

无机填料改性超高分子量聚乙烯性能研究

刘昱 肖利群 叶淑英 别明智 付莉红

(煤炭科学研究总院重庆研究院工程塑料应用开发中心,重庆 400037)

摘要 采用流动改性剂、偶联剂、无机填料等对超高分子量聚乙烯(UHMWPE)进行改性。旨在保持 UHMWPE 良好的耐磨、耐冲击等性能的基础上,提高材料的熔体流动性,以能通过注塑机注射成型。通过扫描电子显微镜及力学性能测试等确定其改性效果。结果表明,经改性的 UHMWPE 的熔体流动性有明显提高,但耐磨损性降低(摩擦系数增大)。该改性 UHMWPE 被注塑成机械密封垫,经使用证明材料具有良好的加工性能,但耐磨损性有待进一步提高。

关键词 超高分子量聚乙烯 丙烯酸酯 二硫化钼 滑石粉 玻璃微珠

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)系采用齐格勒催化剂,在一定条件下使乙烯聚合,得到平均相对分子质量为 150 万~300 万的超高分子量聚合物。它是一种线性结构的具有优异综合性能的热塑性工程塑料,具有其它工程塑料无可比拟的耐磨、耐冲击、耐腐蚀、耐低温、抗粘附、不吸水等综合性能,可广泛用于民用管道和工程管道,取代传统的钢管、铸铁管及昂贵的不锈钢管、合金钢管、氟塑料管等,以及印刷、文体用品、日常用品等诸多领域。但由于其熔体流动速率(MFR)极低(接近于零)、粘度大、流动性差而极难用注塑方法加工成型,另外与其它工程塑料相比,还具有热变形温度低、强度低等缺点,影响了其使用效果和应用范围。为了克服 UHMWPE 的这些缺点,需要对其进行改性^[1]。目前常用的改性方法有物理改性、化学改性、聚合物填充改性、UHMWPE 自增强改性等^[2]。笔者采用物理改性,通过加入适量的流动改性剂、偶联剂及无机填料等以改善材料的熔体流动性、耐热性、耐磨损性等,研制出的改性 UHMWPE 用来注塑机械密封垫,具有良好加工流动性。

1 实验部分

1.1 主要原料

UHMWPE:相对分子质量为 200 万,北京助剂二厂;

二硫化钼:MoS₂ 含量≥98%,江阴市宏福化工有限公司;

滑石粉:WX10 μm,广西龙广滑石开发有限公司;

玻璃微珠:10 μm,上海正美亚纳米超细材料制造有限公司;

超细硅微粉:重庆锦艺硅材料公司;

钛酸酯:南京曙光化工集团有限公司;

硅烷:曲阜市万达化工有限公司。

1.2 主要设备、仪器

高速混合机:SHR-200 型,张家港市亿利机械有限公司;

双螺杆混炼挤出机:TE-35 型,江苏科亚化工装备有限公司;

干燥机:SD-9 型,广东佳银塑机有限公司;

注塑机:SZ-90 型,广东东华机械有限公司;

扫描电子显微镜(SEM):S-450 型,日本岛津公司;

MFR 测定仪:μPXRZ-400C 型,吉林大学科教仪器厂;

电子拉力试验机:XLD-20 型,承德金建检测仪器厂;

悬臂梁冲击试验机:XJU-5.5 型,承德金建检测仪器厂;

热变形、维卡软化点温度测定仪:XRW-300 型,承德金建检测仪器厂。

1.3 试样制备

表 1 为改性 UHMWPE 材料的配方。

表 1 无机填料改性 UHMWPE 材料配方 份

材 料	配方编号			
	UHMWPE - M1	UHMWPE - M2	UHMWPE - M3	UHMWPE - M4
UHMWPE	93	88	88	88
无机填料	二硫化钼/5	滑石粉/10	玻璃微珠/10	硅微粉/10
改性剂	丙烯酸酯/2	丙烯酸酯/2	丙烯酸酯/2	饱和聚酯/2
偶联剂	钛酸酯/0.1	钛酸酯/0.2	硅烷/0.2	硅烷/0.2

纯 UHMWPE 经压片机成型为试样。改性料制备按表 1 配方准确称取物料,由高速混合机混合均

匀后加入双螺杆挤出机中挤出造粒制成改性 UHMWPE 料。挤出工艺参数:机筒温度 230、240、250、250、240、240℃,主机转速为 300 r/min。将料粒经注塑机注塑成标准试样。注塑工艺参数:机筒温度为 200、210、220、230、240、245℃;注塑压力 45 MPa;注射速度(表速)30%;注射时间 4 s;冷却时间 11 s。

1.4 性能测试

在液氮低温条件下得到试样脆断断面,经喷金后采用 SEM 观察断面并拍照;

MFR 按照 GB/T 3682-2000 测试;

拉伸性能按照 GB/T 1040-1992 测试;

冲击强度按照 GB/T 1843-1996 测试;

热变形温度按照 GB/T 1634-2004 测试;

摩擦系数按照 GB/T 3960-1983 测试。

2 结果与讨论

2.1 改性 UHMWPE 材料的 SEM 分析

图 1 是纯 UHMWPE 材料的 SEM 照片,从图 1 可以看出,材料的组成均匀一致。

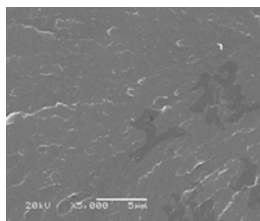


图 1 纯 UHMWPE 的 SEM 照片

图 2 是改性 UHMWPE-M1 材料的 SEM 照片。

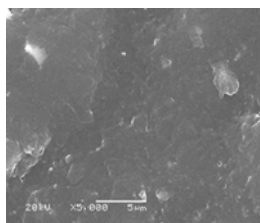


图 2 改性 UHMWPE-M1 的 SEM 照片

二硫化钼作为具有代表性的自润滑材料已广泛应用于多种聚合物材料的填充改性,其优良的润滑性能已有大量研究报道^[3]。加入 UHMWPE 中一方面可以起到无机填料增强的作用,另一方面可以降低材料的摩擦系数,增加耐磨损性能。采用钛酸酯对二硫化钼进行表面处理,从图 2 可以观察到材料组分均匀,无明显的无机刚性粒子团聚体,且粒子与基体之间的界面比较模糊,有明显的塑性变形发生,为韧性破坏,表明在钛酸酯的作用下,二硫化钼与 UHMWPE 有较好的相容性。钛酸酯在二硫化钼表面的物理及化学粘结作用使二硫化钼与基体树脂之

间有良好的应力传递,在受到外力作用时能有效地促进基体树脂发生屈服和塑性形变,以吸收更多的冲击能提高材料的韧性。

图 3 是改性 UHMWPE-M2 材料的 SEM 照片。采用钛酸酯对滑石粉进行表面处理^[4],从图 3 可以观察到明显的无机刚性粒子颗粒,且刚性粒子与基体树脂的界面明显,基体树脂的连续性降低,并且由于团聚粒子内部的相互作用力差,在受到外力作用时无机填料聚集与基体树脂的界面会成为薄弱环节而引发裂纹,因此会影响材料的冲击韧性。另外,从图 3 还可看出,虽然刚性粒子与基体树脂的界面明显,但也有类似纤维丝的存在,为塑性变形、韧性破坏,表明粒子与基体间有一定的粘结作用。

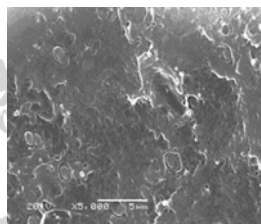


图 3 改性 UHMWPE-M2 的 SEM 照片

图 4 是改性 UHMWPE-M3 材料的 SEM 照片。从图 4 可以观察到明显的无机粒子团聚体,其尺寸较图 3 相比明显增大,且界面更加明显、光滑。表明硅烷处理的玻璃微珠在基体树脂中的分散性及相容性较滑石粉差。按照空穴增韧的机理,当体系的相容性较差时,分散相无机刚性粒子以规整的球状分布在基体的连续相中,两者之间有明显的界面,在受到冲击时,界面易于剥离而形成微小的空穴,而这些空穴也可以在一定程度上吸收冲击能量^[5],从而弥补无机刚性粒子填充引起的性能降低,体现为材料的冲击强度降低缓慢。但冲击性能下降的幅度还与其表面处理有关,如选用好的偶联剂对玻璃微珠进行预处理,可减少材料冲击性能的影响。

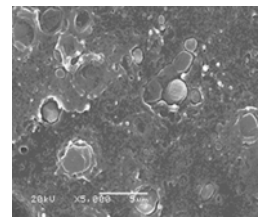


图 4 改性 UHMWPE-M3 的 SEM 照片

图 5 是改性 UHMWPE-M4 材料的 SEM 照片。采用硅烷偶联剂对硅微粉进行表面处理,经处理后的硅微粉表面由亲水性变为疏水性,填料与树脂之间通过偶联剂化学键结合,可增强填料与基体树脂

界面之间的结合力。从图 5 可以观察到明显的无机粒子团聚体颗粒,其尺寸较图 4 中小,但界面较图 3 更加明显、光滑,表明在硅烷偶联剂的作用下硅微粉在基体树脂中的分散性较玻璃微珠好,但相容性较滑石粉差。流动改性剂可以促进长链分子的解缠^[6-7],并在大分子之间起润滑作用,改善大分子链间的能量传递,使链段相对滑动变得容易,从而改善聚合物的流动性。本实验采用饱和聚酯作为流动改性剂,在其作用下材料的熔体流动性有所改善。

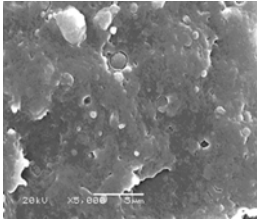


图 5 改性 UHMWPE - M4 的 SEM 照片

2.2 改性 UHMWPE 材料的性能分析

表 2 为改性 UHMWPE 材料的典型物理力学性能测试值。

表 2 改性 UHMWPE 材料性能

项 目	配方编号			
	UHMW PE - M1	UHMW PE - M2	UHMW PE - M3	UHMW PE - M4
MFR / g · (10min) ⁻¹	0.54	5.04	2.45	3.36
悬臂梁冲击强度 / kJ · m ⁻²	> 89.75	> 83.75	> 88.5	> 94.75
悬臂梁缺口冲击强度 / kJ · m ⁻²	> 68.13	> 56.65	> 55.78	> 52.34
拉伸强度 / MPa	22.03	22.14	23.89	24.06
断裂伸长率 / %	> 364	> 400	85.3	91.2
热变形温度 / °C		83.2		74.6
摩擦系数	0.32	0.25	0.28	0.26

UHMWPE 的熔体为橡胶态的高粘弹体^[8],具有极高的熔体粘度,在 190℃、21.6 kg 的条件下熔体也很难从 MFR 测定仪的口模流出。笔者将其测试条件调整为 250℃、5.00 kg,纯 UHMWPE 的 MFR 仍几乎为零。从表 2 可以看出,几种改性 UHMWPE 材料的 MFR 都有明显提高。这是因为无机粒子颗粒聚集体的分散,并引发基体树脂分子链的断链反应,导致其分子量下降,故改性 UHMWPE 材料的 MFR 明显增大。

纯 UHMWPE 的摩擦系数通常为 0.10 ~ 0.22^[9],从表 2 可以看出,以上几种改性材料的摩擦系数都有不同程度的增大,其中 UHMWPE - M2 的摩擦系数最低为 0.25,材料的耐磨损性降低幅度最小,表明滑石粉在提高材料熔体流动性的同时最大程度地保持了 UHMWPE 的耐磨损性。这与填料在

基体树脂中的分布和界面粘结情况有明显关系。因为在摩擦外力作用下,较大粒径的填料颗粒及与基体粘结不牢的填料颗粒很容易被从改性材料表面移走,从而失去抵抗磨损的能力。

从表 2 还可看出,以上几种改性材料均具有较好的冲击韧性,这一方面与基体树脂本身优异的冲击性能有关,另一方面与无机填料和基体树脂的粘结作用有关。以上几种改性材料的拉伸强度值相差不大,但断裂伸长率却存在明显的差异。二硫化钼和滑石粉改性的 UHMWPE 材料仍能保持较高的断裂伸长率,但玻璃微珠和硅微粉改性的 UHMWPE 材料的断裂伸长率明显降低。从 SEM 照片可以看出 UHMWPE - M1 和 UHMWPE - M2 较高的断裂伸长率与无机填料在基体树脂中的分散和界面粘结有明显关系,在 UHMWPE - M3 和 UHMWPE - M4 中较大的团聚粒子使改性材料的断裂伸长率明显降低。同样,UHMWPE - M4 的热变形温度明显低于 UHMWPE - M2,这与无机刚性粒子的性质及其在基体树脂中的分散性有关。由此可以确定在无机刚性粒子填充作用下,滑石粉最能保持 UHMWPE 的断裂伸长率和耐磨损性,同时改性材料的热变形温度较高。将 UHMWPE - M2 材料注塑成机械密封垫,经使用证明材料具有良好的加工性能,但耐磨损性有待进一步提高。

3 结论

(1) 在流动改性剂、偶联剂和无机填料作用下,改性 UHMWPE 材料的 MFR 都较纯 UHMWPE 有明显提高,但材料的耐磨损性都有所降低。其中滑石粉在提高材料熔体流动性的同时最大程度地保持了 UHMWPE 的耐磨损性,该改性材料可用来注塑机械密封垫。

(2) 在二硫化钼和滑石粉作用下改性 UHMWPE 材料能保持较高的断裂伸长率,但在玻璃微珠和硅微粉作用下改性材料的断裂伸长率明显降低。

(3) 改性 UHMWPE 材料的热变形温度与无机填料在基体树脂中的分散程度有关,在本实验中大的团聚体使得材料的热变形温度有所降低。

参考文献

[1] 明艳,贾润礼.超高分子量聚乙烯的改性[J].塑料科技,2002,148(2):31-33.
[2] 刘广建.超高分子量聚乙烯的改性及摩擦磨损研究[J].塑料,2000,29(1):35-37.
[3] 朱敏,张招柱,王坤,等.二硫化钼填充聚酰胺复合材料的摩擦学性能[J].高分子材料科学与工程,2005,21(5):232-

234.

[4] 樊泽东,罗筑,于杰,等.超微细滑石粉的表面改性及对聚丙烯性能的影响[J].高分子材料科学与工程,2007,23(3): 143 - 146.

[5] 郁锋,张环,杨群.聚合物增韧体系中的形态学研究[J].塑料科技,2001(2): 25 - 28.

[6] 吴敏,张林.纪洪波.UHMWPE 的物理改性研究进展及其加工成型工艺[J].石化技术,2007,14(1): 60 - 63.

[7] 雷毅,郭建良.超高分子量聚乙烯的流动改性研究进展[J].工程塑料应用,2005,33(4): 35 - 37.

[8] 刘广建.超高分子量聚乙烯[M].北京:化学工业出版社,2001: 16 - 17.

[9] 刘广建.超高分子量聚乙烯[M].北京:化学工业出版社,2001: 12 - 13.

STUDY ON THE INFLUENCE OF INORGANIC-PARTICLE ON THE CHARACTERIZATION OF UHMWPE

Liu Gang, Xiao Liqun, Ye Shuying, Bie Mingzhi, Fu Lihong

(Engineering Plastics Application Development Center, Chongqing Branch of China Coal Reserch Institute, Chongqing 400037, China)

ABSTRACT The properties of UHMEPE was improved by using some rheological modifiers, coupling agents, inorganic-particles. At the base of keeping nicer wearability and izod impact strength of UHMWPE, the melt flow rate of the material was improved. So it could be injection molded. The effect of modification was charicterized by mechanical properties and the data of electron microscope. The results showed that the melt flow rate of the material increased, but the anti-wear properties decreased. The mofified UHMWPE could be used for mechanism gland with good process ability, but its anti-wear properties need be increased more.

KEYWORDS UHMWPE, ACR, molybdenum disulfide, french chalk, glass bead

汽车引擎罩下聚酰胺-4,6 新产品

Stanyl DiabloOCD2100 是由荷兰帝斯曼(DSM) 研制的最新级别聚酰胺-4,6(PA-4,6) 产品,特别适用于汽车引擎罩之下高温使用环境。它采用特殊工艺生产,使材料具有长期的热稳定性。经过测试表明,通过抑制热氧化,该产品在 230℃ 高温下正常工作时间可以达到 3000 h,并只损失 15% 的力学性能。此外它还展现了高耐油脂和耐油特性。根据帝斯曼消息,它的高温稳定性和焊接性能,包括焊接强度和焊接的长期热稳定性均优于现行的耐高温树脂。因此,它可作为金属和聚苯硫醚等热塑性塑料的低成本替代品。

(慧聪塑料网)

沙伯基础创新塑料推出用于汽车面板的新型导电 PPO/PA 混合物

沙特阿拉伯材料生产商沙伯基础创新塑料宣布推出新型导电聚苯醚/聚酰胺(PPO/PA) 混合物——Noryl GTX 977。这种新型材料是基于特殊技术,具有良好的综合性能,包括良好的抗冲击性、高硬度、较低的热膨胀系数、优异的尺寸公差和低廉的加工成本。具有高导电性的 Noryl GTX 977 易于在线电镀喷涂,并且具有 A 级粗糙度,成为挡泥板与尾门外壳这些可很大程度减轻车重的大型垂直车身面板的理想备选材料。它已经被用来制造只在中国市场销售的东风标致 307 汽车的挡泥板和其它车身覆盖件。

(中聚网)

普立万推出用于医疗领域的新系列材料

美国配料商普立万宣布推出新系列 Trilliant HC 材料,用于 TPEs 和热塑性工程塑料混合,帮助医疗设备制造商保持领先地位,并顺应卫生保健行业不断变化的趋势和需求。它们符合美国食品及药物管理局(FDA) 和美国药典(USP) 要求,且达到良好生产规范(GMP) ——食品、药物和医疗产

品(FDM) 的要求。该新材料具有定制的高性能特性,满足各种专用卫生保健行业的要求。新型 Trilliant HC 材料可制成薄壁制品,以减轻质量。它们可适用的终端产品包括建筑、抗菌、表面工程、导电/抗静电、热处理、预着色和阻燃领域。

(中聚网)

锦湖日丽推出 PVC 共挤型材专用 ASA 改性料

随着社会经济的发展,人们生活水平的不断提高,居住环境的优化和城市建筑的美化已成为现代城市的一道亮丽的风景线。人们对彩色门窗的需求越来越大。针对这一需求,上海锦湖日丽塑料有限公司推出 PVC 异型材专用 ASA 改性料。ASA 是(丙烯腈/苯乙烯/丙烯酸酯) 三元共聚物,是针对 ABS 耐候性差的缺点而开发的工程塑料。ASA 分子结构中不含双键,耐候性能优良,即使长时间暴露在室外紫外线、潮湿、雨淋、光照及臭氧条件下,不经涂装也可保持物性稳定。特别适合不涂装在户外直接使用,广泛用于汽车、电子电气、日用品、户外装饰材料等领域。根据测试结果,ASA 的抗老化性能是 ABS 的 10 倍以上。ASA 溶解度参数 δ 为 9.6 ~ 9.8 (J/cm³)^{1/2},与 PVC 的溶解度参数 9.5 ~ 9.7 (J/cm³)^{1/2} 非常接近,二者相容性好,所以 ASA/PVC 共挤型材容易加工,不易剥离。

锦湖日丽依托韩国锦湖 ASA 聚合和改性的技术优势,采用进口树脂结合专用耐候颜料,开发了耐候性能优良的共挤专用 ASA 改性料 ASA XC 190 和 ASA XC 191。锦湖日丽生产的 PVC 型材专用 ASA 改性料的熔体流动速率为 8 ~ 15 g/10 min,缺口冲击强度 100 ~ 250 J/m,可根据客户的需求生产高光泽和哑光产品。该共挤专用 ASA 改性料的特点是耐候性优良、流动性好、易于成型、薄壁挤出性优异、防尘性好,适用于生产塑钢门窗型材、塑钢瓦、落水管等。

(中聚网)