

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.06.013

结晶条件对超高分子量聚乙烯熔融再结晶行为的影响^{*}

赵世成¹, 俞欣¹, 叶纯麟², 冯玲英², 陈荣志¹, 辛忠¹

(1. 上海市多相结构材料化学工程重点实验室, 华东理工大学产品工程系, 上海 200237;

2. 聚烯烃催化技术与高性能材料国家重点实验室, 上海市聚烯烃催化技术重点实验室, 上海化工研究院, 上海 200062)

摘要: 应用常压差示扫描量热(DSC)仪和高压DSC仪研究了熔融温度、熔融时间、冷却速率以及压力对不同分子量的超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)熔融再结晶行为的影响。常压DSC的研究表明,随着熔融温度、熔融时间以及冷却速率的增加,PE-UHMW的结晶峰值温度(T_c)逐渐下降。在相同的熔融温度和熔融时间下,PE-UHMW的 T_c 随分子量的增加而逐渐增加,但在所研究的冷却速率范围内(2.5~40℃/min),在相同的冷却速率下, T_c 随分子量的增加变化不大。高压DSC的研究结果表明,结晶过程中增加压力导致PE-UHMW的 T_c 有所下降,并且结晶峰半峰宽变大。

关键词: 超高分子量聚乙烯; 分子量; 结晶条件; 熔融再结晶

中图分类号: TQ325.12 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)06-0059-04

Effect of Crystallization Conditions on Melt Recrystallization Behavior of PE-UHMW

Zhao Shicheng¹, Yu Xin¹, Ye Chunlin², Feng Lingying², Chen Rongzhi¹, Xin Zhong¹

(1. Shanghai Key Laboratory of Multiphase Materials Chemical Engineering, Department of Product Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. State Key Laboratory of Polyolefins and Catalysis, Shanghai Key Laboratory of Catalysis Technology for Polyolefins, Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Shanghai 200062, China)

Abstract: The melt-recrystallization behavior of ultra-high molecular weight polyethylene (PE-UHMW) with different molecular weight at different crystallization conditions was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and high pressure DSC, from the aspects such as melting temperature, melting time, cooling rate and pressure, respectively. The analysis showed that lower crystallization temperature (T_c) with higher melting temperature, longer melting time and higher cooling rate. The T_c of PE-UHMW increased with the molecular weight under the same melting temperature and melting time, however, in the research range of cooling rate (2.5~40℃/min), the T_c little change with the increase of molecular weight under the same cooling rate. Compared with constant pressure, PE-UHMW had lower T_c but bigger half peak breadth at higher pressure.

Keywords: PE-UHMW; molecular weight; crystallization conditions; melt-recrystallization

超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)极高的分子量赋予其优异的耐磨性、耐冲击性、自润滑性、卫生无毒、高强高模等特性,从而被广泛应用在医疗、机械、管材和纤维等领域^[1-3]。PE-UHMW是一种半结晶聚合物,在熔融再结晶过程中产生的晶体结构和形貌会影响其宏观性能^[4-5],而晶体结构和形貌是可以通过结晶条件来调控的。M. B. Turell等^[6]研究了PE-UHMW冷却速率对结晶行为、微观结构以及力学性能的影响,结果表明,冷却速率对PE-UHMW晶体结构和形态影响较大,进而对力学性能产生显著影响。Wang S B等^[7]研究了不同压力对PE-UHMW力学性能和耐磨性能的影响,结果表明,不同压力产生不同的微观结构,从而影响了力学性能和耐磨性能。另外,分子量也是影响

PE-UHMW性能的重要因素^[8-11],研究结晶条件对不同分子量的PE-UHMW熔融再结晶行为的影响,将有助于人们控制结晶过程,改善产品性能,对于工业化生产具有重要的理论指导意义^[5,12]。目前,关于这方面的研究还鲜有报道。

笔者通过对四种不同分子量的PE-UHMW,利用常压差示扫描量热(DSC)仪和高压DSC仪分别考察了熔融温度、熔融时间、冷却速率和压力对PE-UHMW熔融再结晶行为的影响。

^{*} 国家自然科学基金面上项目(21476085),上海市聚烯烃催化技术重点实验室开放课题(LCTP-201501)

联系人: 赵世成,副教授,主要研究方向为聚烯烃添加剂及功能高分子材料

收稿日期: 2016-03-26

1 实验部分

1.1 实验原料

PE-UHMW: 牌号为 SLL-1, SLL-2, SLL-3 和 SLL-4, 通过特性黏度法 (ASTM D4020-2005) 测得的黏均分子量分别为 150 万、250 万、350 万和 450 万, 上海联乐化工科技有限公司。

1.2 主要设备及仪器

常压 DSC 仪: Diamond 型, 美国 Perkin-Elmer 公司;

高压 DSC 仪: 204 HP 型, 德国 Netzsch 公司。

1.3 试验方法

熔融温度、熔融时间以及冷却速率对 PE-UHMW 熔融再结晶行为的影响在常压 DSC 仪中进行, 以钢作为标准物进行仪器校正。样品称取量为 3~5 mg, 保护气为 N₂。(1) 熔融温度的影响: 从 50℃ 以 10℃/min 速率分别升温至 150, 180, 210, 240℃, 恒温 5 min, 以 10℃/min 速率降温至 50℃; (2) 熔融时间的影响: 从 50℃ 以 10℃/min 速率升温至 180℃, 分别恒温 5, 15, 30, 60 min, 以 10℃/min 速率降温至 50℃; (3) 冷却速率的影响: 从 50℃ 以 10℃/min 速率升温至 180℃, 恒温 5 min, 然后分别以 2.5, 5, 10, 20, 40℃/min 的速率降温至 50℃。

压力对 PE-UHMW 熔融再结晶行为的影响在高压 DSC 仪中进行, 以钢、铋、锡、铅和锌为标准物对仪器的熔点和热焓进行校正。样品称取量为 10 mg, 保护气为 N₂, 压力为 5 MPa。程序如下: 从 50℃ 以 10℃/min 速率升温至 180℃, 恒温 5 min, 以 5℃/min 速率降温至 50℃。

1.4 结晶度的计算

根据 DSC 结晶曲线可以得到任意温度 (T) 的相对结晶度 (X_T):

$$X_T = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH_c}{dT} \right) dT}{\int_{T_0}^{T_2} \left(\frac{dH_c}{dT} \right) dT} \quad (1)$$

式中: T_0 和 T_2 分别表示结晶过程中的起始温度和终止温度。

样品在不同冷却速率条件下的实际结晶度 (X_c) 由样品在 10℃/min 的升温速率所得的熔融热焓 (ΔH_f) 与结晶度为 100% 的 PE 熔融热焓 (ΔH_f^0) 之比求得:

$$X_c = \Delta H_f / \Delta H_f^0 \quad (2)$$

式中: $\Delta H_f^0 = 293 \text{ J/g}^{[13]}$ 。

2 结果与讨论

2.1 熔融温度对 PE-UHMW 熔融再结晶行为的影响

图 1 示出 SLL-2 在不同熔融温度下的结晶曲线, 其他分子量的 PE-UHMW 熔融再结晶行为和 SLL-2 类似。

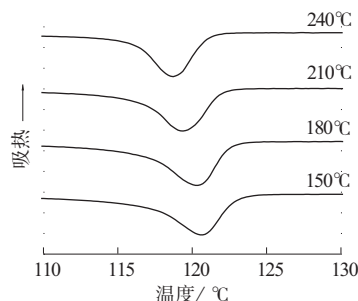


图 1 SLL-2 在不同熔融温度下的结晶曲线

根据不同分子量的 PE-UHMW 熔融再结晶的 DSC 曲线得到了其结晶峰值温度 (T_c)。不同分子量 PE-UHMW 的 T_c 随熔融温度变化的曲线如图 2 所示。从图中可以看出, 对同一分子量的 PE-UHMW 来说, 随着熔融温度的升高, T_c 均逐渐降低。这可能因为随着熔融温度的升高, PE-UHMW 熔体中残留晶核越来越少, 分子链之间的缠结加剧, 两方面因素导致了晶体成核和生长速率降低^[14]。比较不同分子量 PE-UHMW 的 T_c 可以发现, 在相同的熔融温度下, 随着分子量的增加, T_c 逐渐增加。但是当熔融温度升到 240℃ 时, 不同分子量的 PE-UHMW 的 T_c 基本相同。这可能是因为, 在相同的熔融温度下, 分子量较大的 PE-UHMW 熔体中残留晶核较多, 导致成核结晶速率加快; 而随着熔融温度的升高, 不同分子量的 PE-UHMW 熔体中残留晶核数目逐渐接近, 成核结晶速率差异减小。

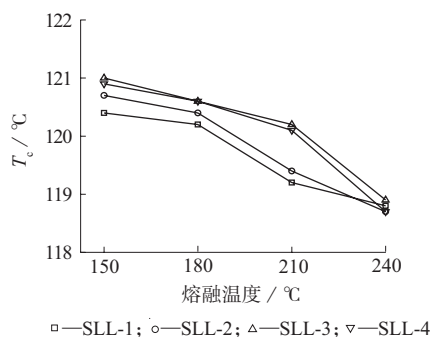


图 2 不同分子量 PE-UHMW 的 T_c 随熔融温度的变化关系

2.2 熔融时间对 PE-UHMW 熔融再结晶行为的影响

图 3 示出 SLL-2 在 180℃ 等温不同时间的结晶曲线。根据不同分子量的 PE-UHMW 熔融再结

晶的 DSC 曲线得到了其 T_c , T_c 随熔融时间变化的曲线如图 4 所示。从图中可以看出,对同一分子量的 PE-UHMW 来说,随着熔融时间的延长, T_c 均降低了。这可能是因为随着熔融时间的增加,残留晶核减少,分子链缠结增多,阻碍了分子链在较高的结晶温度下规整折叠排列,导致其结晶温度降低^[15]。在熔融时间相同的条件下, T_c 随着分子量的增加有一定的上升。这可能是因为随着分子量的增加, PE-UHMW 分子链松弛过程需要更长的时间^[16],在相同的熔融时间内,分子量大的 PE-UHMW 熔体中残留晶核较多,导致其成核结晶速率较快。

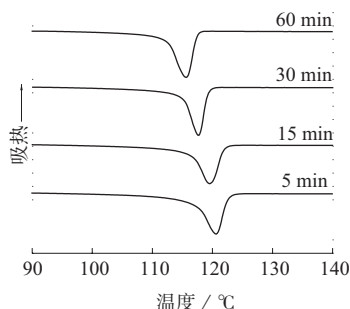


图 3 SLL-2 在 180°C 等温不同时间的结晶曲线

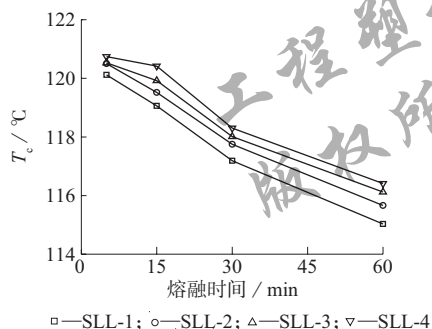
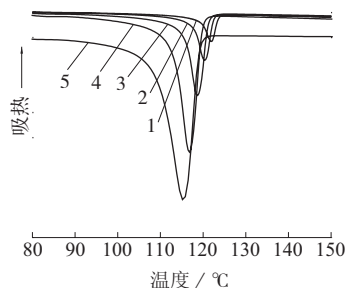


图 4 不同分子量 PE-UHMW 的 T_c 随熔融时间的变化关系

2.3 冷却速率对 PE-UHMW 熔融再结晶行为的影响

图 5 为 SLL-2 在不同冷却速率下的 DSC 曲线。据不同分子量的 PE-UHMW 熔融再结晶的 DSC 曲线得到了其 T_c , T_c 随冷却速率变化的曲线如图 6 所示。从图 5 中可以看出,随着冷却速率的增大, SLL-2 的初始结晶温度 (T_0) 和 T_c 均向低温方向移动,这是由于在高冷却速率下聚合物分子链折叠进入晶区的速率滞后于温度下降的速率,结晶受阻,需要更大的过冷度才能结晶。其他分子量的 PE-UHMW 也表现出与 SLL-2 相似的趋势。从图 6 可以看出,在相同冷却速率下,不同分子量的 PE-UHMW 其 T_c 差异不大。这主要与 PE-UHMW 本身分子结构相关, PE-UHMW 线性无支化的结构决定了其结晶速率很快,而且 PE-UHMW 对温度依

赖性很强,瞬时成核,因此实验所测试的冷却速率范围内,不同分子量 PE-UHMW 的 T_c 差异不大。



冷却速率: 1—2.5°C/min; 2—5°C/min;
3—10°C/min; 4—20°C/min; 5—40°C/min

图 5 SLL-2 在不同冷却速率下的结晶曲线

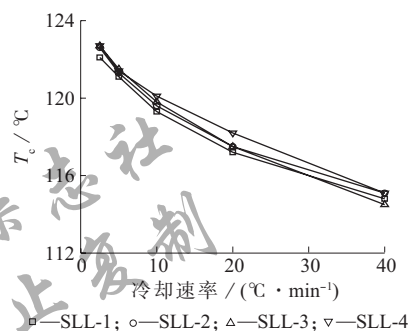


图 6 不同分子量 PE-UHMW 的 T_c 随冷却速率的变化关系

2.4 压力对 PE-UHMW 熔融再结晶行为的影响

PE-UHMW 极高的分子量赋予其独特的优异性能,但同时, PE-UHMW 分子链缠结很严重,而不同的压力对缠结分子链的热运动会产生不同的影响。图 7a 是在常压下不同分子量的 PE-UHMW 熔融再结晶曲线,图 7b 是在 5 MPa 的压力下 PE-UHMW 的熔融再结晶曲线。从图中可以看出,与常压相比,压力增大后 PE-UHMW 的 T_c 降低,而且在高压条件下, T_0 相对较高,但结晶完成时的温度却要小于常压条件,两方面造成高压条件下结晶半峰宽明显大于常压条件。这可能源于在高压下,一定的压力能够加剧分子链的运动,导致成核速率加快,结晶起始温度升高;另一方面,较高的压力使得分子链的自由体积减小,分子链的运动受限,使得分子链从无序态结构到规整的折叠排列变得更加困难。这就导致了晶体生长速率降低。两方面的共同作用使得 PE-UHMW 结晶温度降低,结晶半峰宽变大。

3 结论

(1) 常压 DSC 的研究表明,随着熔融温度、熔融时间以及冷却速率的增加, PE-UHMW 的 T_c 逐渐下降。

(2) 对于相同的熔融温度和熔融时间,随着分子

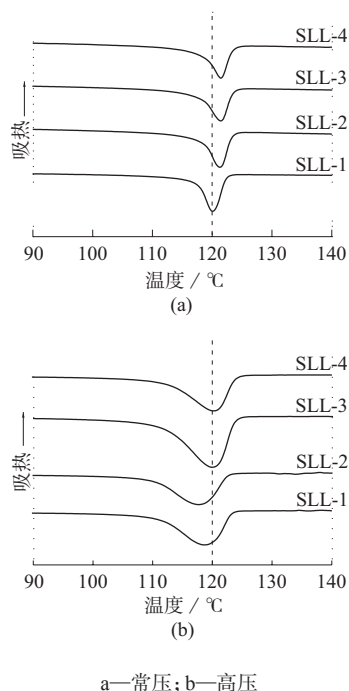


图7 不同分子量PE-UHMW的熔融再结晶曲线

量的增加,PE-UHMW的 T_c 逐渐增加,但在所研究的冷却速率范围内(2.5~40℃/min),在相同的冷却速率下, T_c 随分子量的增加变化不大。

(3) 高压DSC的研究结果表明,结晶过程中增加压力,导致PE-UHMW的 T_c 有所下降,并且结晶峰半峰宽变大。

参考文献

- [1] 向东,崔小明.超高分子量聚乙烯改性研究进展[J].工程塑料应用,2005,33(11):74-77.
Xiang Dong, Cui Xiaoming. Modification progress of ultra-high molecular weight polyethylene[J]. Engineering Plastics Application, 2005, 33(11):74-77.
- [2] 蒋启柏,薛平,何亚东,等.超高分子量聚乙烯复合材料的发展[J].工程塑料应用,2000,28(3):36-39.
Jiang Qibo, Xue Ping, He Yadong, et al. Developing of the UHMWPE composites[J]. Engineering Plastics Application, 2000, 28(3):36-39.
- [3] 黄玉松,陈跃如,邵军,等.超高分子量聚乙烯纤维复合材料的研究进展[J].工程塑料应用,2005,33(11):69-73.
Huang Yusong, Chen Yueru, Shao Jun, et al. Advance in the research of ultra-high molecular weight polyethylene fiber reinforced composites[J]. Engineering Plastics Application, 2005, 33(11):69-73.
- [4] 黄丽,由可锦,魏星,等.PE-UHMW/HDPE-g-MAH/PC非等温结晶动力学[J].塑料,2011,40(3):68-70.
Huang Li, You Kejin, Wei Xing, et al. Non-isothermal crystallization behavior and kinetics of UHMWPE/HDPE-g-MAH/PC[J]. Plastics, 2011, 40(3):68-70.
- [5] Han E H M, Govaert L E. Mechanical performance of polymer systems: The relation between structure and properties[J]. Progress in Polymer Science, 2005, 30:915-938.
- [6] Turell M B, Bellare A. A study of the nanostructure and tensile properties of ultra-high molecular weight polyethylene[J]. Biomaterials, 2004, 25(17):3389-3398.
- [7] Wang S, Ge S. The mechanical property and tribological behavior of UHMWPE: Effect of molding pressure[J]. Wear, 2007, 263(7):949-956.
- [8] 吴光洁,王海宝,陈敏,等.分子量对超高分子量聚乙烯性能的影响研究[J].润滑与密封,2001(3):47-48.
Wu Guangjie, Wang Haibao, Chen min, et al. Study on the effect of molecular weight on performance of ultra-high molecular weight polyethylene[J]. Lubrication Engineering, 2001(3):47-48.
- [9] Zhang Q P, Xia X C, He S, et al. The coupling relation between chain architectures and secondary flow field determined by an unusual dependence of shish-kebabs on molecular weight of high-density polyethylene[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(7):1-9.
- [10] 赵梓年,王志红. PE-UHMW非等温结晶动力学研究[J].现代塑料加工应用,2005,17(6):19-21.
Zhao Zinian, Wen Zhihong. Study on non-isothermal crystallization behavior and kinetics of UHMWPE[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2005, 17(6):19-21.
- [11] Deplancke T, Lame O, Rousset F, et al. Mechanisms of chain reentanglement during the sintering of UHMWPE nascent powder: Effect of molecular weight[J]. Macromolecules, 2015, 48(15):5328-5338.
- [12] Zhao S, Xin Z. Crystallization kinetics of isotactic polypropylene nucleated with organic dicarboxylic acid salts[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112(3):1471-1480.
- [13] Xu G, Zhuang Y, Xia R, et al. Carbon nanotubes induced non-isothermal crystallization of ultrahigh molecular weight polyethylene with reduced chain entanglements[J]. Materials Letters, 2012, 89(25):272-275.
- [14] 范仲勇,于瀛,王一任,等.链缠结对聚合物结晶行为的影响[J].高等学校化学学报,2003,24(8):1528-1530.
Fan Zhongyong, Yu Ying, Wang Yiren, et al. Influence of intermolecular entanglements on crystallization behavior of macromolecules[J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2003, 24(8):1528-1530.
- [15] Lippits D R, Rastogi S, Hohne G W H, et al. Heterogeneous distribution of entanglements in the polymer melt and its influence on crystallization[J]. Macromolecules, 2007, 40(4):1004-1010.
- [16] Litvinov V M, Xu J, Melian C, et al. Morphology, chain dynamics, and domain sizes in highly drawn gel-spun ultrahigh molecular weight polyethylene fibers at the final stages of drawing by saxs, waxes, and ^1H solid-state NMR[J]. Macromolecules, 2011, 44(23):9254-9266.