

超高分子量聚乙烯的改性研究

罗玉梅

周勇梁兵

(西南石油大学材料科学与工程学院,成都 610500) (高分子材料工程国家重点实验室,四川大学,成都 610065)

摘要 通过添加 PP 和自制交联聚丙烯(PP-X),使用双辊开炼和 Haake 密炼的方法对超高分子量聚乙烯(UHMWPE)进行改性,并通过万能材料试验机、熔体流动速率仪和摩擦磨损试验机 etc 系统研究了 UHMWPE、UHMWPE/PP、UHMWPE/PP-X 的力学性能、熔体流变性能及摩擦磨损性能等。结果表明,当 PP 和 PP-X 的质量分数小于等于 30% 时,UHMWPE 的力学性能得到了一定程度的改善,熔体流动性能增加,摩擦磨损性能有较大提高。

关键词 超高分子量聚乙烯 聚丙烯 交联 共混

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)作为工程塑料具有许多优异性能,在众多场合中得到广泛应用。如人工关节、高速铁路的桥梁支座等,都是基于其良好的耐磨性、尺寸稳定性以及良好的耐候性能制备的。但由于其超长的线性分子结构,使得其耐热性能^[1]、硬度以及抗磨粒磨损和抗疲劳磨损性能^[2]与其它工程塑料相比尚有一定差距。虽然 UHMWPE 自身的化学或辐照交联以及填料可以适度地改善这些性能,但均由于不能很好地兼顾其它性能而受到限制^[3-4]。

基于 UHMWPE 的难加工性、较差的表面硬度、耐热性、抗磨粒磨损和高温下的塑性形变,UHMWPE 的改性主要分为两部分:一是改善 UHMWPE 加工流动性能;二是改善 UHMWPE 的摩擦磨损性能。

聚丙烯(PP)以强度高、密度低、硬度大、耐热性好、易加工、价格低廉等优势而成为产量仅次于聚乙烯(PE)、聚氯乙烯(PVC)的大品种通用塑料。研究表明^[5]PP 能够破坏 UHMWPE 完整的链缠绕结构,降低 UHMWPE 的缠结点密度和熔体表观粘度,改善 UHMWPE 的加工流动性能。PP 交联后具有较好的硬度和耐热性能,可以赋予 UHMWPE 较好的耐热性能和抗磨粒磨损性能。

笔者采用 PP 和交联聚丙烯(PP-X)对 UHMWPE 进行改性。并在之前研究的 PP-X 对 UHMWPE 滑动摩擦性能的改进的基础上^[6],继续在较大交联度 PP 的基础上全面研究了 UHMWPE/PP 和 UHMWPE/PP-X 的力学性能、熔体流变性能和摩擦磨损性能,以期在改善 UHMWPE 加工流动性能的同时保持 UHMWPE 的力学性能,甚至对力学性能有所改善的情况下降低材料的摩擦系数,从而扩大材料的应用范围。

1 实验部分

1.1 主要原材料

UHMWPE: M-III, 平均分子量约为 350 万,北京助剂二厂;

PP: F401, 等规均聚型,甘肃兰港石化公司;

PP-X: JL2, 交联度为 53.5%, 自制。

1.2 设备及仪器

Haake 转矩流变仪: RC-90 型,德国 Thermo-Haake 公司;

双辊开炼机: SK-160B 型,上海橡塑机械厂;

平板硫化仪: HP-63D 型,上海西玛伟力橡塑机械有限公司;

万能材料试验机: Instron5567 型,美国英斯特朗公司;

悬臂梁冲击试验机: CP-25 型,上海化工机械厂;

洛氏硬度计: TH 型,上海精密仪器仪表有限公司;

摩擦磨损试验机: MM-200 型,上海工业大学附属工厂;

维卡软化点温度测试仪: ATLAS HDV2 型,美国 ATLAS 公司;

熔体流动速率(MFR)仪: CS-127 型,美国 ATLAS 公司。

1.3 试样制备

将 UHMWPE 经 100℃干燥 8 h 后与 PP-X 及其它助剂共混,经双辊塑化或 Haake 密炼(220℃, 10 min)后在平板硫化机上热压(190℃, 10 MPa, 8 min 和 15 min)制成厚度分别为 1 mm 和 4 mm 的片状试样,加工成能够用于力学性能和滑动摩擦测试的试

样。同样制备 UHMWPE 和 UHMWPE/PP 试样。

1.4 性能测试

拉伸强度按 GB/T 1040 - 1992 测试,拉伸速率为 100 mm/min,试验温度 25℃;

缺口冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试,试验温度 25℃;

洛氏硬度按 GB/T 9342 - 1988 测试,载荷 588.4 N,压头 12.7 mm,温度 25℃,试样大小 50 mm × 50 mm × 4 mm;

维卡软化温度按 ASTM D 1525 - 1998 测试,负载分别为 1、5 kg,升温速率 120℃/60 min;

MFR 采用 MFR 仪测定,负荷为 21.6 kg,温度 230℃;

摩擦磨损性能按 GB/T 3960 - 1983 测试。

2 结果与讨论

2.1 力学性能

图 1 示出 PP 和 PP-X 的用量对 UHMWPE 及其共混物力学性能的影响。从图 1 可以看出,当 PP 或 PP-X 质量分数为 10% ~ 30% 时 UHMWPE 及其共混物的力学性能较好,当 PP 质量分数为 30% 时, UHMWPE/PP 的力学性能最佳,其断裂伸长率、拉伸强度、拉伸屈服强度比 UHMWPE 分别提高了 23.6%、20.9%、11.9%。当 PP 质量分数为 20% 时其缺口冲击强度最佳,提高了约 11.3%。加入适量 PP 对 UHMWPE 力学性能的改善归功于 UHMWPE

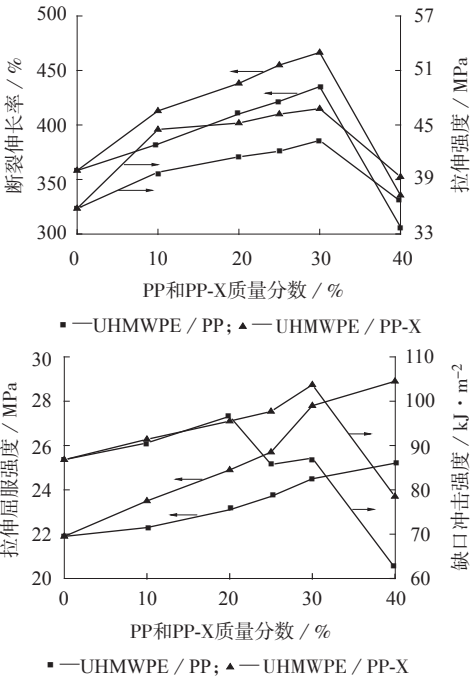


图 1 UHMWPE 及其共混物的力学性能

与 PP 的协同作用。当 PP-X 质量分数为 30% 时,断裂伸长率、拉伸强度、拉伸屈服强度以及缺口冲击强度均达到最大,比 UHMWPE 分别提高了约 30.2%、30.7%、26.9%、19.5%。这归功于 PP-X 中交联的 PP 提高了 UHMWPE 的强度、耐热性能。当 PP-X 的用量超过 30% 时,力学性能下降较大。PP-X 对 UHMWPE 力学性能的改善比 PP 的效果好,这是因为 PP-X 中含有交联的 PP,其硬度和耐热性能比纯 PP 提高幅度较大。PP 和 PP-X 的性能比较见表 1。

表 1 PP 和 PP-X 的性能

试样	拉伸强度 / MPa	缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	洛氏硬度	维卡软化温度 / ℃
PP	27.5	23.3	76.2	144.3
PP-X	33.9	28.9	84.5	150.9

2.2 硬度

图 2 示出 PP 和 PP-X 的用量对 UHMWPE 共混物表面硬度的影响。由图 2 可知,PP 和 PP-X 的加入均能有效提高 UHMWPE 共混物的表面硬度,并且随着其用量的增加,表面硬度也不断增大。当 PP、PP-X 的质量分数为 30% 时, UHMWPE/PP 的硬度约为 60.1, UHMWPE/PP-X 的硬度约为 65.4,分别比 UHMWPE 提高了 22.7% 和 33.5%。

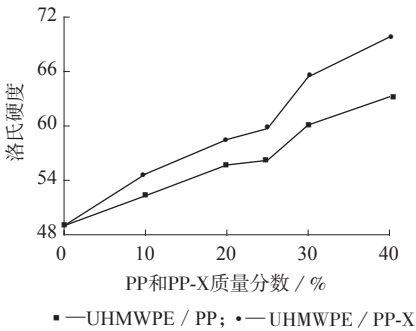
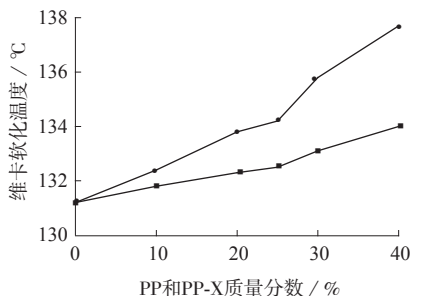


图 2 UHMWPE 及其共混物的硬度

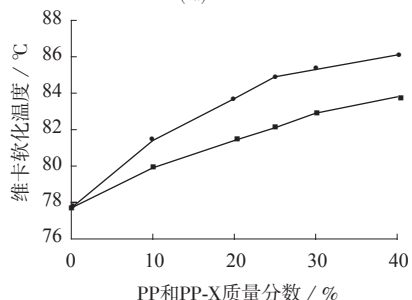
2.3 耐热性能

图 3 示出不同负载条件下 PP 和 PP-X 用量对 UHMWPE 及其共混物耐热温度的影响。由图 3 可知,当 PP 的质量分数为 30% 时, UHMWPE 耐热温度升高 2.8℃,当 PP-X 质量分数为 30% 时, UHMWPE 的耐热温度升高 6.5℃。PP-X 自身具有比 PP 更高的耐热温度(见表 1),因此 UHMWPE/PP-X 具有比 UHMWPE/PP 更优异的耐热性能。又由于材料的耐热性能主要由基体决定,故 PP 和 PP-X 的加入对 UHMWPE 耐热性能的改善程度较小。另外, UHMWPE/PP-X 在 1 kg 负载和 5 kg 负载下的维卡软化温度相差约 50℃,可见 UHMWPE 及其共

混物实际使用条件下的负载越大,其耐热性能越差。



(a)



(b)

a—加载 1 kg; b—加载 5 kg

图3 UHMWPE及其共混物的维卡软化温度

2.4 MFR

图4示出PP和PP-X用量对UHMWPE及其共混物MFR的影响。当PP的质量分数为30%时,UHMWPE的MFR从0.2 g/10 min提高到3.9 g/10 min,当PP-X的质量分数为30%时,UHMWPE/PP-X的MFR提高到3.3 g/10 min。由于PP-X中含有约50%的交联的PP,因此UHMWPE/PP-X的熔体流动性比UHMWPE/PP较差,又由于PP-X中含有部分未交联和降解或断链的PP,二者相差不大。

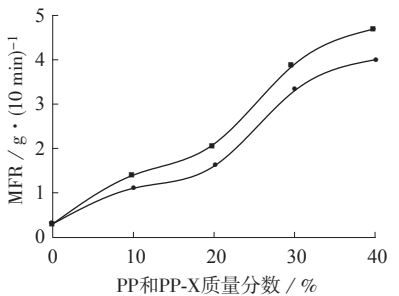


图4 UHMWPE及其共混物的MFR

2.5 Haake加工转矩流变研究

图5为220℃、30 r/min,总质量48 g条件下,PP和PP-X的质量分数为30%时,UHMWPE、UHMWPE/PP、UHMWPE/PP-X在密炼过程中扭矩

随时间的变化曲线。由图5可知,UHMWPE/PP的平衡扭矩为17.8 N·m,UHMWPE/PP-X的平衡扭矩为20.9 N·m,分别比纯UHMWPE降低了约11.5 N·m和8.4 N·m。加工流动性相对较好的PP、PP-X和加工流动性极差的UHMWPE发生协同作用,使得UHMWPE极度缠绕的分子链发生了部分的解缠绕,从而改善了UHMWPE的加工流动性能,降低了加工扭矩。

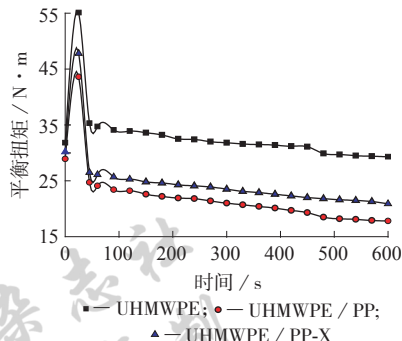


图5 UHMWPE及其共混物的平衡扭矩

2.6 摩擦磨损性能

图6是负载30 kg、磨损时间30 min、滑动速度为200 r/min下,PP和PP-X的用量对UHMWPE共混物的摩擦系数的影响。由图6可知,随着PP和PP-X用量的增加,共混物的摩擦系数先减小后增大。当PP和PP-X的质量分数为30%时,UHMWPE/PP的摩擦系数从纯UHMWPE的0.21降低到0.13,降幅达38.1%;UHMWPE/PP-X的摩擦系数降低到0.12,降幅达42.9%。当PP和PP-X的质量分数大于30%时,共混物的摩擦系数增加。表明过多的PP和PP-X会使UHMWPE的摩擦磨损性能降低。PP和PP-X对UHMWPE的摩擦磨损性能改善较大,主要原因是PP和PP-X的加入提高了UHMWPE的硬度和耐热性能;第二种聚合物的加入,对UHMWPE的摩擦磨损方式改变较大,进而影响材料的摩擦磨损性能。

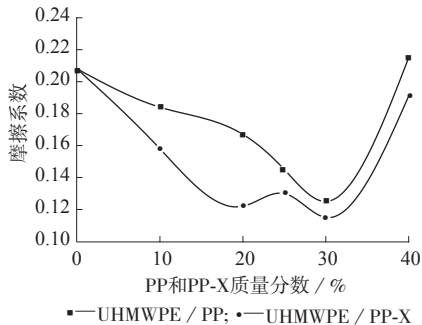


图6 UHMWPE及其共混物的摩擦系数

3 结论

(1) 当 PP 和 PP-X 的质量分数小于 30% 时, UHMWPE 的断裂伸长率、拉伸强度、拉伸屈服强度、冲击强度等均得到改善。PP-X 对 UHMWPE 力学性能的改善优于 PP, 这与 PP-X 中含有部分交联的 PP 有关。

(2) PP、PP-X 与 UHMWPE 的协同效应, 两者的加入有利于改善 UHMWPE 的硬度和耐热性能。PP-X 的改性效果优于 PP。

(3) PP 和 PP-X 的加入均有效改善了 UHMWPE 的熔体流动性和加工流动性, PP 的改性效果稍优于 PP-X。

(4) PP 和 PP-X 对 UHMWPE 的摩擦磨损性能均有较大幅度的改善, 摩擦系数大大降低; PP-X 对

UHMWPE 摩擦磨损性能的改善优于 PP。

参考文献

- [1] Njuguna J, Pielichowski S K. Nanofiller-reinforced polymer nanocomposites [J]. Polymer Advanced Technology, 2008, 19: 947 - 959.
- [2] 刘云湘, 刘廷华. UHMWPE 摩擦磨损性能及其机理的研究进展 [J]. 现代塑料加工应用, 2004, 16(4): 56 - 59.
- [3] Suwanprateeb J. Binary and ternary particulated composites: UHMWPE/CaCO₃/HDPE [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2000, 75: 1503 - 1513.
- [4] 胡平, 王心蕊. 炭黑在超高分子量聚乙烯阻燃改性中的作用 [J]. 现代化工, 2001, 21(6): 38 - 40.
- [5] 刘功德. 超高分子量聚乙烯的加工与高性能化 [D]. 成都: 四川大学, 2003.
- [6] 周勇, 蔡松, 梁兵. UHMWPE/PP-X/PP 共混物滑动摩擦性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2008, 36(12): 9 - 12.

STUDY ON THE MODIFICATION OF UHMWPE

Luo Yumei

(College of Material Science and Engineering, The Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Zhou Yong, Liang Bing

(State Key Laboratory of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

ABSTRACT By adding Polypropylene (PP) or self-made crosslinked Polypropylene (PP-X), UHMWPE / PP or UHMWPE / PP-X blends were produced by double roller mixing and Haake torque rheometer mixing. Using the mechanical property testing machine, melt flow rate rheometer and friction and wear testing machine, the mechanical properties, the melt rheological properties and the friction and wear properties of UHMWPE and its blends were studied comprehensively. The experimental results showed that when the weight ratio of PP or PP-X was no more than 30%, the mechanical properties got some improvement and the melt flow increased. The friction and wear properties were improved greatly at the same time.

KEYWORDS ultra high molecular weight polyethylene, polypropylene, crosslink, blend

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业, 生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家赵文聘负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品, 为客户创造价值”。公司通过 ISO9001:2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨: 信誉第一; 质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

- 改性品种: PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。
- 适用行业: 家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理: 徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工: 赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址: 辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编: 114225

电话: 0412 - 8935903 传真: 0412 - 8935803