

超高分子量聚乙烯的流动改性研究进展^{*}

雷毅 郭建良

(中国石油大学机电工程学院,东营 257061)

摘要 介绍超高分子量聚乙烯(UHMWPE)流动性能的测定方法,综述 UHMWPE 流动改性的主要方法和研究现状,分析填充材料、剪切速率、材料内部相结构、温度及压力等因素对 UHMWPE 流动性能的影响,并提出今后 UHMWPE 流动改性的主要研究方向。

关键词 超高分子量聚乙烯 流动性能 测定方法 改性

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)是指粘均相对分子量在 150 万以上的线型聚乙烯(PE),其分子结构特征与聚四氟乙烯很相似,为无侧链光滑分子链分布,具有耐腐蚀性能好、强度高、耐冲击、耐磨损且自润滑性能优异和抗粘附等优点。该材料在生物医学、微电子机械、海洋工程等高新技术领域以及纺织机械、化工机械等领域已有研究和应用^[1,2],并得到了高度重视。但由于 UHMWPE 分子链极长,且链与链之间存在许多无规则缠绕,因而聚集态结构中产生了许多无定形微区,熔融粘度极高(达 $1 \times 10^8 \text{ Pa} \cdot \text{s}$),流动性很差,熔体流动速率(MFR)几乎为零,熔融后呈橡胶状的高粘弹态,使 UHMWPE 的成型加工很困难,很难在普通注塑机上注射成型。通过对 UHMWPE 的流动改性,可改善其成型加工性能。在流动改性研究的同时,流动性能的测试方法也相应得到了很大程度的发展。

1 流动性能的测试方法

UHMWPE 的流动性能可以用 MFR 或粘度等来表示,目前流动性能的测定方法主要有 MFR 法和粘度法两种。

MFR 法是通过测量在一定的温度和负荷下,聚合物熔体每 10 min 通过规定的标准口模的质量来测定流动性能的一种方法。通过材料的 MFR 便可绘制出熔融共混曲线来表征材料的流动性能。不过 MFR 法是在静态压力和温度条件下进行检测的,其检测结果与实际生产时的工艺条件往往存在较大出入。

粘度法是通过测量聚合物熔体的粘度来表征流动性能。聚合物熔体粘度参数包括零切粘度、表观粘度、复数粘度和动态粘度。通过粘度可以计算出其它流动参数。

2 影响 UHMWPE 流动性能的因素

UHMWPE 的熔融粘度很高,当加热到其熔融点时,它并不呈液态,而是呈橡胶状的高粘弹态,这是由于它超长分子链的高度缠结所致。在 190℃、211.68 N 测试条件下其 MFR 小于 0.1 g/10 min,所以欲对 UHMWPE 进行连续成型加工,必须对其进行流动改性。影响 UHMWPE 熔体流动性能的主要因素包括填充材料、剪切速率、材料内部相结构、大分子结构、温度及压力等。

2.1 填充材料的影响

填充材料的种类和含量对复合材料的流变性能会产生

较大的影响。目前,流变改性的主要填充材料有三种类型:①流动改性剂,如高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)、聚丙烯(PP)、聚酯等;②无机粘土,主要是蒙脱土(MMT)和高岭土;③液晶聚合物。

(1) 流动改性剂

袁辉等^[3]研究了 LDPE、HDPE、PP、尼龙(PA)对 UHMWPE 流动性能的影响,结果发现,流动性能好的 HDPE GC7260 加入到 UHMWPE 中,共混物的 MFR 明显增大,当 HDPE GC7260 含量从 10% 增加到 50% 时,共混物的 MFR 从 3.31 g/10 min 增大到 20.94 g/10 min。相对于中低分子量 PE,PP 的加入对 UHMWPE 流动性能的改善也很明显,当 PP 含量为 10% 时,共混物的 MFR 为 2.19 g/10 min;随着 PP 含量的增加,共混物流动性能提高较快,当 PP 含量达 50% 时,共混物的 MFR 达到了 20 g/10 min 以上,超过了 PP 本体的 MFR 值。少量 PA 对 UHMWPE 流动性能的改善有限,在 PA 含量小于 40% 时,PA/UHMWPE 的 MFR 仅为 1 g/10 min,只有当 PA 含量大于 40% 后,共混物的流动性能才有较大的提高。张伟等^[4]研究了烯烃类流动改性剂 FM4 对 UHMWPE 流动性能的影响。结果发现,随着 FM4 含量增加,共混物的 MFR 增大。当 FM4 为 20% 时,MFR 曲线出现拐点,随后 MFR 迅速上升;当 FM4 从 20% 增至 30% 时,共混物的 MFR 由 0.71 g/10 min 增至 2.54 g/10 min。李炳海等^[5]研究了 UHMWPE/HDPE 共混物的流动性能,当 HDPE 的 MFR 在 1.0 ~ 10.0 g/10 min、质量分数为 20% ~ 30% 时,共混物的流动性能达到峰值,而后随 HDPE 含量的增加流动性能反而下降,只有当 HDPE 含量大于 80% 时,共混体系的流动性能才明显提高。这说明 HDPE 对 UHMWPE 分子链的解缠结和增缠结作用是同时存在且相互竞争的,孰占优势主要取决于两者的组成比和粘度比等因素的共同作用。美国专利^[6]采用如下配方:UHMWPE(粘均相对分子量 350 万)79.8%,普通 PE(分子量 60 万)19.9%,成核剂热解硅石 0.3%(粒径 5 ~ 50 μm,表面积 100 ~ 400 m²/g)。结果发现,熔融混合能很

^{*} 中国石油天然气集团公司中青年科技创新基金资助项目(W020311)

好地改善 UHMWPE 的流动性能,使其能在注塑机上成型。Gongde Liu 等^[7]研究了在超声波振动场中 UHMWPE 的挤出性能,发现 PP 能很好地改善 UHMWPE 的流动性能,从而使其容易在单螺杆挤出机中实现挤出加工成型。

(2) 无机粘土

王庆昭等^[8]采用甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵对微米尺度的 MMT 进行离子交换,所得有机 MMT 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能的 UHMWPE/MMT 纳米复合材料。表 1 为 UHMWPE/MMT 纳米复合材料流动性能与 MMT 含量的关系(η_0 为频率为 0 时的表观粘度)。

表 1 UHMWPE/MMT 纳米复合材料流动性与 MMT 含量的关系

MMT 含量/%	MFR/g·(10 min) ⁻¹	lg η_0 /Pa·s
0	0.00	8.0
1	0.05	5.0
2	0.15	4.7
3	0.20	4.6
4	0.25	4.5
5	0.30	4.4
6	0.35	4.3

由表 1 可以看出,复合材料的 MFR 随 MMT 含量的增加而提高,而 η_0 随 MMT 含量的增加而降低。

(3) 液晶聚合物

赵安赤^[9]采用原位复合自增强技术制备了 UHMWPE/液晶聚合物(LCP)复合材料,发现 UHMWPE 的流动性能得到了极大改善,表 2 列出了不同 UHMWPE/LCP 配比时的 MFR。

表 2 不同配比 UHMWPE/LCP 的 MFR

项目	UHMWPE/LCP				
	0/100	5/95	10/90	20/80	30/70
MFR/g·(10 min) ⁻¹	0	0.015	0.02	8.07	24.74

注:负荷 125 N,口模直径 2.095 mm,测试温度 260℃。

随着填充材料种类的不同和含量的变化,UHMWPE 的流动性能也会发生变化。一般流动性好的填充材料,其含量越高,对 UHMWPE 的流动性能改善越明显。

2.2 剪切速率的影响

高聚物熔体挤出时,如果剪切速率超过一个极限值,则挤出物不再平滑,而会出现表面粗糙、起伏不平、呈螺旋状波动、扭曲甚至完全无规破裂现象,这种现象称为熔体破裂或不稳定流动。UHMWPE 的不稳定流动会影响其加工行为,并导致制品外观缺陷及性能下降。根据挤出物的形态,其熔体破裂随着剪切应力的提高可分为鲨鱼皮破裂(表面熔体破裂)、粘滑破裂和整体破裂。王新等^[10]采用聚合填充法制备了 UHMWPE/高岭土复合材料,该材料具有特殊的流动行为:当高岭土含量较小时(小于 15%),复合材料在低剪切速率下不符合一般要求的粘流体动力学条件,或根本无法挤出,或出现压力振荡现象,挤出物外观十分粗糙。随剪切速率增大,压力值趋向稳定,挤出物外观得到改善;当高岭土含

量较高时(超过 15%),复合材料在试验的剪切速率范围内,依次处于假塑性流动区、压力振荡区和第二光滑区,高岭土填充量越大,假塑性流动区熔体表观粘度越低,在第二光滑区,高岭土能降低 UHMWPE 的表观粘度。励杭泉等^[11]研究了 PP/UHMWPE 的流动性能,发现剪切作用越强,两相界面越模糊,不同链段之间的混合程度越高,剪切速率高于一定数值后,熔体粘度就与组成无关了,但这一现象只在两种结构非常接近的聚合物共混的情形下出现。当剪切速率为 10 s⁻¹时,粘度变化率最大可达 260%,而当剪切速率为 5 000 s⁻¹时,变化率只有 20%。张炜等研究了在不同剪切速率下烯烃类流动改性剂 FM4 对 UHMWPE 流动性的影响,发现在高剪切速率下共混物表观粘度的降低和流动性能的改善程度远远优于低剪切速率下。在挤出温度范围内,线形 PE 熔体由于缠结程度较高,在毛细管内的不稳定流动现象很复杂,存在着两个光滑区,这主要与熔体的粘弹性、分子链的取向以及工艺条件有关^[12],因而在进行挤出加工时应合理选择挤出温度及剪切速率,以保证挤出质量。H. T. Chiu 等^[13]研究了剪切速率、温度及胶体集中对 UHMWPE 冻胶流动性能的影响,结果表明,胶体越集中,UHMWPE 的胶化温度越高,若在胶化温度以上施以较低的剪切速率,则所有的流变曲线都会先出现一个平台,然后随着剪切速率的提高而下降。

2.3 内部相结构的影响

UHMWPE 的内部相结构会影响其流动性能。内部相结构通常有两种形式:分散相/连续相的“海-岛”结构和双连续相结构。

目前使用较多的 UHMWPE 流动改性剂是中、低分子量 PE,当共混体系被加热到熔点以上时,PE 的分子链容易渗入 UHMWPE 中,降低其链缠结,增加链段的活动能力,UHMWPE 树脂就会悬浮在 PE 树脂的液相中,形成可挤出可注射的悬浮体物料。在这类复合材料中,随着成分配比的不同,内部既可形成“海-岛”结构,又可形成双连续相结构,或两种结构共存。

采用聚合填充法本质上就是在无机粒子表面进行单体聚合,将无机粒子的填充过程与单体聚合过程合二为一。聚合填充过程中,无机粒子可得到良好的分散,而且由于聚合物在无机粒子表面原位生成,二者之间可以有良好的界面作用。王庆昭等研究 UHMWPE/MMT 的熔体相结构发现其由两相构成,一相是 UHMWPE 连续相,一相是 MMT 分散相,在分散相中还有一个过渡相,即 MMT 片层表面以离子键结合的插层聚合物。阳离子单体二甲基硅氧烷混合体(DMC)与钠基 MMT 离子交换后,以离子键形式与 MMT 片层表面结合,形成“平铺”的单分子层。在引发剂过氧化苯甲酰(BPO)的作用下,单分子层的 DMC 聚合,形成短链聚合物,同时,可能有部分短链聚合物接枝到 UHMWPE 的大分子链上,从而在 MMT 片层表面包覆了一层聚合物过渡相。MMT 片层相当于 UHMWPE 大分子链上的取代基,限制了大分子

链的缠结,这是 UHMWPE 熔体大分子解缠的主要原因,因而可较好地改善 UHMWPE 的流动性能。

LCP 的分子链为棒状刚性链或半刚性链的独特结构,这种刚性链的大分子具有较长的松弛时间。UHMWPE/LCP 合金在熔融加工时,LCP 的刚性大分子可以沿流动方向充分高度取向排列,并使 UHMWPE 分子链也沿流动方向排列,从而降低了 UHMWPE 的粘度。此外,LCP 对剪切作用十分敏感,有明显的剪切变稀现象,也会导致 UHMWPE 大分子链的解缠。

2.4 温度及压力的影响

温度是分子热运动的反映,控制加工温度是调节高聚物流动性能的重要手段。随着温度的升高,高聚物内的自由体积增大,分子之间的相互作用力减弱,从而导致粘度下降。

压力对流动性能的影响恰恰与温度相反。UHMWPE 在挤出或注射成型时,所受到的压力最大可达 100 MPa,此时自由体积收缩明显,从而导致粘度上升,使成型加工非常困难。

以上几个因素在 UHMWPE 加工过程中会不同程度地影响其流动性能,从而使 UHMWPE 的加工变得容易或困难。故需要综合考虑这些因素,使 UHMWPE 不仅具有较好的流动性能,易于成型加工,而且要使其具有优良的摩擦学性能和力学性能,这样才能使 UHMWPE 基复合材料得到广泛的应用。

3 结语

UHMWPE 及其复合材料制品正越来越受到用户的青睐,被广泛应用于矿山、石油化工、电力、煤炭、冶金焦化、海水处理、清淤工程和污水处理等工业领域,是 21 世纪工业管材的主导产品之一。但目前其成型加工技术还有待进一步完善,除了对现有机械进行特殊设计外,对 UHMWPE 进行流动改性较为简单、可行。用纳米填料及两种以上填料改善

UHMWPE 的流动性是今后的主要研究方向。

纳米粒子具有表面效应、体积效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应,使 UHMWPE/纳米填料集无机、有机和纳米材料的特点于一身,具有很多优良性能。而这些性能随材料的结构、两相组成和两相比比例的改变而变化,这样就可以通过两相的优化组合来设计其物理性能,合成出不同用途的复合材料。但目前纳米粒子改性 UHMWPE 的性能研究主要集中在摩擦磨损领域,关于流动性能的研究报道还非常少。随着新兴纳米技术的不断出现,通过不断完善已有的材料改性方法,开发新的技术,研究纳米材料改性 UHMWPE 的流动性能,对于确定材料的加工条件及产品的最终性能有着十分重要的意义。

两种以上的填料改性 UHMWPE 的流动性能也是一个值得期待的研究方向。最好是能找到一种既廉价,又能使复合材料易于成型加工且具有优异综合性能的填充材料。

参考文献

- 1 Webber R S, et al. Poly Eng Sci, 2000, 40(8): 1906
- 2 何继敏,等.工程塑料应用,1996,24(5):55
- 3 袁辉,等.工程塑料应用,2004,32(5):21
- 4 张炜,等.工程塑料应用,2004,32(6):14
- 5 李炳海,等.塑料工业,2003,31(9):9
- 6 Scheetz H A, et al. US P4281070, 1981-07-28
- 7 Liu Gongde, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89(10): 2628
- 8 王庆昭,等.工程塑料应用,2003,31(10):46
- 9 赵安赤.工程塑料应用,1999,27(2):6
- 10 王新,等.复合材料学报,2004,21(1):124
- 11 励杭泉,等.高分子材料科学与工程,1994(1):113
- 12 张留成.高分子材料导论.北京:化学工业出版社,1993.
- 13 Chiu H T, et al. Journal of Applied Polymer Science, 1998, 70(5): 1009

DEVELOPMENT OF FLOW MODIFICATION BASED ON ULTRA HIGH MOLECULAR WEIGHT POLYETHYLENE

Lei Yi, Guo Jianliang

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

ABSTRACT The measurement of steady and dynamic fluidity of thermoplastic was summarized. The main methods and status quo of flow modification of ultra high molecular weight polyethylene(UHMWPE) were generalized. The factors including filling particles, shear rate, the phase structure of the material, the structure of polymer molecule, temperature and pressure, that affect the rheological property of UHMWPE matrix's were analyzed. Besides, the following study direction of flow modification of UHMWPE was put forward.

KEYWORDS ultra high molecular weight polyethylene(UHMWPE), rheological property, measurement, modify

耐冲击聚碳酸酯板

美国 Sheffield Plastics 公司的新产品生产线能生产厚度为 25 mm 的耐冲击聚碳酸酯(PC) 板,板材的黑斑和其它污点少,抗紫外线老化性能稳定,是许多应用领域的理想制品。原料采用拜耳公司的 PC 牌号 Makrlon WG,该牌号为无定型

热塑性材料,是“无增韧剂”的 PC 板材专用生产牌号。用其制备的板材冲击强度和弯曲弹性模量高,典型应用包括:罐和容器视窗、观察窗、医用设施部件和一些军用部件。据称该材料具有高透明性和尺寸稳定性以及良好的介电性能。另外,该牌号耐热性极佳,加工成型时污染小。(唐伟家)