

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.11.017

超高分子量聚乙烯定伸应力测试^{*}

沈贤婷, 张炜, 夏晋程, 冯玲英

(上海市聚烯烃催化技术重点实验室, 上海化工研究院, 上海 200062)

摘要: 建立准确的超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW) 定伸应力性能测试方法。该方法需在试样制备阶段添加质量分数为 0.2%~0.8% 的抗氧化剂以减少分子链交联, 使得定伸应力实验能够顺利开展。对相同特性的 PE-UHMW, 定伸应力随其分子量的增大而增大; 分子量相同时, 流动改性的 PE-UHMW 定伸应力小; 相同分子量时, 分子量分布窄的定伸应力大。定伸应力是表征 PE-UHMW 流动性的较好方法。

关键词: 超高分子量聚乙烯; 定伸应力; 抗氧化剂; 测试

中图分类号: TQ325.1+2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)11-0081-04

Elongation Stress Test for Ultra High Molecular Weight Polyethylene

Shen Xianting, Zhang Wei, Xia Jincheng, Feng Lingying

(Shanghai Key Laboratory of Catalysis Technology for Polyolefins, Shanghai Research Institute of Chemical Industry, Shanghai 200062, China)

Abstract : A method of testing the elongation stress of ultra high molecular weight polyethylene (PE-UHMW) was established. This method was carried out via adding the mass fraction of 0.2%~0.8% antioxidants into PE-UHMW to prevent the cross linked polymer chains. It can be seen that elongation stress of PE-UHMW is improved with the increasing molecular weight of that. The flowability modified PE-UHMW has lower elongation stress than the one not been modified when their molecular weight are in the same level. What is more, PE-UHMW with the narrower molecular weight distribution also perform a higher elongation stress when the molecular weight of PE-UHMW is kept at the same level. The elongation stress test is a well method to perform the flowability of PE-UHMW.

Keywords : ultra high molecular weight polyethylene ; elongation stress ; antioxidant ; test

超高分子量聚乙烯 (PE-UHMW) 是粘均分子量大于 1.5×10^6 的聚乙烯 (PE), 它极高的分子量、高度缠绕的链段结构, 赋予其优异的性能, 是以塑代钢的理想材料之一^[1-2]。

目前我国尚未制定 PE-UHMW 产品的国家标准, 亟需对 PE-UHMW 的各项性能进行评价研究, 建立 PE-UHMW 的相关测试方法, 为国标制定提供技术依据。

从 ISO 11542-1-2001, ISO 11542-2-1998, GB/T 21461.2-2008 可知, 定伸应力与黏度、简支梁双缺口冲击强度同为区分不同类型 PE-UHMW 材料的三大分类系统, 是对 PE-UHMW 模塑和挤出材料有特殊意义的关键性能。由于 PE-UHMW 几乎没有流动性, 无法以通常材料所用的熔体流动速率 (MFR) 来评判其流动性优劣, 因此需要用定伸应力来表征 PE-UHMW 的熔体黏度特性。定伸应力是首次被应用在聚烯烃材料的性能表征上, 之前已在橡胶或其它合成材料上使用。

在 GB/T 21461.2-2008 附录 A 中提出了 PE-UHMW 模塑材料的定伸应力测试方法, 并表示为了减少交联需将稳定剂按一定比例与 PE-UHMW 粉料混合均匀, 但其并未提供稳定剂的具体种类及用量, 国内也未见相关研究报道。笔者针对这一问题展开研究, 并给出解决方案。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-UHMW : 通用级牌号为 S1~S7, 粘均分子量分别为 245 万、347 万、380 万、431 万、469 万、539 万、630 万, 纺丝级牌号为 X1~X4, 粘均分子量分别为 311 万、385 万、450 万、475 万, 挤出级牌号为 J1~J5, 粘均分子量分别为 227 万、268 万、357 万、544 万、605 万, 上海联乐化工科技有限公司;

^{*} 上海市科学技术委员会项目 (13DZ0502000)

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

收稿日期: 2014-09-04

PE-UHMW : T1, 粘均分子量为 309 万, 德国 Ticona 公司;

抗氧剂: 1010, DSTP, B215, 瑞士汽巴精细化工有限公司;

甲基硅油: 201-100, 上海树脂厂。

1.2 主要仪器与设备

拉伸应力试验机: DS-90 型, 承德市科承试验机有限公司;

高速搅拌机: LK-200B 型, 上海新诺仪器设备有限公司。

1.3 试样制备

将准确称量的 PE-UHMW 与抗氧剂加入到高速搅拌机中, 搅拌 20 s (料温不超过 60℃) 配制试料。根据 GB/T 21461.2-2008 的相关要求, 使用溢料式模具压制厚度为 (1.4 ± 0.1) mm 的片材。模压条件为: 预压时间 5 min、预压压力 5 MPa, 保压时间 30 min、保压压力 10 MPa, 冷却速率 15℃/min。将模压完成后的片材及时脱模, 以免片材变形。将压制好的片材在自然环境放置 1 d 后, 在同一片材上冲切 6 个试样为一组, 试样尺寸见图 1。

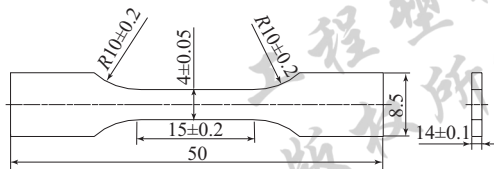


图1 定伸应力试样尺寸

1.4 定伸应力测试

根据 GB/T 21461.2-2008 附录 A 测试 PE-UHMW 的定伸应力, 按公式 (1) 计算:

$$\sigma = \frac{9.81m}{bs} \times \left(1 - \frac{\rho_m}{\rho_w}\right) \quad (1)$$

式中: σ ——定伸应力, MPa;

m ——所用砝码质量, g;

b ——试样平行部分的初始宽度, mm;

s ——试样平行部分的初始厚度, mm;

ρ_m ——150℃时热浴介质的密度, 本实验中 ρ_m 为 0.86 g/cm³;

ρ_w ——150℃时负荷的密度, 本实验中 ρ_w 为 7.80 g/cm³;

9.81——重力加速度, m/s²。

以 6 个试样的定伸应力为 Y 轴、伸长时间为 X 轴, 作双对数坐标曲线, 按“乘幂”类型回归曲线, 得到回归公式及线性相关系数 R 。

2 结果与讨论

2.1 抗氧剂对 PE-UHMW 定伸应力的影响

选用上海联乐化工科技有限公司牌号为 S4 的 PE-UHMW, 添加不同质量分数的抗氧剂 B215, 按 ASTM D4020-2001 进行测试, 结果见表 1。

表1 抗氧剂 B215 添加量对国产牌号为 S4 的 PE-UHMW 定伸应力测试结果的影响

实验序号	B215 质量分数 / %	定伸应力 / MPa	R^2
1	0	0.53	0.9594
2	0	—	0.9358 (<0.95 发生不当交联)
3	0.2	0.31	0.9835
4	0.4	0.30	0.9837
5	0.8	0.30	0.9964
6	1.2	0.28	0.9988
7	1.6	0.26	0.9967
8	2.4	0.25	0.9871
9	3.2	抗氧剂 B215 过多, 试样依次断裂, 均未达到规定的 90 mm 伸长值	

从表 1 可见, 不添加抗氧剂时, PE-UHMW 的定伸应力无法准确测量。这是因为高温高压的模压加工会使 PE-UHMW 超长的分子链发生交联, 这在成型加工过程中对产品的力学性能是有利的, 但对于定伸应力测试却是不利。交联会导致试样在软化熔融时流动受阻, 而随机发生的交联分布不均, 交联程度也并不可控, 所以得到的测试结果忽高忽低, 无法真实反映 PE-UHMW 的定伸应力性能。

当添加抗氧剂后, 定伸应力测试结果明显比不添加时小, 并且基本稳定, 而添加量加大后测试结果开始呈下降趋势, 见图 2, 并最终超出合理范围。

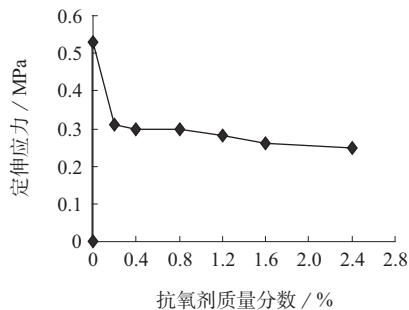


图2 抗氧剂添加量对 PE-UHMW 定伸应力测试结果的影响

可见, 抗氧剂 B215 在定伸应力测试中可以有效解决交联问题。当抗氧剂质量分数为 0.2%~0.8% 时, 定伸应力基本稳定在 0.30~0.31 MPa 范围内; 当抗氧剂质量分数大于 0.8% 时, 定伸应力开始下降。实验表明, 当抗氧剂质量分数达到 3.2% 时, 已经明显影响 PE-UHMW 在高温环境下的性能。

经上述实验可基本判断, 质量分数为 0.2%~0.8% 的抗氧剂 B215 是合适的定伸应力实验添加

量,但由于定伸应力实验是首次被应用于聚烯烃材料的性能表征,之前都在橡胶或其它合成材料上使用,国产 PE-UHMW 的定伸应力均为未知。为验证该添加量的正确性,选用德国 Ticona 公司牌号为 T1 的 PE-UHMW 进行检验,结果见表 2。

表 2 抗氧剂 B215 添加量对德国产牌号为 T1 的 PE-UHMW 定伸应力测试结果的影响

实验序号	B215 质量分数 / %	定伸应力 / MPa	R^2
1	0.2	0.20	0.998 9
2	0.2	0.20	0.992 1
3	0.4	0.21	0.997 6
4	0.4	0.21	0.997 5
5	0.8	0.22	0.994 1
6	0.8	0.21	0.997 4

德国 Ticona 公司对外公布的牌号为 T1 的 PE-UHMW 定伸应力数据为 (0.22 ± 0.05) MPa。笔者的实验结果是:当抗氧剂 B215 的质量分数在 0.2% ~ 0.8% 范围内时,其定伸应力为 0.20 ~ 0.22 MPa,与德国 Ticona 公司的公布值完全吻合,证明此方法可靠、准确。

目前,本实验方法已被《超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)树脂》国家标准采纳,并规定仲裁方法为添加质量分数为 0.5% 的抗氧剂 B215。

2.2 分子量及分布对 PE-UHMW 定伸应力的影响

选用上海联乐化工科技有限公司三个大类 16 个牌号的 PE-UHMW,按照国标仲裁方法添加质量分数为 0.5% 的抗氧剂 B215 进行定伸应力表征,确定分子量及分布对 PE-UHMW 定伸应力的影响,结果见表 3。

表 3 分子量及分子量分布对 PE-UHMW 定伸应力的影响

分类	牌号	粘均分子量	定伸应力 / MPa	分子量分布
通用级	S1	2.45×10^6	0.15	较宽
	S2	3.47×10^6	0.30	
	S3	3.80×10^6	0.31	
	S4	4.31×10^6	0.41	
	S5	4.69×10^6	0.41	
	S6	5.39×10^6	0.53	
	S7	6.30×10^6	0.61	
纺丝级	X1	3.11×10^6	0.23	窄
	X2	3.85×10^6	0.30	
	X3	4.50×10^6	0.40	
	X4	4.75×10^6	0.46	
挤出级	J1	2.27×10^6	0.12	宽
	J2	2.68×10^6	0.18	
	J3	3.57×10^6	0.27	
	J4	5.44×10^6	0.35	
	J5	6.05×10^6	0.47	

从表 3 可见,各类 PE-UHMW 的定伸应力都随着其分子量的增大而增大。因为 PE-UHMW 分子

量增大则其熔体黏度增大,流动性变差^[3],所反应出来的定伸应力也增大。分子量较大的 PE-UHMW 要想在规定时间内达到指定 90 mm 伸长值,其所需要的力更大。

笔者对流动改性对 PE-UHMW 定伸应力的影响也进行了考察。结果表明,原始的 PE-UHMW 几乎没有流动性,加工异常困难,而挤出级 PE-UHMW 是为了适应挤出成型而进行了流动改性。从牌号 S2 和 J3 可以看出,同为 350 万级的分子量,未经流动改性的 S2 的定伸应力为 0.30 MPa,流动改性后的 J3 则为 0.27 MPa;同样, S6 与 J4 同为 540 万级的分子量,定伸应力则分别为 0.53, 0.32 MPa,可见定伸应力能有效表征 PE-UHMW 的流动性。

此外,从表 3 可以看出,在粘均分子量相同的情况下,分子量分布对定伸应力的影响显著。如我们通常所知,纤维级 PE-UHMW 由于要纺制高强高模的 PE-UHMW 纤维,相比于不需要控制分子量分布的通用级 PE-UHMW 树脂而言,其分子量分布被严格控制在非常窄的范围内;而挤出级 PE-UHMW 为了增加其流动性,一般都会增加其分子量分布宽度。纺丝级的 X4 与通用级的 S5 同为 470 万级的分子量,而纺丝级 PE-UHMW 比通用级 PE-UHMW 的分子量分布窄,所以 X4 比 S5 的定伸应力高;挤出级的 S6 与通用级的 J4 同为 540 万级的分子量,因 J4 的分子量分布宽,所以其定伸应力比 S6 小。这是因为分子量分布宽的 PE-UHMW 在熔融状态时低分子量的链段会先显现出流动性,从而引导中高分子量的链段滑移,在同样负荷情况下,分子量分布宽的 PE-UHMW 会比窄分布的先达到规定的 90 mm 伸长值,即分子量分布宽的比分布窄的 PE-UHMW 在规定时间内达到规定伸长值所需的负荷(即定伸应力)小。

2.3 其它适用的抗氧剂

抗氧剂 B215 是以抗氧剂 1010(酚类抗氧剂)与抗氧剂 168(亚磷酸酯类抗氧剂)按 1:2 比例混合的复合抗氧剂,可直接使用。在一些相关文献中,还常以酚类抗氧剂(抗氧剂 1010 或 1076)与硫代酯类抗氧剂(如抗氧剂 DSTP 或 DLTP)协同使用,并用于高密度聚乙烯(PE-HD)或 PE-UHMW 产品中^[4-6]。

笔者以主抗氧剂 1010 与辅抗氧剂 DSTP 按 1:3 配制成复合抗氧剂,用于 PE-UHMW 定伸应力测试,发现其同样适用,并且其合适的添加量为

0.2%~0.8%。

3 结论

(1) PE-UHMW 定伸应力实验必须添加抗氧化剂,对于抗氧化剂 B215,其合适的质量分数为 0.2%~0.8%,国标仲裁方法为 0.5%。对于由抗氧化剂 1010 与抗氧化剂 DSTP 按 1:3 配制的复合抗氧化剂,其合适的质量分数同样为 0.2%~0.8%。

(2) 对相同特性或分类的 PE-UHMW 而言,定伸应力随其分子量的增大而增大;对相同分子量的 PE-UHMW 树脂而言,经过流动改性的 PE-UHMW 定伸应力小。

(3) 在粘均分子量相同的情况下,分子量分布窄的定伸应力大。

(4) 定伸应力是表征 PE-UHMW 流动性的有效手段。

参考文献

- [1] 刘广建. 超高分子量聚乙烯[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001.
Liu Guangjian. Ultra high molecular weight polyethylene[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2001.
- [2] 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, Lyu Zhaosheng, et al. Processing modification research development of PE-UHMW[J]. Engineering Plastics Application, 2012, 40(1): 99-102.

- [3] 郭建良, 雷毅, 李晋梅. 影响超高分子量聚乙烯流动性的主要因素分析[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(6): 68-70.

Guo Jianliang, Lei Yi, Li Jinmei. Analysis of main factors influencing flow properties of UHMWPE[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34(6): 68-70.

- [4] 马建民, 吴爱芹. 抗氧化剂的特征及作用[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(5): 46-49.

Ma Jianmin, Wu Aiqin. Characteristic and effect of antioxidant[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2004, 20(5): 46-49.

- [5] 肖长发, 安树林, 贾广霞, 等. 超高分子量聚乙烯溶液的降解与抗降解[J]. 塑料工业, 1994(3): 31-33.

Xiao Changfa, An Shulin, Jia Guangxia, et al. The degradation and antidegradation in the solution of UHMWPE[J]. China Plastics Industry, 1994(3): 31-33.

- [6] 伍巧晖, 王庆, 秦文福. 聚乙烯管材料用抗氧化剂评价[J]. 合成材料老化与应用, 2004, 33(1): 13-15.

Wu Qiaohui, Wang Qing, Qin Wenfu. Evaluation of antioxidants for hdpe pipe materials[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2004, 33(1): 13-15.

2014年10月份塑料市场点评

表1示出2014年10月份塑料市场涨跌榜。

表1 2014年10月份塑料市场涨跌榜

产品	月初价格 / (元·t ⁻¹)	月末价格 / (元·t ⁻¹)	涨跌幅 / %
薄膜级 PE-LD	12 100	11 850	-2.1
拉丝级 PP	11 000	10 550	-4.09
注塑级 PP	11 350	10 650	-6.16
通用 注塑级 PE-HD	11 700	11 050	-5.6
拉丝级 PE-HD	12 100	11 850	-2.1
薄膜级 PE-LLD	10 750	10 500	-2.3
电石法 5 型 PVC	6 041	6 011	-0.5
ABS	13 900	13 750	-1.08
PS	11 700	11 450	-2.14
PA66	22 550	22 400	-0.67
PMMA CM205	18 000	19 100	6.11
工程 PA6	18 000	17 500	-2.78
塑料 PC1100	18 400	18 350	-0.27
POM M90	9 600	9 500	-1.04
PET	8 500	7 900	-7.06

1 PVC

正如上月预测,10月份受国庆长假影响,需求减弱,但供应压力不减,PVC下行压力加大,价格陆续下探。因前期出口表现尚可,北方需求稳定,PVC生产企业积极,低价预售较好。另外,进入10月份PVC生产企业整体库存压力不大,且仍是积极窄幅让利接单出货。同时,因预期不佳,华南

到货有限,华东供应平稳,华北略显充裕。在此状态下,10月份PVC市场价格下行空间有限。而国际油价持续下降,乙烯单体价格窄幅跟跌,10月份乙烯法PVC价格整体下跌50~100元/t。

2 聚烯烃

本月国内聚烯烃市场呈现阴跌之势,成交较为稀少。本月国际原油价格创出今年最大跌幅,原油价格的下滑导致其下游聚乙烯产品价格下跌,而国内供应较大的压力依然存在,可以说,市场利空打压仍较为明显。下游工厂今年订单相对稳定,但整体需求呈现较为清淡之势,原因在于行情下滑风险存在,工厂不敢贸然囤积库存,目前多以随用随拿策略为主。后期市场仍将弱势整理。

3 PA6

10月份PA6市场利空因素云集,市场重心继续下滑。国庆节归来,厂家方面部分交割9月订单,库存积累有限,市场气氛一度平稳。然而后期原油暴跌,国内纯苯和己内酰胺市场重心不断下滑,PA6成本面利空加剧。同时下游工厂一方面备有部分库存,另一方面悲观情绪继续蔓延,入市采购放缓。聚合工厂再次降价促量,低品质货源领跌市场,中高品质货源逐步跟跌。截止目前,华东市场中高品质货源价格在17500元/t附近,现款自提,较月初下跌2.78%。

(卓创资讯)