

超高分子量聚乙烯加工中的亚稳性现象研究^{*}

吴 丹¹ 方立明^{1, 2, 3} 曹贤武³ 赵耀明¹

(1. 华南理工大学材料科学与工程学院, 广州 510640; 2. 华南理工大学广东省高性能与功能高分子材料重点实验室, 广州 510640;
3. 华南理工大学聚合物加工工程教育部重点实验室, 广州 510640)

摘要 采用高压毛细管流变仪加工超高分子量聚乙烯(UHMWPE), 研究发现加工温度在约高于理论结晶熔点 10℃附近的狭窄温度范围内, UHMWPE 熔体流动出现亚稳性现象, 即挤出压力突降, 熔体粘度出现极小值, 且流动稳定, 加工的样品光滑, 熔体破裂现象明显减弱。初步探讨了利用此种亚稳性现象加工 UHMWPE 的工艺条件, 研究了不同温度下柱塞速率及载荷对产生亚稳性现象的影响。结果表明, 对于粘均分子量为 3.5×10^6 的 UHMWPE, 加工温度在 154 ~ 157℃可观察到亚稳性现象; 利用该现象, 采用高压毛细管流变仪加工 UHMWPE 可为解决其加工困难的问题提供一种新颖可行的方法。

关键词 超高分子量聚乙烯 亚稳性现象 挤出加工

粘均分子量大于 150 万的聚乙烯(PE)称为超高分子量聚乙烯(UHMWPE)。UHMWPE 具有耐磨损、自润滑、耐冲击、耐腐蚀、抗粘附、不结焦、卫生无毒等一系列优良的综合性能, 在国外被赋予“惊异塑料”之称^[1]。然而 UHMWPE 的分子量十分巨大, 大分子链的流动性非常差, 粘度极高, 导致其加工非常困难。

目前, UHMWPE 的加工方法主要有凝胶纺丝、压制-烧结、注射成型、螺杆挤出、柱塞挤出等^[2-3]。凝胶纺丝主要用于高强高模纤维和薄膜的制备^[4]; 压制-烧结工艺的生产效率低, 制品的稳定性差^[3]; 注射成型和螺杆挤出困难, 因为 UHMWPE 熔体的高粘度易引起模具堵塞, 加之低的临界剪切速率, 致使熔体破裂、摩擦系数低, 导致壁滑^[2]; 柱塞挤出是比较常用的加工方法, 但产品质量较差, 主要表现在树脂颗粒熔融不充分, UHMWPE 大分子长链在颗粒界面的扩散太慢, 使颗粒形貌保留而出现熔融缺陷^[3]。为改善其熔体流动性, 通常采用加入改性剂的方法, 但过多改性剂的加入严重影响 UHMWPE 的优良性能, 且需对设备进行改进, 限制了其通用性^[1]。因此, 研发一种用普通挤出机连续高效地挤出加工 UHMWPE 而不降低其优良性能的方法, 是非常迫切而有意义的工作。

A. Keller^[5-6]等在测试分子量为 28 万的中高分子量聚乙烯(MHMWPE)的流变性能时发现, 在非常狭窄的温度范围内(150 ~ 152℃), 剪切应力突降, 熔体粘度出现极小值, 且流动稳定。他们认为, 此效应与流动性高的亚稳相生成有关, 并将这种瞬态中间相的出现归因于收敛模口内的拉伸流动引起的取向效应, 且完全依赖于分子量和应变率。如果利用该现象加工 UHMWPE, 则可以在低温低压下得到性能优良的 UHMWPE 制品, 减少熔融缺陷, 降低能源成本。

A. Keller 等^[7]还对 UHMWPE 进行了研究, 将 UHMWPE 粉末溶解在十氢萘溶剂中, 得到浓度约 6% (质量比) 的凝胶, 然后去除溶剂得到 UHMWPE 干胶, 再用同样的方法研究了干胶的流变行为, 观察到了“温度窗口”效应。S. Rastogi 等^[8]利用原位 X 射线衍射法研究了溶液结晶的 UHMWPE (质量分数 1%) 加热过程中的相变, 发现在 205℃出现了亚稳定的六方相结构。然而, 两者的溶剂化处理破坏了 UHMWPE 的伸展链结构, 且加工效率降低, 成本升高, 因而没有展开进一步的研究。

笔者参考 A. Keller 研究 MHMWPE 流变性能的方法, 尝试采用高压毛细管流变仪加工 UHMWPE 棒材, 探索了利用亚稳性现象加工 UHMWPE 的可行性, 分析了工艺参数对挤出过程的影响, 从而提出一种新的加工思路, 为解决 UHMWPE 加工困难的问题提供理论依据和参考数据。

笔者参考 A. Keller 研究 MHMWPE 流变性能的方法, 尝试采用高压毛细管流变仪加工 UHMWPE 棒材, 探索了利用亚稳性现象加工 UHMWPE 的可行性, 分析了工艺参数对挤出过程的影响, 从而提出一种新的加工思路, 为解决 UHMWPE 加工困难的问题提供理论依据和参考数据。

1 实验部分

1.1 原材料

UHMWPE: 粘均分子量为 3.5×10^6 , 熔点为 143℃, 北京东方石油化工有限公司助剂二厂。

1.2 仪器及设备

高压毛细管流变仪: 机筒长 300 mm, 直径 15

^{*} 国家自然科学基金资助项目(50803019)、广东省自然科学基金资助项目(8451064101000727)

mm, Rheologic 5000-Twin 型, 控温范围 50 ~450℃, 精度达 0.1℃, 力传感器范围 5 ~40 kN, 压力传感器范围 3.5 ~200 MPa, 柱塞挤出速度 0.01 ~1 000 mm/min, 所用模具可设计更换; 配有测试软件, 实验过程可通过电脑控制, 意大利 Ceast S. P. A. 公司。

模具: 口模直径 $D = 5$ mm, 长度 $L = 10$ mm, 材质为 45[#] 钢, 调质处理, 其结构示意图 1, 自制。

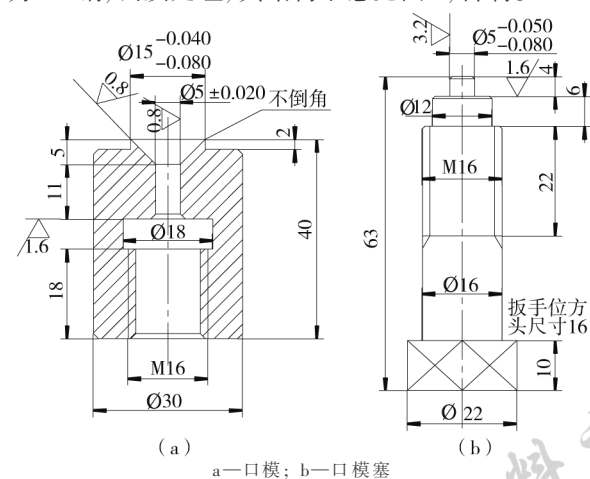
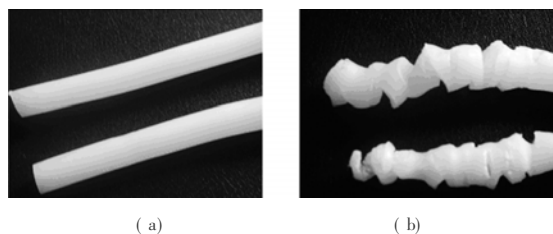


图 1 口模及口模塞结构图

1.3 实验方法和步骤

将模具装到流变仪的机筒端口, 装上口模塞 (防止粉料从口模中漏出)。当流变仪的机筒温度达到 120℃ 时将干燥好的 UHMWPE 粉末装入其中, 利用柱塞对物料施加 45 MPa 的压力, 升温至 200℃, 保温、保压 1 h; 然后降温到某一温度 T , 以设定的柱塞速率 v 挤出 UHMWPE 棒材, 如图 2 所示。



a—利用亚稳性现象加工的棒材 ($T = 154^\circ\text{C}$, $v = 0.035$ mm/s);

b—发生熔体破裂的棒材 ($T = 165^\circ\text{C}$, $v = 0.035$ mm/s)

图 2 不同温度及恒定柱塞速率下挤出的 UHMWPE 棒材

2 影响亚稳性现象的因素

采用高压毛细管流变仪加工 UHMWPE 粉末时, 在非常狭窄的温度范围内, 如果剪切应力突降, 熔体粘度出现极小值, 且流动稳定, 则认为此时出现了亚稳性现象, 在此条件下可顺利挤出加工 UHMWPE。影响亚稳性现象的因素众多, 笔者重点分析加工温度、升温与降温过程、柱塞挤出速率和载荷对亚稳性现象的影响。

2.1 加工温度的影响

在高温 200℃ 下充分熔融 1 h 后降到 145℃ 开始以恒定柱塞速率 ($v = 0.035$ mm/s) 将 UHMWPE 熔体挤出, 再继续升温观察不同温度下挤出压力随着时间的变化规律如图 3 所示。

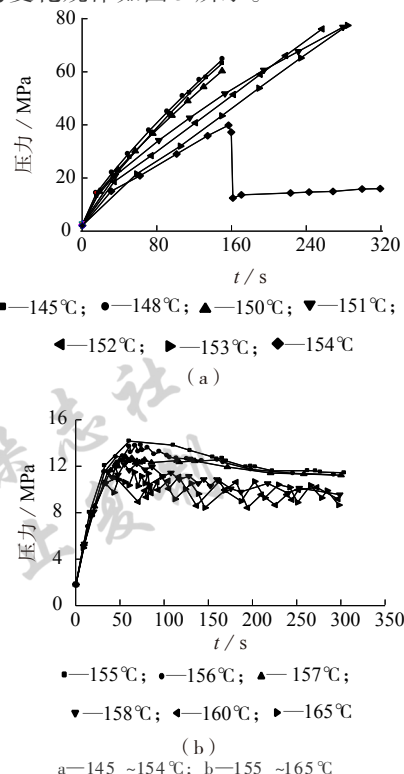


图 3 升温过程中不同加工温度下挤出压力随着时间的变化

从图 3a 可以看出, 当温度低于 154℃ 时, 挤出压力随着时间的延长而增大, 出现塞料现象, 无法挤出; 当温度达到 154℃, 挤出一段时间后挤出压力随着时间的延长而出现突降, 之后达到稳定, 即发生了亚稳性现象。

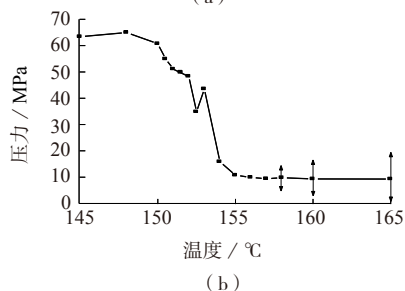
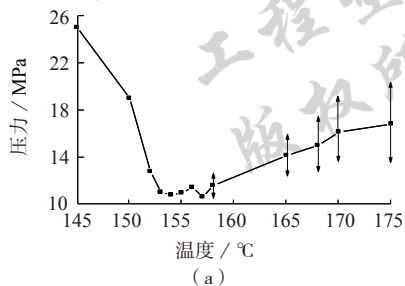
从图 3b 可以看出, 在 154 ~157℃ 范围内挤出压力随着时间的延长而逐渐趋向于恒定, 可稳定加工, 而当温度上升到 158℃ 时挤出压力开始出现明显的波动, 且加工温度越高, 波动越剧烈。

平衡条件下, 初生态 UHMWPE 的静态熔融温度为 142 ~143℃, 比较接近于 PE 晶体的理论平衡熔点 145℃。经消除热历史后, 其静态熔融温度下降到 132 ~135℃。然而在流动状态下, 口模处的拉伸流变引起链伸直, 诱导形成所谓的伸直链结晶, 因此在理论平衡熔点以上的一较小的温度区间内仍呈现凝固态。在较低温度下熔体呈凝固态, 挤出加工时, 流体形成大量的纤维状结晶结构致使口模堵塞, 挤出压力直线上升到仪器允许的最大压力。当温度

达到一个狭窄的温度窗口(154 ~157℃)后,其大分子链自由活性增强,再加上挤出拉伸诱导作用,使得UHMWPE分子链的聚集态由正交晶系转变为流动性较强的类似六方晶系,此时加工所需的挤出压力就会出现突降,且加工稳定。这是因为拉伸诱导形成的伸直链结晶为非平衡态,是介于固态与熔融态之间的亚稳态,只能瞬时稳定存在于较小的温度区间和剪切状态下。因此继续升温时,非平衡态下的亚稳态又会转化为平衡条件下的稳定态,在高温下熔体的链缠结现象严重,临界剪切速率很低,所以容易产生熔体破裂现象,压力出现振荡,且温度越高,这种振荡越剧烈,挤出的棒材表面畸变现象越严重(见图2b)。与A. Keller等^[9]研究的MHMWPE(分子量小于100万)相比,发生亚稳性现象的温度窗口区间提高了2 ~3℃。

2.2 升温与降温过程的影响

图4示出在200℃下充分熔融1 h后,在不同温度下以恒定柱塞速率($v=0.035\text{ mm/s}$)将UHMWPE熔体挤出时,挤出压力随温度的变化规律(垂直箭头表示压力振荡)。



a—高温降到低温(175→145℃)过程中挤出加工;

b—低温升到高温(145→165℃)过程中挤出加工

图4 不同温度对挤出压力的影响

从图4a可以看出,随着温度的降低,UHMWPE的挤出压力先减小后增大,挤出压力在154 ~157℃这一狭窄的温度范围内出现极小值,且压力稳定。这是因为在这一温度窗口内,熔体进入毛细管口模时产生了拉伸流动,诱导分子链解缠结,使其发生相态转变,产生了类似于六方晶的易流动的相态,即产

生了亚稳性现象^[9-10]。这表明,与传统的加工方法相比,利用亚稳性现象可用较少的能量来加工UHMWPE,且加工的棒材表面光滑(制品见图2a)。当温度高于157℃时,挤出压力均出现明显的振荡,而且挤出压力在175 ~157℃范围内随着温度的降低而呈下降趋势,其原因可能是在175℃时挤出口模中有堵料现象,所需挤出压力较大,当在高温下挤出一段料后,温度降低,继续挤出时,由于受到拉伸流动的诱导,使得物料容易被挤出,所需压力较小,此时拉伸流动起主要作用;当温度低于154℃时,UHMWPE大分子链的自由活动能力显著降低,链间的缠结作用增强,挤出加工时就需要较大的压力。

从图4b可以看出,挤出压力随温度的升高而呈下降趋势。在较低温度下分子链缠结作用大,挤出所需压力大,在高温时由于拉伸流动和温度的双重因素使得挤出所需压力相对减小,当温度高于157℃时,虽然所需挤出压力较小,但出现了明显的波动状态,无法加工(制品见图2b),而在154 ~157℃这一狭窄温度范围内,挤出压力稳定,加工的棒材表面光滑。

对比图4a、图4b可知,在不同升温与降温过程中,两者均在154 ~157℃这一窄的温度范围内发生了亚稳性现象,挤出压力稳定在10 MPa左右,低于154℃所需挤出压力很大,出现塞料现象,高于157℃压力振荡逐渐增强;而不同的是在降温过程中挤出压力在154 ~157℃出现极小值,在升温过程中进行加工时,挤出压力随着温度的升高一直呈下降趋势,当高于157℃时,挤出压力虽然下降不显著,但出现了明显的压力振荡现象,无法满足加工的要求。

图2b所示的制品呈螺纹状,这可能是由于熔体与口模壁之间的相互作用,如粘附等,使得应力积累,达到一定程度后熔体屈服破裂、应力释放,出现滑移,然后熔体与壁之间的粘附作用增强,应力又开始积累,直至下一次破裂,如此周期反复,形成类似螺纹的形貌。

2.3 柱塞速率的影响

图5示出154 ~157℃范围内柱塞速率对亚稳性现象的影响。由图5a、图5b可见,在温度为154、155℃、柱塞速率为0.005 ~0.1 mm/s时,挤出力随时间的延长而逐渐趋向于稳定,可稳定加工,挤出的棒材表面光滑;当柱塞速率大于0.1 mm/s,挤出

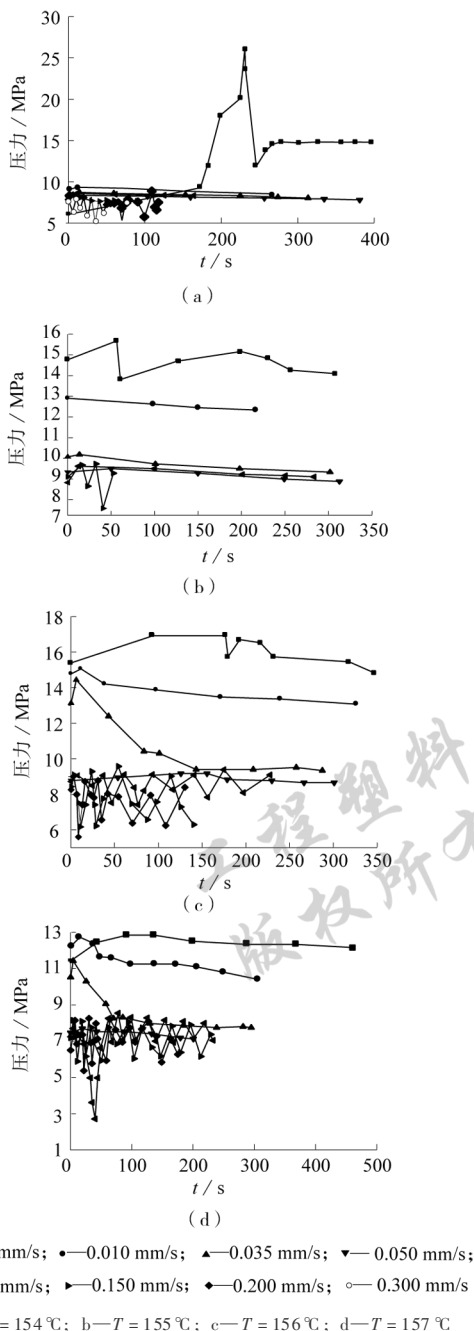


图5 不同温度下柱塞速率对亚稳性现象的影响

压力开始出现明显的波动,且柱塞速率越大,波动越剧烈,挤出的棒材表面随挤出速率的增加而依次出现了鲨鱼皮破裂、粘-滑破裂、波动破裂现象^[11-12]。当温度为156、157℃、柱塞速率为0.005~0.05 mm/s时,挤出压力随时间的延长而逐渐趋向于稳定,可稳定加工,挤出的棒材表面光滑;当柱塞速率大于0.05 mm/s时,挤出压力开始出现明显的波动,且柱塞速率越大,波动越剧烈,挤出的棒材随柱塞速率的增加依次出现了鲨鱼皮破裂、粘-滑破裂、波动破裂

现象。由图5还可以看出,温度越高,发生亚稳性现象的上限速率越小。这是由于随着温度的升高,分子链的运动加剧,亚稳相的稳定性变差,拉伸诱导形成伸直链结晶变得困难,所以出现亚稳性现象的柱塞速率范围变窄。

2.4 载荷的影响

图6所示为采用高压毛细管流变仪对UHMWPE粉末在200℃下充分熔融,施加45 MPa的载荷时,载荷对亚稳性现象的影响。

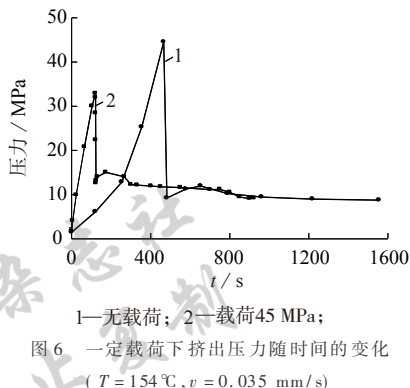


图6 一定载荷下挤出压力随时间的变化
($T = 154^\circ\text{C}$, $v = 0.035 \text{ mm/s}$)

从图6可知,在加压熔融时,挤出100 s左右即出现压力突降,而无压熔融时,则需400 s左右才出现压力突降,且最高压力比加压熔融时高约10 MPa,这说明无压熔融时,UHMWPE颗粒还处于松散状态,没有被压实。但两者均能出现压力突降现象,即亚稳性现象,这说明熔融时有无载荷(在所测范围内)对亚稳性现象无影响,挤出时挤出压力都会随时间的延长而先升高达到极大值后出现突降,最后达到平衡,挤出过程稳定,挤出的制品表面光滑。

3 结论

(1) 在挤出粘均分子量为 3.5×10^6 的UHMWPE过程中,在154~157℃的温度范围内,挤出压力出现突降,发生亚稳性相转变。

(2) 在升温 and 降温过程中挤出加工UHMWPE均出现亚稳性现象,在降温过程中,挤出压力在154~157℃内出现极小值;而升温过程挤出压力则一直降低,当高于157℃时,挤出压力虽然下降不显著,但出现了明显的压力振荡现象,无法加工。

(3) 在154~157℃温度范围内,出现亚稳性现象的临界柱塞速率随温度的升高而降低。若在低于临界柱塞速率的条件下加工,则挤出压力稳定,棒材表面光滑,反之,熔体发生畸变。

(4) 在200℃高温充分熔融条件下,有无载荷对

产生亚稳性现象没有明显的影响,挤出时挤出压力都会随时间的延长先升高达到极大值后出现突降,最后达到稳定。

(5) 研究亚稳性现象可为 UHMWPE 的加工提供新思路,为解决其加工困难的问题提供理论依据和参考数据。

参考文献

[1] 陈战,王家序,秦大同. 超高分子量聚乙烯基本性能及改性与应用研究[J]. 润滑与密封, 2001(5): 54-56.

[2] 刘广建. 超高分子量聚乙烯[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

[3] Kurtz S M. The UHMWPE handbook: Ultra-high molecular weight polyethylene in total joint replacement[M]. London: Academic Press, 2004.

[4] 蔡忠龙, 冼杏娟. 超高模聚乙烯纤维增强复合材料[M]. 北京: 科学出版社, 1997.

[5] Waddon A J, Keller A. A temperature window of extrudability and reduced flow resistance in high-molecular weight polyethylene: interpretation in terms of flow-induced mobile hexagonal phase[J]. Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics, 1990, 28(7): 1 063-1 073.

[6] Kolnaar J W H, Keller A. A singularity in the melt flow of polyethylene with wider implications for polymer melt flow rheology[J].

Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 1997, 69(1): 71-98.

[7] Narh K A, Keller A. Differences in melt extrusion behaviour between ultra-high-molecular weight polyethylene powder and a dried gel[J]. Journal of Materials Science Letters, 1991, 10(22): 1 301-1 303.

[8] Rastogi S, Kurelec L, Lemstra P J. Chain mobility in polymer systems: On the borderline between solid and melt. 2. Crystal size influence in phase transition and sintering of ultrahigh molecular weight polyethylene via the mobile hexagonal phase[J]. Macromolecules, 1998, 31(15): 5 022-5 031.

[9] Kolnnar J W H, Keller A. A temperature window of reduced flow resistance in polyethylene with implications for melt flow rheology: 1. The basic effect and principal parameters[J]. Polymer, 1994, 35(18): 3 863-3 873.

[10] Kolnnar J W H, Keller A. A temperature window of reduced flow resistance in polyethylene with implications for melt flow rheology: 2. Rheology investigations in the extrusion window[J]. Polymer, 1995, 36(4): 821-836.

[11] Kolnnar J W H, Keller A. A temperature window of reduced flow resistance in polyethylene with implications for melt flow rheology: 3. Implications for flow instabilities and extrudate distortion[J]. Polymer, 1997, 28(8): 1 817-1 833.

[12] 陈晓媛, 王港, 黄锐. 毛细管中聚合物熔体不稳定流动的研究进展[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(3): 58-61.

STUDY ON METASTABILITY PHENOMENON IN PROCESSING OF ULTRAHIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE

Wu Dan¹, Fang Liming^{1,2,3}, Cao Xianwu³, Zhao Yaoming¹

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. Key Laboratory for High Performance and Functional Polymer Materials of Guangdong Province, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 3. Key Laboratory of the Ministry of Education for Polymer Processing, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT A high-pressure capillary rheometer was used to process ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE). The metastability phenomenon of UHMWPE melt flow was observed in a narrow temperature window around 10℃ above the theoretical melting point of PE crystal. In this temperature window, the minimum values of extrusion pressure and melt viscosity were revealed, and the flow was stable. The surface of processed UHMWPE rod was smooth, and the melt fracture was significantly reduced. The feasibility of using metastability phenomenon to process UHMWPE was explored, and the effects of extrusion temperature, heat history, extrusion speed and applied load on the metastability phenomenon were studied. The results showed that the metastability phenomenon appeared in the temperature window of 154-157℃ for UHMWPE with a molecular weight of 3.5×10^6 . This research could provide a new and practicable processing method to manufacture UHMWPE using a high-pressure capillary rheometer in a narrow low temperature window, which could improve the processability of UHMWPE.

KEYWORDS ultrahigh molecular weight polyethylene, metastability phenomenon, extrusion processing

60% 再生材料 PCR 塑料软管问世

加拿大铝业包装集团化妆品和医药用品包装部门近日推出其最新科研成果:一款环保材质的 PCR 塑料软管包装。其包装外壳由高达 60% 的可循环再生材料制成。由于只有最外层是 PCR 材质,而内层仍然是由全新原材料制成,其多层结构保证了完美并广泛的兼容性。

该部门拒绝因为使用可循环再生材料而降低产品品质, PCR 塑料软管和公司旗下其它产品拥有同等的外观和工艺品质。PCR 塑料软管印刷精美,有大量不同规格的直径软管,并配以各种款式的瓶盖和瓶帽。通过对塑料的循环使用,PCR 塑料软管有助于减少环境污染并支持可持续发展。(慧聪)