

UHMWPE/PP-X/PP 共混物滑动摩擦性能研究

周勇 蔡松 梁兵

(四川大学高分子材料工程国家重点实验室,成都 610065)

摘要 采用自制的交联聚丙烯(PP-X)与超高分子量聚乙烯(UHMWPE)、聚丙烯(PP)共混,对共混物的力学性能和滑动摩擦性能进行了研究。结果表明,在力学性能改变不大的情况下,当 UHMWPE/PP-X/PP 的质量比为 80/20/10 时,共混物的磨痕宽度为 5.69 mm,摩擦系数为 0.125,比纯 UHMWPE 的磨痕宽度、摩擦系数分别下降了 21.73% 和 39.90%,比 UHMWPE)/PP(100/10)共混物分别下降了 2.0% 和 18.83%。扫描电子显微镜照片显示,在 UHMWPE 的磨损表面存在严重的刮痕、裂纹及磨屑,而在 UHMWPE/PP-X/PP 共混物的磨损表面却很少发现上述现象。

关键词 超高分子量聚乙烯 聚丙烯 交联 共混 滑动摩擦

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)是一种具有线性结构的热塑性工程塑料,其结晶度较高,分子间作用力较强,具有优良的耐磨、耐冲击、耐化学药品及自润滑性能,被广泛用于轨道交通、矿山、造纸、化工、农业等领域^[1]。然而 UHMWPE 的熔体粘度极大、加工性能差、表面硬度低、耐磨粒磨损性差、耐热温度如维卡软化点较低等缺点制约了其应用^[2]。

改进 UHMWPE 的加工流动性能主要是通过与其相容性较好的低分子量聚烯烃如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)等的共混来实现^[3-4];UHMWPE 的摩擦磨损性能与其表面硬度和耐热性相关,其性能的改进主要采用填充无机填料或交联的方法^[5-10]。无机填料虽然能对材料的表面硬度和耐热性能有一定程度的提高,但由于无机填料和有机材料间的相容性不好,导致 UHMWPE 的力学性能下降较大。采用 UHMWPE 自身交联的方法改变其表面结构可以提高材料的摩擦磨损性能,而且不存在材料间的相容性问题,但可能是由于 UHMWPE 分子量太大的缘故,对其自身的化学交联和物理交联都存在着相当大的困难。为此,笔者拟采用化学交联的低分子量 PP 与 UHMWPE、PP 进行三元共混的方法来改善 UHMWPE 的摩擦磨损性能,并对其摩擦磨损机理进行初步的探讨。

1 实验部分

1.1 主要原料

UHMWPE:M-III,平均相对分子质量约 350 万,北京助剂二厂;

PP:F401,熔体流动速率(MFR)为 2.2 g/10 min (230℃,2.16 kg),甘肃兰港石化公司;

交联聚丙烯(PP-X):自制^[12];

二甲苯:分析纯,成都市科龙化工试剂公司。

1.2 仪器、设备

哈克转矩流变仪:RC-90 型,德国 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:Instron 5567 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;

维卡软化点温度测试仪:ATLAS HDV2 型,美国亚太拉斯材料测试技术公司;

邵氏硬度计:L-X-D 型,上海六菱仪器厂;

磨损试验机:MM-200 型,上海工业大学附属工厂;

扫描电子显微镜(SEM):S-450 型,日本日立公司。

1.3 试样制备

将 UHMWPE、PP-X 和 PP 按不同质量分数混合(混合前 UHMWPE、PP 均经 120℃干燥 8h 处理),经双辊塑化(200℃,15 min)后在平板硫化机上热压(190℃,15 MPa,15 min)制成一定厚度的片状样条,最后经机械加工制得用于力学性能和滑动摩擦性能测试的试样。采用同样方法制得 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 50 mm/min;

缺口冲击强度按 GB/T 1843 - 1996 测试;
维卡软化点按 ASTM D 1525 - 98 测试, 负载分别为 1、5 kg, 升温速率为 120℃ / 60 min;
邵氏硬度按 GB/T 2411 - 1980 测试;
摩擦性能按 GB/T 3960 - 1983 测试, 负载分别为 20、30 kg, 摩擦时间分别为 30、60、90、120 min, 圆环转动速率为 200 r/min;
磨损表面的形态与形貌用 SEM 观察。

2 结果与讨论

2.1 UHMWPE/PP-X/PP 共混物的力学性能

表 1 列出不同组成的 UHMWPE/PP-X/PP 共混物的力学性能测试结果。由表 1 可以看出, PP-X 和 PP 的加入可使共混物的拉伸弹性模量从纯 UHMWPE 的 700.2 MPa 增加到 1505.3 MPa, 邵氏硬度从 50.7 增加到 68.0。共混物的硬度有所提高的原因可能是加入 PP-X 的缘故。而断裂伸长率、拉伸强度和缺口冲击强度的变化都不是很大, 其值均随着 PP-X 和 PP 用量的增加而呈现先增大后减小的趋势。当 UHMWPE/PP-X/PP 的质量比为 90/10/10 时, 共混物的综合力学性能最佳。这可能是少量 PP-X 和 PP 的加入使得 UHMWPE 的加工流动性有所改善, 致使断裂伸长率等性能有所提高。但是随着 PP-X 用量的继续增加, UHMWPE 的力学性能有所下降。

表 1 不同 UHMWPE 共混物的力学性能

UHMWPE/PP-X/PP 质量比	拉伸强度 /MPa	缺口冲击强度 /kJ·m ⁻²	断裂伸长率 /%	拉伸弹性模量 /MPa	邵氏硬度
100/0/0	20.5	100.0	380.2	700.2	50.7
100/0/10	24.0	107.5	344.7	869.9	56.5
90/10/10	23.7	102.4	400.8	1032.0	60.5
85/15/10	22.8	104.2	391.4	1282.6	65.5
80/20/10	25.0	96.4	415.2	1350.6	67.0
75/25/10	22.7	85.3	350.3	1505.3	68.0

2.2 不同 UHMWPE 共混物的滑动摩擦性能

图 1 所示为 UHMWPE/PP 共混物在滑动摩擦 (负载 30 kg, 摩擦时间 30 min) 过程中摩擦系数和磨痕宽度与 PP 用量的关系曲线。由图 1 可以看出, 适量 PP 的加入可使 UHMWPE/PP 共混物的摩擦系数和磨痕宽度得到较大的改善。当 PP 用量为 10 份时, 共混物的摩擦系数为 0.154, 磨痕宽度为 5.8 mm, 比纯 UHMWPE 的摩擦系数、磨痕宽度分别下降 26.00% 和 20.22%。从图 1 还可以看出, 再增加 PP 用量时共混物的摩擦系数和磨痕宽度的改善程度并不明显, 考虑到 PP-X 中还含有较多的未交联

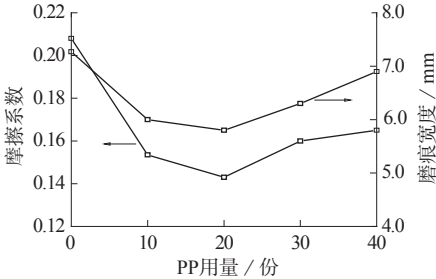


图 1 摩擦系数和磨痕宽度与 PP 用量的关系曲线
PP, 因此固定 PP 用量为 10 份。

图 2 所示为 UHMWPE/PP-X/PP 共混物在滑动摩擦 (负载 30 kg, 摩擦时间 30 min) 过程中摩擦系数和磨痕宽度与 PP-X 用量的关系曲线。由图 2 可以看出, 当 PP-X 用量小于 20 份时, UHMWPE/PP-X/PP 共混物的摩擦系数和磨痕宽度得到了极大的改善, 并且效果明显优于单独填充 PP。当 PP-X 用量为 20 份时, 共混物的摩擦系数为 0.125, 磨痕宽度为 5.69 mm, 比纯 UHMWPE 的摩擦系数、磨痕宽度分别下降了 39.90% 和 21.73%, 比 UHMWPE/PP (100/10) 共混物分别下降了 18.83% 和 2.0%。当 PP-X 用量大于 20 份时, 共混物的摩擦系数和磨痕宽度增大。

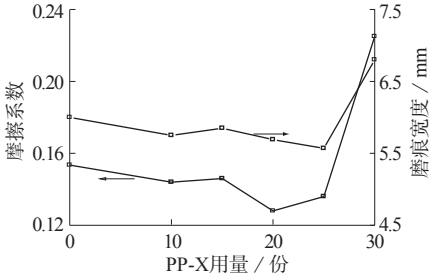


图 2 摩擦系数和磨痕宽度与 PP-X 用量的关系曲线
图 3 所示为在负载 30 kg 下不同磨损时间对纯 UHMWPE 和 UHMWPE/PP-X/PP (80/20/10) 共混物磨痕宽度的影响。由图 3 可以看出, 纯 UHMWPE 和 UHMWPE/PP-X/PP 共混物的磨痕宽度均随着摩擦时间的增加而增大。当磨损时间在 0 ~ 90 min 时, 纯 UHMWPE 和 UHMWPE/PP-X/PP 共混物的磨痕宽度分别为 7.27 ~ 8.00 mm、5.69 ~ 6.03 mm, 变化幅度均很平缓, 但纯 UHMWPE 的磨痕宽度明显比 UHMWPE/PP-X/PP 共混物的磨痕宽度大。当磨损时间为 90 ~ 120 min 时, 纯 UHMWPE 的变化幅度极大 (8.00 ~ 13.89 mm), 而 UHMWPE/PP-X/PP 共混物只有很小的变化 (6.03 ~ 6.38 mm), 这说明纯 UHMWPE 对于磨损时间比 UHMWPE/PP-X/PP 对于磨损时间更为敏感。这可能是由于 PP-X 和 PP

的加入增大了材料的硬度,降低了材料的磨损程度。

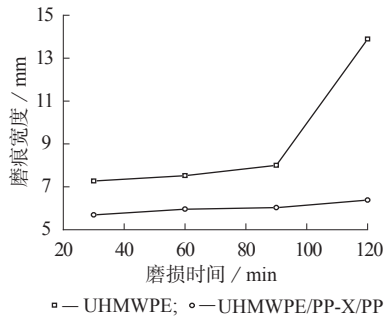


图3 磨损时间对 UHMWPE 及其共混物磨痕宽度的影响

图4 示出磨损时间为 30 min 时不同负载对纯 UHMWPE 和 UHMWPE/PP-X/PP (80/20/10) 共混物摩擦系数的影响。由图4可以看出,在 20 kg 负载下,纯 UHMWPE 和 UHMWPE/PP-X/PP 共混物的摩擦系数比在 30 kg 负载下的摩擦系数要低,并且摩擦系数随磨损时间的变化较为平缓。两种负载下纯 UHMWPE 的摩擦系数均比 UHMWPE/PP-X/PP 共混物的摩擦系数要高。这不仅说明了摩擦系数随着负载的变化而变化,也可以看出纯 UHMWPE 比 UHMWPE/PP-X/PP 共混物对负载更为敏感。

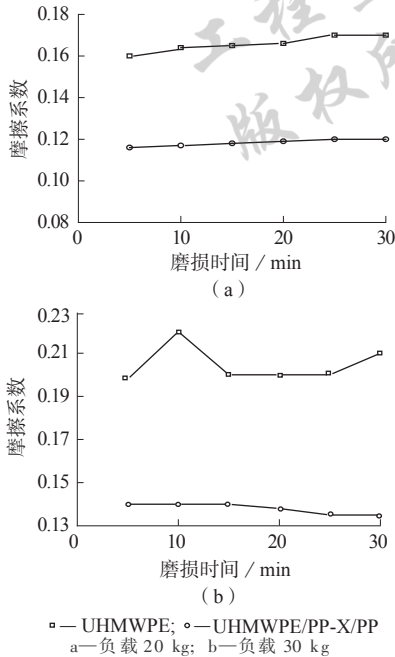


图4 不同负载对 UHMWPE 及其共混物摩擦系数的影响

图5 为不同负载下, UHMWPE/PP-X/PP 共混物的维卡软化点温度(升温速率 120℃/60 min)与 PP-X 用量的关系。由图5可看出,随着 PP-X 的加入,当负载为 1 kg 时,共混物的维卡软化点温度从纯 UHMWPE 的 134.2℃升高到 PP-X 用量为 30 份

时的 137.3℃;当负载为 5 kg 时,共混物的维卡软化点温度从纯 UHMWPE 的 77.7℃升高到 PP-X 用量为 30 份时的 86.1℃。这说明 PP-X 的加入改善了材料的耐热性,一定程度地提高了 UHMWPE 的维卡软化点温度,改善了材料的摩擦磨损性能。同时说明负载越大,材料的维卡软化点温度越低。

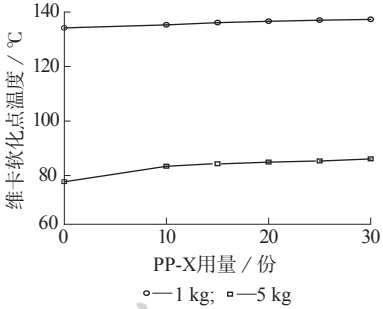
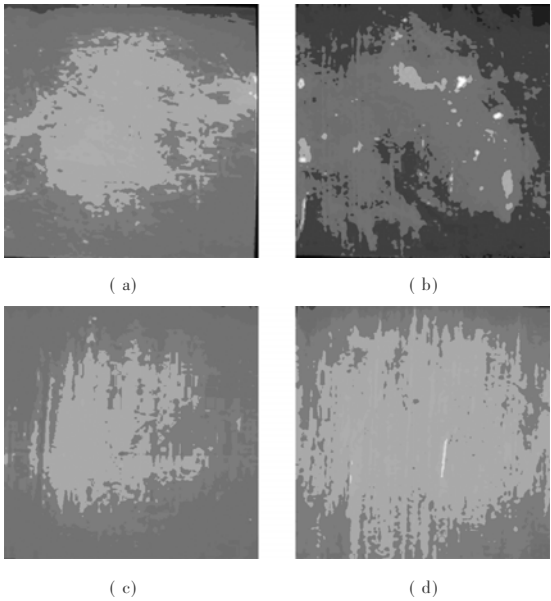


图5 共混物的维卡软化点温度与 PP-X 用量的关系曲线

2.3 UHMWPE/PP-X/PP 共混物的磨损表面形貌

图6 为纯 UHMWPE 和 UHMWPE/PP-X/PP (80/20/10) 共混物在不同条件下磨损表面的 SEM 照片。由图6a、图6b可以看出,纯 UHMWPE 在负载 30 kg、磨损时间 30 min 的磨损表面上有很细微的磨痕和磨屑,而在负载 30 kg、磨损时间 120 min 的磨损表面上有很明显的磨痕、大面积的刮伤及分散的磨屑,说明纯 UHMWPE 的耐磨粒磨损和长时间耐疲劳磨损效果较差。由图6c、图6d可以看出,



a—纯 UHMWPE, 负载 30 kg, 磨损时间 30 min;
 b—纯 UHMWPE, 负载 30 kg, 磨损时间 120 min;
 c—UHMWPE/PP-X/PP, 负载 30 kg, 磨损时间 30 min;
 d—UHMWPE/PP-X/PP, 负载 30 kg, 磨损时间 120 min

图6 UHMWPE 及其共混物在不同条件下磨损表面的 SEM 照片

经负载 30 kg、磨损时间 30 min 的 UHMWPE/PP-X/PP 共混物磨损表面整体较为光滑, 而在负载 30 kg、磨损时间 120 min 的磨损表面有细微的磨痕, 但是观察不到磨屑及大面积的刮伤, 说明 UHMWPE/PP-X/PP 共混物耐磨粒磨损和耐高温长时间疲劳磨损效果要优于纯 UHMWPE。

3 结论

(1) 将 UHMWPE、PP-X、PP 三元共混能更好地改善 UHMWPE 的摩擦磨损性能, 并且使其力学性能降幅不大, UHMWPE/PP-X/PP(80/20/10) 共混物的摩擦磨损性能最好。

(2) PP-X 的加入改善了 UHMWPE 的硬度并一定程度地提高了其热变形温度, 改善了材料的摩擦磨损性能, 纯 UHMWPE 的摩擦磨损性能较 UHMWPE/PP-X/PP 共混物的摩擦磨损性能对磨损时间、负载等因素更为敏感。

(3) 纯 UHMWPE 的摩擦磨损机理可能为磨粒磨损和疲劳磨损; 而 UHMWPE/PP-X/PP 共混物的耐磨粒磨损和耐疲劳磨损要明显优于纯 UHMWPE。

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: 1-15.
- [2] 石安富, 龚云表. 超高分子量聚乙烯(UHMWPE)的性能、成型加工及应用[J]. 塑料科技, 1984(1): 12-19.

- [3] 李炳海, 陈勇, 段凯生, 等. UHMWPE/HDPE 共混物的流动性及力学性能的研究[J]. 塑料工业, 2003, 31(9): 9-12.
- [4] Chaud N, Naik A M, Khaiva H K. Development of UHMWPE modified PP/PET blends and their mechanical and abrasive wear behavior[J]. Polymer Composites, 2007, 28: 267-272.
- [5] 刘功德, 李惠林. 聚丙烯和二硫化钼对超高分子量聚乙烯复合材料摩擦磨损性能的影响[J]. 摩擦学学报, 2004, 24(1): 21-24.
- [6] Liu G D, Xiang M, Li H L. A study on sliding wear of ultrahigh molecular weight polyethylene/polypropylene blends[J]. Polymer Engineering and Science, 2004, 44: 197-208.
- [7] 李红, 黄承亚, 王超英. 聚丙烯、炭黑和碳纤维共混填充超高分子量聚乙烯复合材料的力学和摩擦磨损性能[J]. 润滑与密封, 2007, 32(4): 43-46.
- [8] Thongruang W, Balik C M, Spontak R J. Volume-exclusion effects in polyethylene blends filled with carbon black, graphite, or carbon fiber[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 2002, 40: 1013-1025.
- [9] Chiu H T, Wang J H. Dynamic mechanical properties of the chemical oxidation on UHMWPE for improved adhesion to epoxy resin matrix[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 68: 1387-1395.
- [10] Baker D A, Hastings R S, Pruitt L. Study of fatigue resistance of chemical and radiation crosslinked medical grade ultrahigh molecular weight polyethylene[J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1999, 46: 573-581.
- [11] Sui C L. Isotactic polypropylene crosslinking in the presence of peroxide: US, 6987149[P]. 2006-10-17.

STUDY ON SLIDING WEAR PROPERTIES OF UHMWPE/PP-X/PP BLENDS

Zhou Yong, Cai Song, Liang Bing

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

ABSTRACT The mechanical properties and sliding wear properties of the blends of crosslinked polypropylene(PP-X) made in our laboratory with ultra-high molecular weight polyethylene(UHMWPE) and polypropylene(PP) were studied. The results showed that the wear scar width of blend was 5.69 mm and friction coefficient was 0.125 when the weight ratio of UHMWPE/PP-X/PP was 80/20/10, reduced by 21.73 % and 39.90 % and by 2.00 % and 18.83 % respectively comparing with abrasive property of the pure UHMWPE and UHMWPE/PP blend(80/10). The mechanical properties of the blends only changed a little. The SEM photos showed that there were clear scratches, cracks and wear debris on the worn surfaces of pure UHMWPE, while such phenomena were seldom seen on UHMWPE/PP-X/PP blends worn surfaces.

KEYWORDS UHMWPE, PP, crosslinking, blends, sliding wear

陶氏并购罗门哈斯

罗门哈斯已于 10 月 29 日在总部通过股东投票, 批准了陶氏化学对其总价 188 亿美元的并购方案。这起并购不仅是陶氏化学有史以来最大的一次, 亦在化工行业产生重大影响, 并吸引巴菲特出资。罗门哈斯透露, 目前并购案还在审核中, 有望在 2009 年初完成。

并购后, 陶氏将在罗门哈斯的费城总部建立高新材料业务部门, 将陶氏化学的业务补充到罗门哈斯现存的产品线中, 如涂料、杀菌剂和个人护理业务。预计该部门总收入将

接近 130 亿美元。

陶氏对外透露, 对罗门哈斯的并购得到的财务支持包括美国伯克希尔·哈撒韦公司的产权投资, 伯克希尔·哈撒韦公司的后台老板正是“股神”巴菲特。陶氏方面曾透露, 巴菲特在向陶氏融资时曾提出非常严格的财务条款, 伯克希尔公司将有购买陶氏化学价值 30 亿美元的可转换优先股股票。在并购交易完成后, 巴菲特将成为陶氏最大的股东。报道称, 除享有优先股的权利外, 伯克希尔公司还将获得陶氏每年 8.5% 的分红。(工程塑料网)