

超高分子量聚乙烯/聚烯烃弹性体共混材料结构与性能

王利霞^{1,2*}, 周宝凯^{1,2}, 史淼磊^{1,2}, 周露^{1,2}, 毕肇杰^{1,2}, 王晨^{1,2}, 王东方^{1,2}, 李倩^{1,2}

(1. 郑州大学 力学与安全工程学院; 2. 郑州大学 微纳成型技术国家级国际联合研究中心, 河南 郑州 450001)

摘要: 利用干粉共混法制备了超高分子量聚乙烯 (UHMWPE)/聚烯烃弹性体 (POE) 共混材料, 研究了 POE 含量对 UHMWPE/POE 共混材料微观结构、流变性能、结晶性能及力学性能的影响。结果表明, POE 在 UHMWPE 基体中分散较均匀, 能与 UHMWPE 基体保持部分结合, 且 POE 的加入对 UHMWPE 的结晶性能有促进作用。随 POE 含量增加, 冲击强度和拉伸强度有所下降, 断裂形式逐渐由韧性转为脆性; POE 的加入能够较大的改善 UHMWPE 的挤出性能, 当 POE 质量分数为 5% 时, 所制备的 UHMWPE/POE 共混材料既能保持一定力学韧性, 又能有较好的熔体流动性能。

关键词: 超高分子量聚乙烯/聚烯烃弹性体混材料; 微观结构; 流变性能; 结晶性能; 力学性能

随着高分子科学的发展, “以塑代钢”、“以塑代木”战略的不断推进, 高性能塑料的应用愈加广泛。超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 由于其无可比拟的耐磨损、抗冲击、化学稳定等优异性能, 被应用在医疗设备、体育用品等诸多领域^[1-4]。但是, 由于 UHMWPE 的超长分子链, 其内部存在较密集的链间缠结, 导致其熔体极难流动, 难以用常规的挤出、注塑等方式进行成型加工, 这极大地限制了其制品的大规模生产应用。

针对 UHMWPE 加工困难的特点, 国内外研究者从改进 UHMWPE 的成型设备与共混制备 UHMWPE 复合材料两方面进行大量研究^[5]。但由于改进设备的成本昂贵、技术要求高, 故难以大规模使用。而通过共混方式获得 UHMWPE 共混材料, 具有操作方便、成本低等优点, 受到研究人员的广泛关注。目前有大量的国内外学者在改善 UHMWPE 加工性能方面进行了研究, 如 Dalai 等^[6]通过石墨烯和纳米金刚石增强超高分子量聚乙烯的力学性能; Cheng 等^[7]制备了不同质量比的聚酰亚胺/超高分子量聚乙烯共混物, 研究了共混相形态和相分布对共混复合材料摩擦性能的影响; Zhou 等^[8]采用模压法制备了聚乙烯接枝马来酸酐增容的超高分子量聚乙烯/液晶聚合物 (UHMWPE/LCP) 复合材料, 研究了增容剂对 UHMWPE/LCP 复合材料力学、热学和摩擦性能的影响; Liu 等^[9]通过添加少量 UHMWPE 来延缓高密度聚

doi:10.16865/j.cnki.1000-7555.2022.0078

收稿日期: 2021-09-06

基金项目: 河南省科技攻关项目 (国际科技合作) (172102410061); 国家自然科学基金项目 (11372287)

通讯联系人: 王利霞, 主要从事高分子材料加工中的关键力学问题研究, E-mail: lxwang@zzu.edu.cn

乙烯解缠结的恢复。虽然大多数研究通过添加各种不同的填料进行改性,增强了力学性能,但仍留有填料选择的空间值得去发掘。对于小分子有机加工助剂而言,它们有效地降低了熔体黏度,但它们的饱和度通常很小,且力学性能的降低更为明显^[10]。因此不断尝试并拓宽共混填料的选择范围,优化合适配比,获得综合性能优异的复合材料体系成为解决 UHMWPE 加工成型问题的关键。聚乙烯辛烯共弹性体 (POE) 是一种由乙烯辛烯聚合而成的热塑性材料,具有韧性高,加工性好等优异特性,且由于自身结构与聚烯烃良好的相容性,常被用做 PP、PE 的增韧剂、流动改性剂等。王丹等^[11]采用模压化学发泡法制备不同共混比橡胶型氯化聚乙烯 (CM)/聚乙烯-辛烯弹性体 (POE) 发泡材料,发现随着 POE 用量增大,共混发泡材料的泡孔直径先减小后增大,泡孔由扁平塌陷不均匀分布变为富有立体感的均匀分布,但关于 POE 含量对 UHMWPE/POE 共混材料的综合性能影响及相关研究鲜有报导。

本文通过制备 UHMWPE/POE 共混材料,研究不同 POE 含量对 UHMWPE/POE 共混材料微观结构、流变性能、结晶性能及力学性能的影响,充分利用 POE 的优异加工性能对 UHMWPE 进行共混改性,构建了新的共混体系,为制备具有优越的加工性能、优良综合性能的 UHMWPE 共混材料提供依据。

1 实验部分

1.1 原料

UHMWPE: GUR4120 型,平均分子量 470 万,平均粒径 120 μm ,熔体流动速率 (MFR) 小于 0.1 g/10 min (190 $^{\circ}\text{C}$, 21.6 kg), 美国 Ticona 公司; POE: 8150, 密度 0.868 g/cm³, 熔体流动指数 0.5 g/10 min (190 $^{\circ}\text{C}$, 21.6 kg), 美国 Dow 公司。

1.2 共混材料的制备

利用混匀仪 (MX-T6-S, 大龙兴创实验仪器) 将含有质量分数 5%, 10%, 15%, 20%POE 的材料粉末混匀 5 h, 得到 UHMWPE/POE 共混粉料。将粉料置于模具 (10 mm $\times$ 10 mm $\times$ 1 mm) 中, 用平板硫化机热压, 温度 190 $^{\circ}\text{C}$ 、压力 5 MPa, 热压 10 min 后取出, 将样品自然冷却至室温, 室温放置 24 h, 使用裁刀裁成相应表征样条试样。

1.3 测试与表征

1.3.1 毛细管流变性能测试: 采用紧凑式台式高温毛细管流变仪 (Rosand RH2000, 德国耐驰仪器制造有限公司) 进行高压毛细管流变测量分析, 毛细管口模长径比为 16, 口模直径 1mm, 测试温度 200 $^{\circ}\text{C}$, 所得数据 ($\dot{\gamma}_a$: 表观剪切速率, η : 表观剪切黏度, p^* : 表观剪切速率下的稳定压力) 直接在流变仪上计算获得^[12], 未进行 Bagley 校正。

1.3.2 扫描电镜观察: 将样条置于液氮中淬断, 进行断面喷金, 利用扫描电子显微镜 (KEYSIGHT8500, 美国安捷伦科技有限公司) 观察各种 UHMWPE/PEG 样品微观形貌^[13]。

1.3.3 差示扫描量热分析: 用差示扫描量热仪 (Q2000, 美国 TA 公司) 在氮气气氛下测试, 采取钢标样对仪器进行校正, 每组测试皆取样品 6~7 mg 密封于铝坩锅中, 测试温度范围为 40~200 $^{\circ}\text{C}$ 。首先将样品加热至 200 $^{\circ}\text{C}$, 并在此温度下保持 5min 以消除热历史, 然后以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率冷却至 40 $^{\circ}\text{C}$, 再以 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至 200 $^{\circ}\text{C}$ 。通过式 (1) 计算结晶度 (X_c)

$$X_c = \frac{\Delta H_m}{\omega_{\text{UHMWPE}} \times \Delta H_m^0} \quad (1)$$

式中： ΔH_m 为所测试 UHMWPE 样品的熔融热焓值； ΔH_m^0 为理想状态下 UHMWPE 完全结晶时的熔融热焓值，292 J/g^[14]； ω_{UHMWPE} 为共混材料中 UHMWPE 质量分数。熔融热焓是通过计算热通量中吸热熔化峰下的面积获得。

1.3.4 力学性能测试：按照 GB1843-2008 标准，利用摆锤式冲击试验机（JXB-100，长春科新有限公司）进行冲击实验测试缺口冲击强度，每组测试 3 个试样取平均值；按 GB/T1040.3-2006 标准，用万能试验机（UTM2203，深圳三思纵横科技有限公司）进行拉伸实验测试拉伸性能，拉伸速度为 50 mm/min，每组实验取 5 个试样的平均值；作为测试结果。

1.3.5 纳米压痕测试：用纳米压痕仪（G200，德国 BRUKER 公司）通过连续刚度模式，使用锥形压头对厚度 2 mm 的 UHMWPE 复合材料片材进行纳米压痕分析，压痕深度为 9000 nm，谐波频率 45 Hz，振幅为 2 nm，应变率为 0.05 s⁻¹，通过测试获得硬度及模量值。代表性柔度曲线是从每个聚合物表面的 9~10 个凹痕中选取每组中间具有代表性的模量及硬度数据进行分析。

2 结果与讨论

2.1 UHMWPE/POE 共混材料的毛细管流变性能

由 Fig.1 可知，POE 的加入使 UHMWPE 共混材料整体表观黏度下降，假塑性流动区的黏度随 POE 含量的增加呈阶段式下降，即加入 5%和 10%时黏度相近，达到 15%以上时黏度下降至另一阶段，随 POE 含量增加改变较小。进入了第 2 光滑区，但第 2 光滑区的黏度降低随 POE 份数变化影响较小，第 2 光滑区内表观黏度基本不随着 POE 含量变化而变化。Fig.1 表明，仅加入 5%的 POE 材料，在高压毛细管流变仪挤出过程中，UHMWPE 共混材料的黏度随剪切速率的增大而降低。当剪切速率为 1 0s⁻¹时，UHMWPE 复合材料挤出时口模压力稳定，且当 POE 质量分数大于 10%时，由于 POE 较高的熔体流动速率，降低了 UHMWPE/POE 共混材料的剪切压力（见 Fig.2(b)），说明 POE 的加入可以改善 UHMWPE 的挤出行为。

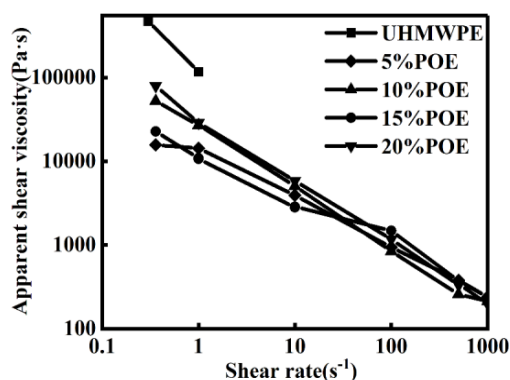


Fig.1 Apparent viscosity of UHMWPE/POE blends

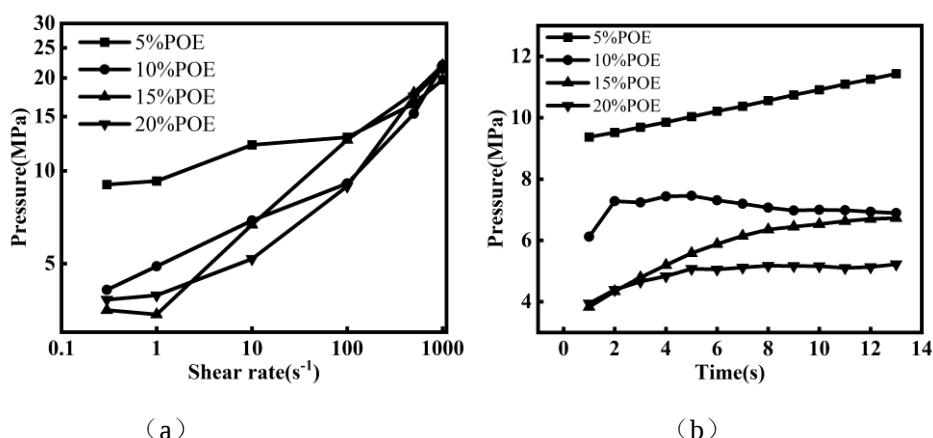


Fig.2 Shear pressure of UHMWPE/POE blends with different POE contents

(a): pressure changes with shear rate; (b): change of shear pressure with time at the shear rate of $10 s^{-1}$

2.2 UHMWPE/POE 共混材料的微观结构

Fig.3 为纯 UHMWPE 和含不同比例 UHMWPE/POE 共混材料的淬断 SEM 图。在纯 UHMWPE 试样中观察到光滑的断面形态。当 POE 质量分数为 5% 时，在液氮中仍能保持低温韧性，材料的淬断面上可以看到由于分子链互相缠结，在受力过程中被拉扯出形成的 UHMWPE 纤维结构。POE 质量分数达到 15% 时，淬断面出现由于 POE 被拔出造成的凹坑，说明 POE 与 UHMWPE 没有完全的相容，但在 POE 连续相上存在着受力拔出的纤维状结构，说明此时 POE 上的乙烯基能与 UHMWPE 形成一定程度的黏结，表示出 POE 与 UHMWPE 基体的结合性较好。因为 POE 中含有乙烯段，分子链中乙烯段部分与 UHMWPE 分子链能够在熔融时形成缠结。但加入 POE 后，随着 POE 的增加，材料的破坏面越来越平整，说明 POE 的加入使复合材料整体趋向于脆性断裂。

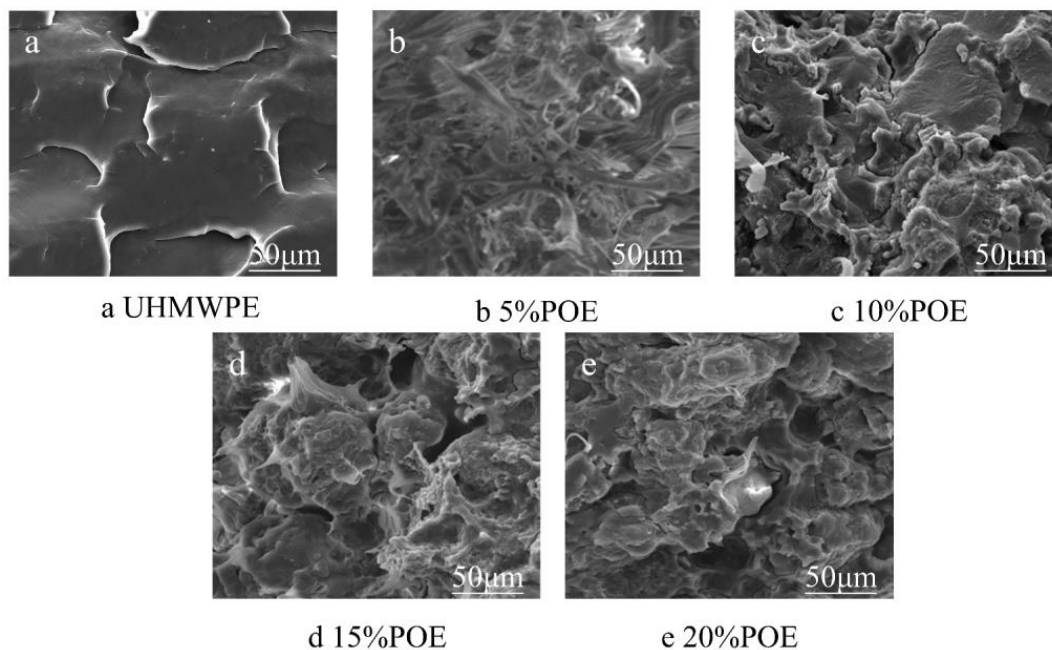


Fig.3 Influence of POE content on internal structure of UHMWPE
(a):UHMWPE;(b):5%POE;(c): 10%POE;(d): 15%POE; (e):20%POE

2.3 UHMWPE/POE 共混材料 DSC 曲线分析

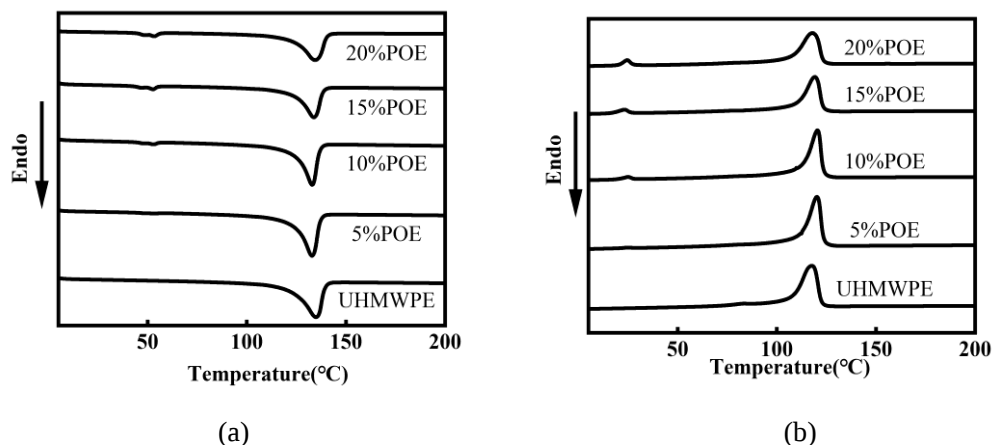


Fig.4 DSC curves of UHMWPE/POE blends

(a):the second heating curves;(d):the first cooling curves

Tab. 1 Crystallinity and melting point of UHMWPE for UHMWPE / POE blends

POE mass fraction (%)	ΔH (J/g)	T_m (°C)	X_c (%)
0	95.44	133.66	32.68
5	94.79	132.63	34.17
10	101.30	134.04	38.54
15	98.41	135.45	39.64
20	93.12	134.27	39.86

Fig.4 显示了 UHMWPE/POE 共混材料的热性能曲线，可以看到随着 POE 含量的增加，POE 的熔融峰及结晶峰逐渐显现（POE 的 T_m 为 53 °C， T_c 为 24 °C）。当 POE 质量分数达到 10%及以上时，可以看到 POE 的熔融峰和结晶峰逐渐由平缓变得尖锐，与此同时，UHMWPE 的熔融峰和结晶峰逐渐趋向平缓，这说明尽管 POE 分子结构中具有乙烯段，但是 POE 与 UHMWPE 仍然属于热力学不相容体系。

从 Tab.1 中可以看到，随着 POE 的加入，共混材料中 UHMWPE 的结晶度逐渐增大，当 POE 质量分数为 20%时，结晶度最大为 39.86%。根据异相成核原理，POE 的加入在 UHMWPE/POE 共混材料中作为异相成核剂，能够吸附有序分子链促进结晶成核，提高材料结晶度。在 UHMWPE 共混材料一次降温过程中，UHMWPE 分子链段进行重新排列，即冷却结晶，POE 的存在起到异相成核提高成核速率的作用，UHMWPE 分子链可以更容易的就近排入晶格。

2.4 UHMWPE/POE 共混材料力学性能

2.4.1UHMWPE/POE 共混材料拉伸性能：从 Fig.5 中可以看出，随着 POE 含量的增加，UHMWPE 共混材料的断裂应变下降幅度较大，而屈服强度下降较小。由 Tab.2 可知，加入

10%POE 时, 材料的拉伸强度仍能保持在 15 MPa, 且具有一定韧性, 可以满足一般塑料的力学性能要求。当 POE 质量分数继续增加至 15%时, 共混材料的断裂伸长率有大幅度回升, 达到 89%。拉伸断面 (Fig.6) 中可以看到, 当 POE 质量分数为 10%时, 仍有 UHMWPE 连续相随着被拉伸出纤维状的塑性形变特征增多, 但随着 POE 含量的继续增多, 塑性形变特征不断变少, 至 POE 质量分数为 20%时, 变为脆性断裂 (Fig.6(d))。其中, Tab.2 中韧性值根据拉伸应力-应变曲线覆盖的区域估算^[15]。

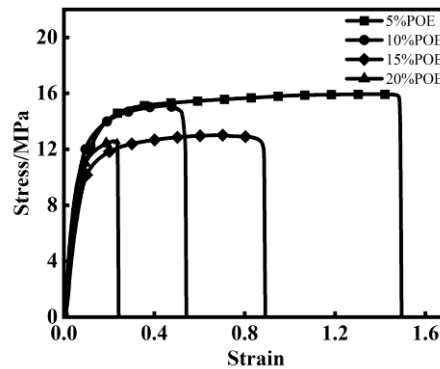


Fig.5 Stress-strain curves of UHMWPE/POE blends with different contents of POE

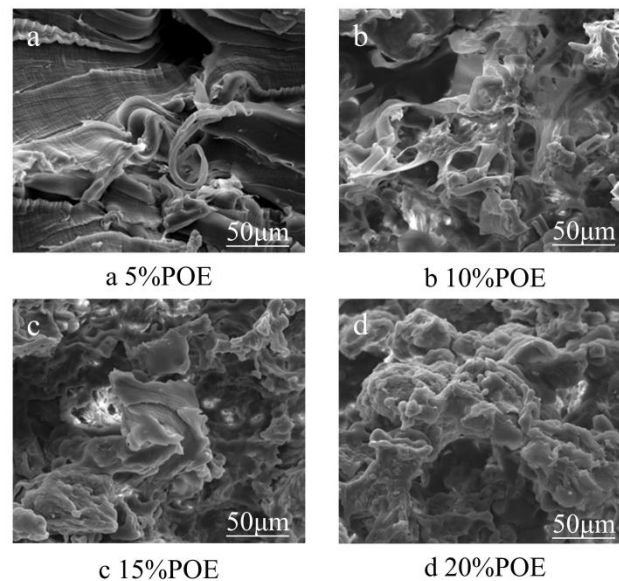


Fig.6 Tensile failure sections of UHMWPE/POE blends
(a):5%POE;(b): 10%POE;(c):15%POE;(d):20%POE

Tab. 2 Tensile properties of UHMWPE/POE blends with different contents of POE

POE mass fraction (%)	Tensile strength (MPa)	Fracture strain (%)	Yield strength (MPa)	Modulus (MPa)	Toughness (σ - ϵ) (J/m ²)
5	15.9	149.2	15.1	270	22.0
10	15.1	54.1	14.1	232	7.1

15	13.0	89.0	11.9	268	10.4
20	12.6	2.4	12.3	232	2.4

2.4.2 UHMWPE/POE 共混材料纳米压痕：不同 POE 含量的 UHMWPE/POE 共混材料硬度及模量如 Fig.7 所示，可以看到加入 POE 后，材料的模量及硬度有较明显下降。这应该归因于 POE 本身的属性。由于 POE 属于弹性体，硬度及模量较低，且含有 70%~80% 乙烯段，与 UHMWPE 相容性较好，进入到 UHMWPE 分子链缠结网络中能够与 UHMWPE 较好结合，因此导致共混物的硬度及模量下降。

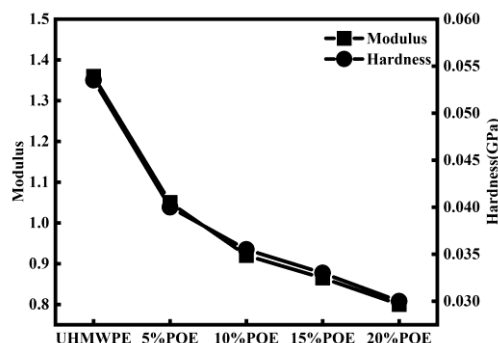


Fig.7 Hardness and modulus of UHMWPE/POE blends with different contents of POE

2.4.3 UHMWPE/POE 冲击性能：从 Fig.8 可以看出，POE 的加入使冲击断面变得较为粗糙，断面上两相的区别并不明显，且没有明显的分散相拔脱现象，但随着 POE 加入量的增加出现了越来越多细小且紧密的凸起，说明 UHMWPE 与 POE 连接较紧密，且分散均匀，但 POE 的加入改变了原本紧密的 UHMWPE 分子网络，使原本互相缠结的 UHMWPE 与 POE 分子链段缠结，当受到力的作用时，UHMWPE 和 POE 缠结而成的分子链段无法像纯 UHMWPE 分子链一样表现出极好的延展性，因此迅速断裂。Fig.9 为 POE 对 UHMWPE/POE 冲击性能的影响曲线，可以看出加入 POE 后，UHMWPE 共混材料的冲击强度及韧性下降幅度基本相同，加入 5%POE 时，冲击强度及韧性下降幅度达到 70%至 80%。由于 POE 具有乙烯段，因此其与 UHMWPE 基体具有较好的相容性。

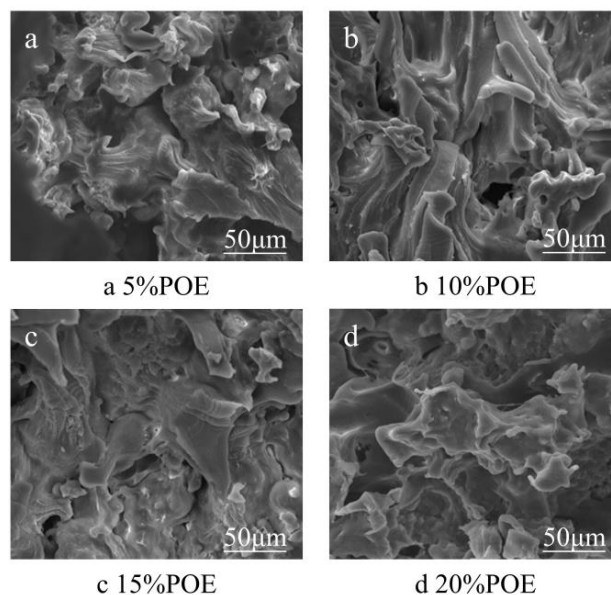


Fig.8 Impact failure sections of POE/UHMWPE blends
(a):5%POE;(b): 10%POE;(c):15%POE;(d):20%POE

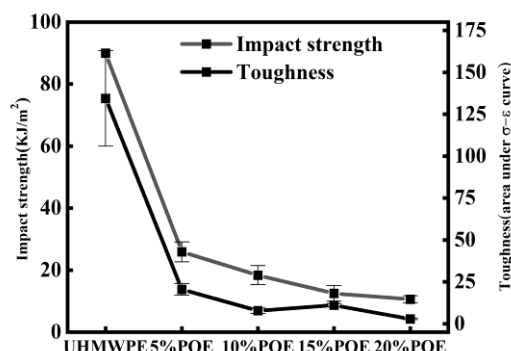


Fig.9 Impact strength and toughness of UHMWPE/POE blends changing with content of POE

3 结论

通过制备 UHMWPE/ POE 共混材料,研究了 POE 含量对 UHMWPE/POE 共混材料微观结构、流变性能、结晶性能及力学性能的影响。结果表明, POE 的加入在 UHMWPE/POE 共混材料中作为异相成核剂,能够吸附有序分子链促进结晶成核,提高材料结晶度。当 POE 质量分数为 5%时,制备的 UHMWPE/POE 共混材料能够保持一定的力学韧性,但随着 POE 的不断增多,材料的破坏面越来越平整,说明 POE 的加入使共混材料整体趋向于脆性断裂。POE 的加入可以降低 UHMWPE 的熔体黏度,从而改善其加工性能。当 POE 质量分数大于 10%时,由于 POE 较高的熔体流动速率,降低了表观黏度与剪切压力,说明 POE 对 UHMWPE 的表观黏度改善效果较好,在改善 UHMWPE 加工性能方面具有较大的应用潜力。

参考文献:

- [1] Firouzi D, Youssef A, Amer M, et al. A new technique to improve the mechanical and biological performance of ultra high molecular weight polyethylene using a nylon coating[J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2014, 32:198-209.
- [2] Kim T, Chae Y. Synthesis and application of novel high light fastness red dyes for ultra high molecular weight polyethylene fibers[J]. Fibers and Polymers, 2014, 15:248-253.
- [3] Riveiro A, Soto R, Val J d, et al. Laser surface modification of ultra-high-molecular-weight polyethylene (UHMWPE) for biomedical applications[J]. Applied Surface Science, 2014, 302:236-242.
- [4] Panin S V, Buslovich D G, Dontsov Y V, et al. Two-component feedstock based on ultra-high molecular weight polyethylene for additive manufacturing of medical products[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2021, 4:235-250.
- [5] Patel K, Chikkali S H, Sivaram S. Ultrahigh molecular weight polyethylene: catalysis, structure, properties, processing and applications[J]. Progress in Polymer Science, 2020, 109:101290.
- [6] Dalai N, Sreekanth P S R. Mechanical properties of graphene and nano-diamond reinforced ultra high molecular weight polyethylene[J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 27:1013-1016.
- [7] Cheng B, Duan H, Chen S, et al. Phase morphology and tribological properties of PI/UHMWPE blend composites[J]. Polymer, 2020, 202:122658.
- [8] Zhou J, Yan F. Mechanical and tribological behavior of compatibilized ultra-high-molecular-weight polyethylene/liquid crystalline polymer composites[J]. Polymer Testing, 2004, 23:827-833.
- [9] Liu M, Wang Y, Chen J, et al. The retarded recovery of disentangled state by blending HDPE with ultra-high molecular weight polyethylene[J]. Polymer, 2020, 192:122329.

- [10] Zhao Y, Zhu Y, Sui G, et al. Tailoring the crystalline morphology and mechanical property of olefin block copolymer via blending with a small amount of UHMWPE[J]. *Polymer*, 2017, 109:137-145.
- [11] 王丹, 陆荣荣, 张昕, 等. 橡胶型氯化聚乙烯_聚乙烯_辛烯弹性体共混发泡材料的性能研究[J]. *橡胶工业*, 2018, 65(8):855-859.
Wang D, Lu R R, Zhang X, et al. Study on properties of CM/POE blend foaming material[J]. *China Rubber Industry*, 2018, 65(8):855-859.
- [12] Hristov V, Vlachopoulos J. Effects of polymer molecular weight and filler particle size on flow behavior of wood polymer composites[J]. *Polymer Composites*, 2008, 29:831-839.
- [13] You Z, Li D. The dynamical viscoelasticity and tensile property of new highly filled charcoal powder/ultra-high molecular weight polyethylene composites[J]. *Materials Letters*, 2013, 112:197-199.
- [14] Wunderlich B, Melillo L, Cormier C M, et al. Surface melting and crystallization of polyethylene[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 1967, 1:485-516.
- [15] Zhan H, Lin J H, Shi H L, et al. Construction of carbon nanotubes/bismaleimide composite films with superior tensile strength and toughness[J]. *Composites Science and Technology*, 2021, 214:108975.

Structure and Properties of Ultra High Molecular Weight

Polyethylene/ Polyolefin Elastomer Blends

Lixia Wang^{1,2}, Baokai Zhou^{1,2}, Miaolei Shi^{1,2}, Lu Zhou^{1,2}, Zhaojie Bi^{1,2}, Chen Wang^{1,2}, Dongfang Wang^{1,2}, Qian Li^{1,2}

(1. *School of Mechanics and Safety Engineering, Zhengzhou University*; 2. *National International Joint Research Center for Micro-Nano Moulding Technology, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China*)

ABSTRACT: Ultra high molecular weight polyethylene (UHMWPE) / polyolefin elastomer (POE) blends were prepared by dry powder blending method. The effects of POE content on melt fluidity, rheological properties, crystallization properties and mechanical properties of UHMWPE / POE blends were studied. The results show that POE was evenly dispersed in UHMWPE matrix and can maintain partial bonding with UHMWPE matrix, and the addition of POE can promote the crystallization properties of UHMWPE. With the increase of POE content, the impact strength and tensile strength decrease, and the fracture form gradually changes from toughness to brittleness; The addition of POE can greatly improve the extrusion properties of UHMWPE. When the POE mass fraction is 5%, the prepared UHMWPE / POE blend can not only maintain a certain mechanical toughness, but also have good melt flow properties.

Keywords: ultra high molecular weight polyethylene/polyolefin elastomer blends; microstructure; rheological properties; crystallinity; mechanical property