

开发与应用

纳米粒子改性超高分子量聚乙烯的性能研究

侯慧玉¹ 冯彦洪²

(1. 广州工程技术职业学院石化工程系, 广州 510075;

2. 华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心, 广州 510641)

摘 要 采用流动性较高的高密度聚乙烯为流动改性剂, 纳米 SiO_2 为成核剂, 乙烯-丙烯酸酯类共聚物为相容剂, 对超高分子量聚乙烯(UHMWPE)进行了加工性能和机械性能等的改性研究。结果表明: 高密度聚乙烯用量为 10%~15%、纳米 SiO_2 用量为 2%~3%、相容剂用量为 8%~10% 时, 得到的复合改性聚合物的力学性能和耐磨耗性均不逊于国内外市场上知名产品, 综合性能良好。

关键词 超高分子量聚乙烯, 改性, 力学性能, 磨耗性

Study on performance of the UHMWPE modified by anoparticles

Hou Huiyu¹ Feng Yanhong²

(1. Department of Petroleum Chemical Engineering, Guangzhou Institute of Technology, Guangzhou 510075; 2. National Engineering Research Center of the New Polymer Molding Equipment, South China University of Technology, Guangzhou 510641)

Abstract The modified research of processability and mechanical performance to Ultra-high molecular weight polyethylene(UHMWPE) was did using high-density polyethylene as flow modifier, nano-silica as nucleating agent, and ethylene-acrylate copolymer as compatilizer. The results shown that modified polymer had comprehensive performance as good as well-known products of domestic and international market in mechanical performance and abrasion resistance.

Key words ultra-high molecular weight polyethylene, modification, mechanical performance, abrasion resistance

分子量高达 150 万以上的聚乙烯通常被称为超高分子量聚乙烯(UHMWPE), 由于它具有非常高的相对分子质量, 从而赋予它许多普通聚乙烯没有的优异性能, 是一种性能优异的新型工程塑料^[1]。但也有很多不足, 如分子链容易发生链缠结, 熔体黏度高, 易发生熔体破裂, 给成型加工带来困难; 另外, 还有抗磨粒磨损能力差、热变形温度低等缺陷^[2-3]。为使其能应用于条件高要求高的某些场合, 需对 UHMWPE 性能进行适当改性, 即在不影响 UHMWPE 性能的基础上, 提高其熔体流动性, 或针对 UHMWPE 自身性能的缺点进行复合改性(如改进熔体流动性、抗静电性、耐热性、表面硬度及阻燃性等)^[4-5]。

目前, 针对超高分子量聚乙烯的加工改性主要

有如下几种方法^[5]: 与相对分子量较低的、流动性较好的聚烯烃共混添加流动改性剂, 降低熔体黏度通过与液晶聚合物的混合, 制得原位复合材料, 既起到增强效果, 又改善 UHMWPE 的加工流动性, 通过添加无机填料包括纳米无机填料达到改善流动性的目的。用玻璃微珠、玻璃纤维、云母、滑石粉、 SiO_2 、 Al_2O_3 、二硫化铝、炭黑等材料对 UHMWPE 进行填充改性, 可使表面硬度、刚度、蠕变性、弯曲强度、热变形温度得到较好地改善。目前, 实际应用比较多的纳米 UHMWPE 填充复合材料有: UHMWPE/纳米陶瓷复合材料、UHMWPE/黏土纳米复合材料、UHMWPE/碳纳米管复合材料、UHMWPE/纳米金属复合材料、液晶增强纳米 UHMWPE 复合材料和 UHMWPE 纳米液晶自增强改性材料等^[6-15],

基金项目: 广东省普通高校创新团队项目(自然科学)(2017GKCXTD006)

作者简介: 侯慧玉(1976-), 女, 博士, 工程师, 主要从事石油化工及精细化工产品的教学与科研工作。

而有关纳米 SiO_2 填充改性 UHMWPE 性能的报道较少。战仁波等^[16]选用纳米 SiO_2 作为 UHMWPE 的改性剂,采用超声波振荡分散对 SiO_2 进行表面处理,研究了纳米 SiO_2 填充改性 UHMWPE 塑料的耐热性能。结果表明,少量纳米粒子的加入,在 UHMWPE 冷却结晶时能够起到异相成核剂的作用,使复合材料的结晶度变大,球晶粒径变小,从而对于改善复合材料的耐热性能及力学性能有所贡献。但是过多的添加纳米粒子,由于纳米粒子的团聚效应,效果则变得不明显。

无机纳米粒子直接与 UHMWPE 复合共混性差且界面结合强度不高,所以引入偶联剂对纳米粒子进行表面改性是提高纳米粒子与 UHMWPE 共混性和界面结合强度的最佳选择^[17-20]。纳米填充 UHMWPE 复合材料的制备方法主要是通过改性纳米材料与 UHMWPE 均匀混合后进行热压成型,其混合方法主要有液相超声分散法、机械共混法和液相辅助熔混法等,热压温度在 180~230℃ 之间^[2]。

本研究采用流动性较高的高密度聚乙烯(HDPE)作为流动改性剂,纳米 SiO_2 为成核剂,乙烯-丙烯酸酯类共聚物为相容剂,对 UHMWPE 进行了加工性能和机械性能等方面的改性研究。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

纯超高聚乙烯(2020),上海联乐化工科技有限公司;高密度聚乙烯(HDPE-DMD1158 粉料),齐鲁石化公司;高密度聚乙烯(HDPE-DMDA-8008),独山子石化公司;纳米 SiO_2 (R972 疏水型气相白炭黑),德国赢创德固赛公司;液体石蜡;硅油(聚二甲基硅氧烷),道康宁公司;硅烷类偶联剂(KH-570),山东优索化工科技有限公司;抗氧剂(Irganox1010 聚合物抗氧剂),巴斯夫公司;乙烯-丙烯酸酯共聚物(EMA,EMA1125AC),美国杜邦公司。

砂磨、分散、搅拌多用机(SFJ-400 型),上海现代环境工程技术有限公司;密炼机(Banbury-1L 实验型)、转矩流变仪(PLASTI-CORDER 型),德国 Brabender 公司;平板硫化机(KS100-HR 型),东莞市科盛实业有限公司;MTS 万能试验机(MTS 型),美特斯工业系统(中国)有限公司深圳分公司;冲击试验机(PIT 501J 型),深圳万测试验设备有限公司;磨耗仪(Taber-Taber5135 型),美国 TABER INDUSTRIES 公司;差示扫描量热仪(DSC,204 F1 型)、热失重测量仪(TG,209 F3Tarsus 型),德国耐

驰司;场发射扫描电子显微镜(SEM,Quanta FEG 250 型),FEI 公司。

1.2 实验方法

UHMWPE 基复合材料的制备采用模压成型,其工艺流程主要包括:混料、加料、闭模、预压、加热保压、保温保压、冷却脱模和清理模具。

(1)将经液体石蜡、硅油、偶联剂表面预处理后的纳米 SiO_2 与纯超高聚乙烯以及相容剂高速搅拌均匀配好的 UHMWPE 改性混合料(50g),在转矩流变仪和 Barbende 塑化仪上进行密炼实验,螺杆转速为 50r/min,温度为 200℃,时间为 15min。

(2)将密炼好的样品用平板硫化机热压成型为 1mm 的片材,热压温度为 200℃。预热 5min 后在 15MPa 下放气 10 次;然后热压 10min,压力为 15MPa,最后在冷压机上冷压 10min 定型。将压制的片材制成哑铃型拉伸样条。

(3)将密炼好的样品用平板硫化机热压成型为 10mm×10mm×4mm 的片材,热压温度为 200℃,压力为 15MPa,时间为 15min,然后将得到的片材在磨耗仪上测试磨耗性能。

1.3 分析方法

按照 GB1040/T—1992 塑料拉伸性能试验方法,在电子万能拉力机上进行拉伸性能实验,拉伸速度为 50mm/min,实验温度为 23℃;按照 ASTM D 256-10 进行塑料悬臂梁冲击试验;在磨耗仪上测试样品的磨耗性能,转速为 72r/min,转数 1000 转;将模压样品剪成细小碎片,称取 5mg 放于铝坩埚中,以 Al_2O_3 为参比物,气氛为氮气,以 10℃/min 的升温速度从 30℃ 升至 180℃,对试样进行 DSC 测试;将实验样条用液氮淬断,采用 SEM 观察淬断面形貌。

2 结果与讨论

2.1 改性聚合物性能对比

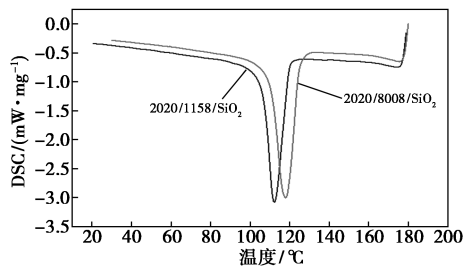
本实验选用了两种不同型号的高密度聚乙烯(HDPE),一种为齐鲁石化的 HDPE-DMD1158 粉料(DMD1158),另外一种为独山子石化的 HDPE-DMDA8008(DMDA8008),两种高密度聚乙烯所制改性聚合物分别记做的 2020/1158/ SiO_2 和 2020/8008/ SiO_2 ,两者的性能对比结果见表 1。

由厂家提供的数据可知,DMD1158 和 DMDA8008 的性能数据中最大的差别是熔体质量流动速率,DMD1158 为 1.7~2.5g/10min,DMDA8008 为 7.3g/10min,即 DMDA8008 的熔融流动性明显优于 DMD1158;由表 1 可见,2020/8008/ SiO_2 在拉

表 1 不同类型的 HDPE 改性聚合物性能比较

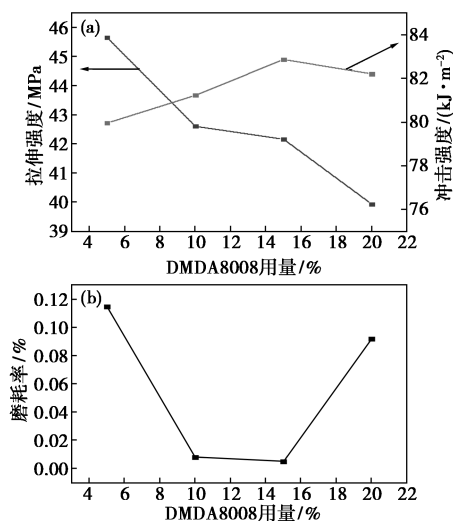
聚合物性能	2020/8008/SiO ₂	2020/1158/SiO ₂
拉伸性能		
拉伸强度/MPa	41.781	33.76
屈服应力/MPa	19.392	19.513
拉伸强度应变/%	416.98	374.79
屈服应变/%	19.27	16.54
拉伸弹性模/MPa	828.33	971.755
冲击强度/(kJ·m ⁻²)	82.87	61.10
磨损/%	0.005	0.038

伸性能、冲击性能和磨损性能上均优于 2020/1158/SiO₂ 体系。2020/1158/SiO₂ 和 2020/8008/SiO₂ 的 DSC 曲线见图 1。由图可见,2020/8008/SiO₂ 的结晶温度高于 2020/1158/SiO₂,证明了 8008 跟 UHMWPE 相容性更好,更适宜用于 UHMWPE 性能的改进。因此以下实验中,没特殊指明时,所用高密度聚乙烯均为 DMDA8008。

图 1 2020/1158/SiO₂ 和 2020/8008/SiO₂ 的 DSC 曲线图

2.2 DMDA8008 用量对改性聚合物性能的影响

DMDA8008 用量对改性聚合物性能的影响见图 2。

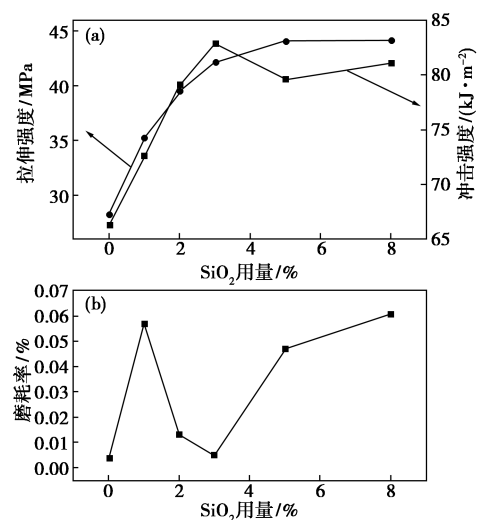
图 2 DMDA8008 用量对改性聚合物性能的影响
[(a)力学性能;(b)磨损性能]

由图可见,随着 DMDA8008 用量的增加,改性聚合物的拉伸强度呈下降趋势,主要是因为 HDPE 的分子量相比 UHMWPE 而言小很多,进而降低了改性聚合物的拉伸力学性能。当 DMDA8008 用量由 5%增加到 10%时,拉伸强度由 45.651MPa 下降至 42.61MPa,下降了 6.66%,而当 DMDA8008 用量由 10%增加到 15%时,拉伸强度由 42.61MPa 下降至 42.164MPa,仅下降 0.446MPa,下降幅度减小。同时,随着 DMDA8008 用量的增加,改性聚合物的冲击强度先上升,超过 15%后,有小幅度的下降,而磨损性能随 DMDA8008 用量的增加,呈先下降而后上升的趋势。

综合考虑改性聚合物的流动性、力学性能和磨损性能,DMDA8008 较适合的用量为 10%~15%。

2.3 纳米 SiO₂ 用量对改性聚合物性能的影响

SiO₂ 用量对改性聚合物力学性能和磨损性能的影响见图 3。由图可见,纳米 SiO₂ 材料改性 UHMWPE 能提高复合材料的硬度和刚性,从而使聚合物的抗拉伸性能和冲击性能等得到改善,适量的纳米材料填充聚合物显著地提高了材料的力学性能,纳米 SiO₂ 含量为 3%时,拉伸强度和冲击强度分别增加了 13.89MPa 和 16.55kJ/m²,磨损率仅为 0.005%。继续增加纳米 SiO₂ 用量,不仅熔融性变差,而且会填充导致材料引入缺陷使其强度降低、耐磨耗性也变差。

图 3 SiO₂ 用量对改性聚合物力学性能(a)和磨损性能(b)的影响

纳米 SiO₂ 粒子与 UHMWPE 之间存在的聚合物可以起到异相成核剂的作用^[12]。但是,前提是纳米颗粒在结晶性聚合物粒子中要有良好的分散状况,并且添加量不能太多,才能促进结晶过程,当纳

米粒子的添加量继续增大时,作为诱导结晶中心的粒子逐渐饱和,纳米粒子作为成核剂的作用逐渐降低,结晶温度不再明显升高,当纳米粒子含量再进一步增加时,纳米粒子的团聚体破坏了树脂基体的连续性,反而会使复合材料的结晶度有所下降。在填料含量较低的情况下,UHMWPE/纳米 SiO₂ 复合材料的结晶度随纳米粒子含量的增加而升高,也表明纳米粒子在一定程度上具有分散性。

进一步考察纳米 SiO₂ 含量为 3% 时,改性聚合物的断面形貌,SEM 结果见图 4。由图可见,SiO₂ 在实验改性体系中,有较好的分散。对于改性聚合物体系,从实验数据可知,SiO₂ 较适宜的用量为 2%~3%。

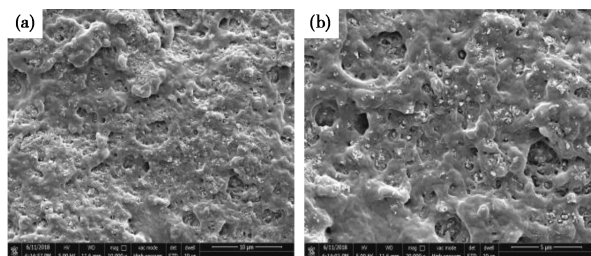


图 4 改性聚合物的断面 SEM 图

[(a)10000 倍;(b)20000 倍]

2.4 EMA 用量对改性聚合物性能的影响

为了提高纳米 SiO₂ 和 UHMWPE 的相容性,除了利用偶联剂对纳米 SiO₂ 进行表面预处理外,实验还选用了具有良好的聚合物相容性、卓越的热稳定性及出色的柔韧性和弹性的 EMA 作为相容剂。EMA 用量对改性聚合物性能的影响见图 5。

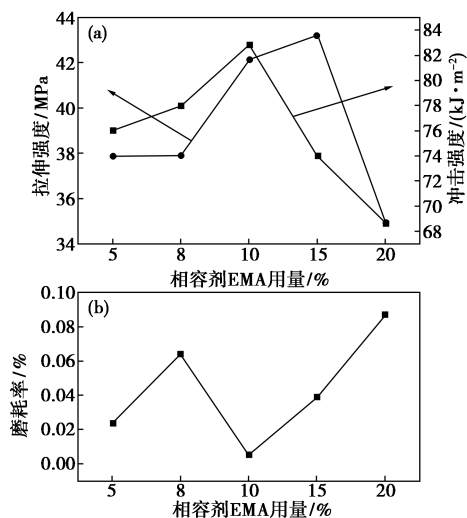


图 5 EMA 用量对改性聚合物性能的影响

由图可见,当 EMA 含量由 5% 增加到 10% 时,拉伸强度由 37.88MPa 增加至 42.16MPa,而当

EMA 含量超过 15%,继续增加到 20% 时,拉伸强度由 43.24MPa 下降至 34.94MPa,同时,随着 EMA 含量的增加,改性聚合物的冲击强度先上升后下降而后再上升,EMA 用量为 10% 时,其磨损降至最低。综合考虑改性聚合物的流动性、力学性能和磨损性能,EMA 较适合的用量为 8%~10%。

2.5 实验改性聚合物与国内外 UHMWPE 改性产品性能比较

表 2 列出了实验改性聚合物与国内外 UHMWPE 改性产品力学性能比较情况。

表 2 各类改性 UHMWPE 产品力学性能

性能	产品名称			
	J-350 (上海)	L-5000 (三井)	X-205 (Ticona)	改性聚合物 (自制)
拉伸性能				
拉伸强度/MPa	37.724	25.283	36.992	41.781
屈服应力/MPa	19.503	25.283	19.989	19.392
拉伸强度应变/%	305.93	8.71	473.26	416.98
屈服应变/%	13.44	8.71	15.95	19.27
拉伸弹性模量/MPa	1138.293	1780.746	878.168	828.33
冲击强度/(kJ·m ⁻²)	72.99	69.25	67.02	82.87
磨损/%	0.002	0.062	0.027	0.005

由表 2 可见,无论是拉伸性能、冲击性能、还是耐磨耗性能,自制改性聚合物都可与市场上知名公司改性聚合物产品相媲美,表现出优良的综合性能。

3 结论

以高密度聚乙烯为流动改性剂,纳米 SiO₂ 为成核剂,乙烯-丙烯酸酯类共聚物为相容剂,对 UHMWPE 进行改性研究,当流动改性剂用量为 10%~15%、成核剂用量为 2%~3%、相容剂用量为 8%~10% 时,所制改性聚合物的力学性能和耐磨耗性均不逊于国内外市场上知名产品,综合性能良好。

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,2001,3-5.
- [2] 苏荣锦.高性能超高分子量聚乙烯复合材料的制备与性能研究[D].株洲:湖南工业大学,2012.
- [3] 张海琛.基于拉伸流变的 UHMWPE 熔融挤出过程及其结构与性能研究[D].广州:华南理工大学,2016.
- [4] 何春霞,顾红艳.不同材料填充超高摩尔质量聚乙烯复合材料的力学性能分析[J].塑料工业,2002,30(5):29-31.

- [5] 张恒,王李波,高誉鹏,等.纳米改性增强超高分子量聚乙烯复合材料研究进展[J].材料导报 A,2016,30(5):33-38.
- [6] 雷毅,郭建良.纳米 ZnO 和 SiO₂ 共混填充 UHMWPE 复合材料的摩擦磨损行为[J].高分子材料科学与工程,2008,24(12):110.
- [7] 雷毅,郭建良.纳米粒子和聚四氟乙烯填充 UHMWPE 复合材料的摩擦磨损性能研究[J].润滑与密封,2007,32(5):23-26.
- [8] Shen Hongwang, He Lei, Fan Chunhua. Improving the integration of HDPE/UHMWPE blends by high temperature melting and subsequent shear [J]. Materials Letters, 2015, 138:247-250.
- [9] Wu Yincui, Cui Yihua, Jin Huailong. Study on the preparation and thermal shrinkage properties of nano-SiO₂/UHMWPE/HDPE blend microporous membranes [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(3):41321.
- [10] Xiong Dangsheng, Lin Jianming, Fan Dongli, et al. Wear of nano TiO₂/UHMWPE composites radiated by gamma ray under physiological saline water lubrication [J]. J Mater Sci Mater Medicine, 2007, 18(11):2131.
- [11] Fang Liming, Gao Ping, Leng Yang. High strength and bioactive hydroxyapatite nano-particles reinforced ultrahigh molecular weight polyethylene [J]. Composites Part B: Eng, 2007, 38(3):345.
- [12] Fang Laming, Leng Yang, Gao Ping. Processing and mechanical properties of HA/UHMWPE nanocomposites [J]. Biomaterials, 2006, 27(20):3701-3707.
- [13] Panin S V, Kornienko I A, Piriyaon S, et al. Antifriction nanocomposites based on chemically modified UHMWPE. part 1. mechanical and tribological properties of chemically modified UHMWPE [J]. J Friction Wear, 2011, 32(3):199.
- [14] Panin S V, Kornienko I A, Piriyaon S, et al. Antifrictional composites based on chemically modified UHMWPE. part 2. the effect of nanofillers on the mechanical and triboengineering properties of chemically modified UHMWPE [J]. J Friction Wear, 2011, 32(4):269.
- [15] Panin S V, Kornienko I A, Piriyaon S, et al. Antifrictional nanocomposites based on chemically modified UHMWPE. part 3. comparison of modification effect of compatibilizers on mechanical and tribotechnical properties [J]. J Friction Wear, 2012, 33(1):47.
- [16] 黄丽,战仁波,姜志国,等.纳米 SiO₂ 改性 UHMWPE 性能的研究[J].北京化工大学学报,2005,32(3):38-41.
- [17] 黄丽,郑旖旎,吕亚非,等.不同混合方式对超高分子量聚乙烯复合材料中填料粒子分散性的影响[J].北京化工大学学报,2006,33(1):105-107.
- [18] 肖时玉.超高分子量聚乙烯加工流动性和力学性能的研究[D].合肥:合肥工业大学,2015.
- [19] 王双.高流动性超高分子量聚乙烯改性材料的研究[D].青岛:山东科技大学,2015.
- [20] 关超.超高分子量聚乙烯及其纳米复合材料的链缠绕结构调控[D].宁波:宁波大学,2015.

收稿日期:2018-11-14

修稿日期:2019-11-04

(上接第 216 页)

- [6] Fuentes-Quezada E, De la Llave E, Halac E, et al. Bimodal mesoporous hard carbons from stabilized resorcinol-formaldehyde resin and silica template with enhanced adsorption capacity [J]. Chem Eng J, 2019, 360:631-644.
- [7] Cai X, Tan G, Deng Z, et al. Preparation of hierarchical porous carbon aerogels by microwave assisted sol-gel [J]. Process for Supercapacitors Polymers, 2019, 11(3):429-435.
- [8] Wang G, Hu X, Liu L, et al. Nitrogen-doping hierarchically porous carbon nanosheets for supercapacitor [J]. Journal of Materials Science-Materials in Electronics, 2018, 29(7):5363-5372.
- [9] Awadallah-F A, Al-Muhtaseb S A. Removal of crystal violet from wastewater using resorcinol-formaldehyde carbon xerogels [J]. Sep Sci Technol, 2016, 51(3):403-415.
- [10] 邵琰,李亦彪,汪红燕,等.碳气凝胶的改性探索及在染料废水中的吸附应用研究[J].无机盐工业,2015,47(8):60-64.
- [11] Wang G, Ling Z, Li C, et al. Ionic liquid as template to synthesize carbon xerogels by coupling with KOH [J]. Electrochem Commun, 2013, 31:31-34.
- [12] Sun W, Du A, Zhou B, et al. Ultra-low-density GNS/CA composite aerogels with ultra-high specific surface for dye removal [J]. J Sol-Gel Sci Technol, 2016, 80(1):68-76.
- [13] 辛勤,罗孟飞.现代催化研究方法[M].北京:科学出版社,2009,55-60.

收稿日期:2019-08-31

修稿日期:2019-11-20

欢迎登陆《化工新型材料》投稿系统, www.hgxx.org