

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.01.004

超高分子量聚乙烯力学性能与可纺性研究^{*}

张炜¹,李志¹,沈贤婷¹,许振华²,吴向阳¹,麦永懿¹,赵春保¹,李建龙¹

(1. 上海化工研究院技术开发中心, 上海 200062; 2. 上海市聚烯烃催化技术重点实验室, 上海 200062)

摘要:以分子量在350万~450万的6种牌号的超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)纤维级原料为例,研究了原料微观物理性能与可纺性和力学性能的关系。结果表明,PE-UHMW的分子量分布是影响材料可纺性的关键因素,分子量分布窄而均匀的冻胶丝能被均匀地超级拉伸,平均粒径细和粒径分布宽度窄的粉末也有利于纺丝;PE-UHMW的冲击强度与材料的结晶度、微晶尺寸、缠结点密度等多因素有关,结晶度越高韧性越差,在一定范围内微晶越小材料的冲击性能越好,缠结点密度大能提高冲击强度。

关键词:超高分子量聚乙烯;可纺性;力学性能;微观性能

中图分类号: TQ325

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2013)01-0018-05

Study on Mechanical Property and Spinnability of PE-UHMW Powder

Zhang Wei¹, Li Zhi¹, Shen Xianting¹, Xu Zhenhua², Wu Xiangyang¹, Mai Yongyi¹, Zhao Chunbao¹, Li Jianlong¹

(1. Research & Development Center of Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Shanghai 200062, China;

2. Catalytic Technology Key Laboratory of Shanghai, Shanghai 200062, China)

Abstract: The mechanical property and spinnability of polyethylene, ultra high molecular weight(PE-UHMW) powder were studied. Serious PE-UHMW samples whose molecular weight ranged from 3.5 million to 6.0 million were analyzed via molecular weight test, particle size distribution, mechanical property testing, XRD and SEM. The results show that molecular weight distribution has a great effect on the spinnability of PE-UHMW powder. The PE-UHMW powder which has a narrow molecular weight distribution can be stretched excellently. What is more, the particle size and particle size distribution make the contributions to the spinnability of PE-UHMW powder. The analysis result of PE-UHMW powder also indicates that crystallinity, crystallite size and the viscosity of entangled chains have substantial effects on the impact strength of PE-UHMW powder.

Keywords: PE-UHMW; spinnability; mechanical property; microscopic property

超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)是分子量大于150万的聚乙烯,具备优异的力学性能^[1-4],利用PE-UHMW制备的纤维是世界三大高性能纤维之一,其比强度和比模量更是优于碳纤维以及芳纶纤维^[5-9]。目前国内PE-UHMW纤维的生产技术已经成熟,但是对PE-UHMW纤维级原料的表征以及可纺性研究还未见报道。作为制备PE-UHMW纤维的原料,PE-UHMW粉料的性能研究至关重要,而目前这方面的研究较少,笔者通过对PE-UHMW的微观物理性能研究,分析了微观性能与可纺性和力学性能的关系。

1 实验部分

1.1 原材料

PE-UHMW: B1, B2, B3, 北京助剂二厂;

PE-UHMW: S1, S2, 上海联乐化工科技有限公司;

PE-UHMW: T1, 德国Ticona公司。

1.2 主要仪器、设备

热压机: E-LP-50型, Lab Tech 工程技术有限公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5600LY型, 日本Jeol电子株式会社;

X射线衍射仪: D8 Advance型, 德国Bruker公司;

电子简支梁冲击试验机: XJJD-50型, 承德市金建检测仪器有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT6104型, 深圳

^{*} 上海市科学技术委员会项目(11nm0501700)

联系人: 张炜, 高级工程师, 主要从事超高分子量聚乙烯加工成型、改性工作; 麦永懿, 教授级高工, 主要从事聚合物催化剂研发, 超高分子量聚乙烯聚合、成型加工研究

收稿日期: 2012-10-24

市新三思计量技术有限公司;

激光粒度测试仪: Mastersizer 2000 型,美国马尔文公司;

表观密度测定仪: ZH7830 型,北京中慧天诚科技有限公司。

1.3 试样制备

将粉料采用热压机程序压制,压制温度 210℃,预压 15 min,预压压力 5 MPa,保压 30 min,保压压力 10 MPa,中间放气 3 次,程序降温,降温速率 15℃/min。

1.4 测试与表征

拉伸弹性模量使用电子万能试验机按 GB/T 1040-2006 测试;

简支梁缺口冲击强度按 GB/T 21461.2-2008 测试;

SEM 分析: 将试样在液氮下脆断,经喷金后用 SEM 观察断面并拍照;

分子量按 ASTM D4020-2005 测试,毛细管内径 0.53 mm,溶剂为十氢萘;

粒度按 GB/T 19077.1-2008 测试;

表观密度按 GB/T 1636-2008 测试;

纤维纺制: 中国石化仪征化纤股份有限公司,干法纺制。

2 结果与讨论

2.1 PE-UHMW 粉料物理性能与可纺性

表 1 示出不同牌号 PE-UHMW 粉料的物理性能。从表 1 可以看出,S1 的黏均分子量高达 417 万,比 B1, B2 高 40~50 万。相对分子质量越大,冻胶丝条可承受的最大拉伸倍数就越大,所得到的成品纤维的强度就越高;但过高分子量的 S2 在同样的溶胀、溶解工艺情况下会产生溶解不充分,从而导致可纺性变差。PE-UHMW 的分子量分布是影响材料可纺性的关键因素,上海化工研究院通过大量实验找出 PE-UHMW 粉料可纺的分子量分布范围是 2.10~2.46。仪征化纤对这几种粉料进行了纺丝生

表 1 PE-UHMW 粉料的物理性能

项目	B1	B2	B3	S1	S2	T1
黏均分子量	362	386	429	417	450	350
分子量分布	2.65	2.12	2.22	2.28	2.23	2.18
平均粒径/ μm	240.506	224.520	238.224	191.000	187.815	161.410
粒径分布宽度	1.043	1.034	1.040	1.028	1.147	0.999
比表面积/ $(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	0.0288	0.0308	0.0290	0.0583	0.0377	0.0594
表观密度/ $(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	0.492	0.480	0.461	0.454	0.473	0.468
可纺性	差、起毛	好	好	好	差	好

产, S1, B2, B3, T1 可纺性好、纤维强度高, B1 可纺性差、纤维起毛, S2 可纺性差。生产性试验论证了分子量分布窄而均匀的冻胶丝能被均匀地超级拉伸,而分子量分布宽的冻胶丝在一定的拉伸力作用下,分子量小的部分容易被拉断起毛,分子量高的部分因缠结而使链段没有完全拉伸,从而使纤维的强度变低。

T1, S2, S1 的平均粒径比另外三个原料细,其中 T1, S1 粒径分布宽度窄而均匀。在相近分子量情况下,粒径细而均匀,有利于粉料在溶剂中均匀地溶胀、溶解,有利于形成分子链解缠充分、分布均匀的溶液。平均粒径较大的 PE-UHMW 粒子不利于溶剂从粒子表面往内部渗透,而粒径分布宽的原料溶胀程度不够充分,溶解后溶液中可能会有微观的团块状 PE 聚合体区域。在该微观区域中, PE 浓度较高,分子间作用力较强,而在微观区域间 PE 浓度较低,没有形成一定的大分子缠结点浓度,则此溶液的黏度就会较低,从而影响材料的可纺性, S2 虽然粒度较细,但其粒度分布较宽,所以可纺性差。

2.2 PE-UHMW 粉料的 SEM 分析

图 1 是 B1, B2, S1, T1 四种 PE-UHMW 粉料放大 1000 倍的 SEM 照片。从图 1 可以看出, S1, T1 粉料的粒径细且粒径分布很均匀,粒径分布最宽的是 B1,有极细的颗粒,也有粗颗粒。

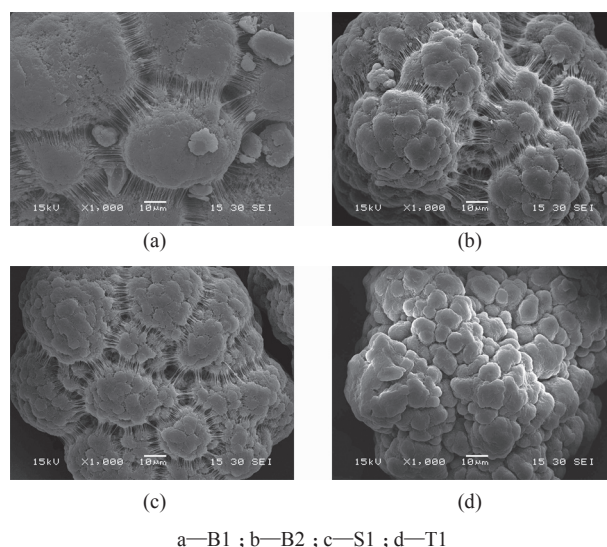


图 1 PE-UHMW 粉料放大 1000 倍的 SEM 照片

S1, B2, B1 粒子由 100 μm 左右的小晶球通过伸直链束(纤维)连接,100 μm 左右的小晶球又由 10 μm 的小晶球通过更细的伸直链束(微纤)连接而成。B1 粒子表面粘有细小杂粒,且

100 μm 的小球表面粘连,几乎看不见 10 μm 小球间的缝隙,这种形貌不利于溶剂分子往颗粒内部渗透。T1 主要用途是微孔材料和纺丝,它的形貌很特殊,小球间有缝隙但几乎看不见有伸直链束结构的联结链。与 B1 相比, B2 和 S1 粒子中连接 100 μm 小晶球的纤维丛较为疏松,由此推论在溶胀过程中,溶剂分子由粒子表面往内部渗透效率最快的是 T1,然后是 S1 和 B2,最慢的是 B1。

2.3 PE-UHMW 粉料及模压试样的 X 衍射分析

根据 X 衍射曲线,结晶度按式 (1) 计算:

$$X_c = \frac{I_c}{I_c + KI_a} \times 100\% \quad (1)$$

式中: I_c ——聚合物结晶部分衍射积分强度;

I_a ——聚合物非晶部分衍射积分强度;

K ——聚合物结晶和非晶部分单位质量的相对散射系数, $K=1$ 。

微晶尺寸由 Scherrer 方程计算:

$$L_{hkl} = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (2)$$

式中: L_{hkl} ——垂直于 (hkl) 晶面的微晶尺寸, nm;

λ ——波长, 1.541838 nm;

β ——衍射峰的半峰宽, (°)。

用式 (1), 式 (2) 计算 PE-UHMW 粉料及模压试样的结晶度和微晶尺寸, 结果见表 2。

表 2 PE-UHMW 粉料与模压试样的结晶性能

样品	性能	B1	B2	B3	S1	S2
粉料	L_{110} / nm	166	143	180	161	146
	L_{200} / nm	133	119	152	131	129
	L_{011} / nm	152	119	143	160	137
	结晶度 / %	54.62	55.97	50.41	52.9	48.42
模压试样	L_{110} / nm	177	218	160	185	158
	L_{200} / nm	155	167	152	158	131
	L_{011} / nm	148	169	140	157	121
	结晶度 / %	58.42	61.08	62.00	61.87	55.72
	冲击强度 / ($\text{kJ} \cdot \text{m}^{-2}$)	98.97	96.94	78.81	77.04	92.99

由表 2 可见, 5 种 PE-UHMW 粉料中 B2 的结晶度最高, S2 最低。聚合物结晶度高, 无定形非晶部分含量低, 材料的刚性好; 随着结晶度的降低, 分子链排列变得宽松, 空隙率上升, 当材料受到冲击后分子链段的活动余地增大, 有充分的空间进行调整, 在受到冲击时能吸收更大的能量, 使冲击强度提高。但聚合物的冲击强度不是单因素起决定作用的, 与材料的结晶度、微晶尺寸、缠结点密度等多因素有关。

由表 2 还可看出, 通过标准 PE-UHMW 模压工

艺模压成型的 PE-UHMW 试样结晶度都大幅度提高, B1 的结晶度提高较其它样品低, 这主要是因为 B1 缠结点密度较大的原因。从结晶度单一因素考量, 结晶度越高, 分子链排列越整齐, 材料的刚性越好而韧性变差。B3, S1 模压试样的结晶度较高, 其冲击强度比 B1, B2 和 S2 低。此外, 冲击强度还与其微晶大小和缠绕点密度有关。

PE-UHMW 是典型的正交晶系结构^[10], 在 X 衍射曲线 $2\theta=21^\circ$ 和 23° 处存在表征 PE 长序列规整的特征结晶衍射峰^[11], 其对应的衍射晶面分别是 (110) 和 (200)。 L_{110} 主要反映一斜晶面晶粒尺寸大小。PE-UHMW 原料粉末态时, 微晶尺寸 B3 最大, B2 最小; 模压后 S2 最小。材料的冲击性能与微晶尺寸有很大关系。在一定范围内, 微晶越小, 尺寸越均匀, 材料的冲击性能越好。S2 的模压试样微晶尺寸最小, 其冲击强度较高。S1 的微晶尺寸大, 所以它的冲击强度不高, 但是冲击强度还与缠结点密度有关, 所以 B2 的微晶尺寸较大, 但其冲击强度也较高。

图 2 为缠结的经典模型^[12], 这种缠结是定义不完美的拓扑约束, 表示为从相互接触点分开的四条线。在结晶过程中, 这类缠结被限制在晶粒之间的无定形区, 并且在半结晶固体拉伸试验时表现为物理交联点。

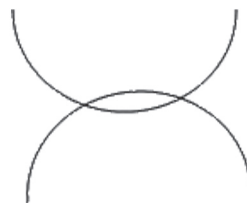


图 2 缠结的经典模型

在分子物理中对于结晶聚合物 PE 提出了松散折叠链模型、隧道折叠链模型、插线板模型。这些模型显示, 在多层片晶中, 分子链应该可以跨层折叠, 即在一层晶片折叠几个来回之后, 转到另一层去再折叠, 使片层之间存在联结链 (链缠结)。在电镜下观察, 发现晶片与晶片之间有许多伸直链束结构的联结链。由于 PE-UHMW 体系黏度大, 按上述模型观点, 球晶内微晶片间必定存在大量的联结链, 图 3 的 PE-UHMW 球晶及球晶内微晶照片证明了这一点。

根据橡胶弹性理论^[13], 缠结点参数可按式 (3) 计算:

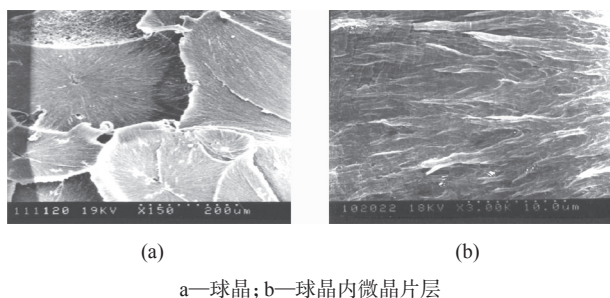


图3 PE-UHMW 球晶及球晶内微晶片层

$$G = 1/(1 + \mu)E = \rho RT(1 - 2M_c/M_n)/M_c = \nu RT \quad (3)$$

式中: G ——剪切弹性模量, MPa;

μ ——泊松比, 0.46;

E ——拉伸弹性模量, MPa;

ρ ——密度, g/cm^3 ;

R ——气体常数;

T ——温度; K;

M_c ——缠结点间分子量;

M_n ——黏均分子量;

ν ——缠结点密度, mol/m^3 。

用式(3)计算 PE-UHMW 的缠结点参数, 结果见表 3, 图 4 直观地示出不同样品的分子链缠结性能。

表3 PE-UHMW 样品的分子链缠结性能

项目	B1	B2	B3	S1	S2	T1
剪切弹性模量 / MPa	707.30	617.99	587.23	597.79	455.47	593.22
拉伸弹性模量 / MPa	484.45	423.28	402.21	409.45	311.97	406.32
缠结点密度 / ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$)	0.2133	0.1864	0.1771	0.1803	0.1374	0.1789
缠结点间分子量	4473	5102	5363	5270	6870	5310

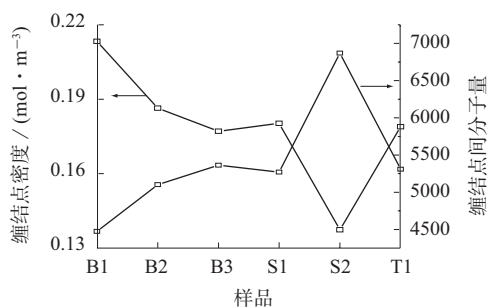


图4 PE-UHMW 样品的分子链缠结性能

S2 缠结点密度过低使得其非晶区分子链自由度增大, 在非晶区分子链相互缠结^[14-15], 缠结点之间的分子链是运动自由的, 虽然低缠结点密度有利于纺丝过程中的结晶性, 但是由于 S2 过低的束缚链使得干法纺丝过程中无法产生较高的熔体强度, 分子链在拉伸条件下无法进行超倍拉伸, 从而使得 S2 可纺性较差。

B1 样品较高的缠结点密度使得非晶区分子链

自由度降低, 在形成冻胶丝过程中, 分子链无法有效解缠结。此外, 在超倍拉伸过程中, 分子链会受到周围分子链的限制, 无法穿透其它分子链进行自由运动, 分子链只能在有限的缠结点之间运动, 过高的束缚链使得冻胶纤维在有限的拉伸之后, 便与轴向紧绷达到变形极限, 超倍拉伸无法进行, 可纺性变差。

适度的缠结可以有效地增加分子链间的联系, 使分子链不易发生相对滑移, 从而使材料的冲击强度提高。

从材料可纺性层面讲, 要尽可能地提高纤维的强度和模量, 就必须采用高分子量的 PE-UHMW, 并且设法降低大分子之间的缠结点密度, 以及使缠结点间大分子链的长度长。这样, 减少非晶区大分子之间的缠结, 能使纤维拉伸时非晶区中部分缠结分子被拉直靠拢而形成伸直链结晶。另外, 缠结点间大分子链的长度长, 这样通过超拉伸, 使大分子链沿轴向充分伸展, 使其超分子结构向理想结构靠近。材料的缠结点密度大, 能提高其冲击强度, 但可纺性变差。

虽然 B2 的冲击强度较高, 但由于它的缠结点密度较低, 分子量分布又小, 所以可纺性好。

S2 的缠结点密度低, 缠结点间分子量大, 但它的可纺性不好, 主要原因可能是: (1) 它的黏均分子量过高, 若改变纺丝工艺能否使其可纺性提高, 还有待进一步研究。(2) 它的模压试样微晶尺寸最小、冲击强度高, 缠结点间分子链段的微晶数量大, 密布的微晶使其溶胀、溶解困难, 从而导致可纺性差。另外, 有文献报道, 在冻胶丝被超级拉伸时, 需要有一定的缠结点, 使分子链不易发生相对滑移, 使材料的可拉性增加。所以有可能在一定的纺丝工艺下, 需要原料是有一定的缠结点密度和缠结点间分子量, 过高和过低都会影响材料的可纺性。

图 5 是 PE-UHMW 模压试样冲击断面放大 1000 倍的 SEM 照片。PE-UHMW 试样冲击断面呈现出其特有的波纹状褶皱带, 这种最具 PE-UHMW 特征的断口形貌在其它聚合物中很难观察到。这种结构在断裂时必定要消耗大量能量, 因此导致冲击强度很高。S2 只产生垂直于冲击力方向的褶皱带, 平行于冲击力方向形成小裂纹; 而 B1 和 B2 不仅垂直于冲击力方向形成褶皱带, 而且平行方向也产生褶皱带, 从而使它们的冲击性能优于 S2。S2 是一维方向形成褶皱带, 平行于冲击力方向形成的是小裂纹; 而 B2 和 B1 形成立体褶皱带。褶皱带

在迎冲击力面形成纤状裂纹束结构;在背冲击力面是光洁面。纤状裂纹束结构产生是在冲击过程中,材料产生极大的塑性形变,断裂后形成大变形回弹褶皱带。而且从图中看到,B1 纤状裂纹束细密且有大量缠结点,S2 的纤状裂纹束是粗而连续的,B2 介于二者之间。这证明了 B1 的冲击性能好是因为有更多的缠结点的缘故。

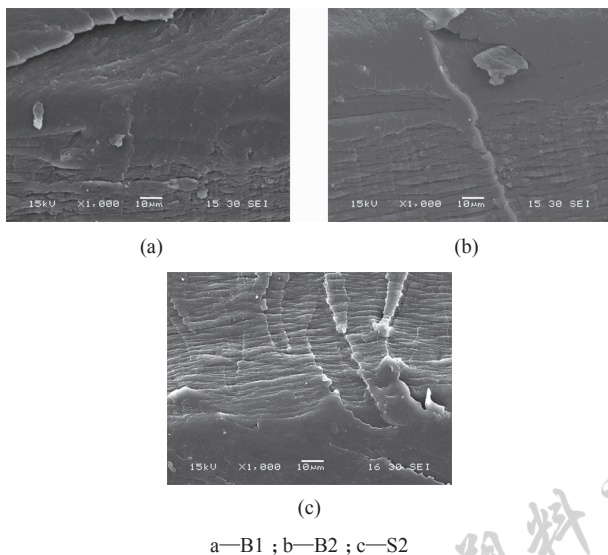


图5 PE-UHMW 模压试样冲击断面放大1000倍的SEM照片

3 结论

(1)PE-UHMW 的分子量分布是影响材料可纺性的关键因素,生产性试验证实了分子量分布窄而均匀的冻胶丝能被均匀地超级拉伸。

(2)SEM 分析表明,平均粒径和粒径分布宽度也是影响材料可纺性的因素。平均粒径细和粒径分布宽度窄的粉末,有利于形成分子链解缠充分、分布均匀的溶液。

(3)PE-UHMW 的冲击强度不是单因素起决定作用的,与材料的结晶度、微晶尺寸、缠结点密度等多因素有关。从结晶度单一因素考量,结晶度越高,分子链排列越整齐,材料的刚性越好而韧性越差。材料的冲击性能与微晶尺寸有很大关系。在一定范围内,微晶越小,尺寸越均匀,材料的冲击性能越好。适度的缠结可以有效地增加分子链间的联系,使分子链不易发生相对滑移,从而使材料的冲击强度提高。材料的缠结点密度大,能提高其冲击强度,但可纺性变差。减少非晶区大分子之间的缠结,缠结点间大分子链的长度长,可提高纤维的强度和模量,使材料的可纺性增加。

参考文献

[1] 赵志鸿,张廷友,吕召胜,等.超高分子量聚乙烯加工改性研究进

展[J].工程塑料应用,2012,40(1):99-102.

Zhao Zhihong, Zhang tingyou, Lv Zhaosheng, et al.Processing modification research development of PE-UHMW[J].Engineering Plastics Application,2012,40(1):99-102.

[2] Cohen Y, Rein D M, Vaykhansky L.A novel composite based on ultra-high-molecular-weight polyethylene[J].Composites Science and Technology,1997,57(8):1 149-1 154.

[3] Gul R M, McGarry F J, Bragdon C R, et al.Effect of consolidation on adhesive and abrasive wear of ultra high molecular weight polyethylene[J].Biomaterials,2003,24(19):3 193-3 199.

[4] Barron D, Birkinshaw C.Mechanism of secondary crystallisation in irradiated and aged ultra high molecular weight polyethylene[J].Polymer,2005,46(23):9 523-9 528.

[5] Silvestein M S, Brever O, Dodmk H.Surface modification of UHMWPE fibers[J].J Appl Polym Sci,1994 (52):1 785.

[6] Huang Wen, Wang Yang, Xia Yuanming.Statistical dynamic tensile strength of UHMWPE-fibers [J].Polymer,2004,45(11):3 729-3 734.

[7] Ruan S L, Gao P, Yu T X.Ultra-strong gel-spun UHMWPE fibers reinforced using multiwalled carbon nanotubes[J].Polymer ,2006, 47 (5):1 061-1 064.

[8] Smith P, Piet J L.Ultra high strength polyethylene filaments by solution spinning /drawing[J].Mater Sci,1980,15:505.

[9] 施楣梧.超高分子量聚乙烯纤维及其复合材料[J].高科技纤维与应用,1997(3):17-19.

Shi Meiwu.Ultra high molecular weight polyethylene fibers and composites[J].High Tech Fiber and Application,1997(3):17-19.

[10] 伍青,张光华.聚合所得初生聚乙烯的晶型[J].高等学校化学学报,1995(5):823-825.

Wu Qing, Zhang Guanghua.Crystalline forms in nascent polyethylene[J].Chemical Journal of Chinese Universities, 1995(5):823-825.

[11] 张炜,汪九山,张玉梅,等.UHMWPE/流动改性剂共混物的结晶形态研究[J].工程塑料应用,2004,32(8):51-53.

Zhang Wei, Wang Jiushan, Zhang Yumei, et al.Study on crystal morphology of UHMWPE / flow modifier blends[J].Engineering Plastics Application,2004,32(8):51-53.

[12] Flory P J, Yoon D Y.Molecular morphology in semicrystalline polymers[J].Nature,1978(272):226-229.

[13] Nielsen L E.Mechanical properties of polymers and composites[M].2nd.Newyork:Marcel Dekker Inc,1994:169.

[14] Budtov V P, Terentyeva L M, Vinogradov Y L.Calculation of the number of tie chains in an oriented partially crystalline polymer[J].Polymer Science U S S R,1977,19(2):425-434.

[15] Zaitsev M G.Statistical simulation of the length distribution of tie chains in the amorphous interlayer of an oriented polymer[J].Polymer Science U S S R,1984,26(11):2 680-2 690.