

超高分子量聚乙烯分子链缠结调控技术研究进展

冯彦洪^{1,2,3}, 江翎雯^{1,2,3}, 张桂珍^{1,2,3*}

(1. 华南理工大学广东省高分子先进制造技术及装备重点实验室, 广州 510640;

2. 华南理工大学聚合物加工工程教育部重点实验室, 广州 510640;

3. 华南理工大学聚合物新型成型装备国家工程研究中心, 广州 510640)

摘要:超高分子量聚乙烯(UHMWPE)具有优异的物理机械性能,被广泛应用于多种领域。但 UHMWPE 极高的分子量使其分子链高度缠结,制约 UHMWPE 分子链的长程运动,影响 UHMWPE 的聚集态结构,对 UHMWPE 的各项性能造成很大影响,因而调控 UHMWPE 的分子链缠结程度对于提高其加工和使用性能尤为重要。本文分别从 UHMWPE 溶解、UHMWPE 结晶、聚合物共混改性与加工力场四个方面对 UHMWPE 分子链缠结调控技术的研究进展进行了总结,分析了不同方法的分子链解缠结机理,并展望了 UHMWPE 分子链缠结调控技术的发展趋势。

关键词:超高分子量聚乙烯;解缠结;共混改性;加工力场

引言

高分子浓厚系统中存在大分子缠结现象,一般将缠结分为两种类型:凝聚缠结和拓扑缠结,如图 1 所示。凝聚缠结是由 2~3 根相邻的链或同一根链的几个链段之间局部平行排列形成的局部相互作用^[1]。例如,聚乙烯醇由于大分子链上带有羟基,会通过氢键的相互作用形成大量的大分子凝聚缠结^[2]。拓扑缠结则是指大分子链相互穿插时形成的纯几何性的拓扑纠缠,拓扑缠结效应存在于任何相对分子质量高于临界缠结分子质量的聚合物当中,缠结密度随温度的变化很小。拓扑缠结通常出现在固态聚合物的非晶相以及熔融或溶解的聚合物中,并且随外界条件变化而处于动态平衡之中,是高聚物凝聚态的重要特征之一^[3]。

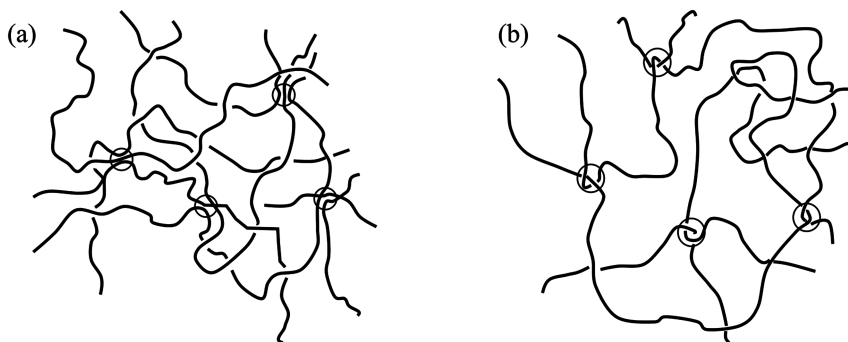


图 1 凝聚缠结(a)与拓扑缠结(b)模型(2011 John Wiley & Sons, Inc. 版权许可)^[1]

Figure 1 Model of cohesive entanglement (a) and topological entanglement (b)

(Reprinted with permission from Ref. [1]; Copyright 2011 John Wiley & Sons, Inc.)

10.14028/j.cnki.1003-3726.2022.06.002

收稿:2021-02-05;修回:2021-05-14;

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFB0302300);

* 通讯联系人:张桂珍(1984-),女,博士,副教授,研究方向为聚合物成型加工新理论与新装备研究。E-mail:guizhenzhang@scut.edu.cn.

超高分子量聚乙烯(UHMWPE)是一种新型工程塑料,分子结构与高密度聚乙烯(HDPE)相同,分子链规整排列呈线性直链结构,相对分子质量在 150 万以上,具有超强的抗冲击性、耐磨损性、耐腐蚀性、耐低温性等优异的性能,可被应用于体育、纺织、采矿、建筑、医疗等领域^[4]。由于 UHMWPE 大分子主链长且具有一定的柔性,因而倾向于呈无规的空间结构,大分子之间极易形成拓扑缠结^[5],使其熔体黏度高,达到 $10^8\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上,即使加热到熔点以上仍保持着类似橡胶的高弹态,无法达到黏流态;而且 UHMWPE 的临界剪切速率极低,约为 10^{-2}s^{-1} ,极易发生熔体破裂。因此降低 UHMWPE 的缠结密度,提高 UHMWPE 熔体的流动性对于提高 UHMWPE 的加工和使用性能具有重要的意义。本文总结了 UHMWPE 分子链缠结调控技术的研究现状,并对其发展趋势进行了展望。

1 基于溶剂的链缠结调控方法

基于溶剂进行分子链缠结调控是利用溶剂在高温和力场作用下溶胀、溶解 UHMWPE,增加 UHMWPE 大分子链之间的距离,使 UHMWPE 大分子链解缠结,冷却固化后再通过挥发溶剂或萃取溶剂,从而保留 UHMWPE 分子链解缠结状态的方法。其解缠结的程度取决于溶液浓度的大小和溶剂的种类,其中,分子间缠结受溶液浓度的影响,分子内缠结受溶剂种类的影响。该方法最成功的应用之一就是凝胶纺丝。Booij 等^[6]提出限制柔性大分子单轴拉伸程度和制品最终机械性能的关键因素,不是(半)结晶聚合物(如聚乙烯)中晶体的形状、尺寸或排列,而是聚合物中大分子链的缠结程度。Smith 等^[7]在上世纪 70 年代末首次利用凝胶纺丝法制备 UHMWPE 纤维,利用十氢萘溶剂使 UHMWPE 分子链解缠结,然后进行纺丝、萃取和后拉伸等,最终得到高强度、高模量的纤维制品。现如今,利用凝胶纺丝法得到的 UHMWPE 纤维强度最高可达到 5GPa,模量最高可达 200GPa 以上^[8]。

除十氢萘外,UHMWPE 凝胶纺丝法常用的溶剂为矿物油^[9]、石蜡油^[10~12]等,但由于上述溶剂会对环境产生污染,对人体产生危害,因此近年来有人提出了用橄榄油、花生油、硬脂酸和月桂酸等天然溶剂作为凝胶纺丝的溶剂,此种溶剂可采用异丙醇和乙醚等作为萃取剂,减少了对环境和人体的危害,还有人尝试用聚异丁烯^[13]、聚 α -烯烃油^[14]等作为溶剂。Raphael^[15]就对比了用商用溶剂以及植物油等新型“绿色”溶剂溶解 UHMWPE 制备的纤维的各项性能,发现在凝胶纺丝法制备 UHMWPE 纤维中采用“绿色”溶剂具有以下优点:在给定的聚合物浓度下,有效降低 UHMWPE 的分子链缠结密度,提高熔体流动速率(MFR)和最大拉伸比,从而提高制品的机械性能;在满足一定的机械性能要求下,生产效率提高近 150%,大幅度减少所需溶剂的用量,并简化溶剂回收和纯化的步骤。同样地,Brem^[8]和尚晴^[16]评估了溶剂种类和结晶条件对 UHMWPE 超拉伸性能的影响(如图 2 所示),实验结果表明在给定的浓度下,植物油等不良溶剂对 UHMWPE 的溶解能力不如十氢萘等良溶剂,但是由不良溶剂制得的膜晶片厚度更大,晶体更为完善,具有较高的可拉伸性,提高了制品的性能。然而目前利用植物油等作为凝胶纺丝法的溶剂仍处于研究阶段,传统良溶剂仍用于大规模生产。表 1 总结了近年来溶剂种类及浓度对 UHMWPE 纤维性能的影响。

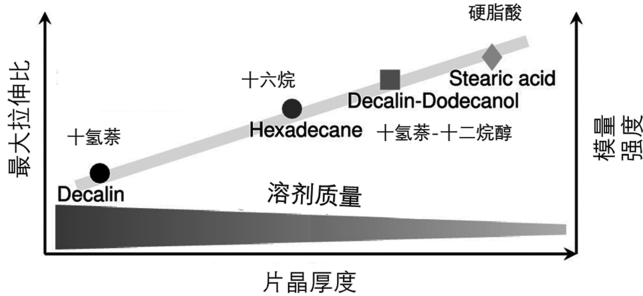


图 2 溶剂种类和结晶条件对 UHMWPE 超拉伸性能的影响(2020 American Chemical Society 版权许可)^[8]
Figure 2 Influence of solvent quality and crystallization conditions on the drawability of UHMWPE cast from solution
(Reprinted with permission from Ref. [8]; Copyright 2020 American Chemical Society)

表 1 溶剂种类及浓度对 UHMWPE 纤维性能的影响

Table 1 The influence of solvent types and concentration on the properties of UHMWPE fiber

溶剂	溶液浓度	纤维拉伸强度	纤维模量	萃取剂	文献	年份
聚异丁烯	2wt%	4GPa	150GPa	正己烷	[13]	2016
硬脂酸	10vol%	2. 8GPa	155GPa	乙醚	[8]	2020
石蜡油	16wt%	29cN/dtex	1300cN/dtex	二氯乙烷	[17]	2021
松节油	4wt%	25. 6cN/dtex	1025cN/dtex	二氯乙烷	[16]	2019
石蜡油/橄榄油	4wt%	43. 9cN/dtex	1887cN/dtex	二氯乙烷	[16]	2019

2 基于结晶行为的链缠结调控方法

常用的商业 UHMWPE 树脂,通常采用淤浆聚合工艺在 Ziegler-Natta 催化剂下聚合得到。在这个体系中,由于催化剂活性位点彼此靠近,且聚合温度较高(约为 60~100℃),因此聚合过程中分子链的生长速率远高于结晶速率,分子链没有足够的时间排列到晶格中,而趋向于以杂乱无章的线团形式进行排列,最终使得商用 UHMWPE 树脂具有很高的缠结密度。通过在聚合过程中干预 UHMWPE 的聚合和结晶速率以及聚合位点之间的距离,可以调整缠结状态,获得低缠结的 UHMWPE 初生树脂^[18]。

荷兰埃因霍温工业大学的 Rastogi 课题组^[19~21]在这一方面做了很多的研究,他们采用以二苯氧基亚胺的Ⅳ族金属复合物为代表的均相单活性中心 FI 催化剂(如图 3 所示),在较低的温度、较低的催化剂浓度下,使聚合过程中增长链的结晶速度大于链的聚合速度,且聚合反应活性位点之间距离较远,得到了低缠结结构的 UHMWPE 树脂,其特点是易于加工,可以实现固态加工成型高性能纤维和薄膜。目前制备低缠结结构的 UHMWPE 树脂常用均相单活性中心催化剂,但 Gote^[22]在非均相负载型 Ziegler-Natta 催化剂的基础上,使用适量的改性甲基铝氧烷将体系中的四价钛可控还原为三价钛,这种含三价钛的催化剂表现出了“假单活性中心非均相催化体系”的特点,能够得到解缠结的 UHMWPE 初生树脂。研究用 X 射线光电子能谱证明了三价钛的存在,用流变学和热分析方法证明了 UHMWPE 的解缠结状态。但是在反应器中直接生产解缠结的 UHMWPE 树脂,存在反应器内壁结垢、需要精准控制反应温度、生产效率低等问题,难以实现工业化生产^[23],UHMWPE 催化聚合的部分研究进展如表 2 所示。

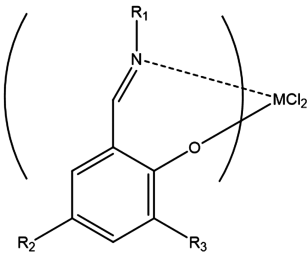


图 3 FI 催化剂的结构(2020 John Wiley & Sons, Inc. 版权许可)^[19]

Figure 3 Generic structure of the FI catalyst (Reprinted with permission from Ref. [19]; Copyright 2020 John Wiley & Sons, Inc.)

另一种通过控制结晶来达到聚合物分子链解缠结的方法需要在结晶过程中施加高压,这通常仅适用于聚乙烯。在施加高压的过程中可获得聚乙烯的伸直链晶体,在熔融后原晶体内的分子链与其周围分子链的接触有限,因此在熔融后相当长的一段时间内能保持链的解缠结状态。例如,Psarski 等^[24]通过将模压成型的薄膜放置在自制的压力箱中,首先在大气压力、235℃ 的温度下熔融样品,然后施加 630MPa 的压力,结晶 1h,在压力下将样品冷却至 60℃,最后释放压力后可得到具有伸直链晶体的无缠结的聚乙烯。但是这种方法的生产率通常很低,主要用于研究解缠结聚合物的结晶和玻璃化转变行为,不适合用

表 2 UHMWPE 催化聚合的部分研究

Table 2 Some research of UHMWPE catalytic polymerization

催化剂	温度 (℃)	乙烯压力 (bar)	时间 (min)	UHMWPE 分子量 (10 ⁶ g/mol)	文献	年份
硅负载的[VCl ₃ (N-2,6-Me ₂ C ₆ H ₃)]复合物	室温	4	25	>1	[20]	2020
带有二烯丙基氨基的二氯化钛(IV)FI 催化剂	40	4	180	4.4	[25]	2020
FI-Ti 复合物+甲基铝氧烷(MAO)	10	2	60	15.3	[19]	2020
POSS 改性的 Ziegler-Natta 催化剂	85	10	60	2.32	[26]	2019
非均相催化剂(催化剂 1)	40	1	120	13.07	[22]	2018

于大规模生产解缠结的聚合物。

3 基于共混改性的链缠结调控方法

为了降低 UHMWPE 的熔体黏度,研究者常常采用共混的方法对其进行流动改性,其中包括聚烯烃类流动改性剂、润滑剂、有机/无机填料、液晶聚合物等等,已被研究的部分 UHMWPE 共混改性体系及其解缠结效果如表 3 所示。

表 3 近五年报道的部分 UHMWPE 共混改性体系

Table 3 Some UHMWPE blending systems reported in the past five years

流动改性剂类型	共混体系	UHMWPE 复数黏度 (角频率=100rad/s)	共混体系复数黏度 (角频率=100rad/s)	文献	年份
聚烯烃类材料	UHMWPE/HDPE (50/50)	NA	7×10^3	[36]	2019
	UHMWPE/LDPE (50/50)	NA	4×10^3	[37]	2017
	UHMWPE/PP(90/10)	1×10^4	4×10^3	[38]	2019
润滑剂	UHMWPE/PE-WAX(50/50)	6×10^3	2.5×10^3	[30]	2018
	UHMWPE/PEG (100phr/5phr)	1×10^4	6×10^3	[27]	2019
填料	UHMWPE/POSS (100phr/0.5phr)	7×10^3	2×10^3	[31]	2019
	UHMWPE/PP/OMMT (70/30/5phr)	NA	5×10^3	[39]	2018

3.1 聚烯烃类流动改性剂

常用于 UHMWPE 流动改性的聚烯烃类聚合物主要是较低黏度的中、低分子量聚烯烃,如 HDPE、低密度聚乙烯(LDPE)、聚丙烯(PP)等。当共混体系被加热到熔点以上时,UHMWPE 就会悬浮在第二组分树脂液相中,形成可挤出、可注射的悬浮体,共混体系的黏度降低。对于 UHMWPE 而言,最常用的聚烯烃类流动改性剂是 HDPE 和 LDPE,这是因为 HDPE 和 LDPE 具有和 UHMWPE 相似的化学结构,两者之间具有较好的相容性,相界面张力低,甚至可以形成共晶。

例如,Li 等^[27]在 UHMWPE/PEG(聚乙二醇)共混物中加入 HDPE,发现 HDPE 可以进一步改善 UHMWPE/PEG 共混物的加工性能,降低其储能模量、损耗模量和复数黏度。而李炳海等^[28]认为 HDPE 对 UHMWPE 分子链的解缠结和增缠结作用是同时存在、相互竞争的,最终结果取决于 UHMWPE 和 HDPE 间的组成及黏度比等因素。当 UHMWPE 作为连续相时,能有效传递外界的流场作用,使低黏度的 HDPE 相变形分散,更容易渗入 UHMWPE 分子链中,从而降低 UHMWPE 的分子链缠结密度,使共混物的机械性能高于 UHMWPE。但是当 UHMWPE 作为分散相或者两者黏度相差过大时,HDPE 表现出增链缠结效应,共混物的 MFR 明显降低,机械性能也有所下降。

3.2 润滑剂

润滑剂是用于改善聚合物加工性能的一种添加剂,主要包括脂肪酸类、脂肪族聚酯类,聚乙烯蜡、固体石蜡及石蜡提取物等。润滑剂可以在熔体内部起到解缠剂和微相润滑剂的作用,降低 UHMWPE 分子之间的作用力,改善大分子链间的能量传递,使链段相对滑动变得容易。

例如,Xie^[29]通过 DMA 和慢速 DSC 两种测试方法从解缠效果的角度研究了 PEG 对 UHMWPE 的降黏机理。DMA 测试显示,UHMWPE/PEG(100/10)与 UHMWPE 相比,橡胶平台的储能模量下降。在 0.1℃/min 的慢速 DSC 升温曲线上,在高温区域出现了与解缠结和重新缠结相关的吸热峰和放热峰,进一步证实了 PEG 对 UHMWPE 分子链的解缠结作用。Shen 等^[30]在 UHMWPE 中加入聚乙烯蜡(PE-Wax),发现 PE-Wax 在其中起到类似于溶剂的作用,能降低 UHMWPE 的缠结密度、提高最大拉伸比,从而进一步提高 UHMWPE 的力学性能,在添加 60wt% PE-Wax 且不需要萃取的条件下,样条拉伸强度能达到 1.5GPa,杨氏模量达到 40GPa。

3.3 有机/无机纳米填料

填料改性是通过在聚合物基体中添加固体添加物,从而改善共混材料流动性的一种方式。例如,Zhang 等^[31]利用转矩流变仪制备了 UHMWPE/POSS(多面体低聚倍半硅氧烷)纳米复合材料,研究了不同含量的 POSS 纳米粒子对 UHMWPE 分子链的解缠结作用,发现纳米粒子可以显著提高分子链的运动能力,降低玻璃化转变温度,原因是 POSS 纳米粒子尺寸小于缠结网孔尺寸,能插入缠结的 UHMWPE 链中,引起链解缠,使得弛豫速率加快,熔体黏度降低,这一点在 Angel 等^[32,33]的研究中也有所体现。然而,由于聚合物基质和纳米颗粒之间的化学极性差距大,纳米粒子在聚合物中分散性差,容易发生团聚,进而影响解缠效果。

3.4 液晶高分子

液晶高分子(LCP)是介于晶体和液体之间的中间态聚合物,其熔体黏度低、流动性好,成型加工性能优异。由于 LCP 与 UHMWPE 不相容,因此在与 UHMWPE 熔融共混的过程中,形成分散相,且 LCP 处于液晶态,分子之间平行排列无缠结,在加工流场的作用下易于变形与取向,形成微纤结构,促进熔体层间滑移,并带动临近 UHMWPE 基体分子取向和解缠,从而改善 UHMWPE 的加工性能。

王雪怡等^[34]采用液晶聚氨酯(LCPU)改性 UHMWPE,提高 UHMWPE 的 MFR。实验表明在一定的相容剂含量下,共混物的 MFR 随着 LCPU 用量的增大而单调增大,在 LCPU 的含量增至 25%时,UHMWPE/LCPU 共混物的 MFR 高达 4.0g/10min。赵安赤^[35]从工艺配方上加以改进,采用高性能的 LCP,加入一定量的助剂与 UHMWPE 进行共混。研究发现,由于分散相 LCP 在熔融加工过程中,刚性的分子链沿外力方向取向,形成足够长径比的微纤,一方面改善了 UHMWPE 的流动性,另一方面微纤可均匀地分布在基体中起到承担应力和分散应力的作用,因此经 LCP 复合改性后共混物的性能有较大的提高。但是液晶与 UHMWPE 的加工条件不相匹配会导致加工工艺复杂、加工难度大,且液晶价格昂贵,难以大规模应用。

4 基于加工力场的链缠结调控方法

基于加工力场的链缠结调控方法是通过施加剪切、拉伸或振动等加工力场作用来改变聚合物熔体中分子链的缠结程度。当聚合物加工成型时,处在力场中的高分子链会发生拉伸、解缠结和链迁移等运动^[40],导致产生流动诱导取向^[41]、结晶^[42]等现象。与基于 UHMWPE 溶解和结晶的方法相比,该方法制备过程更简单,且无需使用任何有机溶剂,部分研究涉及的设备及解缠结效果如图 4 所示。

4.1 剪切流场

邹华维^[43]利用磨盘形力化学反应器强大的剪切力场改变 UHMWPE 的加工流变行为,结果发现在不添加任何加工润滑剂的情况下有效提高了 UHMWPE 的熔体流动性。数据表明,未经碾磨处理的

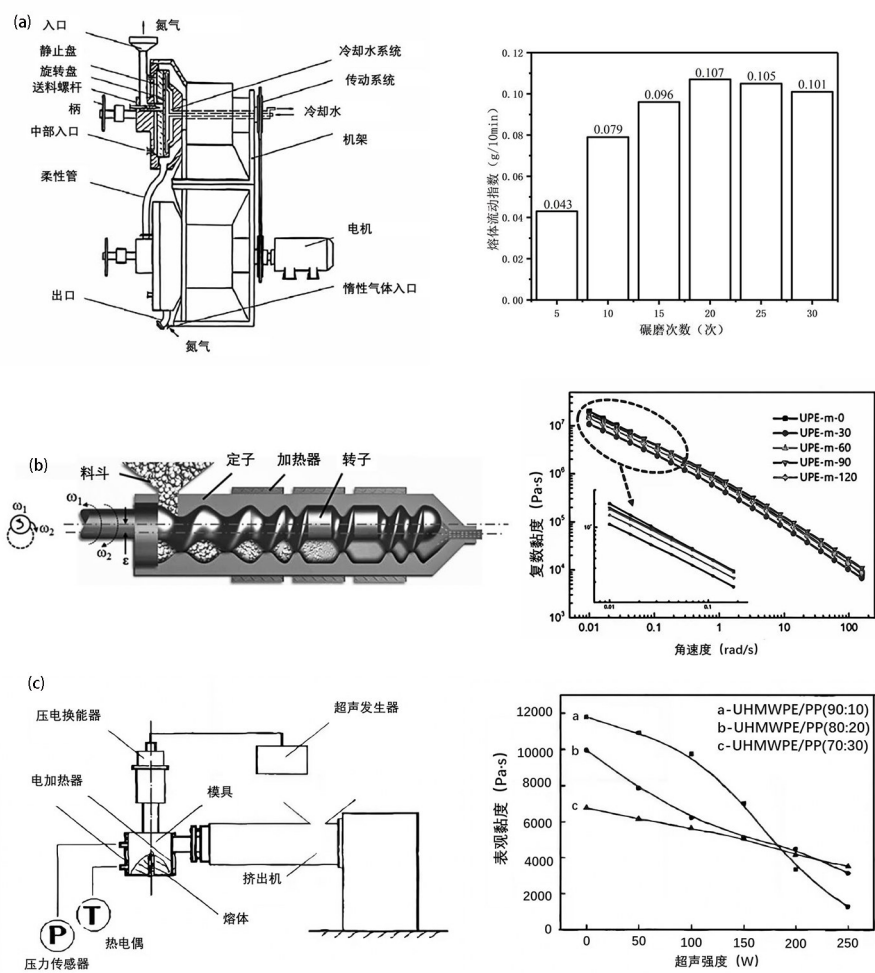


图 4 不同流场设备示意图及解缠结效果:(a)剪切力场:磨盘形力化学反应器^[43];
(b)拉伸力场:偏心转子挤出机^[47];(c)超声振动力场:超声波挤出系统^[46](2019 John Wiley & Sons, Inc. 版权许可)
Figure 4 Disentanglement equipments of different processing fields and the disentanglement effects: (a)shear flow field^[43];
(b) elongational flow field^[47] and (c) ultrasonic vibration field^[46](Reprinted with permission from
Ref.[47]; Copyright 2019 John Wiley & Sons, Inc.)

UHMWPE 在实验条件下熔体流动指数为零,而随碾磨次数的提高其值逐步提高,经 30 次碾磨后,熔体流动指数为 0.101g/10min。但是在碾磨过程中 UHMWPE 的分子量下降比较明显,在碾磨 20 次后,其黏均分子量从 265.3×10^4 g/mol 降至 143.2×10^4 g/mol。

4.2 振动力场

张娟^[44]通过对 Liu 等^[45]提出的动态速率方程加以修正,用修改的速率方程来研究缠结密度随振动剪切场的应变振幅与频率的变化,结果发现振动力场可以减少链段和整个分子链的松弛时间,施加的应变振幅或频率越大,缠结密度变化的幅度也越大。在振动力场中较常见的就是超声波振动。刘功德^[46]研究了不同超声作用条件下 UHMWPE/PP 共混熔体的挤出流变行为,发现无超声作用时熔体的表观黏度均大于超声作用下熔体的表观黏度,且超声作用功率越大,熔体的表观黏度越小。当施加 250W 的超声作用时,UHMWPE/PP(90/10)熔体黏度降至 1263Pa·s,为无超声作用时熔体表观黏度的 10.7%;而对于 UHMWPE/PP(70/30),熔体表观黏度降至 3503Pa·s,为无超声作用时熔体表观黏度的 51.8%,表

明共混物中 PP 含量越少,UHMWPE 分子链缠结密度越大,超声作用对 UHMWPE 的降黏效果越明显。但是高作用强度和长停留时间可能导致 UHMWPE 分子链发生断裂并影响 UHMWPE 的性能,例如当超声作用强度高于 150W 时,共混物的屈服强度开始下降,挤出速度越低,屈服强度下降的越快。因此超声波振动在缠结调控方面存在一定的局限性。

4.3 拉伸流场

之前的研究中将高聚物的拉伸黏度与拉伸应力的关系大致分为 3 种类型,对于 UHMWPE 而言,其拉伸黏度随着拉伸应力的增加而下降,说明拉伸流场有利于改善 UHMWPE 的加工性能。Gao 等^[47]利用一种创新的偏心转子挤出机产生的拉伸流场对 UHMWPE 树脂进行挤出加工,由流变测试证明在拉伸流场作用下 UHMWPE 分子链沿着拉伸方向发生取向、解缠结,复数粘度和储能模量均降低,促进了粒子间分子链的相互扩散,减少了样品的熔融缺陷,并且以拉伸流变为主导的偏心转子挤出机即使在高温、高转速的条件下还可以很好地保持 UHMWPE 的分子量。Lin 等^[36]通过一种非平行三板模型解释了在拉伸流场下 UHMWPE 分子链的解缠结机理。Wang 等^[38]以 UHMWPE/PP 共混物为研究对象,采用分子动力学和耗散粒子动力学相结合的模拟方法,结合拉曼成像以及流变学试验方法,分析了共混体系在拉伸/剪切耦合流场诱导下的形态和相形态演化,证实了比起剪切支配的耦合流场,PP 熔融液滴在拉伸支配的耦合流场下能更有效地破裂,从而形成更有效的润滑相,聚合物共混物的储能模量和黏度降低,提高共混物的加工性能。

剪切、拉伸、振动力场在提高 UHMWPE 熔体流动性方面具有不同的机理,如图 5 所示。剪切流场作用虽然可以改善 UHMWPE 的加工流动性,但过强的剪切力场作用会导致大分子链断裂,影响 UHMWPE 的性能。对于超声波振动而言,其产生的空化作用会在瞬间产生高达上百兆帕的压力和近 5000K 的高温,以及从空化中心辐射出的强烈的冲击波,也将导致聚合物分子链发生断裂。而拉伸流场

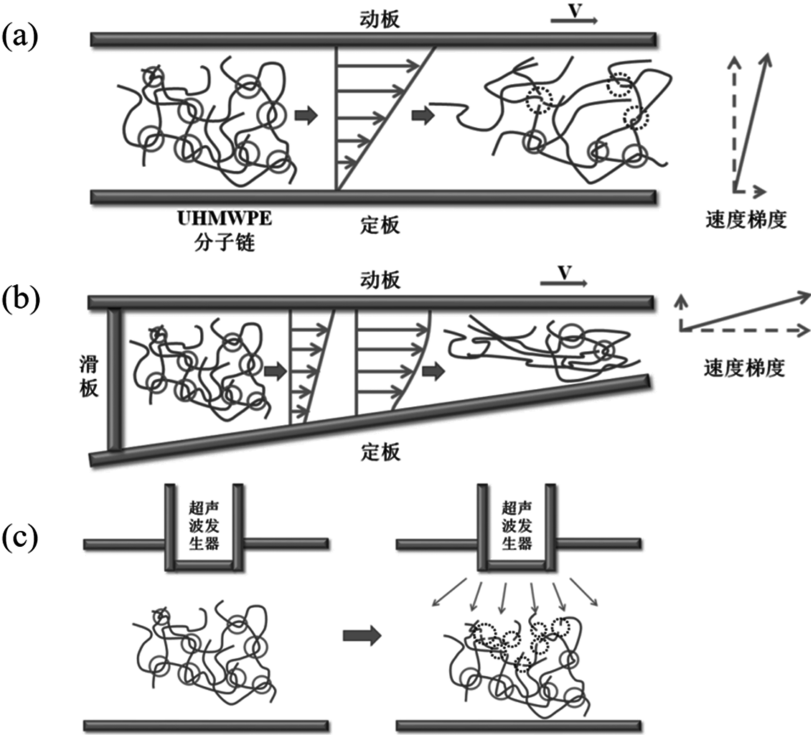


图 5 不同力场下 UHMWPE 分子链的解缠结机理: (a) 剪切力场; (b) 拉伸力场; (c) 超声振动力场(○:分子链缠结;⊙:分子链断裂)

Figure 5 Disentanglement mechanism in different processing fields: (a) shear flow field; (b) elongational flow field and (c) ultrasonic vibration field (○:Molecular chain entanglement;⊙:Molecular chain scission)

可以在没有明显大分子断链的前提下实现 UHMWPE 分子链的解缠结,进而提高 UHMWPE 的加工性能和使用性能。拉伸力场降低熔体黏度与流体的非牛顿性以及分子链在拉伸方向上的取向、解缠结有关,但是其中各种因素的影响仍待研究,如高聚物的结构、分子量及分子量分布、链缠结结构等,并且目前利用拉伸流场对 UHMWPE 进行加工的研究仍较少,利用拉伸流场控制的聚合物成型加工在未来具有很大的发展前景。

5 总结

UHMWPE 的分子链缠结很大程度上影响了其加工性能和使用性能,因此研究者提出了多种降低 UHMWPE 分子链缠结程度的方法,尽管这几种方法均能达到一定程度的分子链解缠结,但也存在不同程度的局限性。例如,稀溶液法常用的有机溶剂会对人体以及环境产生一定的危害,并且通常溶液浓度低、生产效率低、回收及纯化溶剂的过程复杂、能耗高等。催化聚合以及高压结晶法生产效率低、生产成本低。共混改性法中加入的低分子量聚合物,虽然能提高熔体的流动性,但通常在一定程度上会降低 UHMWPE 的部分机械性能,并且存在低分子量聚合物均匀分散困难等问题。剪切和振动力场加工虽然不需要使用到有机溶剂,但易造成 UHMWPE 的长分子链发生断裂,影响其性能。而拉伸流场能在保持 UHMWPE 分子量的情况下,达到很好的取向和解缠结作用,但目前在利用拉伸流场调控 UHMWPE 长分子链缠结程度方面的研究仍较少,理论方面仍需要不断完善,随着 UHMWPE 产品的逐步高性能化,其应用前景将更为广阔。

参考文献:

- [1] Qian R. *Macromol Symp*, 1997, 124(1): 15~26.
- [2] Liu M, Cheng R, Wu C, Qian R. *J Polym Sci B Polym Phys*, 1997, 35(15): 2421~2427.
- [3] Wool R P. *Macromolecules*, 1993, 26(7): 1564~1569.
- [4] 杨萌, 赵宁, 徐坚. *高分子通报*, 2018, 8: 25~32.
- [5] Watanabe H. *Prog Polym Sci*, 1999, 24(9): 1253~1403.
- [6] Smith P, Lemstra P J, Booij H C. *J Polym Sci Pol Phys*, 1981, 19(5): 877~888.
- [7] Smith P, Lemstra P J. *Polymer*, 1980, 21(11): 1341~1343.
- [8] Brem A, Lhost O, Tervoort T A. *Macromolecules*, 2020, 53(14): 5957~5970.
- [9] Sokolov A V, Korolev R V, Murikhin K S, Khizhnyak S D, Galitsyn V P, Pakhomov P M. *Fibre Chem*, 2020, 51(6): 409~411.
- [10] Boiko Y M, Marikhin V A, Myasnikova L P, Radovanova E I. *Colloid Polym Sci*, 2018, 296(10): 1651~1656.
- [11] An M, Xu H, Lv Y, Gu Q, Wang Z. *Fiber Polym*, 2017, 18(3): 549~554.
- [12] Boiko Y M, Marikhin V A, Myasnikova L P, Moskalyuk O A, Radovanova E I. *J Mater Sci*, 2017, 52(3): 1727~1735.
- [13] Fang X, Wyatt T, Hong Y, Yao D. *Polym Eng Sci*, 2016, 56(6): 697~706.
- [14] Chagas N, Fraga G, Marques M. *Macromol Res*, 2020, 28(12): 1082~1090.
- [15] Schaller R, Feldman K, Smith P, Tervoort T A. *Macromolecules*, 2015, 48(24): 8877~8884.
- [16] 尚晴. 高强高模 UHMWPE 单丝的制备及其结构与性能的研究. 天津: 天津工业大学, 2019.
- [17] 孙勇飞, 李济祥, 王新威. *上海塑料*, 2021, 49(1): 42~45.
- [18] Patel K, Chikkali S H, Sivaram S. *Prog Polym Sci*, 2020, 109: 101290.
- [19] Yang H, van Ingen Y, Blom B, Rastogi S, Romano D. *ChemCatChem*, 2020, 12(20): 5209~5220.
- [20] Fiorentino A, Panariti P, van Turnhout L, Spronck M, Klein A, Schmitz S, Rastogi S, Blom B, Romano D. *Ind Eng Chem Res*, 2020, 59(28): 12710~12718.
- [21] Hawke L G D, Romano D, Rastogi S. *Macromolecules*, 2019, 52(22): 8849~8866.
- [22] Gote R P, Mandal D, Pate K, Chaudhuri K, Vinod C P, Lele A K, Chikkali S H. *Macromolecules*, 2018, 51(12): 4541~4552.
- [23] 关超. 超高分子量聚乙烯及其纳米复合材料的链缠绕结构调控. 宁波: 宁波大学, 2015.
- [24] Psarski M, Piorkowska E, Galeski A. *Macromolecules*, 2000, 33(3): 916~932.
- [25] Oleynik I V, Shundrina I K, Oleynik I I. *Polym Advan Technol*, 2020, 31(9): 1921~1934.

[26] Chen Y, Liang P, Yue Z, Li W, Dong C, Jiang B, Wang J, Yang Y. *Macromolecules*, 2019,52(20): 7593~7602.

[27] Li Y, He H, Ma Y, Geng Y, Tan J. *AIEPR*, 2019, 2(1): 51~60.

[28] 李炳海, 陈勇, 段凯生, 尘翠青, 刘敏. *塑料工业*, 2003, 31(9): 9~12.

[29] Xie M, Li H. *Eur Polym J*, 2007, 43(8): 3480~3487.

[30] Shen L, Severn J, Bastiaansen C W M. *Polymer*, 2018, 153: 354~361.

[31] Zhang X, Zhao S, Xin Z. *Polymer*, 2020, 202: 122631.

[32] Romo-Uribe A, Reyes-Mayer A, Paredes-Pérez M, Lichtenhan J, Yañez-Lino M, Sarmiento-Bustos E. *Polymer*, 2019, 165: 61~71.

[33] Senses E, Ansar S M, Kitchens C L, Mao Y, Narayanan S, Natarajan B, Faraone A. *Phys Rev Lett*, 2017, 118(14):147801.

[34] 王雪怡, 辛浩波, 潘光君, 韩忠强, 杨锋. *青岛科技大学学报(自然科学版)*, 2008, 29(6): 527~529.

[35] 赵安赤. *工程塑料应用*, 1999,2: 6~7.

[36] Lin W, Yang Z, Qu J. *Polym Int*, 2019, 68(5): 904~914.

[37] González J, Rosales C, González M, León N, Escalona R, Rojas H. *J Appl Polym Sci*, 2017, 134(26):44996.

[38] Wang J, Cao C, Chen X, Ren S, Yu D, Chen X. *Polymer*, 2019, 169: 36~45.

[39] Zhang X, Tan Y, Li Y, Zhang G. *Plast Rubber Compos*, 2018, 47(7): 315~323.

[40] Patcharaphun S, Mennig G. *Polym-Plast Technol*, 2006, 45(6): 759~768.

[41] Stephanou P S, Tsimouri I C, Mavrantzas V G. *Macromolecules*, 2016, 49(8): 3161~3173.

[42] Filipe S, Knogler B, Buchmann K, Obadal M. *J Therm Anal Calorim*, 2009, 98(3): 667~674.

[43] 邹华维. *应力诱导反应对聚合物流变行为和性能影响的研究*. 四川: 四川大学, 2005.

[44] 张娟, 瞿金平. *塑料科技*, 2002,4: 1~5.

[45] Liu T Y, Soong D S, Williams M C. *Polym Eng Sci*, 1981, 21(11): 675~687.

[46] 刘功德. *超高分子量聚乙烯的加工与高性能化研究*. 四川: 四川大学, 2003.

[47] Feng Y, Gao Y, Chen J, Jiang J, Yin X, He G, Zeng Y, Kuang Q, Qu J. *Polym Int*, 2019, 68(5): 862~870.

Research Progress in Chain Entanglement Regulation of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene

FENG Yan-hong^{1,2,3}, JIANG Ling-wen^{1,2,3}, ZHANG Gui-zhen^{1,2,3*}

(1. *Guangdong Provincial Key Laboratory of Technique and Equipment for Macromolecular Advanced Manufacturing, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*; 2. *Key Laboratory of Polymer Processing Engineering, Ministry of Education, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*; 3. *National Engineering Research Center of Novel Equipment for Polymer Processing, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China*)

Abstract: Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) is widely used in many fields for excellent physical and mechanical properties. However, it is easy to form molecular chain entanglement for the extremely high molecular weight of UHMWPE, which dominates the long-range motion of UHMWPE molecular chain, affects the aggregate structure and the various properties of UHMWPE. Therefore, regulating the degree of molecular chain entanglement of UHMWPE is of particular importance to improve its processability and performance. In this review, the methods of regulating entanglement of molecular chains and the mechanism of disentanglement are summarized, including dissolving UHMWPE in solvents, changing the crystallization conditions, blending modification and processing under different flow fields. The development of the regulating methods used for the molecular chain entanglement of UHMWPE is prospected.

Key words: Ultra-high molecular weight polyethylene; Disentanglement; Blending modification; Flow field