷却方式;  
b—模压温度和时间为230℃和15 min,第1种冷却方式;  
c—模压温度和时间为230℃和30 min,第1种冷却方式;  
d—模压温度和时间为230℃和15 min,第2种冷却方式;  
e—模压温度和时间为230℃和15 min,第3种冷却方式

图8 不同模压温度和时间及冷却方式下PE-UHMW试样磨痕形貌

图8a,图8b和图8c的磨痕形貌分析进一步证明了当模压温度为230℃、模压时间为30 min时,可以得到耐磨性能优异的PE-UHMW;而图8b,图8d和图8e的磨痕形貌分析进一步证明了采用较低的冷却速率并在PE-UHMW结晶温度下保温30 min,可以得到耐磨性能优异的PE-UHMW。

## 3 结论

(1) 在不同的模压温度或不同的模压时间下,

PE-UHMW 结晶度与耐磨性能的变化没有理想的对应关系。但从整体上可以看出,模压温度过高或模压时间过长,均会导致 PE-UHMW 结晶度降低,耐磨性能变差。当模压温度为 230℃、模压时间为 30 min 时,PE-UHMW 的耐磨性能最好。

(2) 不同冷却方式对 PE-UHMW 结晶度的影响较小,对耐磨性能的影响较大。采用较低的冷却速率并在 PE-UHMW 结晶温度下保温 30 min,可以得到耐磨性能优异的 PE-UHMW。

(3) 总体上看,模压时间对 PE-UHMW 结晶度稳定性的影响程度比模压温度的小,对耐磨性能稳定性的影响程度比模压温度的大。冷却方式对结晶度和耐磨性能稳定性的影响均较小。

#### 参考文献

- [1] 李艳芹,朱博超,黄安平,等. 超高分子量聚乙烯研究进展及应用领域[J]. 广州化工,2011,39(2):19-21.  
Li Yanqin, Zhu Bochao, Huang An'ping, et al. Research progress and application of ultra high molecular weight polyethylene[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2011, 39(2):19-21.
- [2] 向东. 超高分子量聚乙烯的应用及改性研究进展[J]. 化工科技市场,2006,29(5):41-50.  
Xiang Dong. Application and modification research progress of ultra-high molecular weight polyethylene[J]. Chemical Technology Market, 2006, 29(5):41-50.
- [3] 李倩兮,吴宏武. 超高分子量聚乙烯成型工艺及其加工设备研究进展[J]. 机械工程材料,2007,31(6):1-5.  
Li Qianxi, Wu Hongwu. Development of ultrahigh molecular weight polyethylene processing and its specialized equipment[J]. Materials for Mechanical Engineering, 2007, 31(6):1-5.
- [4] Parasnis N C, Ramani K. Analysis of the effect of pressure on compression moulding of UHMWPE[J]. Journal of Materials Science, 1998, 9:165-172.
- [5] Wang Shibo, Ge Shirong. The mechanical property and tribological behavior of UHMWPE: Effect of molding pressure[J]. Wear, 2007, 263:949-956.
- [6] Kanaga Karupiah K S, Bruck A L, Sundararajan S, et al. Friction and wear behavior of ultra-high molecular weight polyethylene as a function of polymer crystallinity[J]. Acta Biomaterialia, 2008, 4: 1401-1410.
- [7] Parasnis N C, Ramani K. Numerical simulation of compression molding of UHMWPE[J]. Polymer Processing, 2000, 15(2):180-193.
- [8] Wunderlich B, Cormier C M. Heat of fusion of polyethylene[J]. Journal of Polymer Science: Part A-2, 1967, 5:987-988.
- [9] Wu J J, Buckley C P, O' Connor J J. Mechanical integrity of compression-moulded ultra-high molecular weight polyethylene: Effects of varying process conditions[J]. Biomaterials, 2002, 23:3773-3783.

## 欢迎订阅 2015 年《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘

邮发代号 24-42, 24-138 全国各地邮局均可订阅

也可直接通过邮局或银行汇款向《工程塑料应用》杂志社订阅《工程塑料应用》、《化学分析计量》及合订本光盘,请注明订阅期刊/光盘的名称、收件人、邮编及地址。

《工程塑料应用》国内外公开发行的全国性塑料专业技术类刊物,月刊,大 16 开本,每月 10 日出版。本刊为中文核心期刊,是中国合成树脂供销协会会刊,荣获首届、第二届、第三届全国期刊奖等多项国家、省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2015 年定价 15 元/期,全年 180 元。目前杂志社尚有部分 1986 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《化学分析计量》国内外公开发行的全国性分析、计量专业技术类刊物,双月刊,大 16 开本,单月 20 日出版。本刊为中国科技核心期刊,荣获多项省部级优秀期刊奖,入选美国化学文摘(CA)千种表。2015 年定价 15 元/期,全年 90 元。目前杂志社尚有部分 1992 年以来的单册和合订本库存,如需订阅,请联系杂志社。

《工程塑料应用》、《化学分析计量》合订本光盘 杂志社已将《工程塑料应用》自创刊号(1973 年)至 2013 年底共 41 卷 290 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售;同时也将《化学分析计量》自创刊号(1992 年)至 2013 年底

共 22 卷 96 期的期刊电子化,并制成合订本光盘,现公开发售。分别利用这两种合订本光盘既可按作者、文题、关键词、年、期等分类查阅各期刊已发表的所有科技文章和科技信息的全文,又可根据读者自定义的关键词进行全文检索,非常方便、实用。

《工程塑料应用》合订本光盘优惠售价 530 元;《化学分析计量》合订本光盘优惠售价 230 元。

#### 邮局汇款:

收款单位:济南市天桥区田庄东路 3 号杂志社

邮编:250031

电话:(0531)85878223 85878057 85878278

传真:(0531)85947355

#### 银行汇款:

户名:山东非金属材料研究所

开户银行:济南市工商银行经十一路支行

账号:1602001229014425546

网上订阅: <http://www.epa1973.com>