

UHMWPE/流动改性剂共混物的流动性能与冲击性能研究

张 炜 张玉梅 汪九山 单渊复

(上海化工研究院,上海 200062)

周持兴

(上海交通大学,上海 200240)

摘要 以超高分子量聚乙烯(UHMWPE)/烯烃类流动改性剂(FM4)为共混改性的研究对象,讨论了不同含量的 FM4 对共混物性能的影响。结果表明,在高剪切速率下 FM4 对共混物的流动性能有很大的改善,使共混物的挤出成型成为可能;UHMWPE/FM4 配比为 85/15 的共混物有非常优异的冲击性能,接近于纯 UHMWPE。

关键词 超高分子量聚乙烯 流动改性剂 共混 流动性能 冲击性能

由于超高分子量聚乙烯(UHMWPE)极长的分子链之间无规则的缠绕,使其聚集态结构中产生许多无定形区域,这是 UHMWPE 具有优异综合性能的主要原因,但由于以上同样原因,给 UHMWPE 的成型加工带来了很大的困难。聚合物共混^[1~3]是获得综合性能优异的高分子材料的卓有成效的途径,笔者以 UHMWPE 为基体,与烯烃类流动改性剂共混,获得了基本保持 UHMWPE 优良性能的共混物,但其流动性大大提高,可采用挤出成型。笔者还通过改变共混物的物料配比,研究了共混物的流变性能和冲击性能。

1 实验部分

1.1 原材料

UHMWPE: 分子量 170 万,上海化工研究院;

烯烃类流动改性剂(FM4): 工业级,上海化工研究院。

1.2 仪器与设备

转矩流变仪: Rheocord 90 型,德国 HAAKE 公司;

熔体流动速率(MFR)仪: SRSY-1 型,上海利浦试验仪器厂;

摆锤式悬臂梁冲击试验机: XJU-22 型,承德德盛试验机厂;

电子万能试验机: Instron 4465 型,美国 Instron 公司;

扫描电子显微镜(SEM): S-2150 型,日本日立公司。

1.3 试样制备

(1) 共混物的制备 在转矩流变仪中进行,其共混条件为: 温度 180℃, 转速 50 r/min, 时间 10 min。

具体工艺过程见图 1。

(2) 试样制备 采用平板模压法将共混物粒



图 1 UHMWPE/FM4 共混工艺流程图

料在 170℃、10 MPa 条件下热压 1 h, 保压冷却, 脱模, 进行机械加工制得标准试样。同法制得纯 UHMWPE 试样。

1.4 性能测试与表征

MFR 按 GB/T 3682-2000 测试, 温度 190℃, 负荷 122.5 kN;

流动性能以熔融共混曲线表征, 用转矩流变仪在温度 180℃、转速 50 r/min 下记录转矩随时间的变化;

悬臂梁冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试, 摆锤能量 22 J, 冲击速度 3.5 m/s;

冲击断面结构形态用 SEM 观察, 将冲击试样切成约 3 mm × 3 mm × 3 mm 的立方体, 真空镀金进行观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 UHMWPE/FM4 共混物的流变性能

图 2 是不同配比的 UHMWPE/FM4 共混物及纯 UHMWPE 的转矩流变曲线。塑炼开始后, 随着 UHMWPE 分子热运动加速, 粒子开始膨胀, 物料粘度增大, 各曲线均在 50 s 左右转矩升至最高值。在热的作用下, 粒子的内核熔融, 转矩随之降低, 不同配比的 UHMWPE/FM4 共混物的流变曲线均在 100 s 左右时转矩达到平衡态, 成为易于流动的宏观连续的流体。随着 FM4 组分含量的提高, 达到平衡态的转矩值逐渐减小。转矩的高低直接反映了物料的表现粘度大小, 也就是说在转矩流变仪中, 在 50 r/min 的转速(相对 MFR 测试可认为是高剪切速率)下, 随着 FM4 组分含量的提高, 达到平衡态时共混物熔

体的表观粘度逐渐降低,因而可以说 UHMWPE/FM4 共混物在高剪切速率下能成为宏观连续的流体。

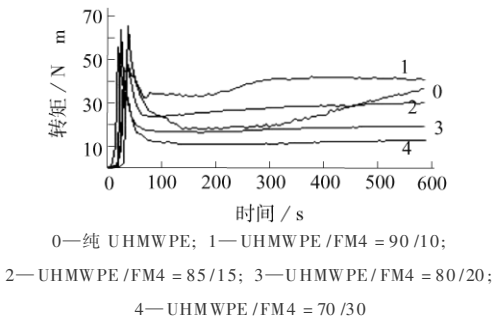


图2 UHMWPE/FM4 共混物及纯 UHMWPE 的转矩流变曲线

如图 2 所示,纯 UHMWPE 在前 300 s 转矩较低,然后呈不断上升趋势,延长塑炼时间后转矩还是不断上升,达不到稳态。这是因为在塑炼开始时 UHMWPE 分子链运动迟缓,粒子表面没有完全被破坏而发生膨胀,且具有自润滑性,故起始时转矩较低;随着塑炼时间延长,热量增加、温度上升,UHMWPE 的大分子链段逐渐舒张,自由旋转转子的转矩受到不断舒张的 UHMWPE 大分子链的阻力而持续上升,由于 UHMWPE 分子链缠结十分严重、链活动性很低,转矩达不到稳态,故不能成为易于流动的宏观连续的流体。

图 3 是 UHMWPE/FM4 共混物的 MFR 随 FM4 含量的变化曲线。

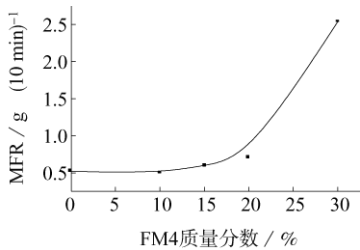


图3 UHMWPE/FM4 共混物的 MFR 随 FM4 含量的变化曲线

从图 3 可以看到,随着 FM4 质量分数的增加,共混物的 MFR 增大。当 FM4 质量分数为 20% 时,MFR 曲线出现拐点,之后 MFR 迅速上升。当 FM4 质量分数从 20% 增至 30% 时,MFR 从 0.71 g/10 min 迅速增至 2.54 g/10 min。也就是说在 MFR 测试这样的低剪切速率下,FM4 质量分数超过 20% 时才能使 UHMWPE/FM4 共混物的 MFR 有很大提高。

综合图 2 和图 3 可以看出,在图 2 中当 UHMWPE/FM4 配比为 90/10 和 85/15 时,共混物就可以成为宏观连续的流体,即可以进行挤出成型。而在

图 3 中当 FM4 质量分数超过 20% 时,共混物的 MFR 才有很大提高。换言之,UHMWPE/FM4 共混物在高剪切速率下的表观粘度的降低、流动性能的改善远优于在低剪切速率下。

2.2 UHMWPE/FM4 共混物的冲击性能

2.2.1 FM4 含量对共混物冲击强度的影响

FM4 对共混物的流动性能改善起了很大作用,使 UHMWPE/FM4 共混物的挤出成型成为可能。但 FM4 对共混物至关重要的力学强度的影响还需进行进一步的分析。

表 1 是 UHMWPE/FM4 共混物及纯 UHMWPE 试样的测试结果。

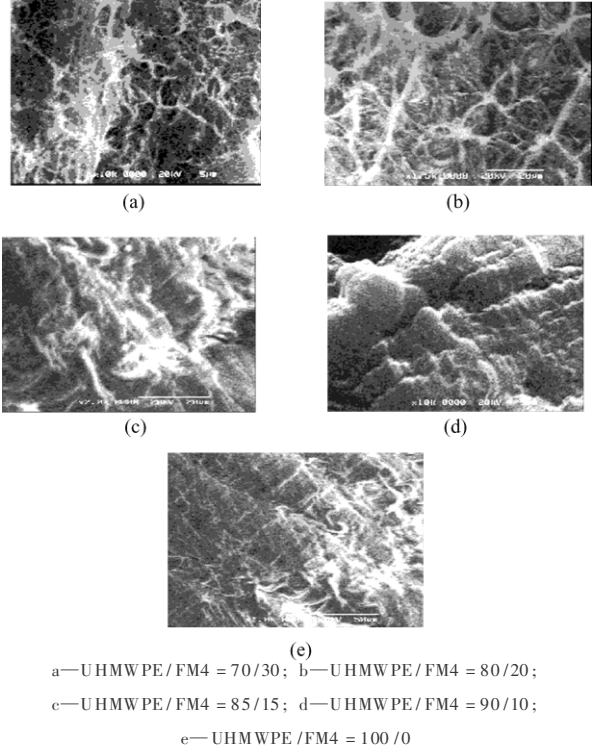
表 1 UHMWPE/FM4 共混物及纯 UHMWPE 的冲击强度

项 目	UHMWPE	UHMWPE/FM4			
		90/10	85/15	80/20	70/30
冲击强度 / kJ · m ⁻²	78.60	66.17	73.48	53.38	42.45

从表 1 可以看出,UHMWPE/FM4 的冲击强度低于纯 UHMWPE。随着 FM4 含量的增加,共混物的冲击强度先增后降,当 UHMWPE 与 FM4 的质量比为 85/15 时,共混物的冲击强度达到最大值,接近于纯 UHMWPE。

2.2.2 UHMWPE/FM4 共混物的亚微相态结构

图 4 为 UHMWPE/FM4 共混物及纯 UHMWPE 冲击断口的 SEM 照片。



a—UHMWPE/FM4 = 70/30; b—UHMWPE/FM4 = 80/20;
c—UHMWPE/FM4 = 85/15; d—UHMWPE/FM4 = 90/10;
e—UHMWPE/FM4 = 100/0

图4 UHMWPE/FM4 共混物及纯 UHMWPE 的 SEM 照片

从图 4a 和图 4b 的 SEM 照片可以发现大量的白色丝状物,试样受冲击时为韧性裂口,呈铰状。由于图 4c、图 4d、图 4e 试样未断,仅部分发生应力发白现象。取其剖面 SEM 照片发现为片晶,图 4c 与图 4e 片晶之间有许多细微纤缠绕,就是这些细微纤使片晶间的断裂能提高,从而提高了 UHMWPE/FM4 共混物的冲击强度^[4,5]。

3 结论

(1) 在 HAAKE 转矩流变仪 50 r/min 的转速下,纯 UHMWPE 的转矩达不到稳态,不能成为连续流动的流体,因而不能挤出成型。

(2) 烯烃类流动改性剂对 UHMWPE 流动性能的改善起了很大作用,使 UHMWPE 共混物的挤出成型成为可能,且在高剪切速率下共混物的表观粘度降低、流动性能的改善远优于在低剪切速率下。

STUDY ON FLOW AND IMPACT PROPERTIES OF UHMWPE/FLOW MODIFIER BLEND

Zhang Wei, Zhang Yumei, Wang Jiushan, Shan Yuanfu

Zhou Chixing

(Shanghai Institute of Chemical Industry, Shanghai 200062, China) (Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT The system of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) / flow modifier (FM4) was investigated by the method of blending. The effect of different FM4 content on the properties of the blend was discussed. The results showed that FM4 greatly improved the flow ability in the instance of high shear rate, which made it possible that the system could be extruded. When the compounding ratio of UHMWPE/FM4 was 85/15, the blend had outstanding impact property, which was close to that of pure UHMWPE.

KEYWORDS ultra-high molecular weight polyethylene, flow modifier, blend, flow property, impact property

德新型 PP 下水管刚性好

最近,德国 Poloplast 公司推出一种新型 PP 下水管。这种管材刚性极佳,在地下铺设一年后的变形率仅为 2.3%,明显低于普通 PP 管。

实际测试结果表明,普通的 PP 下水管地下铺设一年后变形率高达 8%。而这种新型管材采用三层化技术,管内层和外层材料为一般 PP,而中间层是由 PP 和硅酸镁组成的配混料制成,配混料发生交联后可提高材料的弹性模量,具有较高的刚性,可长时间耐地下高负荷。另外这种三层 PP 下水管连接处采用橡胶密封卡环,即使受外力和负荷作用导致变形 30%,连接插口处也不会断开分离。(新华)

扬子石化推出新型管材专用料

扬子石化股份有限公司近日首次在其聚丙烯(PP)装置 B 线成功推出了具有自主知识产权的新一代 PP R180 管材专用料新品,并具备了可批量生产能力,标志该公司塑料专用料新品研发生产又取得了新突破。

这种 PP-R 管原料 R180 是目前市场上十分热卖的一种绿色环保建材,具有无毒无味、使用寿命长等特点。由于 PP-R 管材应用广泛,其原料 R180 的市场销售情况一直很

(3) UHMWPE 与 FM4 的质量比为 85/15 时共混物的冲击强度达到最大值,其片晶之间有许多细微纤缠绕,这些细微纤使片晶间的断裂能提高,从而提高了共混物的冲击强度。

参考文献

- 1 吴培熙,张留城. 聚合物共混改性. 北京:中国轻工业出版社,1996.
- 2 Vadhar P, Kyu T. Effects of mixing on morphology, rheology, and mechanical properties of blends of ultra-high molecular weight polyethylene with linear low-density polyethylene. Polym Eng and Sci, 1987, 27(3):202
- 3 Kyu T, Vadhar P. Cocrystallization and ultra-high molecular weight polyethylene with conventional polyethylene. J Appl Polym Sci, 1986, 32(6):5575
- 4 张留成. 高分子材料导论. 北京:化学工业出版社,1993.
- 5 张伟广,杨德才. 聚丙烯/高密度聚乙烯高取向共混物的附生结晶. 高分子学报,1991,7(2):8

好。R180 的附加值较高,并因其生产难度大,目前主要依赖进口,因此国内同行都竞相看好 R180 的市场前景。为适应市场需求,扬子石化及时调整产品结构,成功生产出了 R180 管材专用料新品,经测试各项性能指标均达到规定要求,尤其是产品的熔体流动速率等质量指标达到国际同类产品的领先水平,完全可替代进口产品。据悉,扬子石化此次计划生产 1000 t R180 管材专用料投放市场。(姚耀富)

日本用环氧树脂增强超导材料

日本国际超导产业技术研究中心(ISTEC)所属超导工学研究所(SRL)和物质材料研究机构的强磁场中心日前利用环氧系树脂浸渍法成功开发了较小尺寸的超导体块材。

超导块材开发中的难点是临界电流密度和块材尺寸的矛盾。此次开发的材料为钇系氧化物超导体。由于受实验装置尺寸的限制,该超导块材的直径为 2 cm。在此前的开发中出现的问题是:一旦给超导块材加上强磁场后,超导块材就会因为自身磁场的作用而损坏。研究人员为了提高材料的力学强度,新开发出了环氧树脂浸渍法。即利用块材超导体表面存在的裂缝等缺陷向块材内部浸渍环氧树脂,结果使块材的弯曲强度超过了实用要求的 100 MPa。据悉, SRL 将向民间企业转让此项技术。(王雄伟)