

影响超高分子量聚乙烯流动性的主要因素分析^{*}

郭建良 雷 毅 李晋梅

(中国石油大学机电工程学院, 东营 257061)

摘要 分析了影响超高分子量聚乙烯(UHMWPE)熔体流动性的主要因素。这些因素包括添加剂(填料、增塑剂、润滑剂等)、流场参数(温度、剪切速率、静压力、流道形状等)和大分子结构(分子质量及其分布、支化程度等),它们对 UHMWPE 的流动性均有不同程度的影响;指出为保证 UHMWPE 在成型加工过程中具有一定的流动性,必须提供一定的压力和足够的热量,选择适当的剪切速率,并以合适的添加剂相配合。

关键词 超高分子量聚乙烯 流动性 添加剂 流场参数 大分子结构

目前超高分子量聚乙烯(UHMWPE)在实际工程和日常生活中已得到广泛应用,特别是制成管材后可以替代部分钢管在油气储运中发挥非常重要的作用^[1]。UHMWPE 是一种综合性能优异的热塑性工程塑料,其成型加工是在熔融状态下进行的,因此它在粘流温度下的流动性是影响其成型加工性能的主要因素。由于 UHMWPE 分子链极长,且链与链之间存在许多无规则缠绕,其聚集态结构中产生了许多无定形微区,熔体粘度极高^[2](达 $1 \times 10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$),分子链相对位移比较困难。成型加工过程中 UHMWPE 熔体表现出不可逆的粘性流动变形,所以对成型加工中影响 UHMWPE 流动性的主要因素进行分析有着重要的现实意义。已有的研究表明^[3-5],影响 UHMWPE 流动性的主要因素有添加剂、流场参数和大分子结构等。

1 影响因素分析

1.1 添加剂

衡量聚合物流动性的性能指标有熔体流动速率(MFR)和粘度。由于 UHMWPE 熔体粘度极高,可以加入添加剂改善其熔体流动性,从而使其更容易成型加工。所用的添加剂主要包括填料、增塑剂和润滑剂等。这些添加剂对 UHMWPE 成型加工性能的改善效果最为明显,UHMWPE 一般不能在普通挤出机和注塑机上成型^[6],但加入合适的添加剂后,其成型加工性能得以很好的改善,可以用普通挤出机和注塑机成型。

(1) 填料

填料的类型及用量、填料的粒径、表面处理剂的类型、填料与 UHMWPE 基体间的界面作用等都会影响 UHMWPE 熔体的流动性。常见的用来改善 UHMWPE 流动性的填料有中低分子质量聚乙烯、液晶高分子材料、聚丙烯、蒙脱土(MMT)等。粒径小的填料会使其分散所需能量增大,导致加工时流动性稍差,但若能促进 UHMWPE 大分子链的解缠,也能较好地改善流动性;粒径大的填料,其分散性和流动性都较好。目前该方面研究的热点主要集中在纳米粒子填充对 UHMWPE 流动性的改善上。王庆昭等^[7]采用甲基丙烯酸酐乙基三甲基氯化铵对纳米尺度的 MMT 进行离子交换制得有机 MMT,并将其与少量引发剂和 UHMWPE 共混后在双

螺杆挤出机上进行反应挤出,得到了具有一定流动性的 UHMWPE/MMT 纳米复合材料。复合材料的 MFR 随 MMT 含量的增加而提高,而零剪切速率粘度随 MMT 含量的增加而降低。

通常,加入表面处理剂是为了改善填料与基体之间的界面相互作用,增加界面相容性,从而提高复合材料的性能。常用的表面处理剂有硅烷偶联剂、酞酸酯偶联剂和马来酸酐等。将两组分聚合物进行共混或双层挤出时,两组分的界面性质直接影响熔体的粘弹性能与流场参数。合适的表面处理剂能对改善 UHMWPE 熔体流动性起到很好的促进作用。

(2) 增塑剂

苯二甲酸酯类增塑剂是常见的增塑剂。增塑剂的类型和用量对 UHMWPE 熔体粘度的影响存在较大差异。随着增塑剂用量的增加,UHMWPE 的熔体粘度随之下降,但同时会影响制品的力学性能和热性能。因此增塑剂的用量要适当,这样才能得到较好的综合性能。

(3) 润滑剂

润滑剂可改善 UHMWPE 熔体的流动性。在 UHMWPE 成型加工中用得最多的润滑剂是聚乙烯蜡和脂肪酸类。脂肪酸不仅可以使 UHMWPE 的熔体粘度下降,而且还可控制加工过程中所产生的摩擦热,使基体不易降解,从而使熔体的流动性能和力学性能都较好。聚乙烯蜡属于外润滑剂,可使 UHMWPE 与加工设备的金属表面之间形成一弱边界层,进而使熔体易与设备表面脱离,不致因粘附在设备表面上的时间过长而降解。

1.2 流场参数

温度、剪切速率、静压力、流道形状等流场参数对 UHMWPE 成型加工过程中熔体的流动性有着不同程度的影响。

(1) 温度

控制加工温度是调节 UHMWPE 熔体流动性的重要手段。温度是分子热运动程度的反映,随着温度的升高,UHM-

^{*} 中国石油化工集团公司中青年科技创新基金资助项目 (W020311)

WPE 大分子间的自由体积增大,其相互作用力减弱,造成粘度下降。在不同的温度范围内,温度对粘度的影响并不一样。可依照下式^[8]来计算 UHMWPE 在不同加工温度 T 下的粘度。

当 $T_g < T < (T_g + 100)$ 时,粘度计算公式为:

$$\lg \eta = \lg \eta_g - \frac{17.44(T - T_g)}{51.6 + (T - T_g)}$$

当 $T > (T_g + 100)$ 时,粘度计算公式为:

$$\eta = A \exp(E/RT)$$

式中: T_g ——玻璃化转变温度, K;

η ——粘度, Pa · s;

η_g ——材料在 T_g 时的粘度, Pa · s;

A ——与材料性能、剪切速率和剪切应力有关的粘度常数, Pa · s;

E ——活化能, kJ/mol;

R ——气体常数, 8.32 J/(mol · K)。

活化能是高分子链运动时用于克服分子间作用力以便更换位置所需的能量。故活化能越大,粘度对温度越敏感,温度升高时,粘度下降越明显。但由于 UHMWPE 的活化能较小,通过升高温度的方法来提高其流动性的效果有限。

(2) 剪切速率

牛顿流体的粘度是常数,不随剪切速率而发生变化。在一定的剪切速率下,UHMWPE 熔体是非牛顿流体,具有剪切变稀与弹性记忆行为,其粘度 η 是剪切速率的函数,常用 Carreau 模型^[9]来表达:

$$\eta = \frac{\eta_0}{[1 + (\lambda \dot{\gamma})^2]^{\frac{1-n}{2}}}$$

式中: η_0 ——零剪切速率粘度, 常数;

λ ——松弛时间, s;

n ——流动指数, ≤ 1 ;

$\dot{\gamma}$ ——剪切速率, s^{-1} 。

由此可以看出,粘度与剪切速率成反比。

当 UHMWPE 的相对分子质量超过 150 万后,分子链间存在着相互缠结点或因范德华力作用形成链间的物理交联点。在分子热运动作用下,这些缠结点处于不断解体和重建的动态平衡状态。当剪切速率较小时,UHMWPE 大分子链高度缠结,流动阻力很大,此时缠结的破坏与缠结的形成处于平衡状态,粘度近似保持恒定的最大值 η_0 ;当剪切速率增大时,大分子链在剪切作用下发生构象变化,随着剪切速率的增大,缠结解除的程度越大,其重建越来越少,大分子链沿流动方向的取向越趋明显,从而使流动阻力减小,表观粘度下降,熔体表现出剪切变稀的假塑性流动特征;当剪切速率继续增大到一定程度时,UHMWPE 大分子链容易发生断裂。张伟等^[10]研究了 UHMWPE/烯烃类流动改性剂(FM4)复合材料在不同剪切速率下的流动性能,发现在高剪切速率下材料表观粘度的降低和流动性能的改善程度远优于在低剪切速率下。因此在成型加工中可以通过选择一个合适的剪切

速率来提高 UHMWPE 熔体的流动性,然而单靠提高剪切速率的方法仍显不够,最好采用填料改性予以配合。

(3) 静压力

UHMWPE 熔体是可压缩的熔体,成型时静压力越高,熔体体积压缩越明显,体积压缩必然引起分子链间自由体积减小,分子间距减小,从而导致熔体粘度增加,流动性变差。粘度与静压力的关系式^[11]为:

$$\eta = \eta_p e^{\Gamma p}$$

式中: η_p ——常压下的熔体粘度, Pa · s;

Γ ——压力的影响系数,平均值为 0.033 MPa⁻¹。

η/η_p 取值见表 1。

表 1 聚合物熔体粘度与静压力 p 的关系

项目	$p/\times 10^5 \text{ Pa}$					
	30	100	300	500	1000	3000
η/η_p	1.11	1.39	2.70	5.29	27.9	22026

(4) 流道截面形状

流道截面形状的不同会导致熔体内质点的速度分布具有不同的特征,从而使同一熔体在不同形状流道中显示出不同的流动性能。根据流道截面形状的不同,可将熔体的流动分为一维、二维和三维流动。例如 UHMWPE 熔体在等截面圆管内进行层状流动就属于一维流动,其速度分布仅是圆管半径的函数。而熔体在矩形或梯形截面流道中的流动则属于二维流动,其流速与截面宽度和高度尺寸均有关。又如熔体在锥形流道中流动,其速度分布要用三个相互垂直的坐标来表示,因而是三维流动。总之,不同截面形状的流道会使熔体具有不同的速率大小和方向,从而使 UHMWPE 在成型加工中具有不同的流动性能。

1.3 大分子结构

UHMWPE 的熔体流动性也受到其大分子结构的影响,这主要包括相对分子质量及其分布、支化程度等因素的影响。

(1) 相对分子质量

相对分子质量越大,分子链越长,包含的链段数目越多,则 UHMWPE 熔体的流动越困难。相对分子质量越大,聚合物熔体粘度越高。UHMWPE 熔体的零剪切速率粘度 η_0 与重均分子量 M_w 的关系式^[8]为:

$$\eta_0 = KM_w^{3.4}$$

其中 K 为 2.5 ~5.0。

从成型加工考虑,降低 UHMWPE 的相对分子质量可以使其熔体粘度减小,但这会影响制品的力学性能。因此当制品的力学性能要求较低时,采用 M_w 为 150 万 ~250 万的 UHMWPE,其成型方法可采用注射成型或挤出成型。当制品的力学性能要求较高时,采用 M_w 为 250 万以上的 UHMWPE,成型时要用挤出成型。

(2) 相对分子质量分布

相对分子质量分布宽的聚合物熔体对剪切速率的敏感性较分布窄的聚合物熔体大^[12]。UHMWPE 的相对分子质

量分布比较宽,熔体中含有部分中低相对分子质量聚乙烯,在相对较低的剪切速率下呈现较为明显的剪切变稀的非牛顿特性。同时,熔体中的中低分子质量聚乙烯会对其本身起到填料改性和润滑增塑的作用,从而使其粘度下降得更为明显。但是中低分子质量聚乙烯含量过多会降低制品的力学性能。

(3) 支化程度

支化程度是指主链上支链的长短及支链的多少。当相对分子质量相同时,分子链是否支化和支链的长度对聚合物的熔体粘度影响很大^[13]。短支链使分子链间距增大,缠结点减少,从而能够降低粘度。短支链越多,粘度下降得越明显。若支链过长,主链和长支链都能形成缠结点,从而使粘度增大,流动性变差。聚乙烯的大分子链结构与其聚合工艺密切相关,线性低密度聚乙烯的主链上带有很多短支链,低密度聚乙烯的主链上带有长支链,而高密度聚乙烯的短支链很少,UHMWPE 几乎为线性直链,支化程度很小,故支化对其熔体流动性的改善贡献不大。

2 结语

UHMWPE 的粘度极高,成型加工过程中其熔体只能是极慢的层流,很难达到涡流扩散,混合、均化困难。UHM-

WPE 成型加工的关键是改善其流动性,影响其流动性的主要因素包括添加剂、流场参数和大分子结构等。为保证 UHMWPE 在成型加工过程中具有一定的流动性,必须提供一定的压力和足够的热量,选择适当的剪切速率,并以合适的添加剂相配合。

参考文献

- 1 雷毅,等.石油工程建设,2005,31(2):1
- 2 何继敏,等.工程塑料应用,1996,24(5):55
- 3 Kyu T, et al. J Appl Polym Sci, 1986,32(6):5575
- 4 袁辉,等.工程塑料应用,2004,32(5):21
- 5 王新,等.复合材料学报,2004,21(1):124
- 6 徐凌秀,等.塑料加工,1996,25(2):2
- 7 王庆昭,等.工程塑料应用,2003,31(10):46
- 8 周持兴.聚合物流变实验与应用.上海:上海交通大学出版社,2003.
- 9 Carreau P J, et al. Rheology of Polymeric Systems Principles and Applications. New York: Hanser Publishers, 1997.
- 10 张炜,等.工程塑料应用,2004,32(6):14
- 11 徐佩弦.高聚物流变学及其应用.北京:化学工业出版社,2003.
- 12 Mead D W. J Rheol, 1994,38:1797
- 13 Hatzikiriakos S G. Polym Eng Sci, 2000,40:2279

ANALYSIS OF MAIN FACTORS INFLUENCING FLOW PROPERTIES OF UHMWPE

Guo Jianliang, Lei Yi, Li Jinmei

(School of Mechanical and Electronic Engineering, China University of Petroleum, Dongying 257061, China)

ABSTRACT The main factors influencing the flow properties of ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) are analyzed. These factors include additive (filler, plasticizer, lubricant, etc.), flow field parameter (temperature, shear rate, static pressure, runner shape, etc.) and UHMWPE macromolecular structure (molecular weight and its distribution, branching extent, etc.), and each of them has different effect on flow properties. It is pointed out that appropriate static pressure, adequate quantity of heat, proper shear rate and additive are needed in molding process of UHMWPE.

KEYWORDS ultra high molecular weight polyethylene, flow property, additive, flow field parameter, macromolecular structure

武汉推出可塑淀粉生物降解材料

我国自主研发成功并形成规模生产的生物塑料——可塑淀粉生物降解材料及制品,近日通过了由中国环保产业协会的专家评审。评审委员会专家认为,由武汉华丽环保科技有限公司研发的可塑淀粉生物降解材料,成功地将淀粉进行了可塑改性,淀粉含量大于 80%,使用后可 100% 回归大自然,填补了我国工业化生产生物降解可塑淀粉材料的空白,具有自主知识产权。其材料制品可广泛用于工业包装、医疗用品和一次性生活用品等领域。专家介绍,采用天然可再生的农产品制成的可塑淀粉生物降解材料制品(生物塑料)取代传统塑料,不仅可节省大量石油资源,还可以解除由废弃塑料造成的白色污染之患。(芳)

同济大学“玉米塑料”进入百吨级试生产

3 月 24 日召开的“生物可降解材料——聚乳酸的产业化开发”中期考核评估会上传出信息:同济大学研发的真正的全降解材料——聚乳酸高分子材料(被称为“玉米塑

料”),已成功建成百吨级中试生产线,它将帮助上海从包装材料开始告别“白色污染”。

同济大学聚乳酸项目负责人介绍了发展聚乳酸产业的时间进度表:百吨级聚乳酸中试生产线的建设已于 2005 年年底完成,于今年年初试车成功;今年,万吨级规模生产线将开工建设,将于 2007 年年初建成投入生产。届时,上海市民就能用上我国科技工作者自主创新的成果——绿色环保的玉米塑料制品;然后,参加 2008 年北京奥运会的竞标,争取形成规模应用;照此进度发展,到 2010 年上海世博会举行时,普及“玉米塑料”制品没有问题。(沈镇平)

日本研发出新型吸湿保鲜尼龙膜

日本一家包装公司最近开发出一种一次性消费的新型吸湿保鲜塑料包装膜。它是由两片具有较强透水性的半透明尼龙膜组成,并在膜之间装有天然糊料和渗透压高的砂糖浆,能缓慢吸收从蔬菜、水果、肉类表面渗出的水分,从而达到保鲜的目的。(工程塑料网)