



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109251389 A

(43)申请公布日 2019.01.22

(21)申请号 201810804140.2

(22)申请日 2018.07.20

(71)申请人 上海化工研究院有限公司

地址 200062 上海市普陀区云岭东路345号

(72)发明人 李志 洪尉 赵文静 冯玲英

沈贤婷 夏晋程

(74)专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限

公司 31225

代理人 杨元焱

(51) Int. Cl.

C08L 23/06(2006.01)

C08J 3/28(2006.01)

C08J 3/24(2006.01)

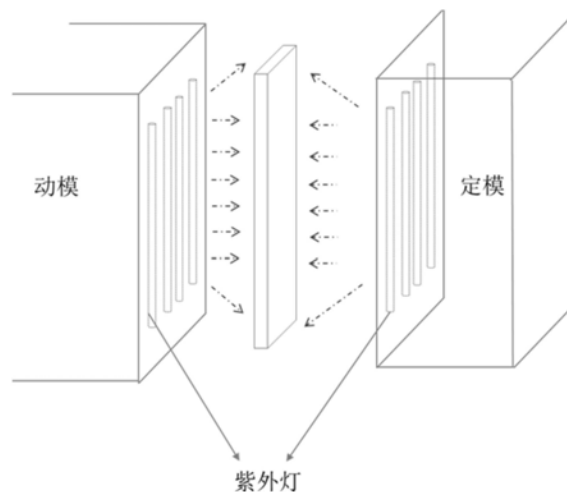
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

光辐照交联超高分子量聚乙烯注塑复合材料的制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种光辐照交联超高分子量聚乙烯注塑复合材料的制备方法,首先低分子量聚烯烃材料与光交联剂进行复合,复合后的低分子量聚烯烃再与超高分子量聚乙烯复配,制备出光交联超高分子量聚乙烯注塑级复合材料,然后在注塑成型阶段联合紫外辐照技术,实现光交联超高分子量聚乙烯注塑制品的制备。本发明首次将光交联技术应用于超高分子量聚乙烯注塑成型中,制备成超高分子量聚乙烯光交联制品,该方法使得注塑制品耐磨性能显著提升,具备简便、成本低、反应条件温和以及适用基体广泛的特性,具有良好发展前景。



1. 一种光辐照交联超高分子量聚乙烯注塑复合材料的制备方法,其特征在于,该制备方法为:低分子量聚烯烃与光交联剂复合,复合后的低分子量聚烯烃再与超高分子量聚乙烯复配,注塑成型保压完成后进行紫外光辐照,即制得光交联的超高分子量聚乙烯注塑复合材料。

2. 根据权利要求1所述的一种光辐照交联超高分子量聚乙烯注塑复合材料的制备方法,其特征在于,所述低分子量聚烯烃与超高分子量聚乙烯为粉体材料,所述超高分子量聚乙烯的分子量为100~650万、分子量分布 >4.0 。

3. 根据权利要求1所述的一种光辐照交联超高分子量聚乙烯注塑复合材料的制备方法,其特征在于,所述低分子量聚烯烃分子量为2~8万、分子量分布 <4.5 、熔融指数 $>10\text{g} \cdot 10\text{min}^{-1}$ (2.16Kg, 190°C)。

4. 根据权利要求1所述的一种光辐照交联超高分子量聚乙烯注塑复合材料的制备方法,其特征在于,所述光交联剂为光敏剂复配溶液,以1.0~5wt%的比例溶解在溶剂中,所述光敏剂复配溶液为二苯甲酮和/或氧杂蒽酮,所述二苯甲酮与氧杂蒽酮混合时,二苯甲酮与氧杂蒽酮的重量比为1:4~4:1。

5. 根据权利要求4所述的一种光辐照交联超高分子量聚乙烯注塑复合材料的制备方法,其特征在于,所述溶剂为丙酮和/或乙醇,所述丙酮与乙醇混合时,丙酮与乙醇的重量比为1:4~4:1。

6. 根据权利要求1所述的一种光辐照交联超高分子量聚乙烯注塑复合材料的制备方法,其特征在于,所述低分子量聚烯烃与光交联剂的重量比为1:4~1:1。

7. 根据权利要求1所述的一种光辐照交联超高分子量聚乙烯注塑复合材料的制备方法,其特征在于,所述超高分子量聚乙烯的质量分数为整个复合材料的40~80%。

8. 根据权利要求1所述的一种光辐照交联超高分子量聚乙烯注塑复合材料的制备方法,其特征在于,注塑成型模具的模仁表层材质采用石英玻璃,模具内层安装可发出紫外光的高压汞灯。

9. 根据权利要求1所述的一种光辐照交联超高分子量聚乙烯注塑复合材料的制备方法,其特征在于,注塑成型完成保压程序后,开启紫外辐照并引发交联反应,最后冷却定型完成后关闭紫外辐照。

10. 根据权利要求9所述的一种光辐照交联超高分子量聚乙烯注塑复合材料的制备方法,其特征在于,紫外辐照时,模具温度控制为90~110°C。

光辐照交联超高分子量聚乙烯注塑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,具体涉及一种光辐照交联超高分子量聚乙烯注塑复合材料的制备方法。

背景技术

[0002] 超高分子量聚乙烯(UHMW-PE)是一种线型结构的具有优异综合性能的热塑性工程塑料。世界上最早由美国AlliedChemical公司于1957年实现工业化,此后德国Hoechst公司、美国Hercules公司、日本三井石油化学公司等也投入工业化生产。我国于1964年最早研制成功并投入工业生产。限于当时条件,产物分子量约150万左右,随着工艺技术的进步,目前产品分子量可达100万~400万以上。

[0003] 超高分子量聚乙烯(UHMW-PE)的发展十分迅速,80年代以前,世界平均年增长率为8.5%,进入80年代以后,增长率高达15%~20%。而我国的平均年增长率在30%以上。1978年世界消耗量为12,000~12,500吨,而到1990年世界需求量约5万吨,其中美国占70%。

[0004] 超高分子量聚乙烯(UHMW-PE)平均分子量约35万~800万,因分子量高而具有其它塑料无可比拟的优异的耐冲击、耐磨损、自润滑性、耐化学腐蚀等性能。而且,超高分子量聚乙烯(UHMW-PE)耐低温性能优异,在-40℃时仍具有较高的冲击强度,甚至可在-269℃下使用。

[0005] 作为高分子材料加工成型工艺的重要方法,注塑技术一直应用于材料的成型加工并且在工业领域占有及其重要的地位,但是由于UHMWPE分子量大、临界剪切粘度低,注塑成型过程中容易分相且极难挤出,到目前为止注塑技术依然没有在UHMWPE领域成功大规模应用。尽快提高UHMW-PE制品的加工技术水平,实现高效率、高产量的工业化连续生产,是我国化工领域急需解决的一个难题。

[0006] 专利CN102850627公开了一种注塑级碳纤维增强超高分子量聚乙烯及其制备方法,有下列重量份的组分:超高分子量聚乙烯:45~75份;液晶高分子聚合物(LCP):5~20份;MA-POE:5~10份;碳纤维:15~35份,将所有原料在混合机中混合,经双螺杆挤出机,在200~240℃温度下经双螺杆挤出造粒机挤出造粒即得注塑级碳纤维增强超高分子量聚乙烯,本专利发明注塑级碳纤维增强超高分子量聚乙烯具有超韧、耐低温,高耐磨,高强度,尺寸稳定性好,导电,高刚性等优点,但是使用了液晶高分子以及其他组分,通用性较低且需要双螺杆造粒,成本较高。

[0007] 专利CN102898825公开了一种UHMWPE/PA66注塑用耐磨合金及其制备方法和用途,该UHMWPE/PA66注塑用耐磨合金是由50~90份PA66、6~40份UHMWPE、1.5~5份相容剂、1~3.5份硅油和1份硅胶粉制成,本专利添加UHMWPE基料份数较低,无法体现材料的优异性能,且无法在此基础上发展其他多功能材料,具有市场局限性。

[0008] 专利201410039847.0公开了一种膨胀石墨改性的注塑级超高分子量聚乙烯及其制备方法。其由重量比为60~100:5~50:1~10的超高分子量聚乙烯、高密度聚乙烯和膨胀石墨组成;制备方法是將超高分子量聚乙烯、高密度聚乙烯和膨胀石墨加入到橡塑密炼机

中密炼,然后通过破碎机破碎,最后挤出造粒。该专利需要挤出造粒,成本较高。

[0009] 目前为止在实现UHMWPE注塑成型技术方案中以使用流动改性剂最为通用,但是低分子量聚乙烯的加入会使耐磨性、力学性能降低,因此需要进一步改性处理。目前对聚乙烯体系的耐磨改性、力学性能改性最直接的方法即为交联处理,包括化学交联、硅烷交联、辐射交联等,由于在注塑体系中化学交联、硅烷交联会使得熔体粘度大幅度增加,此外在UHMWPE注塑复合材料本身注塑成型已经难度极大的情况下,化学交联、硅烷交联无法实现。

发明内容

[0010] 本发明的目的就是为了解决上述问题而提供一种光辐照交联超高分子量聚乙烯注塑复合材料的制备方法,将紫外辐照交联引入UHMWPE注塑成型体系,在不影响注塑体系粘度的情况下,利用低成本、反应温和的光交联体系实现制品的耐磨性能、力学性能提升,降低制品的线性膨胀系数,提升制品的尺寸稳定性。

[0011] 本发明的目的通过以下技术方案实现:

[0012] 一种光辐照交联超高分子量聚乙烯注塑复合材料的制备方法,该制备方法为:低分子量聚烯烃与光交联剂复合,复合后的低分子量聚烯烃再与超高分子量聚乙烯复配,注塑成型保压完成后进行紫外光辐照,即制得光交联的光辐照交联超高分子量聚乙烯注塑复合材料。

[0013] 优选地,所述低分子量聚烯烃与超高分子量聚乙烯为粉体材料,超高分子量聚乙烯的分子量为100~650万,其中超高分子量聚乙烯的分子量为100~650万、分子量分布 >4.0 ,低分子量聚烯烃分子量2~8万、分子量分布 <4.5 、熔融指数 $>10\text{g}\cdot 10\text{min}^{-1}$ (2.16Kg、190℃)。

[0014] 优选地,所述光交联剂为光敏剂复配溶液,以1.0~5wt%的比例溶解在溶剂中,所述光敏剂复配溶液为二苯甲酮和/或氧杂蒽酮,所述二苯甲酮与氧杂蒽酮混合时,二苯甲酮与氧杂蒽酮的重量比为1:4~4:1。

[0015] 优选地,所述溶剂为丙酮和/或乙醇,所述丙酮与乙醇混合时,丙酮与乙醇的重量比为1:4~4:1。

[0016] 优选地,所述低分子量聚烯烃与光交联剂的重量比为1:4~1:1。

[0017] 优选地,所述超高分子量聚乙烯的质量分数为整个复合材料的40~80%。

[0018] 优选地,注塑成型模具的模仁表层材质采用石英玻璃,模具内层安装可发出紫外光的高压汞灯。注塑成型完成保压程序后,开启紫外辐照并引发交联反应,最后冷却定型完成后关闭紫外辐照,紫外辐照时,模具温度控制为90~110℃。

[0019] 本发明首先将低分子量聚烯烃材料与光交联剂进行复合,而不是将整个复合体系与光交联剂复合,主要利用了低分子量聚烯烃在保压阶段会向制品表面分布,而交联剂与低分子量聚烯烃复合使光交联尽可能最大限度的分布于注塑制品表面,最大程度的实现注塑制品的表面光交联,如果与整体复合材料复合则会使部分交联剂分布于注塑制品内部,交联效果会降低;其次在注塑成型保压完成后实现光交联,主要利用了注塑成型保压完成后熔体处于熔融状态,紫外线对注塑制品的穿透率最大,能够最大程度的引发光交联反应厚度,此外紫外交联利用光引发交联,完全不影响熔体在螺杆中的粘度,不影响材料的可加工性能,反应仅仅在注塑成型后引发,开模后结束,不影响注塑成型效率,反应机理过程如

图2所示。

[0020] 与现有技术相比,本发明针对目前在UHMWPE中加入低分子量聚乙烯使产品耐磨性、力学性能降低的问题,将紫外辐照交联引入UHMWPE注塑成型体系,在不影响注塑体系粘度的情况下,利用低成本、反应温和的光交联体系实现制品的耐磨性能、力学性能提升,降低制品的线性膨胀系数,提升制品的尺寸稳定性,该制备方法得到的注塑制品的磨损率、拉伸强度和断裂伸长率均表现出非常好的性能。

附图说明

[0021] 图1为本发明注塑成型时的结构示意图;

[0022] 图2为本发明反应机理图。

具体实施方式

[0023] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。

[0024] 实施例1

[0025] 一种光辐照交联超高分子量聚乙烯注塑复合材料的制备方法,首先将低分子量聚烯烃按照1:4质量比例与完全溶解的光敏剂溶液混合,常温下搅拌8min,然后烘干,对溶剂冷凝回收处理,光敏剂采用二苯甲酮,光敏剂以1.0%的比例溶解在溶剂中,溶剂采用丙酮,制备出超高分子量聚乙烯注塑级复合材料的流动改性助剂;

[0026] 复合后的低分子量聚烯烃再与超高分子量聚乙烯复配,超高分子量聚乙烯的质量分数为整个复合体系的40%,机械分散时间为3min,制备出光交联超高分子量聚乙烯注塑级复合材料,其中超高分子量聚乙烯的分子量为250万,低分子量聚烯烃分子量2万、分子量分布3.5、熔融指数 $15\text{g} \cdot 10\text{min}^{-1}$ (2.16Kg、190℃);

[0027] 图1为本发明注塑成型时的结构示意图,在注塑成型完成保压程序后,注射压力60MPa、保压压力40MPa、保压时间15s,冷却时间150s,紫外辐照开始引发交联反应,模具温度为90℃,此外模仁表层材质为石英玻璃,内层装有高压汞灯,最后冷却定型完成后紫外辐照关闭,实现光交联超高分子量聚乙烯注塑制品的制备。

[0028] 材料经力学性能如表1所示。

[0029] 实施例2

[0030] 首先将低分子量聚烯烃按照1:1质量比例与完全溶解的光敏剂溶液混合,常温下搅拌10min,然后烘干,溶剂冷凝回收处理,光敏剂选自氧杂蒽酮,光敏剂以5%的比例溶解在溶剂中,溶剂采用乙醇,制备出超高分子量聚乙烯注塑级复合材料的流动改性助剂;

[0031] 复合后的低分子量聚烯烃再与超高分子量聚乙烯复配,超高分子量聚乙烯的质量分数为整个复合体系的80%,机械分散时间为5min,制备出光交联超高分子量聚乙烯注塑级复合材料,其中超高分子量聚乙烯的分子量为250万,低分子量聚烯烃分子量2万、分子量分布3.5、熔融指数 $15\text{g} \cdot 10\text{min}^{-1}$ (2.16Kg、190℃);

[0032] 在注塑成型完成保压程序后,注射压力60MPa、保压压力40MPa、保压时间15s,冷却时间150s,紫外辐照开始引发交联反应,模具温度为110℃,此外模仁表层材质为石英玻璃,内层装有高压汞灯,最后冷却定型完成后紫外辐照关闭,实现光交联超高分子量聚乙烯注塑制品的制备。

[0033] 材料力学性能如表1所示。

[0034] 实施例3

[0035] 首先将低分子量聚烯烃按照1:4质量比例与完全溶解的光敏剂溶液混合,常温下搅拌8min,然后烘干,溶剂冷凝回收处理,光敏剂选自二苯甲酮与氧杂蒽酮的混合物(重量比1:4),光敏剂以1.0%的比例溶解在溶剂中,溶剂采用丙酮与乙醇的混合物(重量比1:4),制备出超高分子量聚乙烯注塑级复合材料的流动改性助剂;

[0036] 复合后的低分子量聚烯烃再与超高分子量聚乙烯复配,超高分子量聚乙烯的质量分数为整个复合体系的40%,机械分散时间为3min,制备出光交联超高分子量聚乙烯注塑级复合材料,其中超高分子量聚乙烯的分子量为250万,低分子量聚烯烃分子量2万、分子量分布3.5、熔融指数 $15\text{g} \cdot 10\text{min}^{-1}$ (2.16Kg、190℃);

[0037] 在注塑成型完成保压程序后,注射压力60MPa、保压压力40MPa、保压时间15s,冷却时间150s,紫外辐照开始引发交联反应,模具温度为90℃,此外模仁表层材质为石英玻璃,内层装有高压汞灯,最后冷却定型完成后紫外辐照关闭,实现光交联超高分子量聚乙烯注塑制品的制备。

[0038] 材料力学性能如表1所示。

[0039] 实施例4

[0040] 首先将低分子量聚烯烃按照1:1质量比例与完全溶解的光敏剂溶液混合,常温下搅拌10min,然后烘干,溶剂冷凝回收处理,光敏剂选自二苯甲酮与氧杂蒽酮的混合物(重量比4:1),光敏剂以5%的比例溶解在溶剂中,溶剂为丙酮与乙醇的混合物(重量比4:1),制备出超高分子量聚乙烯注塑级复合材料的流动改性助剂;

[0041] 复合后的低分子量聚烯烃再与超高分子量聚乙烯复配,超高分子量聚乙烯的质量分数为整个复合体系的80%,机械分散时间为5min,制备出光交联超高分子量聚乙烯注塑级复合材料,其中超高分子量聚乙烯的分子量为250万,低分子量聚烯烃分子量2万、分子量分布3.5、熔融指数 $15\text{g} \cdot 10\text{min}^{-1}$ (2.16Kg、190℃);

[0042] 在注塑成型完成保压程序后,注射压力60MPa、保压压力40MPa、保压时间15s,冷却时间150s,紫外辐照开始引发交联反应,模具温度为110℃,此外模仁表层材质为石英玻璃,内层装有高压汞灯,最后冷却定型完成后紫外辐照关闭,实现光交联超高分子量聚乙烯注塑制品的制备。

[0043] 材料力学性能如表1所示。

[0044] 实施例5

[0045] 首先将低分子量聚烯烃按照1:2质量比例与完全溶解的光敏剂溶液混合,常温下搅拌9min,然后烘干,溶剂冷凝回收处理,光敏剂选自二苯甲酮,光敏剂以3%的比例溶解在溶剂中,溶剂采用丙酮,制备出超高分子量聚乙烯注塑级复合材料的流动改性助剂;

[0046] 复合后的低分子量聚烯烃再与超高分子量聚乙烯复配,超高分子量聚乙烯的质量分数为整个复合体系的60%,机械分散时间为4min,制备出光交联超高分子量聚乙烯注塑级复合材料,其中超高分子量聚乙烯的分子量为250万,低分子量聚烯烃分子量2万、分子量分布3.5、熔融指数 $15\text{g} \cdot 10\text{min}^{-1}$ (2.16Kg、190℃);

[0047] 在注塑成型完成保压程序后,注射压力60MPa、保压压力40MPa、保压时间15s,冷却时间150s,紫外辐照开始引发交联反应,模具温度为100℃,此外模仁表层材质为石英玻璃,

内层装有高压汞灯,最后冷却定型完成后紫外辐照关闭,实现光交联超高分子量聚乙烯注塑制品的制备。

[0048] 材料后力学性能如表1所示。

[0049] 实施例6

[0050] 首先将低分子量聚烯烃按照1:3质量比例与完全溶解的光敏剂溶液混合,常温下搅拌9min,然后烘干,溶剂冷凝回收处理,光敏剂选自二苯甲酮与氧杂蒽酮或它们的混合物(重量比1:3),光敏剂以4.0%的比例溶解在溶剂中,溶剂采用丙酮与乙醇的混合物(重量比1:3),制备出超高分子量聚乙烯注塑级复合材料的流动改性助剂;

[0051] 复合后的低分子量聚烯烃再与超高分子量聚乙烯复配,超高分子量聚乙烯的质量分数为整个复合体系的50%,机械分散时间为4min,制备出光交联超高分子量聚乙烯注塑级复合材料,其中超高分子量聚乙烯的分子量为250万,低分子量聚烯烃分子量2万、分子量分布3.5、熔融指数 $15\text{g} \cdot 10\text{min}^{-1}$ (2.16Kg、190°C);

[0052] 在注塑成型完成保压程序后,注射压力60MPa、保压压力40MPa、保压时间15s,冷却时间150s,紫外辐照开始引发交联反应,模具温度为100°C,此外模仁表层材质为石英玻璃,内层装有高压汞灯,最后冷却定型完成后紫外辐照关闭,实现光交联超高分子量聚乙烯注塑制品的制备。

[0053] 空白样品

[0054] 低分子量聚烯烃不添加光敏剂,直接与超高分子量聚乙烯复配,超高分子量聚乙烯的质量分数分别为整个复合体系的40%、50%、60%、80%,机械分散时间为4min,制备出超高分子量聚乙烯注塑级复合材料,其中超高分子量聚乙烯的分子量为250万,低分子量聚烯烃分子量2万、分子量分布3.5、熔融指数 $15\text{g} \cdot 10\text{min}^{-1}$ (2.16Kg、190°C)。在注塑成型完成保压程序后,注射压力60MPa、保压压力40MPa、保压时间15s,冷却时间150s。

[0055] 材料力学性能如表1所示。

[0056] 表1实施例注塑制品力学性能

[0057]

实施例	质量磨损率% (GB3960-1983)	拉伸强度/MPa (GB1040.3-2006)	断裂伸长率/% (GB1040.3-2006)
1	5.5	25.8	260.0
2	3.9	29.8	185.0
3	5.4	25.9	258.0
4	3.5	29.5	150.0
5	4.1	28.0	158.0
6	4.3	27.8	180.0
空白(40%)	6.8	20.6	450
空白(50%)	5.8	22.6	400
空白(60%)	5.4	24.9	386
空白(80%)	4.8	26.8	350

[0058] 从上表可以看出,光交联注塑UHMWPE制品的质量磨损率显著下降,同时拉伸强度上升,提升了材料的刚性,由于交联反应使得分子链受到束缚,因此制品的韧性下降,制品的尺寸稳定性提升。

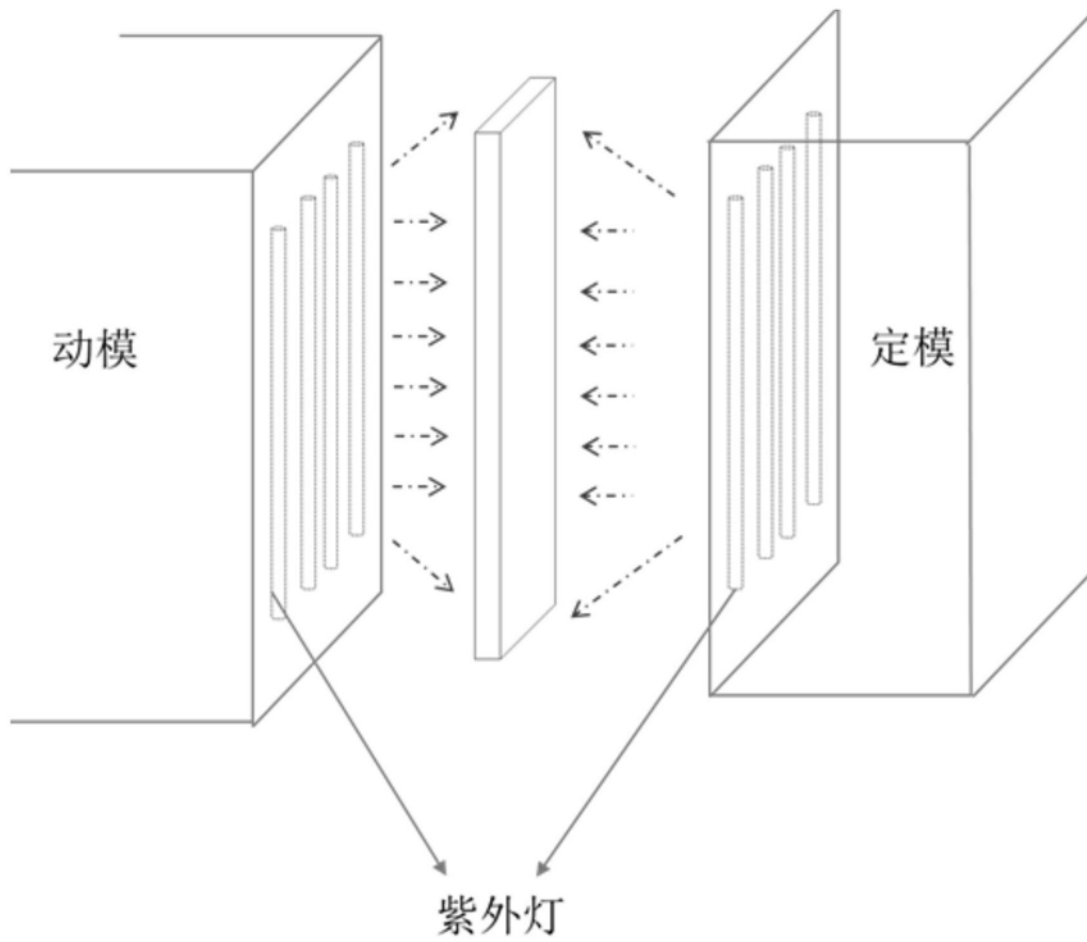


图1

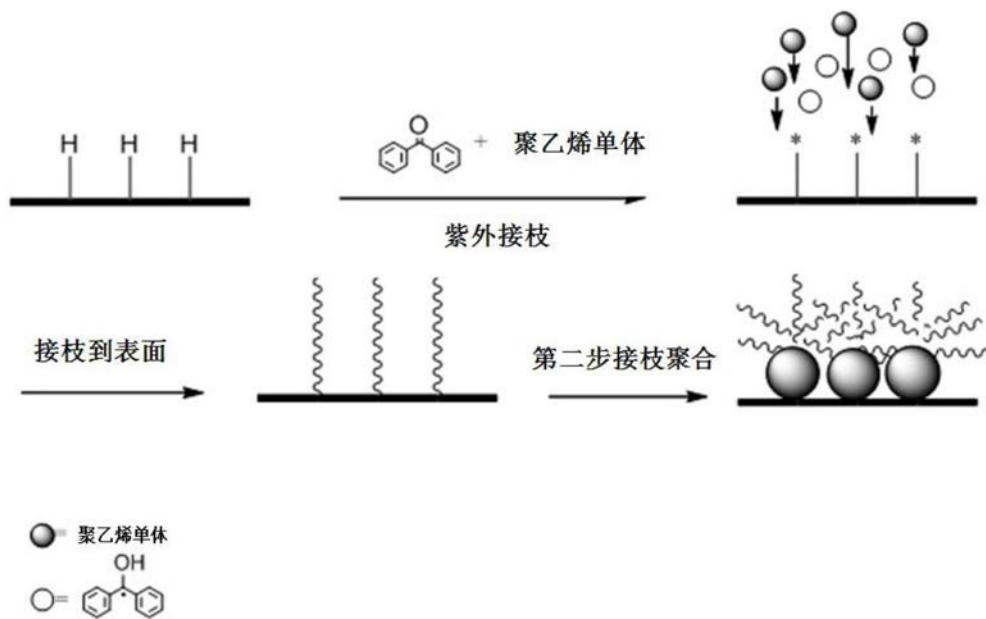


图2