

流动改性剂对 UHMWPE 流动及磨损性能的影响研究

袁 辉 刘廷华 刘云湘 敖 欢

(四川大学高分子材料科学与工程学院,成都 610065)

摘要 研究了聚乙烯(LDPE、HDPE)、聚丙烯(PP) 及尼龙(PA) 对超高分子量聚乙烯(UHMWPE) 流动及磨损性能的影响,发现流动性越好的聚乙烯对 UHMWPE 流动性改进越大,且加入比例越高,共混物的流动性越好;当 HDPE 组分小于 50% 时,对 UHMWPE 磨损性能影响很小,而 LDPE 则大大损害了共混物的磨损性能。均聚 PP 比共聚 PP 对 UHMWPE 的流动性改进更大,但使其磨损性能大大降低。PA 含量在 40% 以下对 UHMWPE 的流动性改进不大,对磨损性能影响也很小。

关键词 超高分子量聚乙烯 流动性 共混 磨损

超高分子量聚乙烯(UHMWPE) 通常是指重均分子量 150 以上的线型聚乙烯。极高的分子量使 UHMWPE 具有极好的耐磨性,它的磨损性能比尼龙(PA) 66 高 2.5 倍,比聚四氟乙烯高 3.6 倍,比碳钢高 6.9 倍,比不锈钢高 9 倍。由于其出色的耐磨性,特别适合于制成滚轮、齿轮、耐酸泵、轴套、轴瓦、料仓内衬板、发电机密封带、人工关节、船舶用滑块、各种铲运机械以及滑雪具衬里等,可广泛应用于纺织、食品、造纸、皮革、化工、轻工、煤矿、冶金、电气、电子、通讯、汽车、摩托车、兵器、航空、宇航、船舶、建筑机械、运动娱乐以及各种机械行业^[1~7]。然而,UH-MWPE 极高的分子量也给其加工成型带来了极大的困难,由于粘度极高,熔体流动速率(MFR) 几乎为零,熔融后呈橡胶状的高粘弹态,所以欲对 UHM-WPE 实施连续成型加工,必须对其进行流动改性,而流动改性剂的加入必然影响 UHMWPE 的性能。笔者着重研究了聚乙烯(LDPE、HDPE)、聚丙烯(PP) 和 PA 对 UHMWPE 流动和磨损性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

LDPE: 112A - 1、1F7B,北京燕山石油化工有限公司;
HDPE: GC7260,辽阳石油化学纤维公司化工三厂; DGDA6098、1158,齐鲁石油化工公司烯烃厂;
PP: EPF30R,中国石油独山子石化公司; MK711,日本昭和电工公司; D4,兰州化学工业公司石油化工厂;
PA: I 型,黑龙江尼龙厂;
UHMWPE: M - II 型,北京助剂二厂;
玻璃微珠: 15 μm(800 目),宜宾天行健公司;
复合润滑剂: XH - 202B,成都祥和公司;

偶联剂: KR - TTS,常州利进化工股份有限公司。

主要原料的 MFR 值见表 1。

表 1 主要原料的 MFR 值

物料	牌号	MFR/g · (10 min) ⁻¹
LDPE	112A - 1	2
	1F7B	7
HDPE	GC7260	23
	DGDA6098	11(21.6 kg) ¹⁾
	1158	2(21.6 kg) ¹⁾
共聚 PP	EPF30R	13
	MK711	30
均聚 PP	D4	6.0
UHMWPE	M - II	0

注: 1) 测试载荷,未注明的均在 2.16 kg 载荷下测定。

1.2 仪器与设备

高速混合机: GH - 10D 型,北京塑料机械厂;
双辊筒炼塑机: SK - 160B 型,上海塑料机械厂;
平板硫化机: QLB - D400 ×400 ×2 型,青岛机床厂;
万能制样机: ZHY - W 型,河北承德试验机厂;
万能拉力试验机: 4302 型,英国 Instron 公司;
磨损试验机: MM200 型,上海工业大学附属工厂。

1.3 试样的制备

共混物按配方经高速混合机混合均匀后用双辊炼塑机 200℃下混炼 10 min,取一小部分剪碎后作为 MFR 测试用料,其它部分在 200℃、6 MPa 下热压 7 min,制成 4 mm 厚的片材,再用机械切割成试样并进行磨损试验。

1.4 性能测试

MFR: 在 230℃ 下,用熔体流动速率仪测试。

拉伸应力-应变曲线: 在万能材料试验机上测试,拉伸速度 25 mm/min,实验温度 23℃。

磨损性能: 用长 30 mm、宽 7 mm、厚 4 mm 的试样,在磨损试验机上进行摩擦磨损试验。试验前用丙酮清洗试样及钢环,施加 30 kg 负荷,磨损时间 30 min,以测量试样的磨痕宽度来表征材料的耐磨性。

2 结果与讨论

2.1 PE 对 UHMWPE 流动及磨损性能的影响

在 230℃、12.5 kg 载荷下,选用两种 LDPE 和三种 HDPE 对 UHMWPE 进行流动改性,流动改性剂含量对共混物 MFR 的影响如图 1 所示。由图 1 可见,流动性能最好的 HDPE GC7260 加入到 UHMWPE 中,共混物的 MFR 明显增大,且随着加入比例的增加而增大,当 HDPE GC7260 从 10% 增加到 50% 时,共混物的 MFR 从 3.31 g/10 min 增大到 20.94 g/10 min。流动性较差的 HDPE 1158 与 UHMWPE 共混后,共混物的流动性能基本没有改善, MFR 均在 0.2 g/10 min 以下。其它共混物的 MFR 值介于上述两者之间。由图 1 结果可知,中低分子量聚乙烯与 UHMWPE 共混,当共混体系受热温度升高至中低分子量聚乙烯的熔点后,UHMWPE 组分就会悬浮在已成为液相的中、低分子量聚乙烯中,这样,中、低分子量聚乙烯的流动性在很大程度上决定共混物的流动性,所以流动性最好的 HDPE GC7260 与 UHMWPE 共混后流动性最好,而流动性最差 HDPE 1158 共混后流动性也最差。

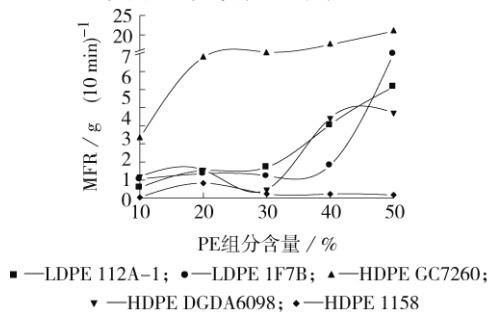


图 1 不同 PE/UHMWPE 共混物的 MFR

中低分子量 PE 的加入,对共混物的磨损性能将产生不同程度的影响,流动改性剂含量对共混物磨痕宽度的影响如图 2 所示。由图 2 可见,LDPE 的加入大大损害了共混物的磨损性能,当 LDPE 含量大于 30% 后,试样的磨损性能已经不能用磨痕宽度来表征。HDPE 的加入对 UHMWPE 的磨损性能影

响不大,在低组分下,由于共混物中加入了填料,测得的磨损性能甚至稍稍好于纯 UHMWPE。究其原因,由于 LDPE 的热变形温度较 UHMWPE 低,所以 LDPE 的加入降低了共混物的热变形温度。高聚物表面是主要的能量聚集与耗散区,在较长时间的摩擦力及重复循环应力作用下,热变形温度的降低使该区的高聚物在摩擦作用下提前发生热软化,从而容易疲劳磨损,使体系耐磨性大大降低。由于 HDPE 与 UHMWPE 的热变形温度相近,且两者的相容性也较好,双辊混炼后两者实现了很好的熔合,HDPE 渗透到 UHMWPE 大分子链段内部,所以在 HDPE 添加量不大的情况下对 UHMWPE 的耐磨性影响不明显。

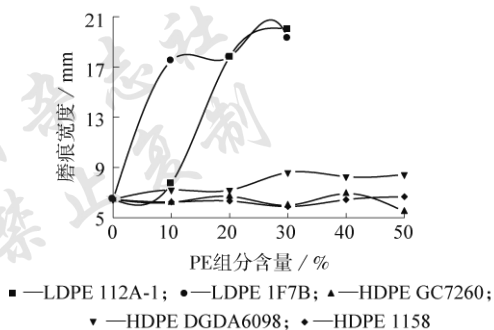


图 2 不同 PE/UHMWPE 共混物的磨损性能

2.2 PP 对 UHMWPE 流动及磨损性能的影响

相对于 PE,UHMWPE 中添加 PP 对共混物的流动性改进更为明显,在 230℃、2.16 kg 载荷下 PP 组分含量对共混物 MFR 的影响见图 3。从图 3 可看出,当 PP 组分为 10% 时,PP MK711 共混物的 MFR 为 2.19 g/10 min,最差的 PP D4 共混物的 MFR 为 0.11 g/10 min,随着 PP 组分含量的增加,共混物流动性能提高较快,当 PP 组分含量为 50% 时,PP MK711 共混物和 PP D4 共混物的 MFR 均达到 20 g/10 min 以上,接近和超过了 PP 本体的 MFR 值;而 PP EPF30R 共混物的 MFR 也达 14.8 g/10 min。

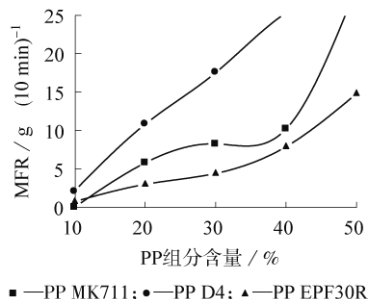


图 3 不同 PP/UHMWPE 共混物的 MFR

PP 组分含量对共混物磨痕宽度的影响见图 4。

从图4可看出,PP对UHMWPE的磨损性能影响较大,加入10%的PP MK711和PP D4已经使UHMWPE的磨痕宽度分别增大1.5倍和2倍,而10%的PP EPF30R对UHMWPE的磨损性能影响不大,共混物的磨痕宽度与纯UHMWPE大体相近。

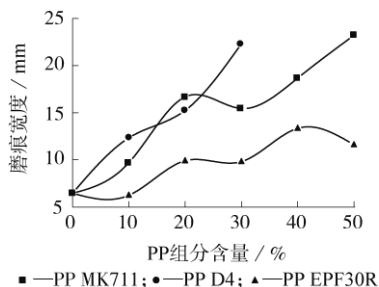


图4 不同PP/UHMWPE共混物的磨损性能

PP对UHMWPE的流动改性机制与PE有所不同。PP与UHMWPE相容性较差,经双辊混炼后PP分布于UHMWPE初、次级微粒间,破坏了UHMWPE的链缠结网络,降低了UHMWPE的链缠结密度,所以,少量PP的加入即可大幅度提高UHMWPE的加工流动性。对于均聚和共聚PP,由于共聚PP中含有部分PE链段,它与UHMWPE的相容性相对较好,所以共混后流动性低于均聚PP。

添加PP对UHMWPE的磨损性能损害很大,主要是因为两者相容性不好,特别是PP含量大于20%后,材料强度较差,在30 kg载荷下与钢环对磨很短时间后,试样表面的凸峰就被牵拉下来,产生大量磨屑,UHMWPE抗磨粒磨损性较差,所以使共混物的耐磨性明显下降。

2.3 PA对UHMWPE流动及磨损性能的影响

如图5所示,加入少量的PA对UHMWPE的流动性改进远小于PP,甚至小于一般的HDPE(在230℃、12.5 kg载荷下测试)。在PA含量小于40%时,PA/UHMWPE的MFR仅为1 g/10 min。只有

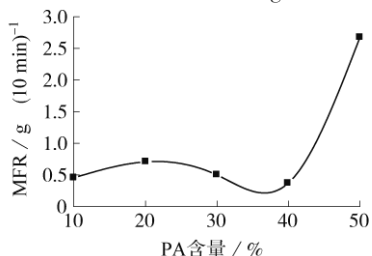


图5 PA/UHMWPE共混物的MFR

PA含量大于40%后,共混物的流动性才有较大的提高;PA/UHMWPE共混物的磨损性能也是如此(见图6),在PA含量小于40%时,体系尚能基本维持纯UHMWPE的磨损性能,而PA组分大于40%后,磨损性能明显下降。

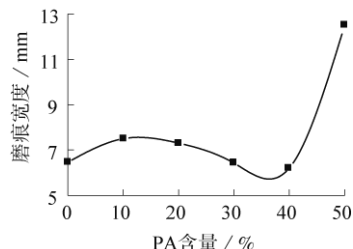


图6 PA/UHMWPE共混物的磨损性能

PA与UHMWPE高度不相容,即使在双辊作用下也很难使两者混熔在一起。当PA组分含量较小时,UHMWPE链缠结密度没有很大的降低,共混物的磨损性能未受很大影响;但当PA组分上升到50%后,PA成为连续相,流动性上升。

3 结论

(1) 流动性越好的PE对UHMWPE流动性改进越大,且所加入比例越高,共混物MFR值也越高。当HDPE组分小于50%时,对UHMWPE磨损性能影响很小;而LDPE则大大损害了共混物的磨损性能。

(2) 均聚PP比共聚PP对UHMWPE的流动性改进更大,但使UHMWPE的耐磨损性能大大降低。当共聚PP含量在10%以下时,对UHMWPE的磨损性能影响不大。

(3) PA含量在40%以下对UHMWPE的流动性改进不大,对磨损性能影响也很小。

参考文献

- 刘广建.超高分子量聚乙烯.北京:化学工业出版社,2001.
- 刘廷华,徐鸣,陈利民,等. MMWPE与UHMWPE共混的力学性能研究.工程塑料应用,2001,29(9):1
- Pitteri, Silvio. Polyolefin compositions comprising a propylene polymer and UHMWPE. USP 6521709, 2003.
- Bhateja S K. Polym Eng Sci, 1983, 33(16): 888
- 徐凌秀,刘英俊.超高分子量聚乙烯成型性能、用途、加工方法及最新进展.塑料加工,1996,25(2):2
- 益民译.国外超高分子量聚乙烯.国外塑料,1989(2):27
- 何继敏,薛平,何亚东,等.超高分子量聚乙烯管材的单螺杆挤出及应用.塑料,1998,27(1):38

STUDY ON THE EFFECT OF FLOW MODIFIER ON FLUIDITY AND WEAR PERFORMANCE OF UHMWPE

Yuan Hui, Liu Tinghua, Liu Yunxiang, Ao Huan

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

ABSTRACT The fluidity and wear performance of UHMWPE are researched by adding PE(LDPE, HDPE), PP and PA as flow modifier. The results show that PE of better fluidity is more useful to the fluidity modification of UHMWPE and the fluidity of blend increases with the increasing of PE proportion. HDPE has little effect on the wear performance of UHMWPE when its content is less than 50%. Whereas LDPE decreases the wear performance of the blend greatly. Homopolypropylene better modification of fluidity than copolypropylene, but the wear performance is decreased greatly. PA has little effect on the fluidity and the wear performance of UHMWPE when its content is less than 40%.

KEYWORDS ultra-high molecular weight polyethylene, fluidity, blend, wear



鞍山市隆兴工程塑料有限公司

- ★ 中国塑料工程学会塑料改性专业委员会理事单位
- ★ 中国塑料协会工程塑料专业委员会理事单位
- ★ 中国工程塑料工业协会会员单位
- ★ 中国塑料加工工业协会明星企业

鞍山市隆兴工程塑料有限公司是全国大型改性塑料生产单位之一, 汇聚了很多全国塑料改性专业方面的专家、教授和知名人士。采用国内外先进的配方和生产工艺。根据您们的需要, 向您提供品质优良、价格具有竞争力的改性塑料。

主要产品

玻纤增强、矿物增强、增韧、阻燃、抗菌、高光泽、高流动性等多种工程塑料, 如 PP, PE, PA6, PA66, HIPS, ABS, AS, PC, PBT, POM, PET 等及各抗菌母粒、阻燃母粒、色母粒、耐老化母粒。

产品质量稳定, 畅销全国各地, 广泛应用于汽车、铁路、家电、石油、家具、体育用品等各个领域。

本公司具备先进可靠的质保体系, 可根据用户需求开发新产品, 并提供周到的售后服务。

总经理: 黄平(13804126069) 总工程师: 赵文聘(13804910274) 邮编: 114041

地址: 辽宁省鞍山市千山区前峪村 E-mail: huangping315@hotmail.com http://www.aslm.com.cn

电话: 0412-2665110 2668036 2668035 2851179 (0)13604228259 传真: 0412-2665110

欢迎查询有关广告

对于在我刊刊登的所有广告, 如读者需要查询更详细的资料或了解情况, 请填写《读者查询广告资料服务卡》后寄回或来函。本杂志社将为您提供或转请有关单位提供资料, 以满足您的要求。如需购买任何广告单位的材料、设备、仪器及配件等产品, 我社将帮助您联系, 以保证产品质量, 争取优惠价格。欢迎各单位在我刊刊登广告。刊登办法函索即寄。

《工程塑料应用》读者查询广告资料服务卡

No. _____

读者姓名 _____ 单位 _____

通讯地址 _____ 电话 _____ 邮政编码 _____

欲获得《工程塑料应用》_____ 年第 _____ 期第 _____ 页 _____

广告中有关 _____ 的详细资料。

如空位不够, 请另附纸。填好后请寄回。

山东省济南市 108 信箱杂志社

邮政编码: 250031