

UHMWPE/流动改性剂共混物的结晶形态研究

张 炜 汪九山 张玉梅 单渊复

(上海化工研究院,上海 200062)

周持兴

(上海交通大学,上海 200240)

摘要 采用 Haake 转矩流变仪制备了超高分子量聚乙烯(UHMWPE)与流动改性剂(FM4)的二元共混物,并通过差示扫描量热法和广角X射线衍射图谱对共混物的结晶形态进行了研究。结果表明,在二元共混物中,UHMWPE与FM4之间形成了共结晶,通过计算发现共混物的结晶度随FM4含量的增加而提高;并利用共混物的结晶形态对其力学性能进行了分析。

关键词 超高分子量聚乙烯 流动改性剂 共混 结晶形态 分析

近年来,超高分子量聚乙烯(UHMWPE)受到了越来越多的重视,逐渐成为学术界和工业界的研究“热点”。这不仅是由于UHMWPE具有优异的韧性、耐磨性和自润滑性能,而且在于它能够制得高强度、高模量的纤维和塑料,在许多领域获得了新的应用。但是由于UHMWPE的分子量极高(通常为几百万),导致其熔体粘度非常大,因此除了热压成型外,几乎不能用其它常规方法(如注射、挤出等)来加工,这在很大程度上限制了UHMWPE的开发与应用。为此,人们常采用将UHMWPE与传统聚乙烯(如HDPE、LDPE、LLDPE等)共混来降低其粘度^[1~4],改善其加工性能。有关此类共混物的流变行为、力学性能的研究已有报道,但对其共混物结晶形态的研究却不多见。

笔者利用差示扫描量热法和广角X射线衍射图谱研究了UHMWPE与烯烃类流动改性剂的二元共混物的结晶形态,并对该共混物的结晶形态与力学性能的关系进行表征,具有极重要的理论意义和实用价值。

1 实验部分

1.1 原材料

UHMWPE:分子量350万,上海化工研究院;

烯烃类流动改性剂(FM4):工业级,上海化工研究院。

1.2 仪器与设备

转矩流变仪: Rheocord 90 型,德国 Haake 公司;

摆锤式悬臂梁冲击试验机: XJU-22 型,承德德盛试验机厂;

差示扫描量热(DSC)仪: PYRIS-1 型,美国 Perkin Elmer 公司;

广角X射线衍射(WAXD)仪: D/MAX-3A 型,日本理学电机株式会社。

1.3 试样制备

将UHMWPE和FM4装入转矩流变仪中,在温度180℃、转速50 r/min下共混10 min,制得不同配比的UHMWPE/FM4共混物粒料。两者配比分别为100/0、90/10、85/15、80/20、70/30的配方编号依次为0[#]、1[#]、2[#]、3[#]、4[#]。将共混物粒料在170℃、10 MPa条件下热压10 min,保压冷却,压制成厚度1 cm的片材;将共混物粒料模压成型制得冲击试样。

1.4 性能测试与表征

悬臂梁冲击强度按GB/T 1843-1996测试,摆锤能量4.085 J,冲击速度3.5 m/s;

WAXD分析条件为: Cu靶,加速电压35 kV,电流25 mA;并且可根据衍射积分强度计算结晶度;

DSC分析条件为: 将约5 mg样品放入坩埚,在升温速率为20℃/min下,记录熔融温度(T_m)和结晶温度(T_c)、玻璃化转变温度(T_g)及热焓变化。

2 结果与讨论

2.1 冲击性能分析

表1是UHMWPE/FM4共混物的悬臂梁冲击强度测试结果。从表1可以看出,UHMWPE/FM4共混物的悬臂梁冲击强度随着FM4含量增加而先提高后降低,2[#]试样出现最大值,达到73.48 kJ/m²,其原因与结晶度和微晶尺寸在此体系中最小有关。

表1 UHMWPE/FM4共混物的悬臂梁冲击强度

项 目	配 方				
	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
冲击强度/kJ·m ⁻²	78.60	66.17	73.48	53.38	42.45

2.2 热分析^[5]

2.2.1 UHMWPE/FM4共混物的 γ 松弛

图1是不同配比的UHMWPE/FM4共混物的低

温 DSC 曲线。由图 1 可见,所有曲线上均出现了两个位置非常接近的转折峰,这是线性 UHMWPE 的 γ 松弛。UHMWPE 在熔点 T_m 以下存在着 α 、 β 、 γ 三个松弛过程, α 松弛主要来源于结晶内部的分子运动; β 松弛(-30°C) 来源之一是分子的侧基运动;而 γ 松弛(-128°C) 被认为是非晶区内短链段的松弛,通过 DSC 测试证明了这一点。在结晶的纯 UHMWPE 的 γ 松弛带存在着 γ_1 和 γ_2 两个松弛峰,分别对应于图 1 中的两个转折。 γ_1 松弛是非晶相分子链段的局部运动,而 γ_2 松弛是结晶层片表面分子链段的运动。图 1 中各共混物试样的 γ 松弛和 γ_2 松弛峰形与纯 UHMWPE 相似,由此可见共混物中的 UHMWPE 与 FM4 的相容性良好。

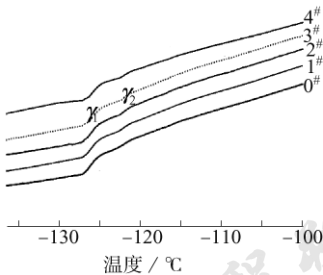


图 1 不同配比的 UHMWPE/FM4 共混物的低温 DSC 曲线

表 2 列出 UHMWPE/FM4 共混物的 γ_1 、 γ_2 松弛温度。由表 2 可知,发生 γ_1 松弛的温度随着 FM4 含量增加而升高,即随着 UHMWPE 含量的增加而降低,一是由于 UHMWPE 极长的分子链之间无规则的缠绕,产生许多无定形区域,在较低温度下易发生 γ_1 松弛;二是由于 UHMWPE/FM4 共混物的结晶度随着 UHMWPE 含量增加而降低,非晶组分比例逐渐增加(见表 3),晶相中的长链圈和长纤毛链的含量逐步增加,故而使非晶相分子链段发生局部运动,即 γ_1 松弛温度逐渐降低。

表 2 UHMWPE/FM4 共混物的 γ_1 、 γ_2 松弛温度					
项 目	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
γ_1 松弛温度/ $^\circ\text{C}$	-126.2	-126.1	-126.0	-125.9	-125.5
γ_2 松弛温度/ $^\circ\text{C}$	-119.5	-121.6	-121.7	-121.8	-121.6

从表 2 还看出,发生 γ_2 松弛的温度随着 FM4 含量增加而降低,是因为 γ_2 松弛为结晶层片表面分子链段的运动,所以其温度随结晶度的提高而降低。

2.2.2 UHMWPE/FM4 共混物的高温 DSC 曲线

图 2 为不同配比的 UHMWPE/FM4 共混物的高温 DSC 曲线。由图 2 可见,UHMWPE/FM4 共混物的熔融峰与纯 UHMWPE 一样均呈单峰,仅单凭这一点证明共混组分间完全均一化仍然是不够的。

P. Vadhar 和 T. Kyu^[2,3] 认为还应考察半峰宽度。从图 2 可以看到,该共混物的半峰宽与 UHMWPE 的半峰宽也非常接近,因此可以认为 UHMWPE 和 FM4 形成了共晶。

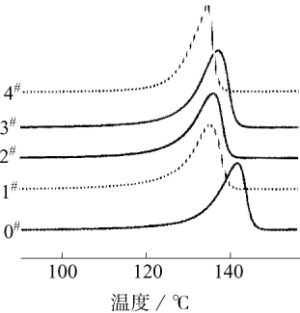


图 2 不同配比的 UHMWPE/FM4 共混物的高温 DSC 曲线

2.3 WAXD 分析^[6~8]

进行 WAXD 分析的目的是测定试样的结晶度、微晶尺寸和检测有无新晶型的生成。图 3 是部分 UHMWPE/FM4 共混物的 WAXD 曲线。如图 3d 所示,纯 UHMWPE 的 WAXD 曲线上的正交晶相在 $2\theta = 21.4^\circ$ 和 23.65° 处有两个明显的晶面衍射峰(110) 和(200),晶面间距分别为 $d_{110} = 0.41\text{ nm}$ 和 $d_{200} = 0.37\text{ nm}$,另外,UHMWPE 在 19.50° 处还有一个明显的非晶衍射峰(因图太小未显示出来)。从图 3a、图 3b 和图 3c 可以看到,UHMWPE 与 FM4 共混后没有新的晶面衍射峰生成,因此可以肯定 UHMWPE/FM4 共混物中没有新的晶型生成。

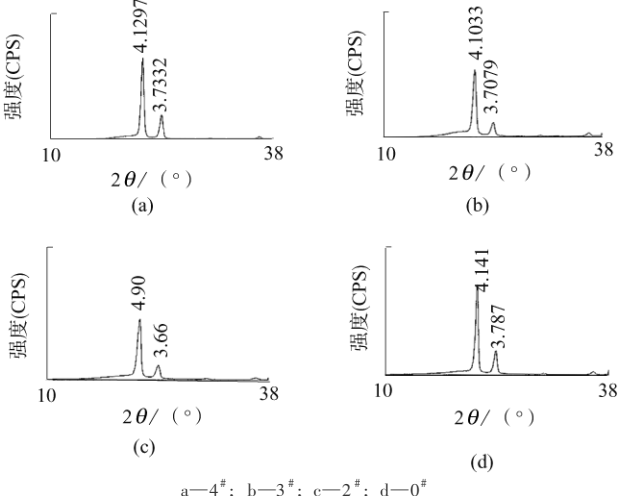


图 3 UHMWPE/FM4 共混物的 WAXD 图谱

2.3.1 结晶度

通常,聚合物结晶度的计算公式为:
$$X_c = I_c / (I_c + KI_a) \times 100\% \quad (1)$$
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。

用(1)式可计算 UHMWPE/FM4 共混物的结晶度,见表3。

表 3 UHMWPE/FM4 共混物的结晶度

项目	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
结晶度 /%	71.8	79.5	84.2	84.8	88.4

从表3可以看出,UHMWPE/FM4 共混物的结晶度随FM4 含量增加而提高。结合表1 还可看出,该共混物的冲击强度随着结晶度的增加而呈降低趋势,2[#]试样出现峰值不仅与结晶度有关,而且与微晶尺寸有关。这是因为随着结晶度的降低,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,故而冲击强度提高。

2.3.2 微晶尺寸

聚合物材料的性能除与其结晶度、取向度有密切联系外,还常与其微晶尺寸有关,而聚合物的加工成型及热处理过程往往会影响微晶尺寸,故微晶尺寸的测量也是非常重要的。

根据 Scherrer 方程:

$$L_{hkl} = 0.9 \lambda / [\beta \cos(\theta)] \tag{2}$$

式中: L_{hkl} ——垂直于(hkl)晶面的微晶尺寸, nm;

λ ——0.1541838 nm;

β ——衍射峰的半峰宽, (°)。

笔者计算了 UHMWPE/FM4 共混物正交晶相的微晶尺寸,见表4。

表 4 UHMWPE/FM4 共混物 WAXD 数据表

项 目	0 [#]	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]
衍射峰位/(°) (2 θ)	21.640 23.980	21.340 23.720	21.560 23.940	21.500 23.880	21.440 23.780
半峰宽/(°)	0.540 0.840	0.480 0.540	0.660 0.690	0.450 0.510	0.530 0.510
微晶尺寸/nm	15.0 9.7	16.8 15.0	12.2 11.7	17.9 15.9	15.3 15.9

从表1 可知,2[#]试样的冲击强度出现峰值(接近 UHMWPE 的冲击强度),而它的微晶尺寸在此系列体系中最小。在结晶度差别不大的情况下,材料的

力学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,材料的力学性能越好。试验结果正好与这一点相吻合。

3 结论

(1) 低温 DSC 曲线显示 UHMWPE/FM4 共混物的 γ 松弛峰形和 γ 松弛峰形与纯 UHMWPE 的相似,由此可见 UHMWPE 与 FM4 的相容性良好; γ 松弛温度随着 FM4 含量的增加而升高; γ 松弛温度随着 FM4 含量的增加而降低。

(2) 高温 DSC 曲线显示 UHMWPE/FM4 共混物中 UHMWPE 分子和 FM4 分子之间形成了共晶。

(3) UHMWPE/FM4 共混物的结晶度随着 FM4 含量增加而提高,而冲击强度则呈上升趋势。

(4) 在结晶度差别不大的情况下,材料的力学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,材料的力学性能越好。2[#]试样,即 UHMWPE 与 FM4 配比为 85/15 的共混物的冲击强度较高,这与其微晶尺寸在此系列体系中最小有关。

参 考 文 献

1 吴培熙,张留城. 聚合物共混改性. 北京:中国轻工业出版社,1996.

2 Vadhar P, Kyu T. Effects of mixing on morphology, rheology, and mechanical properties of blends of ultra-high molecular weight polyethylene with linear low-density polyethylene. Polym Eng and Sci, 1987, 27(3): 202

3 Kyu T, Vadhar P. Cocrystallization and ultrahigh molecular weight polyethylene with conventional polyethylene. J Appl Polym Sci, 1986, 32(6): 5575

4 Dumoulin M M, Utracki L A, Iara J. Rheological and mechanical behavior of the UHMWPE/MDPE mixtures, Polym Eng Sci, 1984, 24(2): 117

5 钱保功,许观藩,余赋生. 高聚物的转变与松弛. 北京:科学出版社,1986.

6 周贵恩. 超高分子量聚乙烯凝胶结晶膜的结晶形态 X 射线研究. 中国科学技术大学学报, 1992, 22(4): 426

7 周贵恩. 聚合物 X 射线衍射. 合肥:中国科学技术出版社,1983.

8 吴人洁. 现代分析技术在高聚物中的应用. 上海:上海科学技术出版社,1987.

STUDY ON CRYSTAL MORPHOLOGY OF UHMWPE/FLOW MODIFIER BLENDS

Zhang Wei, Wang Jiushan, Zhang Yumei, Shan Yuanfu
(Shanghai Institute of Chemical Industry, Shanghai 200062, China)

Zhou Chixing
(Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT The binary blends of ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) and flow modifier (FM4) were prepared on the Haake rheometer, and their crystal morphology was investigated by the methods of differential scanning calorimetry (DSC)

and wide angle X-ray diffraction (WAXD). The results showed that cocrystallization was formed in the blends. And the crystallinity decreased with the increase of FM4 content by calculation. The mechanical property was also analyzed with the crystal morphology.

KEYWORDS ultra-high molecular weight polyethylene, flow modifier, blending, crystal morphology, analysis

聚碳酸酯发展遭遇两大难题

近年来我国聚碳酸酯(PC)的消费市场迅猛发展,1995年PC消费量为4万t,2000年为15万t,2003年达45万t,其中绝大多数依靠进口。从1995~2003年我国PC的消费量平均年增长高达30%以上,在全球绝无仅有。与我国PC消费市场的迅速发展形成巨大反差的是,PC生产水平长期低下,装置规模小,生产技术落后,产品产量低、质量差,去年实际产量仅2000t左右。

目前主要有两大因素制约国内PC产业的发展:一是拥有生产技术的企业不转让技术;二是国内原料供应环境变得越来越严峻。

(1) 先进技术被“垄断”

据了解,我国PC的生产技术开发始于20世纪50年代末,几乎与世界同步,“光气”和“非光气”两种方法都进行过较多研究,但多年来在生产技术上未有重大突破,与国外先进水平相比有较大的差距。“九五”以后国家加大了PC生产技术开发力度,化工行业某研究院承担了国家科技攻关项目——“500~1000t/a酯交换法PC连续缩聚新工艺工业性技术开发”。在国家的大力支持下,该院1998年完成了百吨级中试,1999年又建立了千吨级连续化试验装置,实现了连续稳定运行,生产出了合格产品,全面完成攻关任务,同时取得了万吨级生产装置的技术参数。同年,万吨级“酯交换法”PC生产装置又被列入高技术产业化重点项目,并通过了原国家石油和化学工业局组织的成果鉴定。专家认为,这一成果缩短了我国PC生产技术与西方发达国家的差距,利用我国自己的科研成果和技术建立万吨级PC生产装置,对缓解我国目前十分尖锐的供需矛盾、打破国外公司对我国的技术和价格垄断有着十分重要的意义。

随着我国科研院所体制改革,1999年6月该研究院进入了某大型化工企业。而我国唯一获得成功的PC生产技术便成了该企业的自有技术,而且列入了禁止向外转让的关键技术。不论开出什么样的条件,这一技术就是不转让。显然不转让技术是为了自己能在该行业取得垄断优势,但现在国外PC巨头纷纷在国内设厂,这样做不仅不会形成垄断,其最终结果只能削弱本国PC产业的发展力量。

(2) 原料供应困难、价格高涨

生产PC的原料供应出现困难。PC整个生产流程较长,生产企业一般不采取从头做起的办法,而是采购某一中间体为原料来进行生产。其中主要原料苯酚、双酚A等产品,国内有较大缺口,进口依存度在50%以上。但是,目前进口苯酚、双酚A均是反倾销的产品,进口渠道受到一定限制。这些产品在国内市场供不应求的状况,使得市场价格高涨。如苯酚就由6000元/t涨到目前的12000元/t左右,对下游的

PC生产企业影响巨大,企业投资PC项目的顾虑重重。加之苯酚、双酚A均为大量消耗石油的资源性产品,在国内石油资源短缺日益严重的背景下,这些化工产品在国内市场一直短缺。而生产装置的建设往往需要耗费巨大的资金,技术要求也很高。所以目前国内企业确实没有能力迅速增加生产能力,在相当一段时间内,只能利用国外资源解决国内急需。

现在中央提出了要采取充分利用国内国外两种资源的战略,如何按照中央这一方针既利用好国内资源又做好我国的反倾销工作,以利于我国经济的全面、可持续发展,是需要认真研究解决的问题。

(方斌)

GE公司将推出汽车用塑料新品

近日,GE公司高新材料塑料部将推出一系列汽车用塑料产品,其中包括新近开发成功的一种名为“LEXAN SLX”的汽车用塑料新品、“聚乐”树脂、“ULTEM”等。“LEXAN SLX”主要是采用了可取代涂料的新型薄膜及模内镶件注射成型表面装饰(IMD)技术,使塑料能够实现既有光泽又具耐候性的A级美容表面,且可防寒耐热。这种材料主要用于汽车的顶棚、门和挡泥板等部位。

“聚乐”树脂主要用在汽车反光镜和车轮毂上的涂层及外部的保险杠,汽车的这些部件都将因此而不再需要喷涂工艺。同时“聚乐”树脂还是一种高性能产品,可以循环利用。

ULTEM是高耐热的塑料,同时具有良好的耐化学药品性,主要用于电子部件的连接器以替代金属制品。(郝红)

碳纤维复合材料为迈凯轮跑车提速

在此次北京国际车展中,梅赛德斯-奔驰公司新推出的SLR迈凯轮超级跑车是展会上跑车的一大亮点之一,它使用的高强度碳纤维复合材料引起业内人士的关注。

该车最高时速可以达到334km/h,0~100km的加速时间仅为3.8s,这款跑车能够具有如此超高速度,除了采用强悍的动力系统和借鉴F1赛车设计理念外,由高强度的碳纤维复合材料制成的车身大大降低了其车重,也是使该款超级跑车性能如此卓越的一大因素。

碳纤维复合材料具有质量轻、强度高的特点,在SLR迈凯轮超级跑车中,车身几乎全部采用碳纤维复合材料制成,这在批量化生产的轿车史上尚属首次。梅赛德斯-奔驰公司充分利用该材料的这些特性,不仅降低了车身自重,而且还可以为乘员提供最大限度的安全保障。设计者在SLR的前端结构中嵌入了两根620mm长的碳纤维复合材料纵梁,作为车头碰撞缓冲部件,在发生正面碰撞时,碰撞能量可以被有效吸收,从而确保乘员舱完好无损。SLR的乘员舱也全部采用碳纤维复合材料制成,当发生侧面或尾部碰撞时,乘员也可以有充足的安全空间,使人们免去了许多后顾之忧。

(闻芝)