

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.11.011

过氧化物交联超高分子量聚乙烯的结构与性能

刘群¹, 钟蔚华¹, 张勇², 伊阳², 于俊荣^{3,4}, 王彦^{3,4}, 诸静^{3,4}, 胡祖明^{3,4}

(1. 中国兵器工业集团第五三研究所, 济南 250031; 2. 陆军装备部装甲兵军事代表局驻济南地区军事代表室, 济南 250031;

3. 东华大学纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620; 4. 东华大学材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘要: 采用过氧化二异丙苯(DCP)进行引发交联超高分子量聚乙烯(PE-UHMW), 采用热压法制备交联 PE-UHMW 片材。探讨了交联改性前后片材的结构形态, DCP 含量对交联 PE-UHMW 片材的凝胶含量、热稳定性、力学性能和抗蠕变性能的影响。结果表明, PE-UHMW 改性后, 交联片材与未交联片材相比凝胶含量大幅提高, 热稳定性也得到改善。交联 PE-UHMW 片材的拉伸强度和断裂伸长率均随 DCP 含量的增加而降低。与未交联片材的蠕变伸长率相比, 2% DCP 交联 PE-UHMW 片材的 20 min 蠕变伸长率降低了 78.99%。交联 PE-UHMW 片材对开发和制备抗蠕变 PE-UHMPW 制品具有重要的指导意义。

关键词: 超高分子量聚乙烯; 交联; 过氧化二异丙苯; 抗蠕变

中图分类号: TQ325.1+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2018)11-0048-05

Structure and Properties of Peroxide Crosslinked PE-UHMW

Liu Qun¹, Zhong Weihua¹, Zhang Yong², Yi Yang², Yu Junrong^{3,4}, Wang Yan^{3,4}, Zhu Jing^{3,4}, Hu Zuming^{3,4}

(1. China North Industries Group Corporation Institute 53, Jinan 250031, China; 2. Army Armaments Department Military Representative Office in Jinan, Jinan 250031, China; 3. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China; 4. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: The peroxide dicumyl peroxide(DCP) was used to initiate and crosslink ultra-high molecular weight polyethylene (PE-UHMW). Crosslinked PE-UHMW sheet was prepared by the hot-pressing method. The morphological structure of un-crosslinked and crosslinked PE-UHMW sheet, and the effect of DCP content on the gel content, the thermal stability, mechanical properties and creep resistance of crosslinked PE-UHMW sheet were investigated. The results show that the gel content of the cross-linked sheet is substantially higher than that of the un-crosslinked sheet, and thermal stability is also improved. The broken tensile strength and elongation of the crosslinked PE-UHMW sheet decrease with the addition of more DCP content. Compared with the un-crosslinked samples, the 20 min creep elongation of the 2% DCP crosslinked PE-UHMW sheet decreases by 78.99%. It has important guiding significance for the development and preparation of creep-resistant ultra-high molecular weight polyethylene products.

Keywords: ultra-high molecular weight polyethylene; crosslinking; dicumyl peroxide; creep resistance

超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)一般是指分子量在 100 万以上的 PE, 是一种分子链呈线性的热塑性工程塑料^[1]。超高的分子量赋予了其它一般工程塑料无法比拟的优异的综合性能, 广泛应用于生物医疗、体育用品、机械工程、运输管道等领域^[2-4]。但在长期的使用过程中, PE-UHMW 在高温或者受应力作用下容易产生变形, 严重地降低了使用寿命。目前, 对 PE-UHMW 的改性手段主要有添加无机粒

子共混、硅烷交联、辐射接枝交联和过氧化物交联。但无机填料与聚合物存在分散相容性差、易团聚等缺点, 硅烷交联和辐射接枝交联改性工艺复杂、成本高。过氧化物交联已经在乙丙橡胶、电缆皮层等得到广泛应用, 工艺和机理成熟, 但对交联改性 PE-UHMW 研究较少。使用过氧化物交联 PE-UHMW 成本低, 工艺易于控制, 容易实现工业化生产。交联 PE-UHMW 可以提高其自身的耐磨性和抗蠕变性

通讯作者: 胡祖明, 教授, 博士生导师, 研究方向为高分子材料成形工艺及理论、复合材料 E-mail: hzm@dhu.edu.cn

收稿日期: 2018-09-03

引用格式: 刘群, 钟蔚华, 张勇, 等. 过氧化物交联超高分子量聚乙烯的结构与性能 [J]. 工程塑料应用, 2018, 46(11): 48-52, 57.

Liu Qun, Zhong Weihua, Zhang Yong, et al. Structure and properties of peroxide crosslinked PE-UHMW[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(11): 48-52, 57.

能,延长 PE-UHMW 相关产品的使用寿命,例如人造关节、衬板、齿轮以及所制成的纤维等^[5-6]。

过氧化二异丙苯 (DCP) 储存稳定,易溶于有机溶剂,典型的交联温度在 170℃ 左右,是三元乙丙橡胶常用的硫化剂,也常被用作聚乙烯、聚丙烯等材料的交联剂^[7]。Zhang Xiaohu 等^[8]通过 DCP 交联线性低密度聚乙烯 (PE-LLD),研究 DCP 含量对交联 PE-LLD 力学性能的影响。研究表明,较小的交联程度几乎不影响结晶度,交联聚乙烯出现双屈服过程,而且屈服应力近似线性依赖结晶度,材料的形变也随着 DCP 含量的增加整体呈减小的趋势。

过氧化物交联在 PE-UHMW 内部也可以形成三维网状结构,对 PE-UHMW 的力学性能产生影响,交联结构限制了分子链的运动,材料形变会减小。随着 DCP 含量的增加,PE-UHMW 的交联度越大,对材料的力学性能和蠕变行为必然产生很大的影响。笔者制备了 PE-UHMW/DCP 复合母料,然后利用热压法制备交联 PE-UHMW 片材,研究交联改性对片材凝胶含量、热稳定性、力学性能和抗蠕变性能的影响。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-UHMW: $M_n=1.0 \times 10^6$, 上海联乐化工科技有限公司;

DCP: 分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司;

抗氧剂 1076: 上海优缔贸易有限公司;

无水乙醇: 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司;

二甲苯、十氢萘: 分析纯, 上海凌峰化学试剂有限公司。

1.2 仪器及设备

平板硫化机: XLB-D550×550 型, 青岛鑫城一鸣橡胶机械有限公司;

微机控制电子万能试验机: C44.104 型, 美特斯工业系统(中国)有限公司;

强力仪: DXLL-20000 型, 上海化机四厂;

场发射扫描电子显微镜 (FESEM): SU8010 型, 日本日立公司;

热重 (TG) 分析仪: TG 209 F1 Iris 型, 德国 Netzsch 有限公司。

1.3 试样制备

用少量无水乙醇将一定含量的 DCP 和抗氧剂 1076 在 60℃ 下均匀混合, 再按比例加入 PE-UHMW

粉末搅拌 30 min 左右并进一步超声分散混合均匀。最后通过微热干燥挥发多余的无水乙醇。制得含有不同 DCP 含量的 PE-UHMW/DCP 复合母料。

将称取好的 PE-UHMW/DCP 复合母料放置在预热好的模具中, 压力为 10 MPa, 压制时间为 20 min 左右, 压制温度为 175℃。DCP 与 PE-UHMW 发生交联反应, 压制成厚度约 0.4 mm 的片材试样。

1.4 性能测试与表征

SEM 测试: 将交联改性前后的片材试样用环氧树脂包裹固化, 在超低温冷却状态下折断制得横向断口, 喷金后观察试样横截面形态结构。

凝胶含量测试按照 ASTM 2765-2011 测试, 将交联改性前后片材样品切成细小的切片, 称取 0.2 g 左右的不同试样放于干净的 48 μm 不锈钢网中包成小样包, 置于含有 1% 抗氧剂的二甲苯中沸腾萃取 24 h。萃取过程中再用新二甲苯换一次萃取液进行萃取。取出样包通风干燥 12 h 称重。按公式计算凝胶含量:

$$I = \frac{W_3 - W_1}{W_2 - W_1} \times 100\%$$

式中: W_1 ——不锈钢网质量, g;

W_2 ——不锈钢网和初始样品质量, g;

W_3 ——不锈钢网和残余样品质量, g。

TG 测试: 称取 1~5 mg 样品置于坩埚中, 测试气氛为氮气, 流量为 20 mL/min, 以升温速率 20℃/min 由 30℃ 升到 600℃。

拉伸性能根据 GB/T 1040.3-2006 测试。拉伸速率为 10 mm/min, 每个样品测 5 次取平均值。

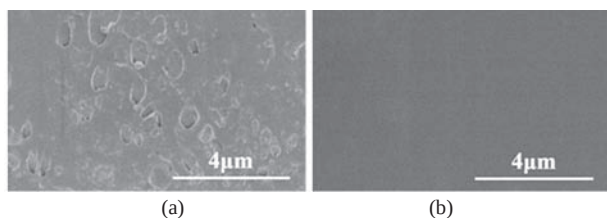
蠕变性能按照 GB/T 11546.1-2008 测试。在已知片材样品断裂强力的情况下, 将测试蠕变力设为断裂强力大小的 30%, 测试夹具为 20 mm, 蠕变时间为 20 min, 根据蠕变伸长率与时间 t 的变化趋势判断交联改性前后片材的蠕变性能。

溶解性测试: 将交联改性前后片材样品裁切成试样, 以十氢萘作为溶剂, 在 150℃ 高温下溶解 2 h 后, 观察片材溶解后形态的变化。

2 结果与讨论

2.1 交联改性前后片材断面形貌分析

图 1 为采用热压成型的未交联 PE-UHMW 片材与 1% DCP 交联 PE-UHMW 片材的断面结构形态。由图 1 可以看出, 未交联 PE-UHMW 片材断面有些粗糙, 存在不均匀的孔洞, 而具有高度交联的



a—未交联 PE-UHMW 片材 (放大 12 000 倍);
b—交联 PE-UHMW 片材 (放大 12 000 倍)

图 1 交联改性前后片材断面 SEM 照片

PE-UHMW 片材断面非常光滑、密实。主要是因为交联使得分子链发生缠结导致分子链之间和链段之间的排列和堆砌结构更加紧密。未交联网络结构是由不均匀、动态的物理缠结点形成,交联的网络结构包括非晶区的物理缠结点和分子链间的化学交联点。而且,动态的物理缠结点通过化学交联点得到固定^[9]。所以交联改性前后的 PE-UHMW 片材的结构呈现出区别。

2.2 DCP 含量对交联 PE-UHMW 片材凝胶含量的影响

图 2 为交联 PE-UHMW 片材凝胶含量与 DCP 含量关系曲线。

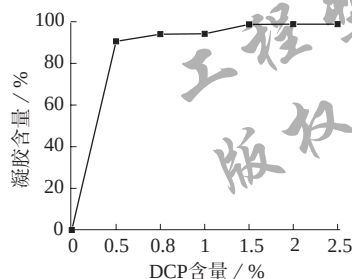


图 2 DCP 交联 PE-UHMW 片材的凝胶含量

从图 2 可以看出,未交联 PE-UHMW 片材在二甲苯中萃取后几乎全被溶解,凝胶含量为零,当 DCP 含量为 0.5% 时,凝胶含量就已经高达 90% 以上,随着 DCP 含量的增加,凝胶含量增加的幅度变小。未交联 PE-UHMW 的分子链间作用力小,形成的缠结为物理缠结,分子链在二甲苯中受热变得伸展而溶解。PE-UHMW 由于本身聚合度大,分子链长,DCP 含量为 0.5% 的交联片材样品就已经形成了较多缠结,这些缠结分子链之间含有化学键形成的交联结构,二甲苯只能溶掉未发生交联的部分 PE-UHMW,交联链在溶剂中不能舒展被萃取掉而以“凝胶”形式存在。随着 DCP 含量的增加,交联密度提高不大,因此凝胶含量增加得不多^[10]。

2.3 交联改性对片材溶解的影响

图 3 分别为未交联 PE-UHMW 片材与 1% DCP

交联 PE-UHMW 片材在十氢萘中溶解前以及加热溶解后的照片。



a—溶解前; b—加热溶解后

a 与 b 中的左边图是未交联,右边图是交联后的片材

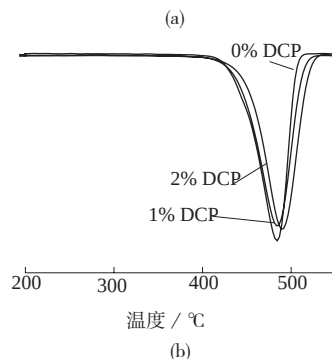
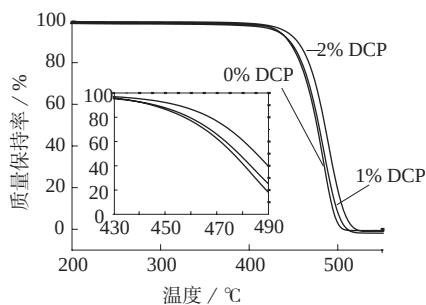
图 3 交联改性前后 PE-UHMW 片材溶解前后图片

由图 3a 可以看出,未加热前均不发生溶胀和溶解,图 3b 可以看出,在高温加热后未交联片材样品发生溶解,冷却后成为类似柳絮状态,而交联片材样品只是表面发生了溶胀而没有溶解,这说明了 PE-UHMW 发生了交联。十氢萘作为溶剂会加热溶解 PE-UHMW,DCP 交联 PE-UHMW 使分子链网络由一维逐渐向三维网络转变,形成了三维网状的体型结构,材料由热塑性向热固性转变,十氢萘不会溶解热固性的交联 PE-UHMW。

2.4 交联改性对片材热稳定性的影响

图 4 是未交联 PE-UHMW 片材以及 DCP 交联 PE-UHMW 片材的 TG 和 DTG 曲线。

所有样品的 TG, DTG 曲线相似, TG 曲线都仅有一个失重平台且残炭率几乎都变为零, DTG 曲线



a—TG; b—DTG

图 4 未交联 PE-UHMW 片材以及 DCP 交联 PE-UHMW 片材的 TG 和 DTG 曲线

只有单峰,这表明交联前后片材样品主要的化学键和化学结构变化不大,极性基团含量较少^[11]。虽然曲线相似,但是交联片材样品的TG和DTG曲线向高温方向移动且移动幅度随着DCP含量的增加而加大。5%失重温度(T_5)和最大失重速率所对应的温度(T_{max})也向高温发生偏移,改性前的 T_5 和 T_{max} 分别为436.80℃和484.10℃,DCP含量为2%时的 T_5 和 T_{max} 分别为441.50℃和489.9℃,都提高了5℃左右。随着温度的增加,PE-UHMW晶区与无定型区的分子链都会加快运动,样品会逐渐发生熔融直到热分解,在这个过程中,分子链的运动能力及快慢决定了样品热分解的速度。未交联PE-UHMW片材结构简单,分子链受热极易活动,而交联PE-UHMW片材在无定形区形成交联点,极大地限制了分子链在受热时的运动,这种交联网状结构也会包裹住晶区,对晶片滑移和分子链的运动也形成了束缚。因此,交联PE-UHMW片材的热稳定性相对较高,随着交联剂含量的增加,交联网络结构更加紧密,就会导致交联程度越高的交联PE-UHMW片材热稳定性越高。

2.5 交联改性对片材力学性能的影响

图5为室温下交联改性前后片材样品的应力-应变曲线。图6为不同含量DCP交联PE-UHMW片材的拉伸强度和断裂伸长率。

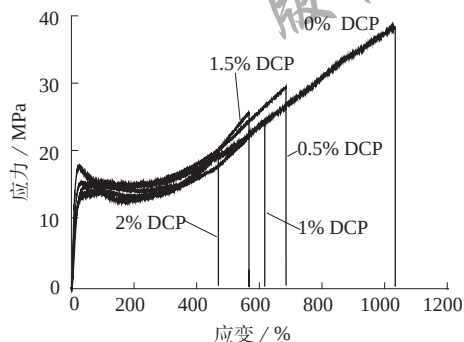


图5 交联改性前后PE-UHMW片材的应力-应变曲线图

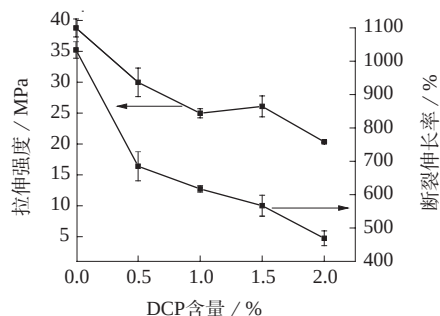


图6 DCP交联PE-UHMW片材的拉伸强度和断裂伸长率

由图5,图6可以看出,拉伸强度和断裂伸长率

随着DCP含量的增加而降低,且断裂伸长率随着DCP含量的增加发生大幅度的降低。未交联片材试样在施加应力后立刻发生了屈服,屈服后出现冷拉形成细颈,这时应力随着应变的增加几乎不发生变化,当伸长到一定程度后形成应变的硬化,最终发生断裂。而交联片材的试样在拉伸过程中出现双屈服现象,形成的强迫高弹形变随着DCP含量的增加不断减小。

PE-UHMW交联后强度会发生降低,因为过氧化物DCP在高温下交联PE-UHMW会使其发生氧化降解,导致分子量降低^[12]。另外,未交联PE-UHMW片材在拉伸过程中分子链发生很大程度的取向,而交联PE-UHMW片材随着DCP含量的增加,交联点的增加使分子链缠结更严重,链缠结的增加导致链取向程度大幅度的降低,这是交联PE-UHMW片材强度和断裂伸长率降低的主要原因。同时,交联网络的形成也会在拉伸的过程中成为应力集中点,导致拉伸强度降低。高聚物的屈服主要是结晶结构造成的,交联点的存在限制了聚合物的结晶,屈服强度有所降低^[13]。交联后的半结晶PE-UHMW出现常见的双屈服现象,拉伸过程的第一次屈服主要是结晶区内部片晶的滑移和破裂导致的,出现第二次屈服可能是因为无定形区交联网络的破坏引起的^[14-15]。冷拉过程中应力大小不变,只有形变增大,这是片晶进行重新排列的过程。随着DCP含量的增加,交联结构不仅阻碍了片晶的滑移,使第一次屈服滞后,而且也使得无定形区分子链的取向变差,最终导致了断裂伸长率的大幅度降低,材料由韧性逐渐向脆性转变^[16]。

2.6 交联改性对片材室温蠕变影响

图7为交联改性前后片材在施加30%应力下的蠕变伸长率随时间的变化曲线。由图7可以看出,未交联PE-UHMW片材在一定应力下蠕变伸长率随着时间的增加逐渐增加,而且在20 min内变形的速度基本不发生变化,20 min蠕变伸长率达到33.75%。与未交联PE-UHMW片材相比,交联PE-UHMW片材在一定应力下的变形速度随着时间的延长逐渐变缓,而且随着DCP含量的增加,交联PE-UHMW片材20 min蠕变伸长率不断减小,2%DCP交联PE-UHMW片材的20 min蠕变伸长率降低到7.09%,较未交联片材的蠕变伸长率降低了78.99%。

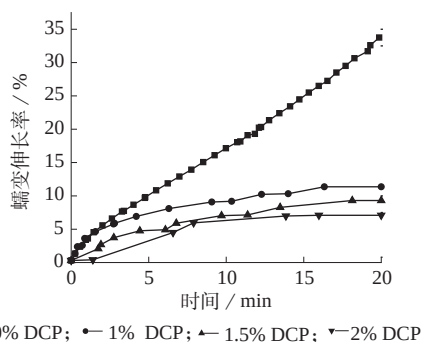


图7 交联改性前后 PE-UHMW 片材的蠕变曲线

PE-UHMW 本身分子结构简单,为亚甲基组成的柔性长链,分子链之间没有极性作用。因此,未交联 PE-UHMW 片材在恒定外力下会产生粘性形变,在短时间内呈现匀速增加的现象。而交联后样品蠕变伸长率大幅度地降低,这源于分子链结构发生了变化。PE-UHMW 这种半结晶性高聚物的变形既包括结晶区中片晶滑移和变形,更重要的是无定形区中分子链的运动^[17-18]。交联 PE-UHMW 分子链间形成的三维网络结构限制了无定形区分子链的运动,链缠结的增加使得晶区和非晶区束缚分子增多,也阻碍了晶区内部链段和分子链的运动。交联的片材样品在受力过程中,未形成交联网络的分子链在外力下先运动,分子链的运动随后会受到交联点的阻碍。因此,会出现起始蠕变伸长率增加幅度大,然后随时间的延长增加幅度变小。DCP 含量增加会导致链缠结更广泛,交联密度更大,对抑制分子链的运动作用更大。

3 结论

(1) 加入少量的 DCP 可使 PE-UHMW 的交联度达到很高,DCP 质量分数为 0.5% 时,试样的凝胶含量高达 90% 以上。未交联 PE-UHMW 片材完全溶解在溶剂中,而 1% DCP 交联 PE-UHMW 片材在溶剂中只溶胀而不溶解。

(2) DCP 质量分数由 0% 增加到 2%,交联 PE-UHMW 片材拉伸强度随着 DCP 含量增加而有所降低,断裂伸长率也随之降低。交联改善了 PE-UHMW 的热稳定性。

(3) 交联结构的存在对 PE-UHMW 蠕变的影响比较突出,未交联 PE-UHMW 片材 20 min 蠕变伸长率为 33.75%,DCP 质量分数为 2% 时,交联 PE-UHMW 片材的 20 min 蠕变伸长率降低到 7.09%,较未交联片材的蠕变伸长率降低了 78.99%。

参考文献

[1] 胡章润,毛宏萍,郑显才,等.减摩耐磨超高分子量聚乙烯改性

研究进展[J].工程塑料应用,2017,45(12):121-125.

Hu Zhangrun, Mao Hongping, Zheng Xiancai, et al. Research progress on modification of anti-friction and wear-resistance PE-UHMW[J]. Engineering Plastics Application, 2017,45(12):121-125.

[2] 杜石啸.超高分子量聚乙烯的性能及应用领域[J].甘肃冶金,2015(2):133-134.

Du Shixiao. Properties and application field of ultra-high molecular weight polyethylene[J]. Gansu Metallurgy, 2015(2):133-134.

[3] Chang B P, Akil H M, Nasir R B M, et al. The effect of ZnO nanoparticles on the mechanical, tribological and antibacterial properties of ultra-high molecular weight polyethylene[J]. Journal of Reinforced Plastics & Composites, 2013,33(7):674-686.

[4] Tone S, Hasegawa M, Pezzotti G, et al. Effect of e-beam sterilization on the in-vivo performance of conventional UHMWPE tibial plates for total knee arthroplasty[J]. Acta Biomaterialia, 2017, 55:455-465.

[5] 艾承冲,蒋佳,陈世益.超高分子量聚乙烯在骨科领域的应用及基础研究进展[J].复旦学报:医学版,2016,43(6):717-723.

Ai Chengchong, Jiang Jia, Chen Shiyi. Application and research advance of ultra-high molecular weight polyethylene in orthopedics[J]. Fudan University Journal of Medical Sciences, 2016,43(6):717-723.

[6] Oral E, Doshi B N, Gul R M, et al. Peroxide cross-linked UHMWPE blended with vitamin E[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B Applied Biomaterials, 2017, 105(6):1379-1389.

[7] 王成刚,郑洪健,张丽伟.过氧化二异丙苯(DCP)技术及进展[J].化工科技,2015,23(4):76-80.

Wang Chenggang, Zheng Hongjian, Zhang Liwei. Technology progress of dicumyl peroxide[J]. Science & Technology in Chemical Industry, 2015,23(4):76-80.

[8] Zhang Xiaohu, Yang Hongmei, Song Yihu, et al. Influence of crosslinking on physical properties of low-density polyethylene[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2012, 30(6):837-844.

[9] 张洪波,吕明福,张师军.过氧化物交联 HDPE 材料的研究[J].合成树脂及塑料,2006,23(4):43-46.

Zhang Hongbo, Lyu Mingfu, Zhang Shijun. Study on high density polyethylene crosslinked with peroxide[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2006,23(4):43-46.

[10] Pérez C J, Vallés E M, Failla M D. Modification of model ethylene-butene copolymers using an organic peroxide[J]. Polymer, 2005, 46(3):725-732.

[11] Yuan J, Peng J, Li J, et al. Synthesis of poly(dimethylaminoethyl methacrylate) with high cloud point by RAFT polymerization under γ -irradiation[J]. Radiation Physics & Chemistry, 2015, 108:95-101.

(下转第 57 页)

- 43(9):2015–2017.
- [6] Padron S, Patlan R, Gutierrez J, et al. Production and characterization of hybrid BEH–PPV / PEO conjugated polymer nanofibers by forcespinning[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2012, 125(5):3 610–3 616.
- [7] Weitz R T, Harnau L, Rauschenbach S, et al. Polymer nanofibers via nozzle-free centrifugal spinning[J]. Nano Letters, 2008, 8(4):1 187–1 191.
- [8] 吴昌政, 丁玉梅, 李好义, 等. 熔体微分离心纺丝技术 [J]. 纺织学报, 2016, 37(1):16–19.
- Wu Changzheng, Ding Yumei, Li Haoyi, et al. Process of melt differential centrifugal spinning technology[J]. Journal of Textile Research, 2016, 37(1):16–19.
- [9] Zhang Xiaoguang, Qiao Jiaxin, Zhao Hang, et al. Preparation and performance of novel polyvinylpyrrolidone / polyethylene glycol phase change materials composite fibers by centrifugal spinning[J]. Chemical Physics Letters, 2018, 691(1):314–318.
- [10] Hou Teng, Li Xianglong, Lu Yishen, et al. Highly porous fibers prepared by centrifugal spinning[J]. Materials and Design, 2017, 114(2):303–308.
- [11] Liu Zhaoxiang, Liu Yong, Ding Yumei, et al. Tug of war effect in melt electrospinning[J]. Journal of Non Newtonian Fluid Mechanics, 2013, 202(12):131–136.
- [12] Wu S, Peng H, Li X, et al. Effect of scaffold morphology and cell co-culture on tenogenic differentiation of HADMSC on centrifugal melt electrospun poly(L-lactic acid) fibrous meshes[J]. Biofabrication, 2017, 9(4):16–19.
- [13] Mariya K, Antoniya T, Nevena M, et al. Advanced centrifugal electrospinning setup[J]. Materials Letters, 2014, 136(6):150–152.
- [14] 朱同贺, 陈思浩, 楼建中, 等. 基于静电纺丝技术的 PLGA 载药纳米纤维膜的制备工艺 [J]. 化工进展, 2015, 34(3):790–795.
- Zhu Tonghe, Chen Sihao, Lou Jianzhong, et al. Preparation of drug-loaded polylactic acid-based fibers membranes based on electrospinning technology[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2015, 34(3):790–795.
- [15] Li Haoyi, Chen Hongbo, Zhong Xiangfeng, et al. Interjet distance in needleless melt differential electrospinning with umbellate nozzles[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 131(10):40 515–40 523.

亚洲包揽全球 56% 以上的 TPE 生产

根据 Ceresana 的一项调研显示, 2017 年全球大约使用 470 万 t 的热塑性弹性体 (TPE)。

TPE 的生产主要集中于亚洲, 其中比例超过 56%, 其次是北美地区, 第三大区域为西欧。TPE 的需求来源于主要的经济大国。中国、美国、日本和德国的需求总和占据了全球需求量的三分之二。

由于 TPE 特有的功能性广且易于加工的优势, 主要应用于汽车工业领域, 例如汽车的织物涂层、密封件和保险杠等部件, 应用比例约占 36%。因此, TPE 未来需求的重点预

测将集中在汽车及运输行业以及其供应商。

TPE 在建筑及其它领域的应用也日趋广泛, 包括机械工程、医疗设备、电器以及电子工程等。目前为止 TPE 在日用品的商品中均有应用, 如电缆、鞋子、运动用品、玩具和家用电器等。

全球市场最常用的 TPE 品类为苯乙烯块共聚物 (SBC), 其应用范围从粘合剂的混合物到公路施工中用的改性沥青。第二品类为热塑性聚烯烃, 主要用于汽车工业。

此外, TPE 重点使用的还包括热塑性聚氨酯 (PUR-T), 它可以用于仪表盘和外壳。 (CPRJ 中国塑料橡胶)

(上接第 52 页)

- [12] Hassanpour S, Khoylou F. Synergistic effect of combination of Irganox 1010 and zinc stearate on thermal stabilization of electron beam irradiated HDPE / EVA both in hot water and oven[J]. Radiation Physics & Chemistry, 2007, 76(11):1 671–1 675.
- [13] Pang Wenchao, Wu Jialiang, Zhang Qifan, et al. Graphene oxide enhanced, radiation cross-linked, vitamin E stabilized oxidation resistant UHMWPE with high hardness and tensile properties[J]. Rsc Advances, 2017, 7(87):55 536–55 546.
- [14] Lucas J C, Failla M D, Smith F L, et al. The double yield in the tensile deformation of the polyethylenes[J]. Polymer Engineering & Science, 1995, 35(13):1 117–1 123.
- [15] 段芳莉, 金义矿, 颜世钊. 半晶态聚合物拉伸变形的微观机理 [J]. 力学学报, 2016, 48(2):369–377.
- Duan Fangli, Jin Yikuang, Yan Shidang. Microstructure evolution during tension deformation of semi-crystalline polymer[J]. Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics, 2016, 48(2):369–377.
- [16] Li Fan, Gao Lilan, Gao Hong, et al. The mechanical properties and modeling of creep behavior of UHMWPE / Nano-HA composites[J]. Journal of Materials Engineering & Performance, 2017, 26(9):4 514–4 521.
- [17] Wang Honglong, Xu Lu, Li Rong, et al. Improving the creep resistance and tensile property of UHMWPE sheet by radiation cross-linking and annealing[J]. Radiation Physics & Chemistry, 2016, 125:41–49.
- [18] 纪登鹏, 董延茂, 朱广爱, 等. 过氧化物交联改性 PE-HD / EVA 防水材料的研究 [J]. 中国塑料, 2016, 30(3):60–66.
- Ji Dengpeng, Dong Yanmao, Zhu Guangai, et al. Peroxide crosslinked PE-HD / EVA waterproof materials[J]. China Plastics, 2016, 30(3):60–66.