



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109251390 A

(43)申请公布日 2019.01.22

(21)申请号 201810805042.0	<i>C08K 9/04</i> (2006.01)
(22)申请日 2018.07.20	<i>C08K 9/06</i> (2006.01)
(71)申请人 上海化工研究院有限公司	<i>C08K 7/14</i> (2006.01)
地址 200062 上海市普陀区云岭东路345号	<i>C08K 3/36</i> (2006.01)
(72)发明人 夏晋程 李志 叶晓峰 沈贤婷	<i>C08K 5/14</i> (2006.01)
冯玲英 赵文静 洪尉	<i>C08K 3/34</i> (2006.01)
(74)专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限 公司 31225	<i>C08K 3/04</i> (2006.01)
代理人 陈亮	<i>C08J 5/00</i> (2006.01)

(51) Int. Cl.
C08L 23/06(2006.01)
C08L 27/18(2006.01)
C08L 91/06(2006.01)
C08K 13/06(2006.01)
C08K 9/10(2006.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54)发明名称

超高分子量聚乙烯多用途耐磨润滑复合材料的制备方法

(57)摘要

本发明涉及超高分子量聚乙烯多用途耐磨润滑复合材料的制备方法,按重量份计,将1~10份GA助剂,1~10份GB助剂,1~10份GC助剂,1~10份GD助剂加入过量的乙醇溶液中利用超声波进行粉碎分散,然后进行机械搅拌分散,并在分散的过程中逐步添加100份超高分子量聚乙烯基体及0.1~1份改良交联剂,过滤烘干后即为超高分子量聚乙烯纳米复合材料。本发明制备的复合板材在提高润滑性和刚性的同时,保持了超高分子量聚乙烯优异的力学性能,其中拉伸强度>38MPa,断裂伸长率>300%,摩擦系数<0.20,球压痕硬度>30KJ/m²。本产品成本低,能广泛应用到铁路轨道交通等众多领域,具有良好的市场前景。

1. 超高分子量聚乙烯多用途耐磨润滑复合材料的制备方法,其特征在于,该方法按重量份计,将1~10份GA助剂,1~10份GB助剂,1~10份GC助剂,1~10份GD助剂加入过量的乙醇溶液中利用超声波进行粉碎分散,然后进行机械搅拌分散,并在分散的过程中逐步添加100份超高分子量聚乙烯基体及0.1~1份改良交联剂,过滤烘干后即为超高分子量聚乙烯纳米复合材料。

2. 根据权利要求1所述的超高分子量聚乙烯多用途耐磨润滑复合材料的制备方法,其特征在于,所述GA助剂为1份玻璃纤维表面是由喷枪喷洒1~10份偶联剂的乙醇溶液进行偶联处理,再加入1~15份超高分子量聚乙烯基体进行包覆制备,所述玻璃纤维进行二次粉碎成100~200 μm 的细小颗粒,所述偶联剂为二硫代氨基类偶联剂,添加三甲基硅烷,并稀释成1~5wt%的乙醇溶液。

3. 根据权利要求1所述的超高分子量聚乙烯多用途耐磨润滑复合材料的制备方法,其特征在于,所述GB助剂为1份聚四氟乙烯润滑剂表面是由喷枪喷洒1~10份偶联剂的乙醇溶液偶联处理,再加入1~15份超高分子量聚乙烯基体进行包覆制备,所述聚四氟乙烯润滑剂粘均分子量为5~30万。

4. 根据权利要求1所述的超高分子量聚乙烯多用途耐磨润滑复合材料的制备方法,其特征在于,所述GC助剂为1份纳米补强导热剂表面是由喷枪喷洒1~10份偶联剂的乙醇溶液偶联处理,再加入1~15份超高分子量聚乙烯基体进行包覆制备,所述纳米补强导热剂包括碳纳米管、纳米碳化硅、纳米二氧化硅或氮化铝中的一种或一种以上的混合物。

5. 根据权利要求1所述的超高分子量聚乙烯多用途耐磨润滑复合材料的制备方法,其特征在于,所述GD助剂为1份纳米润滑剂表面是由喷枪喷洒1~10份偶联剂的乙醇溶液偶联处理,再加入1~15份超高分子量聚乙烯基体进行包覆制备,所述纳米润滑剂包括碳纳米管、纳米二硫化钼、纳米石墨、液体石蜡或双硬脂酰胺中的一种或一种以上的混合物。

6. 根据权利要求1所述的超高分子量聚乙烯多用途耐磨润滑复合材料的制备方法,其特征在于,所述超高分子量聚乙烯基体为粘均分子量700~900万的超高分子量聚乙烯粉体。

7. 根据权利要求1所述的超高分子量聚乙烯多用途耐磨润滑复合材料的制备方法,其特征在于,所述的改良交联剂是由过氧化苯甲酰与过氧化二异丙苯或二叔丁基过氧化物中的一种或几种混合物。

超高分子量聚乙烯多用途耐磨润滑复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料复合领域,尤其是涉及一种超高分子量聚乙烯多用途耐磨润滑复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 超高分子量聚乙烯(UHMWPE)是分子量达150万以上的线性聚乙烯,具有高密度聚乙烯(HDPE)10倍以上的分子链长度,因此其分子结构虽与普通聚乙烯基本相同,UHMWPE材料的物理机械性能却远远超过了普通聚乙烯。作为一种热塑性工程塑料,UHMWPE能通过齐格勒法制备,利用乙烯单体在催化剂的作用下聚合而成,其密度介于 $0.920\sim 0.964\text{g}/\text{cm}^3$,热变形温度(0.46MPa)为 85°C ,熔点介于 $130\sim 136^\circ\text{C}$ 。UHMWPE的合成方法于1958年由德国科学家发明,并在20世纪60年代末,实现了产业化。美国的Hercules(赫尔克勒斯)公司,日本三井石油化学公司以及荷兰的DSM(帝斯曼)公司等随后相继实现较大规模产业化。它们是当今世界上超高分子量聚乙烯树脂原料的主要生产商。

[0003] 超高分子量聚乙烯的性能优势是它的耐磨性,它超过HDPE和PVC10倍,达PA66及PTFE的4倍;也比金属中的碳钢、黄铜等金属的耐磨性更好。优异的耐磨性赋予UHMWPE更长的使用寿命。经过改性后UHMWPE复合材料比其他材料具有更为突出的综合力学性能,特别是承载能力高、抗蠕变性能好、耐磨损性能突出,是高速铁路、公路桥梁支座理想的耐磨材料。UHMWPE也具有普通PE材料具备润滑性、抗化学性和通用HDPE具备的优良电性能。这些特性使它综合了大部分塑料的优越性能,具有很好的耐低温性、耐冲击、耐化学腐蚀、自身润滑、摩擦系数小、无毒环保和低吸水性、抗辐射性等性质。

[0004] 因此,研制UHMWPE耐磨复合材料的先进复合技术,完善其模压成型工艺,形成一套完整的具有自主知识产权的多用途耐磨润滑复合材料制品开发是当务之急。形成成型工程化技术体系,实现UHMWPE耐磨润滑复合材料的国产化并接驳与高铁行业高端工程材料应用的联系,并更能适应载荷量更大、相对位移速度更快、累计滑动位移量更长和耐磨要求更高的工作环境,成为高速铁路、公路桥梁支座理想的耐磨润滑材料。对加速高性能工程材料尖端制品产业结构升级具有积极的作用。另外,作为基础性的高新技术材料,UHMWPE耐磨润滑复合材料的开发必将促进其在相关应用领域的应用研究,从而对其他相关产业形成良好的辐射效应和带动效应,将具有显著的经济效益和社会效益。可以预料,高性能改性超高分子量聚乙烯复合耐磨材料将在铁路运输等诸多领域中有广阔的应用前景。

发明内容

[0005] 本发明的目的就是为了解决上述现有技术存在的缺陷而提供一种超高分子量聚乙烯多用途耐磨润滑复合材料的制备方法。

[0006] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0007] 一种超高分子量聚乙烯多用途耐磨润滑复合材料的制备方法,按重量份计,将1~10份GA助剂,1~10份GB助剂,1~10份GC助剂,1~10份GD助剂加入过量的乙醇溶液中利用

超声波进行2h粉碎分散,随后15min进行机械搅拌分散,并在分散的过程中逐步添加100份超高分子量聚乙烯基体及0.1~1份改良交联剂,过滤烘干后即为超高分子量聚乙烯纳米复合材料。

[0008] 还可以在得到的超高分子量聚乙烯纳米复合材料的表面添加0.5~1份聚四氟乙烯作为润滑层,进行模压成型成复合板材,成型温度在200~240℃。

[0009] 所述的超高分子量聚乙烯基体可为粘均分子量700~900万的超高分子量聚乙烯粉体。

[0010] 所述的GA助剂可以是1份玻纤表面由喷枪喷洒1~10份偶联剂的乙醇溶液偶联处理,再加入1~15份超高分子量聚乙烯基体进行包覆制备。

[0011] 所述的玻纤可以是进行过二次粉碎成100~200 μm 的玻纤细小颗粒。

[0012] 所述的偶联剂的乙醇溶液为二硫代氨基类,添加少量三甲基硅烷,并稀释成1~5%的乙醇溶液。

[0013] 所述的GB助剂可以是1份聚四氟乙烯润滑剂表面由喷枪喷洒1~10份偶联剂的乙醇溶液偶联处理,再加入1~15份超高分子量聚乙烯基体进行包覆制备。

[0014] 所述的聚四氟乙烯润滑剂粘均分子量可为5~30万。

[0015] 所述的GC助剂可以是1份纳米补强导热剂表面由喷枪喷洒1~10份偶联剂的乙醇溶液偶联处理,再加入1~15份超高分子量聚乙烯基体进行包覆制备。

[0016] 所述的纳米补强导热剂包括碳纳米管、纳米碳化硅、纳米二氧化硅、氮化铝中的一种或一种以上的混合物。

[0017] 所述的GD助剂可以是1份纳米润滑剂表面由喷枪喷洒1~10份偶联剂的乙醇溶液偶联处理,再加入1~15份超高分子量聚乙烯基体进行包覆制备。

[0018] 所述的纳米润滑剂剂包括碳纳米管、纳米二硫化钼、纳米石墨、液体石蜡、双硬脂酰胺中的一种或一种以上的混合物。

[0019] 所述的改良交联剂可以是过氧化苯甲酰与过氧化二异丙苯、二叔丁基过氧化物中的一种或几种混合物。

[0020] 所述的表面润滑层聚四氟乙烯粘均分子量为100~200万。

[0021] 该方法制备的超高分子量聚乙烯复合材料在提高润滑性和刚性的同时,保持了超高分子量聚乙烯优异的力学性能,其中拉伸强度 $>38\text{MPa}$,断裂伸长率 $>300\%$,摩擦系数 <0.20 ,球压痕硬度 $>30\text{KJ}/\text{m}^2$ 。本产品成本低,能广泛应用到铁路轨道交通等众多领域,具有良好的市场前景。

[0022] 本发明有别于传统机械共混的UHMWPE配方,利用无机纳米材料增强增韧:利用纳米材料提升复合材料的结晶性、热传导性能,增强材料的力学性能以及分子链的热变形能力。微观层面降低复合材料的摩擦系数:利用无机及有机纳米润滑剂的协同效应,降低UHMWPE制品的表面能,减少UHMWPE分子链的断裂,降低UHMWPE整个制品的摩擦系数以及耐磨性能。同时利用反应交联提升UHMWPE耐磨制品的热力学性能:通过反应交联,高分子链间的作用力增大,表现出物理力学性能提高,特别是拉伸强度、球压痕硬度等刚性指标有显著的提高。

[0023] 本发明解决了纳米添加剂的分散性、稳定性与取向问题。由于纳米组分粒径小、比表面积大,极易形成尺寸较大的团聚体,纳米组分的团聚和滑移使其不能起到有效的增强

作用。难以发挥纳米相的作用。因此,纳米组分在基体中的分散是制备UHMWPE耐磨专用料的关键。解决方法是通过预混和多步分散,以及溶液分散的方法,提高纳米在体系中分散和增塑的效果。

[0024] 本发明解决了交联剂的改良与添加量。合适的交联品种与用量会使UHMWPE基体具有体型结构,分子链间不易产生相对滑移,性能上同时具有热可塑性和优良的韧性以及其他优异的力学强度。避免过多交联导致成型制品的结晶度和韧性下降。通过实验建模得到最优化配比和用量,并在共混时最后单独添加入溶液共混,避免与其他添加组分过早交联。

具体实施方式

[0025] 下面结合具体实施例对本发明进行详细说明。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0026] 实施例1

[0027] 将1.5份GA助剂,8份GB助剂,8份GC助剂,1.5份GD助剂加入过量的乙醇溶液中利用超声波进行2h粉碎分散,随后15min进行机械搅拌分散,并在分散的过程中逐步添加100份超高分子量聚乙烯基体及0.6份改良交联剂,过滤烘干后即为超高分子量聚乙烯纳米复合材料。然后在表面添加0.8份聚四氟乙烯作为润滑层,进行模压成型成复合板材,成型温度在200℃。

[0028] 复合板材具体性能指标如表1所示。

[0029] 实施例2

[0030] 将3份GA助剂,9份GB助剂,9份GC助剂,3份GD助剂加入过量的乙醇溶液中利用超声波进行2h粉碎分散,随后15min进行机械搅拌分散,并在分散的过程中逐步添加100份超高分子量聚乙烯基体及1份改良交联剂,过滤烘干后即为超高分子量聚乙烯纳米复合材料。然后在表面添加0.9份聚四氟乙烯作为润滑层,进行模压成型成复合板材,成型温度在200℃。

[0031] 复合板材具体性能指标如表1所示。

[0032] 实施例3

[0033] 将8份GA助剂,5份GB助剂,5份GC助剂,8份GD助剂加入过量的乙醇溶液中利用超声波进行2h粉碎分散,随后15min进行机械搅拌分散,并在分散的过程中逐步添加100份超高分子量聚乙烯基体及0.5份改良交联剂,过滤烘干后即为超高分子量聚乙烯纳米复合材料。然后在表面添加0.5份聚四氟乙烯作为润滑层,进行模压成型成复合板材,成型温度在210℃。

[0034] 复合板材具体性能指标如表1所示。

[0035] 实施例4

[0036] 将6份GA助剂,3份GB助剂,3份GC助剂,6份GD助剂加入过量的乙醇溶液中利用超声波进行2h粉碎分散,随后15min进行机械搅拌分散,并在分散的过程中逐步添加100份超高分子量聚乙烯基体及0.4份改良交联剂,过滤烘干后即为超高分子量聚乙烯纳米复合材料。然后在表面添加0.3份聚四氟乙烯作为润滑层,进行模压成型成复合板材,成型温度在210℃。

[0037] 复合板材具体性能指标如表1所示。

[0038] 实施例5

[0039] 将4份GA助剂,7份GB助剂,7份GC助剂,4份GD助剂加入过量的乙醇溶液中利用超声波进行2h粉碎分散,随后15min进行机械搅拌分散,并在分散的过程中逐步添加100份超高分子量聚乙烯基体及0.2份改良交联剂,过滤烘干后即为超高分子量聚乙烯纳米复合材料。然后在表面添加0.4份聚四氟乙烯作为润滑层,进行模压成型成复合板材,成型温度在220℃。

[0040] 复合板材具体性能指标如表1所示。

[0041] 实施例6

[0042] 将2份GA助剂,6份GB助剂,6份GC助剂,2份GD助剂加入过量的乙醇溶液中利用超声波进行2h粉碎分散,随后15min进行机械搅拌分散,并在分散的过程中逐步添加100份超高分子量聚乙烯基体及0.1份改良交联剂,过滤烘干后即为超高分子量聚乙烯纳米复合材料。然后在表面添加0.7份聚四氟乙烯作为润滑层,进行模压成型成复合板材,成型温度在220℃。

[0043] 复合板材具体性能指标如表1所示。

[0044] 实施例7

[0045] 将9份GA助剂,6.5份GB助剂,6.5份GC助剂,9份GD助剂加入过量的乙醇溶液中利用超声波进行2h粉碎分散,随后15min进行机械搅拌分散,并在分散的过程中逐步添加100份超高分子量聚乙烯基体及0.3份改良交联剂,过滤烘干后即为超高分子量聚乙烯纳米复合材料。然后在表面添加0.8份聚四氟乙烯作为润滑层,进行模压成型成复合板材,成型温度在230℃。

[0046] 复合板材具体性能指标如表1所示。

[0047] 实施例8

[0048] 将5份GA助剂,5份GB助剂,5份GC助剂,5份GD助剂加入过量的乙醇溶液中利用超声波进行2h粉碎分散,随后15min进行机械搅拌分散,并在分散的过程中逐步添加100份超高分子量聚乙烯基体及0.7份改良交联剂,过滤烘干后即为超高分子量聚乙烯纳米复合材料。然后在表面添加0.2份聚四氟乙烯作为润滑层,进行模压成型成复合板材,成型温度在230℃。

[0049] 复合板材具体性能指标如表1所示。

[0050] 实施例9

[0051] 将7份GA助剂,4份GB助剂,4份GC助剂,7份GD助剂加入过量的乙醇溶液中利用超声波进行2h粉碎分散,随后15min进行机械搅拌分散,并在分散的过程中逐步添加100份超高分子量聚乙烯基体及0.2份改良交联剂,过滤烘干后即为超高分子量聚乙烯纳米复合材料。然后在表面添加0.1份聚四氟乙烯作为润滑层,进行模压成型成复合板材,成型温度在240℃。

[0052] 复合板材具体性能指标如表1所示。

[0053] 实施例10

[0054] 将6份GA助剂,8份GB助剂,8份GC助剂,6份GD助剂加入过量的乙醇溶液中利用超声波进行2h粉碎分散,随后15min进行机械搅拌分散,并在分散的过程中逐步添加100份超高

分子量聚乙烯基体及0.2份改良交联剂,过滤烘干后即为超高分子量聚乙烯纳米复合材料。然后在表面添加0.5份聚四氟乙烯作为润滑层,进行模压成型成复合板材,成型温度在240℃。

[0055] 复合板材具体性能指标如表1所示。

[0056] 实施例11

[0057] 一种超高分子量聚乙烯多用途耐磨润滑复合材料的制备方法,按重量份计,将10份GA助剂,1份GB助剂,1份GC助剂,10份GD助剂加入过量的乙醇溶液中利用超声波进行2h粉碎分散,随后15min进行机械搅拌分散,并在分散的过程中逐步添加100份超高分子量聚乙烯基体及1份改良交联剂,过滤烘干后即为超高分子量聚乙烯纳米复合材料。

[0058] 所述的超高分子量聚乙烯基体可为的超高分子量聚乙烯粉体。

[0059] 采用的GA助剂是1份玻纤表面由喷枪喷洒10份偶联剂的乙醇溶液偶联处理,再加入15份粘均分子量900万超高分子量聚乙烯基体进行包覆制备,玻纤是进行过二次粉碎成200 μm 的玻纤细小颗粒,偶联剂的乙醇溶液为二硫代氨基类,添加少量三甲基硅烷,并稀释成5wt%的乙醇溶液。

[0060] GB助剂是1份粘均分子量30万的聚四氟乙烯润滑剂表面由喷枪喷洒10份偶联剂的乙醇溶液偶联处理,再加入15份粘均分子量900万的超高分子量聚乙烯基体进行包覆制备,偶联剂的乙醇溶液为二硫代氨基类,添加少量三甲基硅烷,并稀释成5wt%的乙醇溶液。

[0061] GC助剂是1份纳米补强导热剂纳米二氧化硅表面由喷枪喷洒10份偶联剂的乙醇溶液偶联处理,再加入15份粘均分子量900万的超高分子量聚乙烯基体进行包覆制备,偶联剂的乙醇溶液为二硫代氨基类,添加少量三甲基硅烷,并稀释成5wt%的乙醇溶液。

[0062] GD助剂是1份纳米润滑剂液体石蜡表面由喷枪喷洒10份偶联剂的乙醇溶液偶联处理,再加入15份粘均分子量900万的超高分子量聚乙烯基体进行包覆制备,偶联剂的乙醇溶液为二硫代氨基类,添加少量三甲基硅烷,并稀释成5wt%的乙醇溶液。

[0063] 改良交联剂是过氧化苯甲酰、二叔丁基过氧化物的混合物。

[0064] 复合板材具体性能指标如表1所示。

[0065] 实施例12

[0066] 一种超高分子量聚乙烯多用途耐磨润滑复合材料的制备方法,按重量份计,将1份GA助剂,10份GB助剂,10份GC助剂,1份GD助剂加入过量的乙醇溶液中利用超声波进行2h粉碎分散,随后15min进行机械搅拌分散,并在分散的过程中逐步添加100份粘均分子量700万的超高分子量聚乙烯基体及0.1份改良交联剂,过滤烘干后即为超高分子量聚乙烯纳米复合材料。

[0067] 采用的GA助剂是1份玻纤表面由喷枪喷洒1份偶联剂的乙醇溶液偶联处理,再加入1份超高分子量聚乙烯基体进行包覆制备。上述玻纤可以是进行过二次粉碎成10 μm 的玻纤细小颗粒,偶联剂的乙醇溶液为二硫代氨基类,添加少量三甲基硅烷,并稀释成1wt%的乙醇溶液。

[0068] GB助剂是1份粘均分子量5万的聚四氟乙烯润滑剂表面由喷枪喷洒1份偶联剂的乙醇溶液偶联处理,再加入1份粘均分子量700万超高分子量聚乙烯基体进行包覆制备,偶联剂的乙醇溶液为二硫代氨基类,添加少量三甲基硅烷,并稀释成1wt%的乙醇溶液。

[0069] GC助剂是1份纳米补强导热剂纳米碳化硅表面由喷枪喷洒1份偶联剂的乙醇溶液

偶联处理,再加入1份粘均分子量700万的超高分子量聚乙烯基体进行包覆制备,偶联剂的乙醇溶液为二硫代氨基类,添加少量三甲基硅烷,并稀释成1wt%的乙醇溶液。

[0070] GD助剂是1份纳米润滑剂纳米石墨表面由喷枪喷洒1份偶联剂的乙醇溶液偶联处理,再加入1~15份超高分子量聚乙烯基体进行包覆制备。

[0071] 改良交联剂是过氧化苯甲酰与过氧化二异丙苯的混合物。

[0072] 以上对本发明的具体实施例进行了描述。需要理解的是,本发明并不局限于上述特定实施方式,本领域技术人员可以在权利要求的范围内做出各种变形或修改,这并不影响本发明的实质内容。

[0073] 复合板材具体性能指标如表1所示。

[0074] 表1实施例超高分子量聚乙烯耐磨润滑复合板材性能测试数据

[0075]

实施例	密度 /g · cm ⁻³	拉伸强度 /MPa	断裂伸长 率/%	球压痕硬 度/N · mm ⁻²	摩擦系数
1	0.9324	39.5	382.0	33.5	0.1713
2	0.9351	42.1	355.0	35.7	0.1672
3	0.9327	43.2	357.0	36.0	0.1663
4	0.9333	39.8	384.0	33.9	0.1705
5	0.9314	41.5	377.0	34.7	0.1684
6	0.9345	39.0	386.0	33.2	0.1718
7	0.9304	44.8	341.0	36.8	0.1642
8	0.9335	40.4	376.0	34.2	0.1715
9	0.9312	41.7	362.0	34.9	0.1692
10	0.9320	43.6	351.0	36.3	0.1654
11	0.9339	40.2	360.0	34.5	0.1673
12	0.9357	41.0	363.0	35.0	0.1658

[0076]

UHMWPE 基体	0.9412	33.10	418.0	29.5	0.2134
--------------	--------	-------	-------	------	--------

[0077] 通过助剂体系的处理和添加,复合材料与UHMWPE基体的性能相比,强度和刚性大幅度提升,润滑性显著提高,从而改善了复合产品的使用寿命和实用性。