

超高分子量聚乙烯的固态挤出研究

毛旭琳 薛 平 李建立

(北京化工大学塑料机械及塑料工程研究所, 北京 100029)

摘要 用柱塞式挤出机进行超高分子量聚乙烯(UHMWPE)的固态挤出, 所得制品光滑、透明、密度较大, 拉伸强度超过 110 MPa, 拉伸弹性模量高达 85 GPa。差示扫描量热分析和扫描电子显微镜观察表明, 制品内部产生大量的微纤结构, 坯料固态挤出前的退火处理和固态挤出的强变形致使制品结晶度提高, 分子链取向增强, 其拉伸强度和拉伸弹性模量得到极大提高, 其熔点、熔融焓、熔融熵也有所提高。

关键词 超高分子量聚乙烯 固态挤出 取向 高强度 高模量

聚合物形态控制学是聚合物材料科学中迅速发展的一個领域, 它主要是研究固态高分子材料的有序性及其形成过程(结晶、形变等)对材料的化学、物理性能的影响。形态控制在聚合物自增强材料的研究中得到了极为充分的利用, 显示出巨大的开发潜力和广阔的工业前景。而所谓自增强就是利用特殊的成型方法(物理方法)控制聚合物形态, 在材料内部构造有序排列的伸直链晶体和串晶结构作为材料自增强相, 从而大幅度提高其力学性能, 达到增强效果。通过加工方法、加工条件来控制增强相的尺寸及其分布, 使之处于分子结构和超分子结构的范围, 可极大地提高其长径比, 并在空间分布上择优取向, 实现增强的目的。因此自增强材料具有优越的比刚度、比强度、尺寸稳定性, 较好的冲击韧性、耐化学药品性及较低的线膨胀系数, 而且更易于回收再利用, 符合当前全球资源可持续发展的潮流。

固态形变法是将聚合物在熔融温度以下加工的一种成型方式, 是获得聚合物自增强材料的一种重要工艺。固态形变法又可分为冷拉伸、柱塞式固态挤出、静水压式固态挤出和口模拉伸等方法。笔者采用的是柱塞式固态挤出方法, 这种方法装置结构简单, 操作方便。其挤出成型原理是使聚合物在通过拉伸口模时产生强烈的变形, 使其大分子取向、晶粒细化、畸变、重结晶和微纤化等, 从而得到比熔融挤出制品高得多的强度和模量^[1]。

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)是一种具有优异综合性能的线性结构的热塑性工程塑料, 其特点为相对分子质量很大(高达 150 万以上), 链的支化度远低于普通的高密度聚乙烯(HDPE), 支化点小于 1/100 个。极高的相对分子质量使得 UHMWPE 具有特殊的成型加工性能: 熔体粘度高, 几乎没有流动性; 临界剪切速率很低; 易发生熔体破裂。目前,

虽然采用螺杆挤出能实现 UHMWPE 制品的连续生产, 但必须采用专用螺杆, 并对 UHMWPE 物料进行改性才能实现, 这将导致制品性能有所下降, 不能完全保留 UHMWPE 的优异性能。

笔者对 UHMWPE 的固态挤出成型过程和机理进行研究, 并对 UHMWPE 制品的拉伸性能、物理性能及微观形貌进行测试分析, 旨在为 UHMWPE 的成型加工另辟蹊径做一些前期工作。

1 实验部分

1.1 主要原料

UHMWPE: M - II, 相对分子质量为 200 万 ~ 300 万, 北京助剂二厂。

1.2 主要仪器、设备

柱塞式固态挤出机: 自制, 结构见图 1;

拉力试验机: 5567 型, 美国 Instron 公司;

差示扫描量热(DSC)仪: STA449C 型, 德国 Netzsch 公司;

扫描电子显微镜(SEM): S - 4700 型, 日本日立公司。

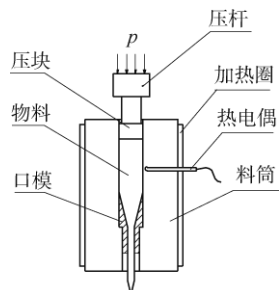


图1 柱塞式固态挤出机结构示意图

1.3 试样制备

固态挤出和坯料的制备均由自行研制的柱塞式固态挤出机实现。该挤出机的工作原理为由手动油

泵提供挤压力, 系统压力放大比为 16, 料筒内最高压力可达 256 MPa, 并随口模收缩而增大; 温度控制由具备 PID 自整定功能的单路温控系统实现, 口模结构放大图如图 2 所示。

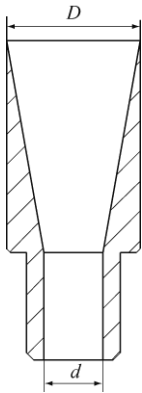


图 2 口模结构放大图

将 UHMWPE 粉料在该挤出机料筒熔融和封闭口模中压缩后加热到 200 ℃, 保温一定时间, 达到均热后淬冷脱模, 得到 UHMWPE 坯料。口模与固态挤出口模类似, 但末端封闭, 可以承受一定压力。将 UHMWPE 坯料置于挤出机料筒和具有一定拉伸比的固态挤出口模中, 在一定的温度和压力下实现固态挤出, 得到 UHMWPE 制品。固态挤出成型工艺流程如图 3 所示。

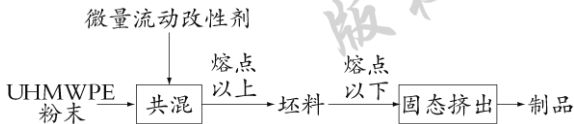


图 3 固态挤出成型工艺流程

1.4 性能测试

固态挤出制品的密度由单位体积质量得到;
拉伸性能按 GB/T 1040 - 1992 测试, 采用气动夹具以防打滑;
DSC 分析: 升温速率为 10 ℃/min, 温度范围为 30 ~180 ℃;

SEM 分析: 制样采用平行于挤出方向的中心面, 在常温下先引入切口, 用液氮冷冻后撕开, 得到观察面, 加速电压为 20 kV。

2 结果与讨论

2.1 UHMWPE 坯料的挤出工艺

UHMWPE 的分子链形态特殊, 坯料的特性对固态挤出制品的质量及后续的形态分析都很关键。范仲勇等^[2]曾报道初生态 UHMWPE 的凝聚态是由平行链束结晶区和松散平行链的无定形区交替排列组成的特殊结构, 极少存在链缠结。在熔融状态下, 初

生态 UHMWPE 分子链由于热运动使其从原来的无相互贯穿的凝聚态转变为相互贯穿的无规线团熔体, 链缠结逐渐增加, 使得熔体的结晶温度 (T_c) 随之下降。熔融时间和熔融温度对链缠结数及结晶温度均产生影响。而 A. E. Zachariades 等^[3]认为在 180 ℃、0.32 GPa 条件下制得的 UHMWPE 为折叠链形态, 在 210 ℃、0.49 GPa 条件下制得的 UHMWPE 呈伸直链形态。折叠链形态的坯料经固态挤出后其制品为橡胶态且透明, 而伸直链形态的坯料固态挤出后得到的制品为刚性的, 且半透明。笔者将 UHMWPE 粉料在 200 ℃下熔融保温 20 min, 再进行固态挤出, 从而得到刚性、透明的固态挤出制品。可以认为在 UHMWPE 坯料熔融过程中链束的有序结构未能被完全破坏, 没有转变成类似普通大分子链相互贯穿的熔体, 而仅仅发生分子链晶体破坏、熔融和很有限的相互贯穿, 淬冷后沿链方向产生片晶厚度较小的晶区。

2.2 UHMWPE 的物理性能和拉伸性能

UHMWPE 经固态挤出后, 制品光滑透明, 这是由于挤出过程中强烈的应力作用使材料被压实, 晶粒细化至与可见光波长相当的尺寸, 试样对光线的散射作用减弱^[4]。

这种固态挤出制品的密度为 1.136 g/cm³, 而 M - II 型 UHMWPE 制品的密度通常为 0.935 ~0.940 g/cm³。由此可见, 固态挤出制品的密度有较大提高。固态挤出制品为细圆棒, 表面光滑, 用普通夹具容易打滑, 故实验时需要采用气动夹具, 可随制品拉伸形变自动夹紧, 避免打滑。这种方法的缺点是断裂位置均发生在夹持部位, 不易得到标准力学性能数据。表 1 示出该测试条件下固态挤出 UHMWPE 制品与常规熔融挤出 UHMWPE 制品的拉伸性能比较。

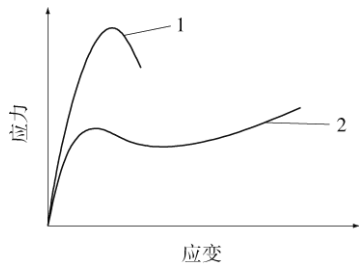
表 1 固态挤出与常规熔融挤出 UHMWPE 制品的拉伸性能比较

挤出类型	拉伸强度 /MPa	拉伸弹性模量 /GPa	断裂伸长率 /%
熔融挤出	20 ~30	> 2	400
固态挤出	110.43	85.33	48.52

从表 1 可以看出, UHMWPE 固态挤出制品的拉伸强度较熔融挤出制品提高了 2.7 ~4.5 倍; 拉伸弹性模量比熔融挤出制品提高了 42 倍, 固态挤出制品的自增强效果非常显著。另一方面, 固态挤出制品的断裂伸长率明显减小, 仅为熔融挤出制品的 12%。

UHMWPE 制品拉伸过程的应力 - 应变曲线如

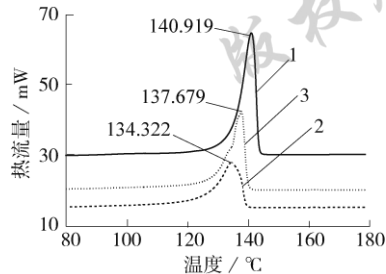
图 4 所示。由图 4 可以看出, 固态挤出制品为脆性断裂, 而熔融挤出制品则存在一个塑性变形区。熔融挤出 UHMWPE 制品为半晶聚合物, 可认为其微观结构为两相结构, 其中层状分布的结晶相被非晶相分开。在小变形时变形主要发生在非晶相, 随着应变的增大, 层状的结晶相会提高抗变形能力; 在塑性变形区, 变形以晶区整体转动为主, 晶区内分子链移动为辅; 在非晶区内则以分子链取向化移动为主^[5]。而固态挤出制品的结晶和分子链的取向导致制品强度的大幅提高及塑性变化区域的消失。



1—固态挤出; 2—熔融挤出
图 4 UHMWPE 制品应力-应变曲线示意图

2.3 DSC 曲线及其分析

UHMWPE 粉料、坯料及固态挤出制品的 DSC 曲线如图 5 所示。坯料和固态挤出制品的熔点 (T_m)、熔融焓 (ΔH)、熔融熵 (ΔS) 及结晶度见表 2。



1—粉料; 2—坯料; 3—固态挤出制品
图 5 UHMWPE 粉料、坯料和固态挤出制品的 DSC 曲线

表 2 坯料和固态挤出制品的性能对比

挤出方法	$T_m / ^\circ\text{C}$	$\Delta H / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$\Delta S / \text{J} \cdot (\text{g} \cdot ^\circ\text{C})^{-1}$	结晶度 / %
坯料	134.322	149.338	1.112	51.1
固态挤出制品	137.679	162.139	1.178	55.5

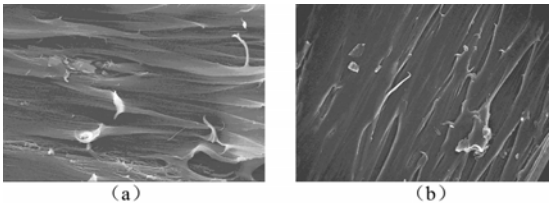
由图 5、表 2 可以看出, 经过一次熔融加工之后, UHMWPE 的熔点从 140.919℃ 下降到 134.322℃, 熔融焓从 201.784 J/g 下降到 149.338 J/g。熔融后分子链热运动使伸直链晶松散, 链缠结点增加, 淬冷后沿链方向生成片晶厚度较小的晶区, 熔点下降。性能下降的 UHMWPE 坯料经过固态挤出后, 熔点又上升至 137.679℃, 熔融焓上升至 162.139 J/g。根据在熔点处熔融和结晶过程自由

能变化为 0, 可以得到熔融熵值由 1.112 J/(g·℃) 上升到 1.178 J/(g·℃)。与 PE 完全结晶的熔融焓 ($\Delta H = 292 \text{ J/g}$) 比较, 可估算固态挤出制品的结晶度由 51.1% 提高到 55.5%。

固态挤出过程是将坯料置于料筒和口模中, 加热保温到一定温度后加压挤出。本研究采用的固态挤出工艺温度为 100~130℃。此加热保温过程相当于对 UHMWPE 进行了一次退火处理, 这会使 UHMWPE 的伸直链晶结构有所恢复, 熔点增高^[6]。熔融后的料坯由晶相和非晶相组成, 固态挤出使 UHMWPE 形成取向微晶、取向非晶和未取向非晶三相。大分子链的取向是诱发分子链结晶的原因, 而那些未能发展成晶相结构的分子链形成近似的伸直链, 取向接近微纤轴向“第三相”, 即取向非晶, 它既不是无取向非晶相又未发展成晶相, 而是处于这两个状态之间的过渡态。这三相的形成和变化使得 UHMWPE 呈现上述特点。固态挤出熔融焓的增大是由于分子结晶度提高, 而结晶度提高表明晶片厚度增加, 晶体尺寸更加均一^[7]。熔融熵标志着熔融前后分子链的混乱程度, 与分子链的柔顺性有关。固态挤出后取向微晶和取向非晶的形成使得分子链柔顺性变差, 熔融熵提高。晶片厚度的增加, 晶粒的变形和细化, 以及取向非晶的形成共同导致制品熔点提高。

2.4 固态挤出 UHMWPE 制品的微观形貌

图 6 示出固态挤出 UHMWPE 制品纵切面微观形貌的 SEM 照片。J. Mohanraj 等^[8]认为在成型料坯的熔融过程中缺乏成核剂, 导致空穴的产生, 固态挤出使得这些空穴被拉长(如图 6a), 因而形成微纤结构, 挤出速度越快, 空穴封闭也越多。从图 6b 可以看出, 制品中产生了大量的微纤结构。正是这种大量排列的取向度很高的微纤结构形成了基体的增强相, 导致材料拉伸强度和拉伸弹性模量的大幅提高。



a—放大 250 倍; b—放大 900 倍

图 6 固态挤出 UHMWPE 制品取向结构 SEM 照片

3 结论

采用自行研制的柱塞式固态挤出装置成功地挤

出了光滑、透明、密度较大的 UHMWPE 制品,其拉伸强度高达 110 MPa 以上,拉伸弹性模量超过 85 GPa。SEM 分析表明,制品内部产生大量的微纤结构,正是这种微纤结构使得制品的拉伸强度和拉伸弹性模量大幅提高。坯料固态挤出前的退火处理使 UHMWPE 伸直链晶形态有所恢复,固态挤出制品内形成取向微晶、取向非晶和未取向非晶三相共存的结构,使得制品的熔点、熔融焓、熔融熵和结晶度都有所提高。

参考文献

- [1] 瞿金平,胡汉杰.聚合物成型原理及成型技术[M].北京:化学工业出版社,2001:261-271.
- [2] 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.
- [3] Zachariades A E, Watts M P C, Porter R S. Solid state extrusion of ultra high molecular weight polyethylene process and properties [J]. Polymer Engineering and Science, 1980, 20(8):555-561.
- [4] 李鹏,黄锐.固态挤出产物的性能与表征[J].中国塑料,2000,14(1):56-65.
- [5] 韩炜,邹广田,滕凤恩,等.半晶聚乙烯介观结构变化的 X 射线研究[J].材料研究学报,2000,14(5):548-552.
- [6] 王一任,范仲勇,于瀛,等.初生态超高分子量聚乙烯凝聚态研究[J].复旦大学学报:自然科学版,2002,41(4):365-369.
- [7] 郭建明,欧阳初,吴世见,等.聚乙烯在复合应力场中固态挤出成型的研究[J].中国塑料,2003,17(2):56-59.
- [8] Mohanraj J, Bonner M J, Barton D C, et al. Physical and mechanical characterization of oriented polyoxymethylene produced by die-drawing and hydrostatic extrusion[J]. Polymer, 2006, 47:5897-5908.

RESEARCH ON SOLID-STATE EXTRUSION OF ULTRA HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE

Mao Xulin, Xue Ping, Li Jianli

(Institute of Plastic Machinery and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

ABSTRACT The technique of solid-state extrusion is employed for the deformation of ultra high molecular weight polyethylene. The products are smooth and transparent with a high density. Tensile test shows that the strength exceeds 110 MPa and modulus approaches 85 GPa. The DSC and SEM analysis results show that the orderly arranged micro-fiber structure is produced; the annealing treatment before solid-state extrusion and the intensive deformation during solid-state extrusion increase the crystallinity and molecular chain orientation along the extrusion direction, as a result the tensile strength and modulus increase greatly, and the melting point, enthalpy and entropy are increased.

KEYWORDS UHMWPE, solid-state extrusion, orientation, high strength, high modulus

优惠销售 2000 ~2007 年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合 2000 ~2007 年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了 8 本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,尤其突出了我国工程塑料行业“十一五”发展规划、加入 WTO 的对策等行业规划、政策。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价为 220 元/套, 单册价格如下:

《2007 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 343 页, 50 元/册;

《2006 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 346 页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 45 元/册;

《2005 年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 338 页, 40 元/册;

《2004 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 337 页, 35 元/册;

《2003 年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 105 篇, 正文 373 页, 30 元/册;

《2002 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 351 页, 25 元/册;

《2001 年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文 80 篇, 正文 270 页, 20 元/册;

《2000 年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文 100 篇, 正文 339 页, 20 元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为 160 元/盘。

本光盘除收录上述 8 本《论文集》的全部内容外, 还包括约 1600 人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市 108 信箱杂志社 邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878224

银行汇款

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>