

超高分子量聚乙烯改性研究进展

向东 崔小明

(北京燕山石化公司研究院, 北京 102550)

摘要 针对超高分子量聚乙烯(UHMWPE)熔体流动速率极低、熔点高、熔体粘度大,因而加工成型困难等缺点,综述了提高其加工性能和物理力学性能的物理改性、化学改性、聚合物填充改性及自增强改性等的研究进展,指出了 UHMWPE 今后的发展方向。

关键词 超高分子量聚乙烯 改性 进展

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)是一种线性结构的具有优异综合性能的热塑性工程塑料,具有其它工程塑料所无法比拟的耐冲击性、耐磨损性、耐化学药品性、耐低温性、耐应力开裂性、抗粘附能力,优良的电绝缘性、安全卫生及自润滑性等性能,可以代替碳钢、不锈钢、青铜等材料广泛地应用于纺织、采矿、化工、包装、机械、建筑、电气、医疗、体育等领域。虽然 UHMWPE 具有许多优异的特性,但也有许多不足,如熔体流动速率(MFR)极低(接近于零),熔点高(190~210℃)、粘度大,极难加工成型等。另外与其它工程塑料相比,具有表面硬度低、热变形温度低、弯曲强度和耐蠕变性较差,抗磨粒磨损能力差、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、弥补其不足,使 UHMWPE 在条件要求较高的某些场得到应用,需要对其进行改性。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、自增强改性等。改性的目的是在不影响 UHMWPE 主要性能的前提下提高其熔体流动性或针对 UHMWPE 自身性能的缺陷进行复合改性,如改进熔体流动性、耐热性、抗静电性、阻燃性及表面硬度等,使其能在专用设备或通用设备上成型加工。

1 物理改性

所谓物理改性是指把树脂与其它一种或多种物料通过机械方式进行共混,以达到某种特殊要求,如降低 UHMWPE 的熔体粘度、缩短加工时间等,它不改变分子构型,但可赋予材料新的性能。目前常用的物理改性方法主要有采用低熔点、低粘度树脂共混改性,加入流动改性剂改性,用液晶高分子原位复合改性,以及添加填料共混复合改性等。它是改善 UHMWPE 熔体流动性的最有效、最简便、最实用的途径。

1.1 低熔点、低粘度树脂共混改性^[1,2]

由于高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、聚丙烯(PP)、尼龙(PA)、聚酯、橡胶等都是低熔点、低粘度聚合物,将其与 UHMWPE 混合形成共混体系,当共混体系被加热到熔点以上时,UHMWPE 就会悬浮在这些改性剂的液相中,形成可挤出、可注射的悬浮体物料。其中使用较多的是 HDPE 和 LDPE。

将 UHMWPE 与 LDPE 或 HDPE 共混可使其成型加工性能获得显著改善,但由于加入改性剂后的体系在冷却过程中

会形成较大的球晶,球晶之间存在着明显的界面,在这些界面上存在着由分子链排布不同引起的内应力,由此会导致裂纹的产生,所以与基体聚合物相比,共混物的拉伸强度往往有所降低。当受到外力冲击时裂纹会很快地沿球晶界面发展而最后导致断裂,引起冲击强度降低。所以用 LDPE 共混时会使拉伸强度、挠曲弹性等力学性能有所降低;用 HDPE 共混时会引起冲击强度、耐摩擦等性能降低。

为了使共混体系的力学性能维持在较高水平,可以采用加入适量成核剂如硅灰石、苯甲酸、苯甲酸盐、硬脂酸盐、己二酸盐等的方法。这些物质的加入有助于阻止共混材料力学性能的降低。例如在 UHMWPE/HDPE 共混体系中加入少量粒径为 5~50 nm 的成核剂硅灰石可明显减小力学性能的降幅;或者采用两步共混法,即先在高温下将 UHMWPE 熔融,再降到较低温度下加入 LDPE 进行共混,这样可得到分布较均匀的共晶共混物。采用溶液共混法也能形成共晶的 UHMWPE/LLDPE(线性低密度聚乙烯)共混物。这些方法均可确保共混材料的加工流动性且不降低材料的拉伸强度、挠曲弹性、冲击强度及耐摩擦等性能。

在 UHMWPE/PP 共混体系中,PP 对 UHMWPE 有明显的增韧作用。将 UHMWPE 与含乙烯链段的 PP 共聚物共混时,共混体系的亚微观相态为双连续相,两种分子共同构成一种共混网络,其余 UHMWPE 构成一种网络,两者交织成为一种“线性互穿网络”。其中共混网络在材料中起到骨架作用,为材料提供力学强度,当受到外力冲击时,它会发生较大形变以吸收外界能量,起到增韧的作用,形成的网络越完整、密度越大,则增韧效果越好。北京化工大学研究发现,利用四螺杆挤出机进行混合效果很好。另外,UHMWPE 也可与橡胶形成合金,获得比纯橡胶更佳的耐摩擦性、拉伸强度和断裂伸长率等。

1.2 流动改性剂改性^[3]

流动改性剂可以促进基体长链分子的解缠,并在其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。用于 UHMWPE 的流动改性剂的选择标准是,分散性好、能与 UHMWPE

相容且热稳定性好。比如碳原子数为 22 以上的脂肪族碳氢化合物及其衍生的脂肪酸、脂肪醇、脂肪酸酯、脂肪酐、脂肪酮、脂肪族酰胺、脂肪硫醇等。常用的流动改性剂是固体石蜡或石蜡提取物(用量小于 10%)、聚乙烯蜡(用量小于 15%)及脂肪族聚酯等。

北京化工大学使用特种复合流动改性剂 MS2,在专门研制的 UHMWPE 单螺杆挤出机上实现了 UHMWPE 连续挤出,且产品的各项性能改变不大,效果良好,已经实现工业化生产。所使用的 UHMWPE 的粘均分子量达到 2.85×10^6 ,通常添加的复合流动改性剂用量小于 5% 时,其加工温度(100~240℃)显著降低,螺杆转速可达到 35 r/min,能顺利挤出各种规格的管材与棒材。

青岛化工学院通过采用硬脂酸钙(CaSt)或内外润滑剂来改善 UHMWPE 的加工性能。结果表明,CaSt 可显著地改善 UHMWPE 的加工性能,而且不会引起拉伸强度和冲击强度的降低;内外润滑剂并用体系的改性效果次之;而单用内润滑剂的改性效果最差。

此外,将 15~35 份该复合润滑剂与 UHMWPE 共混,可提高 UHMWPE 的加工性能,且不改变 UHMWPE 的基本性能;用苯乙烯及其衍生物改性 UHMWPE 除可改善加工性能使制品易于挤出外,还可保持其优良的耐摩擦性和耐化学药品性;用 1,1-二苯基乙炔、四氢化萘也可使 UHMWPE 获得优良的加工性能,同时可使材料具有较高的冲击强度和耐磨性。

1.3 液晶高分子原位复合材料改性^[4]

液晶高分子原位复合材料是指热致液晶高分子(TLCP)与热塑性树脂的共混物,这种共混物在熔融加工过程中因其分子结构的刚直性,在力场作用下可自发地沿流动方向取向,产生明显的剪切变稀行为,并在基体树脂中原位就地形成具有取向结构的增强相,即所谓的“就地成纤”,从而起到增强热塑性树脂和改善加工流动性的作用。用 TLCP 对 UHMWPE 进行改性,不仅可以提高加工流动性,而且可采用普通热塑加工工艺及通用设备进行加工,能保持较高的拉伸强度和冲击强度,其耐磨性也有较大的提高,不足之处是加工温度高达 250~300℃。

1.4 填料共混复合改性^[5,6]

采用填料对 UHMWPE 进行共混复合改性的目的是改善 UHMWPE 的耐蠕变性、弯曲强度、刚度、硬度、热变形温度和尺寸稳定性等。常用的掺杂填料有玻璃微珠、玻璃纤维、云母、滑石粉、二氧化硅、三氧化二铝(Al_2O_3)、炭黑、层状硅酸盐等,一般情况下,填料在 UHMWPE 中的最大填充量不得超过 30%,但经偶联剂处理的填料填充量可达到 50%~75%,其改善程度取决于填料的性质,并与填充量、填料形态、粒度及其分布,以及聚合物的分子量有关。

在 UHMWPE 中添加经过偶联剂处理的二硫化钼(MoS_2)、石墨、石蜡、超细炭黑、超细玻璃微珠、碳纤维、聚四氟乙烯(PTFE)等均可以降低材料的摩擦系数,提高耐磨性,

起到减摩、耐磨的作用。

清华大学采用 Al_2O_3 、二氧化锰、炭黑和玻璃微珠为填料进行了改善 UHMWPE 表面硬度、热变形温度及耐磨性的研究。结果发现,适量的玻璃微珠可使 UHMWPE 的耐磨性提高约 40%,在缺口冲击强度保持率同样为 70% 时,可提高热变形温度 30~40℃,但上述填料的加入均导致缺口冲击强度的降低,随着填料含量的增加,炭黑填充 UHMWPE 的缺口冲击强度下降较快;而填充玻璃微珠时则降低较为缓慢,当玻璃微珠质量分数小于 40% 时,缺口冲击强度还能保持相当高的值(60 kJ/m² 以上);用碳纳米管填充 UHMWPE 时发现,质量分数 1% 的碳纳米管就可提高 UHMWPE 的冲击强度 20%~40%;加入质量分数 0.3% 的碳纳米管就可达到抗静电要求。

中国矿业大学采用 MoS_2 、铜粉和超细玻璃微珠为填料用来改性 UHMWPE,发现超细玻璃微珠可使 UHMWPE 复合材料的摩擦系数略有增加,但能大幅提高其耐磨性和散热性; MoS_2 能使 UHMWPE 复合材料的摩擦系数明显减小,减少发热;铜粉对 UHMWPE 复合材料的摩擦系数没有影响,但有利于热传导,并能减少粘弹体的滞后能耗生热。

粉煤灰和硅藻土可提高 UHMWPE 复合材料的耐磨性和热变形温度,但冲击强度会有所降低;铁粉可用来改善 UHMWPE 的热传导性,还可改善 UHMWPE 复合材料的抗静电性;添加聚硅酮、 MoS_2 、石墨和石蜡也可降低其摩擦系数。有人曾对 UHMWPE/短玻璃纤维(SGF)复合材料进行过研究表明,该复合材料的拉伸强度和拉伸弹性模量均有较大提高,但冲击强度和断裂伸长率却有较大幅度的降低,同时还发现随着 SGF 含量的增加,其屈服塑性流动性逐渐变小。

另有人采用质量分数 10% 的 PTFE 填充改性 UHMWPE,其结果是复合材料的拉伸弹性模量增大,且磨损率增加 40%,但摩擦系数有所降低,其原因是在复合材料的磨损表面有絮片形状的 PTFE。

安徽省化工研究院将脂肪族和芳香族溴系阻燃剂混合使用,以三氧化二锑作为助阻燃剂,并添加黑色复合抗静电剂对 UHMWPE 进行抗静电改性;同时用一种低分子量改性剂与聚合物复配的复合流动改性剂对其进行流动改性。其中开发的防静电、阻燃 UHMWPE 复合材料的氧指数大于 27%,表面电阻率小于 $3 \times 10^6 \Omega$ 。

清华大学在 UHMWPE 中加入质量分数 4% 的膨化石墨使体系的表面电阻率达到 $2.5 \times 10^6 \Omega$;用含有 4% 的抗静电剂和含量为 3% 的协同剂改性时,材料的表面电阻率小于 $8.2 \times 10^7 \Omega$ (满足不大于 $1 \times 10^9 \Omega$ 的标准要求)。

中科院化学研究所研究了用纳米级层状硅酸盐改性 UHMWPE,由于层状硅酸盐的片层之间结合力相对较弱,摩擦系数很小,利用片层之间的相对滑动可提高 UHMWPE 的熔体流动性,从而改善其加工性能,且片层内部结构紧密,刚度很高,在二维方向上对 UHMWPE 复合材料的性能有一定增强作用。

2 化学改性^[7,8]

化学改性主要包括化学交联改性和辐射交联改性两种。

2.1 化学交联改性

化学交联改性是通过化学方法改变树脂分子结构或分子形态使其获得新的性能。采用该法不仅能够改变树脂的性能,而且可以制造出新型的高分子材料。通过化学交联,UHMWPE 的结晶度降低,被掩盖的韧性又表现出来。通常化学交联又可分为过氧化物交联和偶联剂交联两种。

(1) 过氧化物交联 UHMWPE 经过氧化物交联后具有体型结构却不是完全交联,因此具有热塑性和优良的硬度、韧性及耐应力开裂性等。清华大学采用过氧化二异丙苯(DCP)为交联剂对 UHMWPE 进行交联改性研究,将 DCP 的用量一般控制在 1% 以内,当 DCP 用量为 0.25% 时,UHMWPE 的冲击强度可提高 48%。随着 DCP 用量的增加,其热变形温度也得到提高。

(2) 偶联剂交联 偶联剂主要有乙烯基硅氧烷和丙烯基硅氧烷这两类硅烷偶联剂。常用的有乙烯基三甲氧基硅烷和乙烯基三乙氧基硅烷。偶联剂通常由过氧化物引发,常用的是 DCP,催化剂为有机锡衍生物。由于过氧化物也发生交联,为控制交联度,应严格控制过氧化物的用量。硅烷交联 UHMWPE 的成型过程为:首先使过氧化物受热分解为化学活性很高的游离基,这些游离基夺取聚合物分子中的氢原子,使聚合物主链变为活性游离基,然后与硅烷产生接枝反应,接枝后的 UHMWPE 在水及硅醇缩合催化剂的作用下发生水解缩合而形成交联键,即制得硅烷交联 UHMWPE。

2.2 辐射交联改性

辐射交联改性是采用电子射线或 γ 射线直接对 UHMWPE 制品进行照射使其分子发生交联。在一定剂量的电子射线或其它射线的作用下,UHMWPE 分子中的一部分主链或侧链被切断,产生一定量的自由基,这些自由基彼此结合,在 UHMWPE 内部形成交联链,达到交联改性的目的。辐射交联反应主要发生在聚合物表面,不影响其内部结构和性能。经一定剂量辐照后,UHMWPE 的耐蠕变性、耐油性和硬度等物理性能会得到一定的改善。用 γ 射线对人造 UHMWPE 关节进行辐射时,可起到消毒的作用,与此同时使其发生交联,可增强人造关节的硬度和亲水性,且使耐蠕变性能得以提高,从而延长其使用寿命。另外,利用辐射交联将 UHMWPE 与 PTFE 接枝结合也可改善 UHMWPE 的耐磨性和耐蠕变性。

此外,也可通过热处理对 UHMWPE 进行改性。比如把 UHMWPE 粉末在 140 ~ 275℃ 下进行 1 ~ 30 min 的短期加热(瞬时加热不会引起降解),可大幅提高 UHMWPE 的某些物理力学性能,如透明性、低温力学性能,并减小制品的表面粗糙度。

3 聚合物填充改性

聚合物填充工艺是高分子合成中的一种新型聚合方法,它是把填料进行表面处理后,使其粒子表面形成活性中心,

在聚合过程中让乙烯、丙烯等烯烃类单体在填料粒子表面聚合,形成紧密包裹粒子的树脂,最后得到具有独特性能的复合材料。它除具有掺混型复合材料的性能外,还有自身的特性,即在不必熔融树脂的条件下可保持填料的形状,制备成粉状或纤维状复合材料,另外还不受填料与 UHMWPE 组成比的限制,一般可任意设定填料的含量,且所得复合材料质地均匀,这就使得该复合材料的拉伸强度、冲击强度与 UHMWPE 相差不大,而且该复合材料的硬度、弯曲强度尤其是弯曲弹性模量比纯 UHMWPE 高得多,复合材料的热力学性能也得到较好的改善。

通过向聚合体系中加入氢或其它链转移剂,可以控制 UHMWPE 的分子量大小,使得 UHMWPE 更易于加工。比如,加入含结晶水的氧化铝、二氧化硅、水不溶性硅酸盐、碳酸钙、碱式碳酸铝钠、羟基硅灰石、磷酸钙等可以制成高模量的均相聚合填充 UHMWPE 复合材料;用硅藻土和高岭土为填料合成的 UHMWPE 复合材料,综合性能优于共混型复合材料。

4 自增强改性^[10]

在 UHMWPE 树脂中加入 UHMWPE 纤维,由于基体树脂与纤维具有相同的化学特征,因此两者相容性好,界面结合力强,可获得力学性能优良的复合材料。UHMWPE 纤维的加入可使 UHMWPE 复合材料的拉伸强度、弹性模量、冲击强度、耐蠕变性等大为提高。与纯 UHMWPE 相比,体积分数 60% 的 UHMWPE 纤维填充 UHMWPE 可使其最大应力和弹性模量分别提高 160% 和 60%。这种自增强的 UHMWPE 复合材料尤其适用于生物医学上的承重部件、人造关节的整体替换等方面,其体积磨损率很小,可提高其使用寿命。

5 结语

经过人们对 UHMWPE 改性技术的不断研究,UHMWPE 的综合性能日益提高,应用前景更加广泛。但是这种研究还处于很不完善的阶段,今后的改性研究应着重于聚合物填充改性和 UHMWPE 的自增强改性。聚合物填充改性作为一种新型工艺,工艺条件的变化对材料性能影响很大,需要人们进一步完善。其次 UHMWPE 自增强材料应用领域的特殊性,要求在其改性方面的研究更深入,以利于该材料在生物医学方面得到更好地应用。总之,在针对 UHMWPE 不足之处进行的改性研究过程中,必将推出更加完善的工艺和配方,随着时间的推移和更多新产品的开发和研制,相信这种新材料将越来越显出其旺盛的生命力。

参考文献

- 1 刘廷华,等.工程塑料应用,2001,29(9):1
- 2 徐凌秀,等.塑料加工,1999(4):17
- 3 伍学诚,等.工程塑料应用,2001,29(5):46
- 4 何继敏,等.塑料,1998(1):34
- 5 孙振国,等.化学建材,2000(8):4
- 6 刘广建.现代塑料加工应用,1998,10(4):7
- 7 周晓谦,等.贵州化工,2004,29(5):16
- 8 明艳,等.塑料科技,2002(2):31

9 魏文杰,中国塑料,1998,12(9):21

10 周晓谦,齐鲁石油化工,2004,32(4):289

MODIFICATION PROGRESS OF ULTRA-HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE

Xiang Dong, Cui Xiaoming

(Research institute of Beijing Yanshan Petrochemical Co., Beijing 102550, China)

ABSTRACT The research progress of improving ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) processing property and physical property, such as physical modification, chemical modification, polymer filler modification and self-enhancing modification is summarized according to the defect of being difficult to process caused by the low melt flow rate, high melting point and high melt viscosity. The development direction of UHMWPE is pointed out.

KEYWORDS ultra-high molecular weight polyethylene, modification, progress

国内塑机市场竞争激烈

据业界人士预测,未来我国塑机主要消费市场将呈如下趋势:注塑机在南方销量较大,并逐步向北方扩散;地膜机市场主要集中在山东、河北等缺水省份;压延机则集中在广东佛山一带,而且塑机用户正以地毯方式扩张。由于目前塑料机械行业发展迅速,许多过去生产机床和军工产品的企业也开始生产塑料机械,再加上新兴的塑机个体、集体企业发展迅猛,使普通型塑机市场竞争相当激烈。从塑机需求量分析,预计2005年和2010年分别为7.5万台和10万台。其中,注塑机约占35%,挤出机组约占25%,中空成型机约占5%,其它塑机约占35%。中外合资企业在行业中数量虽然不多,但具有强大的竞争实力。

(丛笙)

道恩公司开发玻纤增强型PPS

山东道恩工程塑料公司最近成功开发出40%、50%、60%玻纤增强聚苯硫醚(PPS)。PPS是一种兼具热塑性树脂和热固性树脂特性的聚合物,若与玻璃纤维、无机填料和其它高分子材料复合,可制成各种性能优异的工程塑料及合金,其综合性能相当好,耐高温、耐腐蚀、耐辐射、不燃烧、无毒无味,力学性能和电性能优异,制品尺寸稳定性突出。它可采用几乎所有的塑料加工方法如喷涂、注塑、挤出、吹制和灌封等进行加工,亦可对制品进行二次加工,故用途广泛。该特种工程塑料以前大多依赖进口,随着四川得阳千吨级PPS生产线的投入运行,国产料供应量开始增加。据悉,该公司下一步还将开发填料增强型PPS、PPS/PP0、PPS/PA合金等产品。

(忠辉)

环保型PVC木塑板材生产线试车成功

青岛顺德塑料机械有限公司自行研发的环保型PVC木塑板材生产线近日试车成功并投放市场,从而一举改变了我国生产木塑板材依赖进口设备的历史。该木塑板材生产线符合国家产业政策,属国内首创,各项技术经济指标均达到国际先进水平,完全可替代进口设备,具有良好的经济和社会效益。

该生产线是通过引进国外先进技术并经消化吸收研制成功的,其主要电器元件均采用进口产品,自动化程度高,生产速度快,操作简便,价格不足同类国外进口设备的1/10。用该设备挤出成型生产的木塑板质量达到国外同类产品标准要求。

(茂林)

复合材料助“神六”遨游太空

我国“神六”载人飞船发射成功后,全国人民沉浸在喜悦之中。令复合材料行业自豪的是,“神六”采用了多项复合材料新技术,其中大型先进复合材料结构件主要用于推进舱内安装变轨发动机、氧化剂储罐、燃料储罐等。

经专家测算,采用这种材料后,“神六”飞船的结构减轻30%以上,从而保持了飞船在空间激烈交变的温度环境下结构尺寸的稳定性,有利于提高推进系统的精度。

同时因材料良好的减震性能也提高了飞船上仪器设备的稳定性。飞船仪表板位于舱内航天员座椅的前方,被称为返回舱心脏的大型仪表板上,安装着各种仪器仪表,它在发射和返回过程中的作用举足轻重。海上应急浮囊系统为返回舱应急返回到海上时提供稳定作用。

(雄伟)

广东省揭西县塔头东兴塑胶厂

本厂专业生产热塑性弹性体(TPE)材料

其主要产品有:

1. TPV动态硫化EPDM/PP,具有优异的弹性和耐温、耐油、耐候性能,相当于Santoprene的性能;
2. 笔套专用料,手感好,具有亚光效果;
3. 汽车防尘罩专用料;
4. 密封条专用料,具有优异的耐候、耐臭氧性能。

欢迎惠顾! 欢迎来电、来函、来人垂询!

地址: 广东省揭西县塔头东兴塑胶厂

电话/传真: (0663) 5729700

联系人: 吴小姐

邮编: 515436

手机: 13642465216

