

UHMWPP/ UHMWPE 合金纤维结晶能力与结晶活化能研究

Study on Crystallizability and Crystallization Activation

Energies of UHMWPP/ UHMWPE Composite Fiber

庄园园¹, 司小娟¹, 陈建军¹, 程丹丹¹, Jeong Cheol Kim², 王依民³

(1 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620;

2 韩国工业技术研究院, 韩国; 3 纤维材料改性国家重点实验室 上海 201620)

ZHUANG Yuan-yuan¹, SI Xiao-juan¹,

CHEN Jian-jun¹, CHENG Dan-dan¹, Jeong Cheol Kim², WANG Yi-min³

(1 College of Material Science and Engineering, Donghua University,

Shanghai 201620, China; 2 Korea Institute of Industrial Technology, Korea; 3 State

Key Lab for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Shanghai 201620, China)

摘要: 运用 DSC 手段研究了 UHMWPP/UHMWPE 合金纤维的非等温结晶行为。采用 Avrami 方程和 Avrami-Ozawa 方程的结合(莫氏法)分析了其结晶能力和结晶活化能。分析 $F(T)$ 及 ΔE 数据可知, UHMWPE 作为成核剂加入有效地降低了结晶活化能,使得 UHMWPP 的结晶更容易。

关键词: 超高分子量聚丙烯; 超高分子量聚乙烯; 非等温结晶; 结晶活化能; 结晶能力

中图分类号: TQ342+6 文献标识码: A 文章编号: 1001-4381(2008)10-0239-04

Abstract: The kinetics of non-isothermal crystallization of UHMWPP (ultra-high molecular weight polypropylene)/UHMWPE (ultra-high molecular weight polyethylene) composite fiber was studied by means of differential scanning calorimetry (DSC). Avrami equation and a combination of Avrami-Ozawa (Mo methods) were used to analyze the crystallizability and the crystallization activation energies. The values of $F(T)$ and ΔE showed that the crystallization activation energies decreased with the contents of UHMWPE. UHMWPE act as nucleating agent to speed the crystallization of the UHMWPP/UHMWPE composite fiber.

Key words: UHMWPP; UHMWPE; non-isothermal crystallization; crystallization activation energy; crystallizability

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)纤维是优良的产业用纤维。以十氢萘为溶剂,用平均分子质量在 1×10^6 以上的 UHMWPE 进行冻胶纺丝,经超倍热拉伸纺制高强、高模、高性能聚乙烯纤维,该技术在工业上已得到实施。冻胶纺得到的超高分子量聚丙烯(UHMWPP)纤维是一种性能远好于常规熔纺聚丙烯与熔纺高强聚丙烯的一种新型高性能纤维, UHMWPP 相对于 UHMWPE 还有流动性更好、粘附性更好,使用温度更高,蠕变更低等优点^[1],但其结晶较慢^[2-3]。以冻胶纺 UHMWPE 的技术为依托,制备 UHMWPP/ UHMWPE 合金纤维,希望 UHMWPE 起到成核剂的作用,来改善 UHMWPP 结晶性能。对 UHMWPP/ UHMWPE 合金纤维结晶能力与结晶活

化能进行了研究。

1 实验

根据所要制备的冻胶体系称取超高分子量聚丙烯(分子量 5×10^5 g/mol, 等规度 98%, 韩国工业研究院提供)、超高分子量聚乙烯(分子量 5×10^6 g/mol, 由德国 Ticona 公司提供)、抗氧化剂、助抗氧化剂以及石蜡油(市售),混合均匀, 溶胀 5~6h, 充分溶解后制得均匀的 UHMWPP/UHMWPE 冻胶体系。然后通过冻胶纺丝、萃取、干燥、超倍热拉伸、热定型制得样品纤维。

用 Modulated DSC 2910 型差示扫描量热仪研究

此合金纤维的非等温结晶动力学过程。先将不同配比的纤维样品快速升温至 230℃, 在 230℃保温 3min 消除热历史, 然后以 10, 20, 30, 40℃/min 的降温速率降至 20℃, 氮气流量为 80mL/min。

2 结果与讨论

2.1 合金纤维结晶活化能研究

Ozawa^[4] 发展了 Avrami 方程用于处理非等温结晶过程, 推导出等式

$$1 - X_t = \exp(-K(T)/\theta^n) \tag{1}$$

莫志深等^[5,6] 将 Avrami 方程和 Ozawa 方程结合起来, 以处理非等温结晶过程。得到

$$\lg \theta = \lg F(T) - a \lg t \tag{2}$$

在某一相同的结晶度下以 $\lg \theta$ 对 $\lg t$ 作图, 得到截距为 $\lg F(T)$, 斜率为 $-a$ 的直线(见图 1)。一些学者^[7,8] 认为, 非等温结晶过程的结晶活化能($\Delta E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)可按式表述

$$\frac{d(\lg(\theta/T_p^2))}{d(1/T_p)} = -\frac{\Delta E}{R} \tag{3}$$

其中: θ 是降温速率; T_p 是等速降温过程的峰值温度; ΔE 是结晶活化能; R 是气体常数。

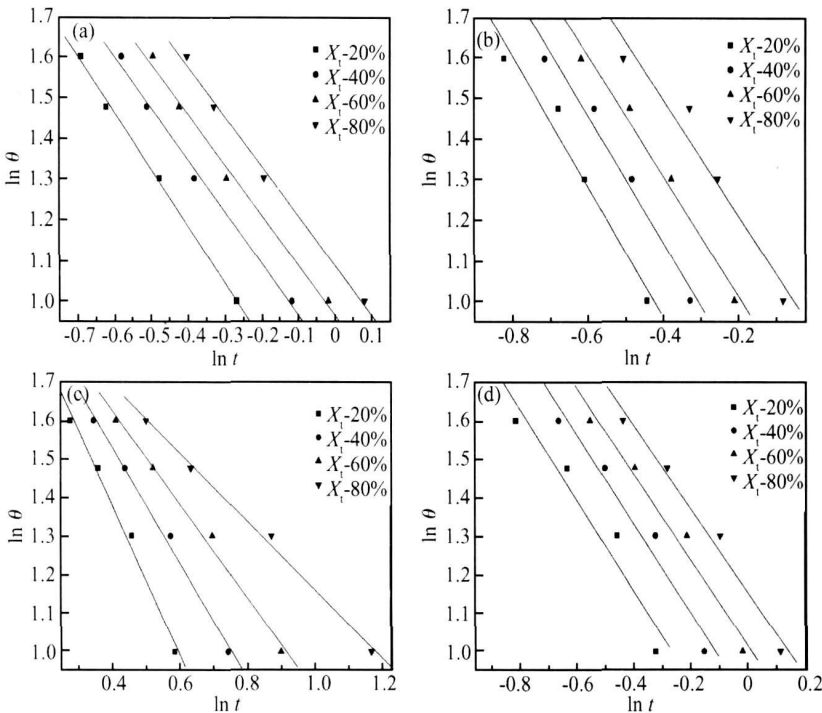


图 1 UHMWPP/UHMWPE 纤维 lnθ·ln t 关系图

(a) UHMWPP/0% UHMWPE; (b) UHMWPP/1% UHMWPE; (c) UHMWPP/3% UHMWPE; (d) UHMWPP/6% UHMWPE

Fig 1 Plots of lnθ versus ln t for different relative degree of crystallinity for UHMWPP/UHMWPE composite fiber

(a) UHMWPP/0% UHMWPE; (b) UHMWPP/1% UHMWPE; (c) UHMWPP/3% UHMWPE; (d) UHMWPP/6% UHMWPE

图 2 即为不同 UHMWPE 含量的合金纤维的 $\ln(\theta/T_p^2) - 1/T_p$ 关系曲线。所求出的活化能 ΔE , $F(T)$ 和 a 的值如表 1 所示。对表 1 的分析可知, 不同相对结晶度下 a 的平均值始终维持在一组比较接近的值, 表明莫志深法具有很好的适用性。无论合金纤维中两种聚合物的比例如何, 每组中 a 的平均值都比较接近。表明使用 Ozawa 方法具有很好的合理性。由于 $F(T) = [K(T)/Z_t]^{1/m}$ 表示单位结晶时间里达到一定结晶度所需要的降温速率, 反映了聚合物在一定时间内达到某一结晶度的难易程度, 通过表 1 可以看出, 随着相对结晶度的提高, $F(T)$ 增大, 表明聚合物结晶随着相对结晶度的提高结晶难度也越来越大。由表 1 中的活

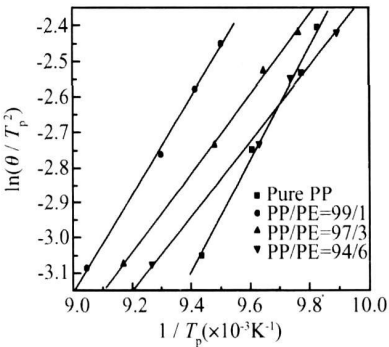


图 2 不同 UHMWPE 含量的 UHMWPP/UHMWPE 纤维的 $\ln(\theta/T_p^2) - 1/T_p$ 关系曲线

Fig 2 Plots of $\ln(\theta/T_p^2)$ versus $1/T_p$ for different UHMWPE contents of UHMWPP/UHMWPE composite fiber

表 1 UHMWPP/UHMWPE 纤维的结晶动力学参数

Table 1 Different crystallization kinetic parameters of UHMWPP/UHMWPE composite fiber

Sample	$X_t / \%$	a	$\lg F(T)$	$\Delta E / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
UHMWPP/0% UHMWPE	20	1.393	0.626	13 204
	40	1.270	0.838	
	60	1.235	0.960	
	80	1.222	1.087	
UHMWPP/1% UHMWPE	20	1.626	0.308	11 595
	40	1.582	0.512	
	60	1.502	0.710	
	80	1.448	0.922	
UHMWPP/3% UHMWPE	20	1.960	2.168	9 329
	40	1.512	2.139	
	60	1.222	2.118	
	80	0.893	2.054	
UHMWPP/6% UHMWPE	20	1.187	0.684	8 855
	40	1.165	0.867	
	60	1.122	1.015	
	80	1.090	1.154	

化能数据,合金纤维结晶时的活化能随着 UHMWPE 含量的增加而降低,说明 UHMWPP/UHMWPE 的结晶变得更加容易,再次证明 UHMWPE 确实起到了成核剂作用。

2 2 合金纤维的结晶行为对熔融行为的影响

图 3 是升温速率分别为 10℃/min, 30℃/min 时

纤维的升温熔融 DSC 曲线。可以看出,加入 UHMWPE 后,合金纤维的熔融温度都出现了不同程度的降低。可以从晶片厚度与熔点的关系解释为何 UHMWPE 的加入会降低复合体系的熔点,通常聚合物的熔点随着晶片厚度的增加而增加,较大的晶片厚度表现出较高的熔融温度、分子链规整度和结晶度。

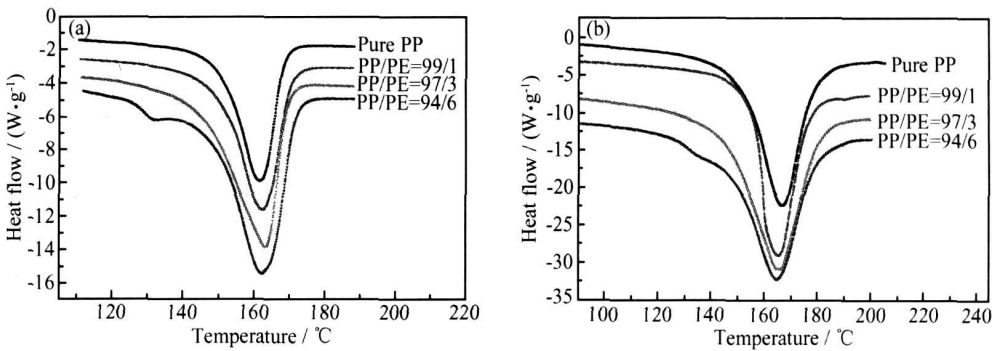


图 3 UHMWPP/UHMWPE 合金纤维升温 DSC 曲线 (a) $\theta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$; (b) $\theta = 30^\circ\text{C}/\text{min}$

Fig 3 DSC melting thermograms of UHMWPP/UHMWPE composite fiber

(a) $\theta = 10^\circ\text{C}/\text{min}$; (b) $\theta = 30^\circ\text{C}/\text{min}$

Smook 认为^[9],晶片厚度对晶体熔融行为的影响与结晶的表面能有关,晶片厚度越小,单位体积内的晶体比完善的单晶具有更高的表面能,因此晶片厚度较小的和较不完善的晶体比较大的和较完善的晶体的熔点低些。当向 UHMWPP 基体中添加一定量的 UHMWPE 后,在基体中就存在一定数量的晶核,从而提高了 UHMWPP 大分子的结晶能力,但当 UHMWPE

添加量进一步增加,虽然结晶时晶体的数目增加,但导致晶粒尺寸变小,所以晶片的厚度也随之变小,熔点降低。

3 结论

(1) 纯 UHMWPP 和 UHMWPP/UHMWPE 合

金纤维的 $F(T)$ 值都随相对结晶度的提高而增大,表明聚合物随着相对结晶度的提高结晶越来越困难。

(2) UHMWPP/UHMWPE 合金纤维结晶时的活化能 ΔE 值随着 UHMWPE 含量的增加而降低,表明 UHMWPE 起到了成核剂的作用,使 UHMWPP/UHMWPE 合金纤维结晶更加容易,熔融温度降低。

参考文献

- [1] IVAN'KOVA E, KRUMOVA M, MYASNIKOVA L, et al. Time-resolved X-ray scattering studies of creep in oriented UHMWPE film [J]. *Polymer*, 2006, 47(15): 5623–5629.
- [2] KRISTIANSEN M, TERVOORT T, SMITH P. Synergistic gelation of solutions of isotactic polypropylene and bis-(3,4-dimethyl benzylidene) sorbitol and its use in gel processing [J]. *Polymer*, 2003, 44(19): 5885–5891.
- [3] KRISTIANSEN M, TERVOORT T, SMITH P, et al. Mechanical properties of sorbitol-clarified isotactic polypropylene: Influence of additive concentration on polymer structure and yield behaviour [J]. *Macromolecules*, 2005, 38: 10461–10465.
- [4] OZAWA T. Kinetics of non-isothermal crystallization [J]. *Polymer*, 1971, 12(3): 150–158.
- [5] 刘结平,莫志深,蔡玉臣,等. 聚氧化乙烯(PEO)/聚双酚 A 羟基

醚(PBHE) 共混体系的非等温结晶动力学[J]. *高分子学报*, 1993, 1: 1–6.

- [6] LIU T, MO Z, WANG S, et al. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone) [J]. *Polymer Engineering and Science*, 1997, 37(3): 568–575.
- [7] KISSINGER H. Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis [J]. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 1956, 57(4): 217–221.
- [8] 杨柳. β 型成核剂对 PP 结晶行为的影响[J]. *合成树脂及塑料*, 2007, 24(2): 5–9.
- [9] SMOOK J, PENNINGS J. Influence of draw ratio on morphological and structural changes in hot-drawing of UHMW polyethylene fibres as revealed by DSC [J]. *Colloid and Polymer Science*, 1984, 262: 712–722.

基金项目: 上海市重点学科建设项目资助(B603)

收稿日期: 2008-06-25; 修订日期: 2008-08-21

作者简介: 庄园园(1983—), 女, 硕士研究生, 研究方向为高性能纤维及材料改性, 联系地址: 上海东华大学材料科学与工程学院(201620)。E-mail: estate.yy@mail.dhu.edu.cn

通讯作者: 王依民, E-mail: ymw@dhu.edu.cn

(上接第 238 页)

- [8] WU J H, KO S P, LIU H L, et al. Sub 5nm Fe_3O_4 nanocrystals via coprecipitation method[J]. *Colloids and Surfaces A: Physico-chem Eng Aspects*, 2008, 313–314: 268–272.
- [9] XU J, YANG H B, FU W Y, et al. Preparation and properties of magnetite nanoparticles by sol-gel method[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2007, 309: 307–311.
- [10] GOYA G F. Handling the particle size and distribution of Fe_3O_4 nanoparticles through ball milling[J]. *Solid State Communications*, 2004, 130: 783–787.
- [11] FAN R, CHEN X H, GUI Z, et al. A new simple hydrothermal preparation of nanocrystalline magnetite Fe_3O_4 [J]. *Materials Research Bulletin*, 2001, 36: 497–502.
- [12] HONG R Y, LI J H, WANG J, et al. Comparison of schemes for preparing magnetic Fe_3O_4 nanoparticles[J]. *China Particology*, 2007, 5: 186–191.

- [13] MENG J H, YANG G Q, YAN L M, et al. Synthesis and characterization of magnetic nanometer pigment Fe_3O_4 [J]. *Dyes and Pigments*, 2005, 66: 109–113.

- [14] HONG R Y, PAN T T, LI H Z. Microwave synthesis of magnetic Fe_3O_4 nanoparticles used as a precursor of nanocomposites and ferrofluids[J]. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2006, 303: 60–608.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(50672051)

收稿日期: 2008-06-25; 修订日期: 2008-08-28

作者简介: 冷亮(1983—), 男, 硕士研究生, 主要从事生物材料的研究, 联系地址: 山东大学南校区材料学院工程陶瓷实验室(250061)。E-mail: lengliang123@yahoo.com.cn