

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.08.024

超高分子量聚乙烯非等温结晶行为及其结晶动力学

蒋红梅, 唐劲松

(上海华峰新材料研发科技有限公司, 上海 230009)

摘要: 聚合物的分子量是影响其结晶行为的重要因素之一。应用差示扫描量热 (DSC) 法研究了目前国内分子量最大的超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW) 的非等位结晶行为及其动力学, 并与分子量较低的 PE-UHMW 进行了对比。结果表明, 在相同冷却速率下, 分子量较大的 PE-UHMW 具有较低的结晶峰值温度 (T_p), 较小的半结晶时间 ($t_{1/2}$) 和较大的结晶速率。同时采用 Jeziorny 法和 Mo 法分析了非等温结晶过程, Jeziorny 法研究结果表明, 在所研究的结晶速率下, PE-UHMW 的 Avrami 指数 n 值均在 1.7~2.3 之间, 结晶受成核控制; 比较不同分子量的 $t_{1/2}$ 可以得到在较低温度下结晶的 SLL-9 结晶速率较大, 这与 Mo 法得到的在一定结晶度下, SLL-9 具有较小的 $F(T)$ 值结果相一致。

关键词: 超高分子量聚乙烯; 分子量; 非等温结晶; 动力学

中图分类号: TQ325.1+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)08-0114-04

Non-isothermal Crystallization Behavior and Kinetics of PE-UHMW

Jiang Hongmei, Tang Jinsong

(Shanghai Huafeng New Material Research and Development Technology Co., Ltd, Shanghai 230009, China)

Abstract : The non-isothermal crystallization behavior and kinetics of ultra-high molecular weight polyethylene (PE-UHMW) with different molecular weight at different cooling rates have been investigated by differential scanning calorimetry (DSC). The analysis show that for higher molecular weight SLL-9, peak temperature (T_p) and half-time ($t_{1/2}$) of crystallization are lower respectively and has the higher crystallization rate, but the lower relatively crystallinity. Two methods, namely, Jeziorny and Mo, were used to analyze the non-isothermal crystallization kinetics. By Jeziorny method, it was found that all samples had Avrami exponents in a range of 1.7- 2.3 and the crystallization was controlled by nucleation. The lower crystallization temperature of SLL-9, the higher crystallization rate is by comparing the $t_{1/2}$. It is same to the smaller $F(T)$ values at certainly relative crystallinity according to Mo method.

Keywords : ultra-high molecular weight polyethylene ; molecular weight ; non-isothermal crystallization ; kinetics

超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW) 因其具有优异的耐摩擦、抗冲击、自润滑、卫生无毒、强度和模量高等优点, 被广泛应用在医用、机械、管材和纤维等领域^[1]。其中, PE-UHMW 的耐磨性能和它的分子量密切相关。一般来说, 越高的分子量, 展示出来的耐磨性能越好。目前, 通过控制聚合工艺可以调控 PE-UHMW 的分子量达到几百万甚至上千万^[7]。由于 PE-UHMW 是半结晶性聚合物, 所以分子量的不同必然会导致其结晶行为和结晶动力学发生变化, 进而对加工过程和最终产品的应用性能产生一定的影响。因此, 研究其结晶行为及其动力学, 特别是针对非等温条件下的结晶, 将有利于控制结晶过程,

优化加工参数, 提高制品性能, 对于工业加工和应用都具有重要指导意义^[4]。目前, 针对 600 万以下的 PE-UHMW 的非等温结晶动力学, 已经有学者进行了研究, 但是, 对于分子量近 1000 万的 PE-UHMW 的结晶行为及其动力学研究尚未有报道。

笔者应用差示扫描量热 (DSC) 法研究了分子量近 1000 万 PE-UHMW 的非等温结晶行为和动力学, 并与 400 万的 PE-UHMW 进行了对比。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-UHMW : SLL-2, SLL-9, 黏均分子量分别为

通讯作者: 蒋红梅, 博士, 主要从事聚合物结构与性能的研究、工业化放大及应用 E-mail : Jiang.hongmei@huafeng.com

收稿日期: 2019-06-05

引用格式: 蒋红梅, 唐劲松. 超高分子量聚乙烯非等温结晶行为及其结晶动力学 [J]. 工程塑料应用, 2019, 47(8):114-117, 123.

Jiang Hongmei, Tang Jinsong. Non-isothermal crystallization behavior and kinetics of PE-UHMW[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(8):114-117, 123.

390 万和 975 万,上海联乐化工科技有限公司。

1.2 主要设备及仪器

差示扫描量热 (DSC) 仪: Diamond 型, 德国 Perkin-Elmer 公司。

1.3 非等温结晶试验

应用 DSC 仪进行研究, 首先, 进行仪器校正 (钢作为标准)。其次称取 PE-UHMW 样品 3~5 mg, 在 N_2 保护下, 从 50℃ 起始, 以 10℃/min 的升温速率到 200℃, 恒温 5 min 以消除热机械历史, 然后分别按 2.5, 5, 10, 20, 40℃/min 的速率降温到 50℃, 再以 10℃/min 的速率二次升温熔融, 从而获得所对应的结晶峰、熔融峰以及相应的焓值。

所有样品的 DSC 结晶曲线上均能观察到明显的结晶峰。从 DSC 的结晶曲线可以计算得到期间任意温度 (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。样品在不同降温速率下的结晶度由样品二次升温熔融热焓 (ΔH_f) 与结晶度为 100% 的 PE 熔融焓 (ΔH_f^0) 的比值求得:

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_f^0} \quad (2)$$

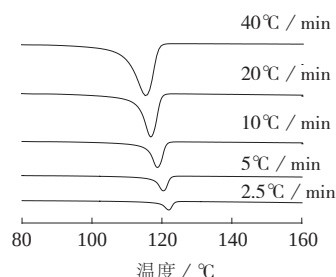
式中, $\Delta H_f^0 = 293 \text{ J/g}^{[9]}$ 。

2 结果与讨论

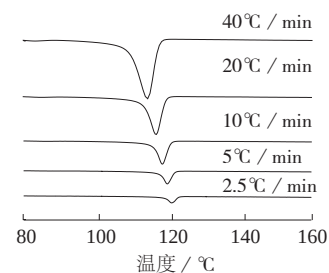
2.1 分子量不同的 PE-UHMW 在不同降温速率下的非等温结晶及熔融行为

图 1 为 SLL-2 和 SLL-9 在不同冷却速率下的非等温结晶放热曲线和对应的熔融吸热曲线, 由其计算得到的非等温结晶参数详见表 1, 其中 T_0 , T_p 分别表示起始结晶温度 (晶峰高温侧和基线切线的交点) 和结晶峰值温度。 $t_{1/2}$ 是相对结晶度从 0 到 50% 所花的时间, $t_{1/2} = (T_{0.5} - T_0) / \Phi$, 其中 Φ 代表降温速率。

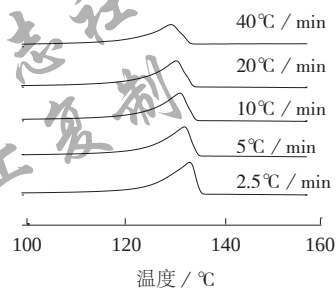
根据表 1 结果进行分析可发现, 对于同一个 PE-UHMW 样品, 随着 Φ 不断增大, T_0 和 T_p 都逐渐向低温变化, 表征结晶速度的半结晶时间 ($t_{1/2}$) 逐渐变小。这是由于在高冷却速率下, 虽然聚乙烯的分子链折叠进入晶区的速率比温度下降的速率滞后, 导致结晶受阻, 从而需要更大过冷度才可以结晶, 但是较大的降温速率对成核有利, 更多聚合物分



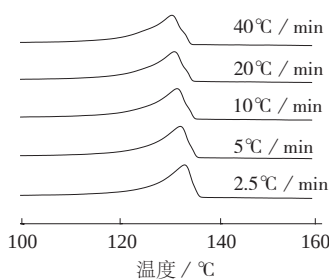
(a)



(b)



(c)



(d)

a, c—SLL-2 结晶、熔融曲线; b, d—SLL-9 结晶、熔融曲线

图 1 SLL-2 和 SLL-9 在不同冷却速率下的结晶曲线和熔融曲线

表 1 不同降温速率下的 PE-UHMW 结晶参数

样品 编号	$\Phi /$ ($^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	$T_0 / ^{\circ}\text{C}$	$T_p / ^{\circ}\text{C}$	$t_{1/2} / \text{s}$	$T_m / ^{\circ}\text{C}$	$X_c / \%$
SLL-2	2.5	123.6	121.9	65.2	135.4	45.2
	5	122.4	120.4	39.4	134.3	42.0
	10	121.2	118.7	25.4	133.3	39.1
	20	119.7	116.8	13.5	132.5	37.3
	40	118.0	114.7	8.1	131.4	36.4
SLL-9	2.5	123.0	121.0	58.0	133.4	42.0
	5	122.0	119.8	36.0	132.8	41.0
	10	120.9	118.4	25.0	132.4	39.9
	20	119.4	116.7	13.0	131.8	39.3
	40	117.5	114.5	7.4	131.4	36.2

子能够就近排入晶格,从而导致聚乙烯结晶完成的时间缩短。但是,随着 Φ 的不断增大,更多的大分子链在比较低的温度下扩散排入晶格,但在较低的温度下分子链活动能力差,所以冷却形成的晶体结构不完善,导致熔点降低,同时结晶度亦减小。

在相同冷却速率下,比较不同分子量 PE-UHMW 的 T_p 可以发现,在较低冷却速率下 ($< 5^\circ\text{C}/\text{min}$),分子量较大的 SLL-9 具有较低的 T_p ,而在较大的冷却速率下 ($> 10^\circ\text{C}/\text{min}$),两者差异不大。这主要源自于分子量较大的 SLL-9 具有较多的缠结点,导致缠结点间可活动的分子链段较短^[10],在较低的冷却速率下,缠结点多的 SLL-9 分子需要更多的时间来进行分子解缠、重排嵌入晶格,造成结晶温度降低;但在高冷却速率下,分子链来不及进行足够的解缠,而是在邻近的成核位点就近排入晶格,此时缠结对结晶影响不大。

2.2 非等温条件下的结晶动力学

(1) Jeziorny 法。

Avrami 方程^[11]一般用来描述聚合物的等温结晶,为了能够使其适用于非等温结晶条件,Jeziorny 等人修正了此方程,如下所示:

$$1 - X_t = \exp(-Z_t \Phi^n) \quad (3)$$

$$\ln[-\ln(1 - X_t)] = \ln Z_t + n \ln t \quad (4)$$

式中, X_t 代表不同时间的相对结晶度; Z_t 代表结晶速率常数,其与温度有关; n 代表 Avrami 指数,其数值与晶体生长方式相关。对于非等温结晶过程,应用降温速率 Φ 对其结晶速率常数修正^[12]:

$$\ln Z_c = \ln Z_t / \Phi \quad (5)$$

由 Jeziorny 法得到 SLL-2 和 SLL-9 的 $\ln[-\ln(1 - X(t))] \sim \ln t$ 之间的关系如图 2 所示。 $\ln[-\ln(1 - X(t))] \sim \ln t$ 的曲线在结晶初期线性关系较好,而到了结晶后期中由于二次结晶的存在,线性关系明显发生偏离。笔者采用相对结晶度 10%~60% 的数据进行拟合,由直线的斜率和截距可分别求得 n 和 Z_c ,由式 (5) 修正后得 Z_c ,结果见表 2。

比较表 2 和表 1 中的 $t_{1/2}$ 值,可以发现,两者差异不大,表明 Jeziorny 法能够很好地描述 PE-UHMW 的非等温结晶过程。从表 2 中可以看出,对于同一组试样, $t_{1/2}$ 和 Z_c 随 Φ 的增大而降低,这是由于降温速率的增大更有利于 PE-UHMW 成核,成核位点的增多导致结晶速率变大。不同分子量的 PE-UHMW 的 Avrami 指数 n 值^[13] 均在 1.7~2.3

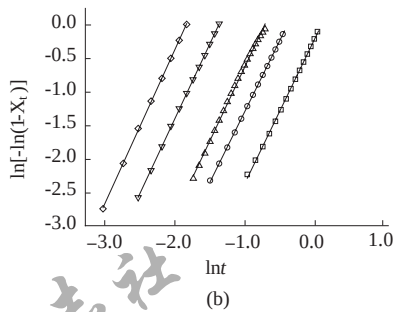
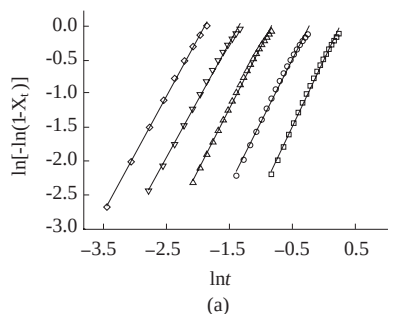


图 2 不同冷却速率下 PE-UHMW 的 $\ln[-\ln(1 - X(t))] \sim \ln t$ 关系曲线
表 2 Jeziorny 法研究 PE-UHMW 非等温结晶动力学参数

样品编号	$\Phi /$ ($^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	n	Z_c	$t_{1/2} / \text{s}$
SLL-2	2.5	1.98	0.78	68.2
	5	1.86	1.04	41.2
	10	1.84	1.15	22.6
	20	1.70	1.12	13.1
	40	1.72	1.08	7.7
SLL-9	2.5	2.14	0.88	58.8
	5	2.10	1.15	36.0
	10	2.20	1.16	26.0
	20	2.22	1.16	13.5
	40	2.28	1.11	8.5

之间,表明其受成核控制,晶体的生长模式可能不是三维生长,而是同时包含了二维生长(片晶)和一维生长(纤维晶)^[14-15]。比较不同分子量的 PE-UHMW 的 $t_{1/2}$,可以看出, SLL-9 具有较小的 $t_{1/2}$,这主要源自于 PE-UHMW 的成核对温度特别敏感,且对时间依赖性较弱,即瞬时成核, SLL-9 较大的过冷度使得成核数目瞬时增多,结晶速率较大。

(2) Mo 法。

Mo 法^[16]是将 Avrami 方程和 Ozawa 方程^[17]相结合来处理聚合物非等温结晶动力学,将式 (6) 进行整理得式 (7),其中 $F(T)$ 和 α 两个参数分别由式 (8) 和 (9) 计算得到:

$$n \ln t + \ln K = P(T) - m \ln \Phi \quad (6)$$

$$\ln \Phi = \ln F(T) - \alpha \ln t \quad (7)$$

$$F(T) = [P(T)/K]^{1/m} \quad (8)$$

$$\alpha = n/m \quad (9)$$

式中: $F(T)$ 代表单位时间内得到一定的结晶度所需降温速率,表征了聚合物样品在一定时间内得到某一结晶度的难易; m 为 Ozawa 指数; $P(T)$ 为降温函数。

SLL-2 和 SLL-9 的 $\ln \Phi \sim \ln t$ 曲线如图 3 所示。可以看出, $\ln \Phi$ 和 $\ln t$ 之间线性关系较好,说明 Mo 法适用于 PE-UHMW 的非等温结晶动力学。从拟合直线斜率和截距可以分别求出不同结晶度下的 α 和 $F(T)$ 值,数据详见表 3。

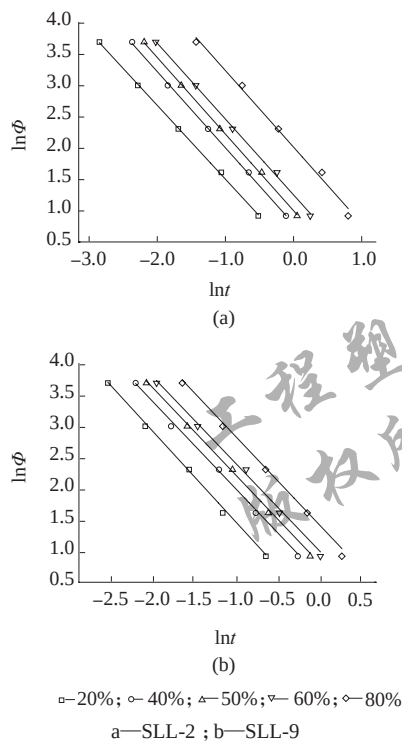


图 3 SLL-2 和 SLL-9 的 $\ln \Phi \sim \ln t$ 曲线

表 3 Mo 法得到 PE-UHMW 在不同结晶度的非等温结晶动力学参数

样品 编号	$X_c=20\%$		$X_c=40\%$		$X_c=50\%$		$X_c=60\%$		$X_c=80\%$	
	$F(T)$	α	$F(T)$	α	$F(T)$	α	$F(T)$	α	$F(T)$	α
SLL-2	1.51	1.21	2.40	1.25	2.98	1.25	3.83	1.24	8.20	1.25
SLL-9	1.15	1.46	2.06	1.42	2.60	1.42	3.11	1.41	4.72	1.42

由表 3 结果表明, $F(T)$ 都随着结晶度的增大而变大,这表明了单位时间之内达到一定的结晶度所需要的降温速率在增加。比较具有相同结晶度的分子量不同的 PE-UHMW 的 $F(T)$ 值,可以发现,分子量较小的 SLL-2 具有较大的 $F(T)$ 值,也就是说在一定时间之内达到相同结晶度所需的降温速率越大,但分子量较大的 SLL-9 具有最小的 $F(T)$ 值。这主要源自于 SLL-9 较多的缠结点限制了分子链在

结晶扩散迁移规整排列的速度,使得 SLL-9 在较低的温度下结晶,较大的过冷度使成核位点增多,从而使结晶变得相对容易,这与 Jeziorny 法得到的结果相一致。

3 结论

(1) 在非等温结晶过程中,随着冷却速率的增大,不同分子量的 PE-UHMW 结晶初始温度和峰值温度均向低温移动,结晶峰宽化。

(2) 采用 Jeziorny 法非等温结晶动力学,发现其能够较好的描述非等温结晶过程。Avrami 指数 n 值均在 2 左右,结晶受成核控制;分子量较大的 SLL-9 由于较多的缠结点导致结晶温度向低温方向移动,成核位点的增多导致其半结晶时间较小,结晶速率较大,但结晶度相对较低。

(3) 应用 Mo 法来处理分子量不同的 PE-UHMW 非等温结晶动力学,可以得到线性较好的直线,适用性较好。针对 $F(T)$ 和 α 的结果进行分析,可以获得与 Jeziorny 法一致的结论。

参考文献

- [1] 左建东,曾宪通,陈俊,等. HDPE/UHMWPE 共混物的制备及其性能[J]. 塑料,2010,39(2):78-79.
Zuo Jiandong, Zeng Xiantong, Chen Jun, et al. Preparation and property of the HDPE / UHMWPE blends[J]. Plastics, 2010, 39(2):78-79.
- [2] 黄丽,由可锦,魏星,等. UHMWPE/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.
- [3] Turell M B, Bellare A. A study of the nanostructure and tensile properties of ultra-high molecular weight polyethylene[J]. Biomaterials, 2004, 25(17):3 389-3 398.
- [4] Zhao Shicheng, Xin Zhong. Crystallization kinetics of isotactic polypropylene nucleated with organic dicarboxylic acid salts[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2009, 112(3):1 471-1 480.
- [5] 赵梓年,文志红. UHMWPE 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.
- [6] Zhang Chunfang, Zhu Baoku, Ji Genliang, et al. Studies on nonisothermal crystallization of ultra-high molecular weight

(下转第 123 页)

- [4] Zhang Pengfei, Li Guoqiang. Advances in healing-on-demand polymers and polymer composites[J]. Progress in Polymer Science, 2016, 57(1):32–63.
- [5] Yuan Li, Liang Guozheng, Xie Jieqiang, et al. Preparation and characterization of poly(urea-formaldehyde)microcapsules filled with epoxy resins[J]. Polymer, 2006, 47(15):5 338–5 349.
- [6] Yang Jinglei, Keller M W, Moore J S, et al. Microencapsulation of isocyanates for self-healing polymers[J]. Macromolecules, 2008, 41(24):9 650–9 655.
- [7] Deng Shiqiang, Djukic L, Paton R, et al. Thermoplastic epoxy interactions and their potential applications in joining composite structures-A review[J]. Composites Part A, 2015, 68(1):121–132.
- [8] 何跃, 蒋团辉, 刘阳夫, 等. 橡胶粒子对微发泡聚丙烯复合材料发泡行为与力学性能的影响 [J]. 材料工程, 2017, 45(2):80–87.
He Yue, Jiang Tuanhui, Liu Yangfu, et al. Effect of rubber particles on foaming behavior and mechanical properties of microcellular polypropylene composites[J]. Journal of Materials Engineering, 2017, 45(2):80–87.
- [9] He Hongwei, Zhang Zheng, Wang Jianlong, et al. Compressive properties of nano-calcium carbonate / epoxy and its fiber composites[J]. Composites Part B:Engineering, 2013, 45(1):919–924.
- [10] 李艳, 符金玉, 冯刚, 等. 超支化聚己内酯对环氧树脂的增韧作用 [J]. 高分子材料科学与工程, 2018, 34(1):41–44.
Li Yan, Fu Jinyu, Feng Gang, et al. Toughening effect of hyperbranched polycaprolactone on epoxy resin[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2018, 34(1):41–44.
- [11] 付昆昆, 郑百林, 张佳宁, 等. 基于纳米压痕法的埃洛石纳米管 / 环氧复合材料力学性能表征 [J]. 复合材料学报, 2015, 32(1):32–38.
Fu Kunkun, Zheng Bailin, Zhang Jianing, et al. Mechanical properties of halloysite nanotube / epoxy composites based on nanoindentation method[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2015, 32(1):32–38.
- [12] Strachota A, Rodzen K, Ribot F, et al. Tin-based “super-POSS” building blocks in epoxy highly improved oxidation resistance[J]. Polymer, 2014, 55(16):3 498–3 515.
- [13] Salam H, Yu Dong, Davies I J, et al. The effects of material formulation and manufacturing process on mechanical and thermal properties of epoxy/clay nanocomposites[J]. International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2016, 87(5):1 999–2 012.
- [14] Brown E N, Sotto N R, White S R. Fracture testing of a self-healing polymer composite[J]. Experimental Mechanics, 2002, 42(4):372–379.
-
- (上接第 117 页)
- polyethylene in liquid paraffin[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 99(5):2 782–2 788.
- [7] Velikova M. Study of the effect of the nature of catalyst systems on the molecular structure and properties of ultra-high molecular weight polyethylene [J]. European Polymer Journal, 2001, 37(6):1 255–1 262.
- [8] Lippits D R, Rastogi S, Mezari B, et al. Heterogeneous distribution of entanglements in the polymer melt and its influence on crystallization [J]. Macromolecules, 2007, 234(4):1 004–1 010.
- [9] Wunderlich B. Thermal Analysis [M]. New York:Academic Press, 1990.
- [10] 吕荣侠, 何流, 胡平, 等. 分子量对聚乙烯结晶性能的影响 [J]. 塑料, 1994(2):8–14.
Lyu Rongxia, He Liu, Hu Ping, et al. Effect of molecular weight on the crystalline properties of polyethylene[J]. Plastics, 1994(2):8–14.
- [11] Avrami M. Kinetics of phase change. i general theory[J]. The Journal of Chemical Physics, 1939, 7(12):1 103–1 112.
- [12] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC[J]. Polymer, 1978, 19(78):1 142–1 144.
- [13] Allegra G, Corradini P, Elias H G, et al. Definitions of terms relating to crystalline polymers (Recommendations 1988)[J]. Pure and Applied Chemistry, 2009, 61(4):769–785.
- [14] 温笑菁, 易庆峰, 麦杰鸿, 等. 聚对苯二甲酰癸二胺 (PA10) 的结晶动力学 [J]. 高分子材料科学与工程, 2014(1):72–77.
Wen Xiaojing, Yi Qingfeng, Mai Jiehong, et al. Crystallization kinetics of poly (decamethylene terephthalamide)(PA10T)[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2014(1):72–77.
- [15] Xu Guoyong, Zhuang Yonglong, Xia Ru, 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.
- [16] 莫志深. 一种研究聚合物非等温结晶动力学的方法 [J]. 高分子学报, 2008(7):656–661.
Mo Zhishen. A method for the non-isothermal crystallization kinetics of polymers [J]. Acta Polymerica Sinica, 2008(7):656–661.
- [17] Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization[J]. Polymer, 1971, 12(71):150–158.