

超高分子量聚乙烯/聚丙烯复合材料的 非等温结晶动力学研究

汪凯,张顺花,林启松

(浙江理工大学材料与纺织学院、丝绸学院,杭州 310018)

摘要:采用低分子量白油溶胀超高分子量聚乙烯(Ultra-high molecular weight polyethylene, UHMWPE),再利用哈普混炼式转矩流变仪熔融共混制备了 UHMWPE/PP 复合材料。利用差示扫描量热仪研究了 UHMWPE 溶胀体对 PP 非等温结晶行为的影响,并分别用 Jeziorny、Ozawa 和 Mo 法对数据进行拟合处理。结果表明:复合材料中存在两种晶体,结晶时二者相互竞争,晶体完善程度降低,结晶峰宽化、结晶峰温度降低;UHMWPE 溶胀体的加入降低了复合材料的熔体黏度,减弱了 PP 分子链的运动阻力,材料的结晶速率增大、半结晶时间减小,而 Avrami 指数未发生明显变化,晶体生长方式未发生改变;UHMWPE 溶胀体添加量增大,复合材料的结晶速率先增大后减小;经 Kissinger 公式理论计算,当 UHMWPE 含量为 1 wt% 时,复合材料的结晶的活化能相对纯 PP 减少了 16.34 kJ/mol,结晶能力增强。

关键词:超高分子量聚乙烯;聚丙烯;复合材料;非等温结晶动力学

中图分类号: TB33

文献标志码: A

文章编号: 1673-3851 (2018) 07-0429-07

0 引言

聚丙烯(Polypropylene, PP)具有耐化学腐蚀、耐热、无毒、易加工等优异的性能,在器械制造业、汽车工业及家用电器等领域得到广泛应用,但低温脆性、耐老化性差、成型收缩率大等缺陷也限制了其应用范围。提高聚丙烯性能,实现材料的高性能化和功能化是近年来的研究热点之一^[1-3]。超高分子量聚乙烯(Ultra-high molecular weight polyethylene, UHMWPE)具有强度高模量大、摩擦系数小、抗冲击强度高特性,对通用塑料有优良的增强增韧效果^[4-6]。Xu 等^[7]研究了全同立构聚丙烯(Isotactic polypropylene, iPP)基体中引入少量超高分子量聚乙烯后熔体的蠕变和蠕变回复行为,结果表明:添加 2.0 wt% UHMWPE 使 iPP 弹性回复率提高了 10 倍;金日光等^[8]研究了 UHMWPE/PP 复合材料的力学性能,并讨论了其增韧机理,结果表明:UHMWPE 的引入明显改善了聚丙烯的力学性能,在 UHMWPE

含量为 10 wt% 时,复合材料的抗冲强度、拉伸强度和弯曲强度分别提高了 100%、25% 和 20%。聚合物材料的结晶行为及晶体形态同样对材料的力学性能有重要影响,UHMWPE 特殊的分子链结构必然会改变复合材料的晶体形态及结晶度,并影响材料的性能,而研究其结晶动力学能够为控制结晶过程提供理论依据。目前国内外关于 UHMWPE/PP 共混体系的研究报道大多是关注其力学性能,但关于其复合材料结晶动力学研究很少,本文通过 DSC 法考察了 UHMWPE/PP 共混体系的非等温结晶行为,并使用 Jeziorny 法、Ozawa 法和 Mo 法研究了 UHMWPE 含量对 PP 非等温结晶行为的影响,为 PP 复合材料的成型加工提供理论。

1 实验部分

1.1 实验原料

聚丙烯,Z30S,MFR=25 g/10 min,中国石化有限公司济南分厂;超高分子量聚乙烯,GUR4120,

美国泰科纳有限公司;白油,闪点 234 °C,苏州乔森特种油品有限公司。

1.2 实验仪器和设备

差示扫描量热仪, DSC-4000, 美国 Perkin Elmer 公司;哈普混炼式转矩流变仪, RM-200C, 哈尔滨哈普电气有限公司。

1.3 UHMWPE/PP 复合材料的制备

为了降低体系粘度,并提高 PP 基体中 UHMWPE 的分散均匀性,本实验选用白油作溶剂,对 UHMWPE 进行溶胀处理。将 UHMWPE 置于 136 °C 的白油中预溶胀 20 min,制得溶胀比为 3.48 的“雪花状”悬浮液体系;再将所得溶胀体与 PP 按比例在哈普混炼式转矩流变仪中熔融共混(温度 230 °C、转速 40 r/min、共混时间 10 min),制得的 UHMWPE/PP 复合材料样品直接用于 DSC 测试,其中:UHMWPE 质量分数分别为 0、1、3 wt% 和 5 wt%,标记为 Neat PP、UHMWPE 1、UHMWPE 3 和 UHMWPE 5。

1.4 DSC 测试

选用美国 Perkin Elmer 公司 DSC-4000 型差示扫描量热仪分析 PP 及 UHMWPE/PP 共混物的非等温结晶动力学。复合材料样品在气流量为 20 mL/min 的 N₂ 气氛下,以 10 °C/min 的升温速度加热至 200 °C,保温 5 min 消除热历史,再分别以 5、10、15 °C/min 和 20 °C/min 的速率从 200 °C 等速降温至 40 °C,记

录此过程的热焓变化。

2 结果与讨论

2.1 PP 和 UHMWPE/PP 的非等温结晶性能分析

图 1 为 Neat PP 及 UHMWPE 3 非等温熔融结晶 DSC 曲线。不同降温速率条件下,各试样的初始结晶温度(T_0)、结晶峰温度(T_p)和结晶焓(ΔH)可由 DSC 曲线直接得到,结果如表 1 所示。由图 1 和表 1 可以看出,冷却速率对 PP 及 UHMWPE/PP 复合材料的结晶有显著影响, T_0 和 T_p 随冷却速率的增大而降低。晶核形成和晶体生长与温度和时间有关,冷却速率增大时,分子链没有充足的时间堆砌进入晶格,导致体系在较低温度时才形成晶体,即体系结晶所需过冷度增大, T_0 和 T_p 值减小^[9]。降温速率增加、体系温度降低,PP 分子链运动能力下降、有序排列不充分,导致了 PP 的结晶完善程度差,在 DSC 曲线上表现为结晶峰宽化,结晶焓(ΔH)减小^[10]。由表 1 可以看出,当降温速率恒定时,复合材料的结晶峰温度较纯 PP 低 2 °C 左右;UHMWPE 含量的增加降低了材料的 T_p 值。表明 UHMWPE 的加入对 PP 晶核的形成有一定的限制作用,且在一定的范围内(小于 5 wt% 时),随着 UHMWPE 含量的增加,这种抑制作用逐渐增强^[11]。

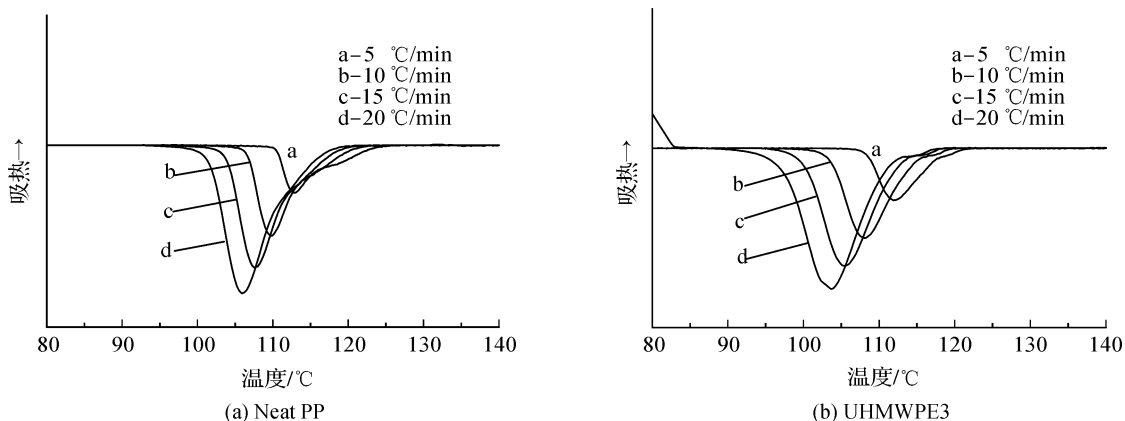


图 1 不同测试速率下 UHMWPE/PP 复合材料的非等温结晶 DSC 曲线

表 1 UHMWPE/PP 复合材料的非等温结晶参数

试样	$\Phi/(^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_0/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	n	$t_{1/2}/\text{min}$	Z_c	$\Delta H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
Neat PP	5	125.12	113.02	2.71	2.09	0.63	100.40
	10	123.24	109.74	2.64	1.20	0.89	98.30
	15	120.38	107.26	2.56	0.75	1.01	97.40
	20	117.42	105.89	2.46	0.51	1.06	92.90

表 1 续

试样	$\Phi/(\text{℃} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_0/\text{℃}$	$T_p/\text{℃}$	n	$t_{1/2}/\text{min}$	Z_c	$\Delta H/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
UHMWPE 1	5	123.51	111.83	2.78	1.72	0.64	91.50
	10	119.25	108.60	2.66	0.69	1.07	90.40
	15	117.18	106.51	2.57	0.41	1.16	88.80
	20	114.10	105.22	2.45	0.30	1.18	85.70
UHMWPE 3	5	121.32	111.16	2.89	1.76	0.72	86.50
	10	117.74	108.30	2.67	0.76	1.05	86.10
	15	115.48	105.58	2.59	0.49	1.11	85.50
	20	112.36	103.63	2.45	0.33	1.13	83.70
UHMWPE 5	5	120.71	109.44	2.88	1.86	0.64	82.84
	10	116.47	106.63	2.79	1.13	0.91	81.95
	15	112.41	104.69	2.64	0.82	1.07	80.45
	20	110.37	103.01	2.44	0.39	1.11	79.20

图 2 为升温速率 $10\text{℃}/\text{min}$ 时,不同 UHMWPE 含量复合材料的熔融曲线。由图 2 可看出纯 PP 只有一个熔融峰,而复合材料分别在 130℃ 和 160℃ 附近出现不同熔融峰,随着 UHMWPE 含量的增加, 130℃ 处熔融峰变明显, 160℃ 处熔融峰宽化,且 T_m 均向左发生偏移。这表明聚丙烯与 UHMWPE 熔融共混后,复合材料体系中存在两种独自结晶的组分,形成了两种晶体。两种不同聚合物熔体在结晶时相互阻碍、相互竞争,抑制彼此晶核的形成,这会导致体系中晶核密度降低,结晶峰向低温方向移动,熔融时则表现为 T_m 降低^[12];结晶是分子链有序排列的结果,UHMWPE 的分子链呈强烈的缠结状态,悬浮在 PP 的连续相中,结晶时对 PP 分子链的折叠排列有一定的限制作用,这也导致了复合材料的结晶热焓值降低,在其熔融曲线图中表现为熔融峰变宽变矮^[13]。

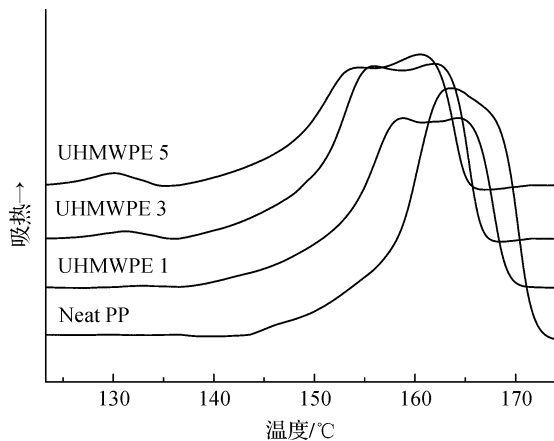


图 2 不同 UHMWPE 含量复合材料的熔融曲线

2.2 UHMWPE/PP 非等温结晶动力学研究

为获得复合材料的非等温结晶动力学参数,利用式(1)对图 1 中 DSC 曲线进行积分处理计算得到

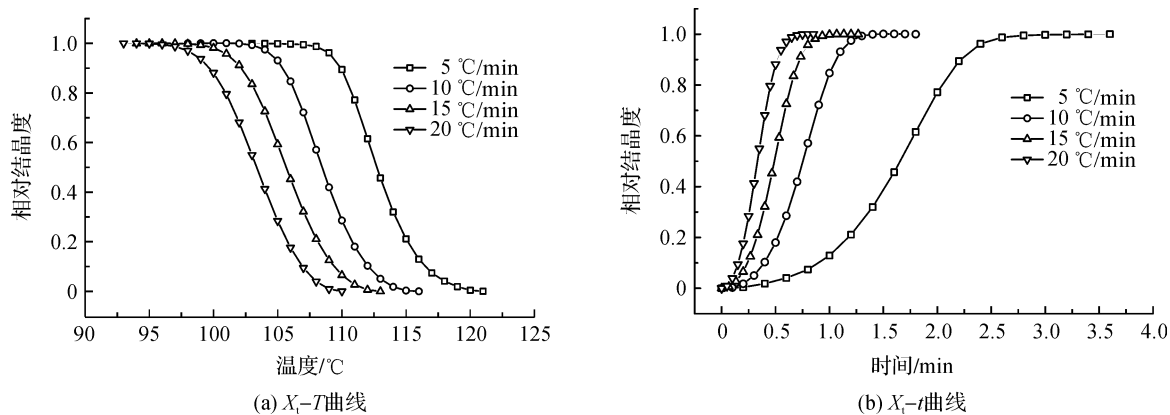
相对结晶度(X_t)。图 3(a)为不同降温速率条件下 X_t - T 关系曲线,Jeziorny^[14]考虑到非等温结晶的特点,利用降温速率(Φ)对 X_t - T 曲线进行时温转化(温度与时间关系见由式(2)得到的 X_t - t 关系曲线,如图 3(b)所示。

$$X_t = \int_{T_0}^T \left(\frac{dH_c}{dT} \right) / \int_{T_0}^{T_\infty} \left(\frac{dH_c}{dT} \right) dT \quad (1)$$

$$t = (T_0 - T) / \Phi \quad (2)$$

式中: T_0 和 T_∞ 分别为结晶起始温度和结晶完成时温度, $^\circ\text{C}$; H_c 为结晶热焓, J/g 。

图 3(b)给出了共混物的相对结晶度 X_t 与结晶时间 t 之间的关系,由图可以得到 PP 半结晶时间($t_{1/2}$)(见表 1)。由图 3(b)可以看出,不同降温速率条件下 X_t 随时间 t 的变化曲线均呈“S”型,这表明复合材料的结晶过程经历三个阶段:分别为诱导期, X_t 无明显变化;结晶中期,晶体生长速度最快, X_t 迅速增长;结晶后期,结晶速度变缓,直到结晶完成。从表 1 可以看出,降温速率增加, $t_{1/2}$ 减小。这是因为降温速度加快,晶核形成和晶体生长的时间变短,PP 结晶受到限制,进而降低了 $t_{1/2}$ 。对比纯 PP 及其复合材料的 $t_{1/2}$ 发现,新组分的加入使 $t_{1/2}$ 稍有减小且随着 UHMWPE 的用量的增加呈现先减小后增大的趋势,UHMWPE 用量为 $1\text{ wt}\%$ 时,UHMWPE/PP 的 $t_{1/2}$ 值最小,缩短了 30 s 。这主要是由体系中少量的溶剂白油决定的,白油的加入降低了体系粘度,PP 分子链的运动能力得到提高,更有利于晶体生长,结晶速度加快, $t_{1/2}$ 值减小;而 UHMWPE 大分子链高度缠结,其含量增加会使分子链间相互缠结、干扰程度加深,不利于分子链的运动和排列结晶,分子链的运动能力减弱,表现为结晶速度减慢, $t_{1/2}$ 增大。

图3 非等温结晶过程中 UHMWPE 3 的 X_t - T 曲线和 X_t - t 曲线

本文选用修正 Avrami 方程的 Jeziorny 法^[14]、Ozawa^[15]法和 Mo^[16]法对 UHMWPE/PP 复合材料的非等温结晶动力学进行研究,并做出对比。

Avrami 方程是研究聚合物等温结晶动力学的常用方式^[17],Jeziorny^[18]认为将其进行时间温度转换和校正后,可以用来研究聚合物的非等温动力学,公式如下:

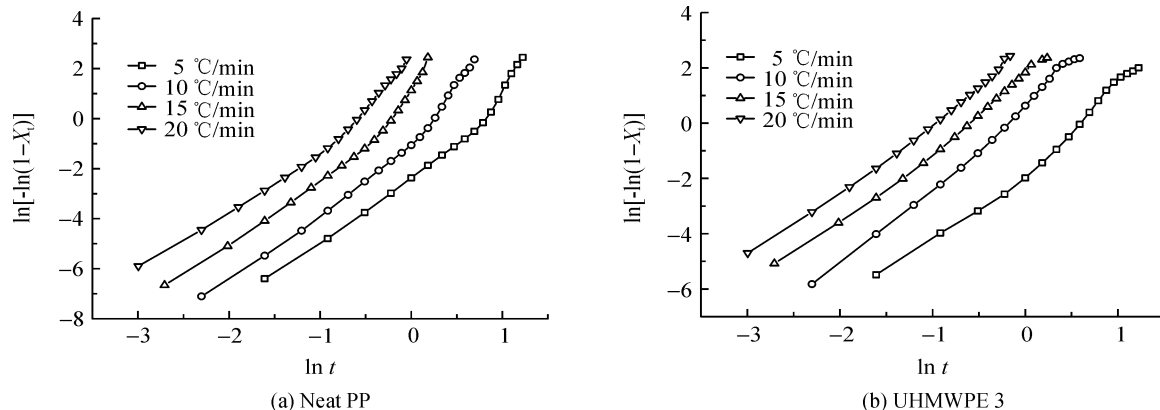
$$\ln[-\ln(1-X_t)] = \ln Z_t + n \ln t \quad (3)$$

$$\ln Z_c = \ln Z_t / \Phi \quad (4)$$

式中: X_t 为 t 时刻相对结晶度,%; Z_c 为 Z_t 经过校

正后的结晶速率常数; n 为 Avrami 指数; Φ 为降温速率, $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

根据上式处理图 3(b),可得 UHMWPE/PP 复合材料的 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 和 $\ln t$ 关系曲线(如图 4),由拟合直线的斜率和截距可得到 n 和 $\ln Z_t$, Z_t 经过校正处理得到 Z_c ,结果列于表 1。从图 4 可以看出,在结晶初期和中期复合材料的 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 和 $\ln t$ 的关系曲线均具有良好的线性关系,但在结晶后期,曲线发生偏离,这也表明 Jeziorny 法能够描述 UHMWPE/PP 共混物的结晶诱导期和中期的结晶行为。

图4 不同 UHMWPE 含量复合材料的 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ - $\ln t$ 关系曲线

由表 1 可知,纯 PP 及 UHMWPE/PP 复合材料的 Avrami 指数 n 值在 2.4~3.0 之间,且无明显变化,即复合材料的晶体生长方式未发生改变,是以螺旋位错为中心三维生长;同一试样的 n 值随冷却速度的增大而逐渐减小,这表明材料的成核方式是以均相成核和异相成核相互竞争的形式生长的,冷却速度加快时,异相成核逐渐占主导地位。宋士杰等^[19]研究发现经共混法制得的聚合物复合材料中分子量分布更宽的组分能够减小成核能垒,而高分子量组分则能够诱导成核。UHMWPE/PP 共混体系中 UHMWPE 分子在较高温度会先一步形成微晶,起到成核剂的作用诱导 PP 结晶,Avrami 指数

下降^[20]。但在本研究体系中,相同冷却速率下,复合材料的 n 值随 UHMWPE 用量增加而增大,表明复合材料主要以均相成核的方式形成晶核,UHMWPE 溶胀体的加入促进了均相成核,这可能是由于溶剂白油对复合材料结晶行为产生了影响。

同时从表 1 中的结晶速率常数(Z_c)可以看出,冷却速率增大,结晶速度加快,相应的结晶时间变短, $t_{1/2}$ 的值减小。相同降温速率条件下,UHMWPE 1 样品的 Z_c 值大于 Neat PP,表明 UHMWPE/PP 共混物的结晶速度比纯 PP 快;而进一步提高 UHMWPE 含量时,UHMWPE/PP 共混物的 Z_c 值逐渐减小,但仍比纯 PP 的 Z_c 值大,其结晶速度由快到慢依次为

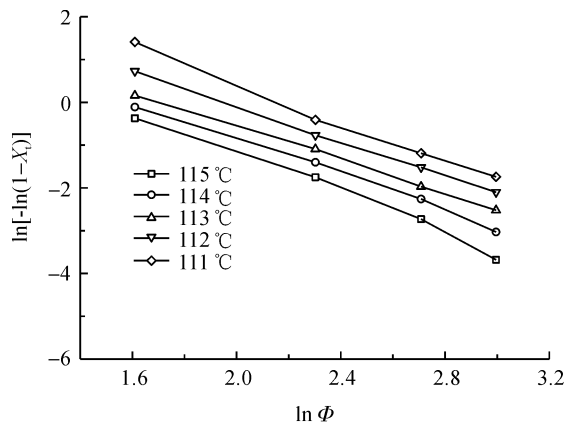
UHMWPE 1、UHMWPE 3、UHMWPE 5 和 Neat PP, 这与复合材料的 $t_{1/2}$ 的变化趋势一致。

Ozawa 联系聚合物的成核和生长过程, 拓展 Avrami 方程导出了等速变温条件下结晶动力学方程, 如式(5)所示:

$$\ln[-\ln(1-X_t)] = \ln K(T) + m \ln \Phi \quad (5)$$

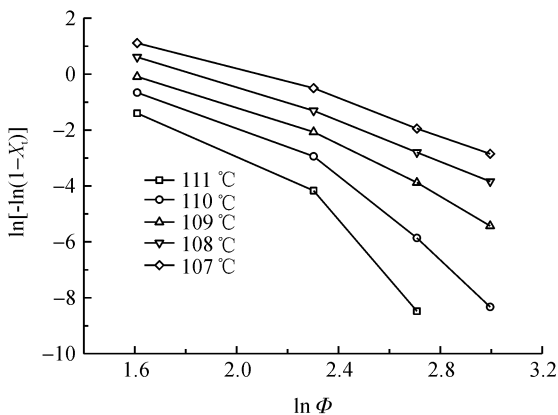
式中: $K(T)$ 为降温函数, m 为 Ozawa 指数。

复合材料的 $\ln[-\ln(1-X_t)] - \ln \Phi$ 关系曲线如



(a) Neat PP的Ozawa曲线

图5所示, 可以看出, 纯 PP 的 Ozawa 曲线呈现出较好的线性关系, 而 UHMWPE/PP 复合材料的 $\ln[-\ln(1-X_t)] - \ln \Phi$ 关系曲线随降温速率的增加线性关系变差, 这表明 Ozawa 法并不适合描述 UHMWPE/PP 复合材料的非等温结晶过程, 这主要是由于它忽略了二次结晶。Ozawa^[21] 认为二次结晶时, 温度低结晶速度慢, 可以忽略。但晶体的成核和生长对降温速率、温度等外在因素比较敏感, 二次结晶不能被忽略。



(b) UHMWPE 3的Ozawa曲线

图5 不同 UHMWPE 含量复合材料的 $\ln[-\ln(1-X_t)]$ 与 $\ln \Phi$ 的 Ozawa 关系

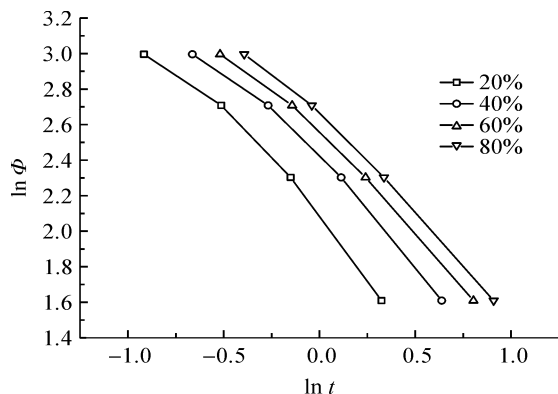
Mo 法是一种研究材料非等温结晶动力学的新方法, 如式(6)所示:

$$\ln \Phi = \ln F(T) - \alpha \ln t \quad (6)$$

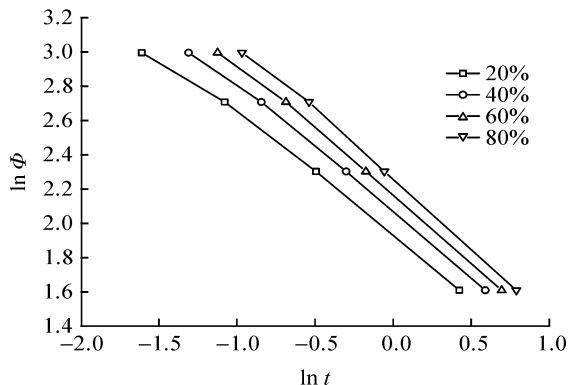
式中: $F(T)$ 的物理意义为同一时间内体系达到某一相对结晶度所需要的降温速率大小, 其值越小, 表明此体系的结晶速率越快; α 为 Avrami 指数与 Ozawa 指数之比。

图6为复合材料 UHMWPE/PP 的 $\ln \Phi - \ln t$ 关系曲线。结果表明, 其拟合曲线呈现出较好的线性关系, 由这种线性关系得到斜率 α 和截距 $F(T)$ 值, 结果列于表2。这也说明了可以用 Mo 法能够正确描述 UHMWPE/PP 复合材料体系非等温结晶的整

个过程。由表2可知, 相对结晶度增大, 复合材料体系的 $F(T)$ 值均有所增大, 即结晶度增大, 结晶速率减慢; 相对结晶度一定时, 复合材料的 $F(T)$ 值较纯 PP 小, 说明复合材料的结晶速率有所提高; 但随着 UHMWPE 含量的增加, $F(T)$ 值增大。这可以从两个方面解释, 一是复合材料体系中含有白油, 共混熔体的黏度显著下降, 分子链活动能力增强, 故而 $F(T)$ 值小于纯 PP; 另一方面 UHMWPE 大分子链高度缠结, 其含量增加会使分子链间相互缠结、干扰程度加深, 不利于分子链的运动和排列结晶, 表现为 $F(T)$ 值的升高^[22]。这与上述结晶速率、半结晶时间的结果分析一致。



(a) Neat PP的 $\ln \Phi - \ln t$ 曲线



(b) UHMWPE 3的 $\ln \Phi - \ln t$ 曲线

图6 不同 UHMWPE 含量复合材料的 $\ln \Phi - \ln t$ 关系曲线

表2 由Mo法得到的UHMWPE/PP复合材料的非等温结晶参数

$X_t/\%$	Neat PP		UHMWPE 1		UHMWPE 3		UHMWPE 5	
	$F(T)$	α	$F(T)$	α	$F(T)$	α	$F(T)$	α
20	7.77	1.13	6.89	0.69	7.39	0.78	7.69	0.82
40	10.59	1.07	7.85	0.74	9.94	0.81	10.28	0.86
60	12.30	1.06	8.67	0.77	10.18	0.86	11.59	0.90
80	13.74	1.07	9.49	0.80	11.47	0.9	11.07	0.92

2.3 结晶活化能

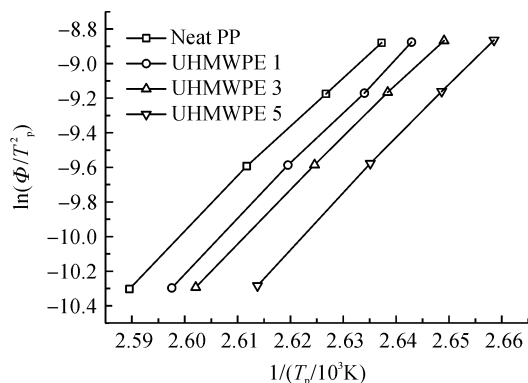
非等温结晶过程的活化能可通过 Kissinger 法^[23]求得,如式(7)所示:

$$d[\ln(\Phi/T_p^2)]/d(1/T_p) = -\Delta E/R \quad (7)$$

式中: T_p 为峰值温度,℃; ΔE 为结晶活化能,kJ/mol; R 为气体常数。

将 $\ln(\Phi/T_p^2)$ 对 $1/T_p$ 作图得到图 7。由直线斜率可以得到 $\Delta E/R$, 计算得到样品的结晶活化能,其中 Neat PP 为 264.21 kJ/mol、UHMWPE 1 为 247.87 kJ/mol、UHMWPE 3 为 253.33 kJ/mol、UHMWPE 5 为 258.57 kJ/mol。

UHMWPE/PP 复合材料的结晶活化能均小于纯 PP,新组分的引入降低了材料的结晶活化能且随 UHMEPE 用量的增加呈现先减小后增大的趋势,UHMWPE 用量为 1 wt% 时,UHMWPE/PP 复合材料的结晶活化能最小,与纯 PP 相比,减小了 16.34 kJ/mol。这也解释了 UHMWPE 溶胀体的引入,复合材料的结晶速度加快, Z_c 值增大而 $t_{1/2}$ 减小。

图7 聚丙烯及其复合材料的 $\ln(\Phi/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 的关系曲线

2 结论

本文选用 UHMWPE 改性 PP,利用 DSC 研究了 UHMWPE/PP 复合材料的非等温结晶行为,并对其结晶活化能进行了比较,研究结果如下:

a) UHMWPE/PP 复合材料体系中存在两种晶体,其结晶行为受白油和 UHMWPE 共同作用影响。白油与 UHMWPE 的协同作用,导致 PP 基体

结晶峰温度降低、结晶热焓减小;UHMWPE 溶胀体的引入,复合材料分子链有序排列速度加快,结晶速率增大,半结晶时间减小。

b) 模型拟合结果表明,Mo 法可以用来处理 UHMWPE/PP 复合材料的非等温结晶动力学的整个过程;Jeziorny 法在处理复合材料的结晶前期和中期的非等温结晶行为时具有良好的适应性。

c) Avrami 指数表明,UHMWPE 经溶胀后,在结晶过程中起到了促进均相成核的作用;Kissinger 法得到的 Neat PP 及 UHMWPE 1 试样的结晶活化能分别为 264.21、247.87 kJ/mol,UHMWPE 和白油的引入,降低了 PP 的结晶活化能。

参考文献:

- [1] 张如心,张顺花,杨勉.壳聚糖/聚丙烯共混熔体的剪切流变性能[J].现代纺织技术,2016,24(5):1-4.
- [2] Kruse T M, Wong H W, Broadbelt L J. Mechanistic modeling of polymer pyrolysis: Polypropylene[J]. Macromolecules,2016,36(25):9594-9607.
- [3] Jacob R, Isac J. Dynamic mechanical analysis and thermal degradation of jute fiber reinforced BSFT ($Ba_{0.6}Sr_{0.4}Fe_xTi_{(1-x)}O_{3-\delta}$), ($x=0.1$)-polypropylene composite[J]. Indian Journal of Pure & Applied Physics,2017,55(7):497-502.
- [4] Liu X, Zhang S, Xu X, et al. Study on the creep and recovery behaviors of UHMWPE/CNTs composite fiber [J]. Fibers and Polymers,2013,14(10):1635-1640.
- [5] Kandahari A M, Yang X, Laroche K A, et al. A review of UHMWPE wear-induced osteolysis: The role for early detection of the immune response [J]. Bone Research,2016,4(2):72-84.
- [6] Oral E, Neils A L, Doshi B N, et al. Effects of simulated oxidation on the in vitro wear and mechanical properties of irradiated and melted highly crosslinked UHMWPE[J]. Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials,2016,104(2):316-322.
- [7] Xu Z, Li H, Sun N. Rheological investigation of creep recovery for UHMWPE or carbon nanotubes in isotactic polypropylene matrix[J]. e-Polymers,2016,16(2):145-150.

- [8] 金日光,汪晓东,武德珍,等. 超高分子量聚乙烯增强聚丙烯共混体系的力学性能、亚微相态和增韧机理的研究进展[J]. 高分子通报, 2005(4):100-109.
- [9] Xie X L, Aloys K, Zhou X P, et al. Ultrahigh molecular mass polyethylene/carbon nanotube composites crystallization and melting properties[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2003, 74(1):317-323.
- [10] 杨红艳,周兰,顾雪梅,等. 聚丙烯复合材料的非等温结晶动力学[J]. 合成树脂及塑料, 2016, 33(2):51-54.
- [11] Pino M, Stingelin N, Tanner K E. Nucleation and growth of apatite on NaOH-treated PEEK, HDPE and UHMWPE for artificial cornea materials [J]. Acta Biomaterialia, 2008, 4(6):1827-1836.
- [12] Krache R, Benavente R, Lopez-Majada J M, et al. Competition between α , β , and γ polymorphs in a β -nucleated metallocenic isotactic polypropylene[J]. Macromolecules, 2007, 40(19):6871-6878.
- [13] Deplancke T, Lame O, Rousset F, et al. Mechanisms of chain reentanglement during the sintering of UHMWPE nascent powder: effect of molecular weight[J]. Macromolecules, 2015, 48(15):5328-5338.
- [14] Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the non-isothermal crystallization of poly (ethylene terephthalate) determined by DSC[J]. Polymer, 1978, 19(10):1142-1144.
- [15] Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization[J]. Polymer, 1971, 12(3):150-158.
- [16] 莫志深. 一种研究聚合物非等温结晶动力学的方法[J]. 高分子学报, 2008, 1(7):656-661.
- [17] Avrami M. Kinetics of phase change. I general theory[J]. The Journal of Chemical Physics, 1939, 7(12):1103-1112.
- [18] Wang S, Zhang J. Non-isothermal crystallization kinetics of high density polyethylene/titanium dioxide composites via melt blending[J]. Journal of Thermal Analysis & Calorimetry, 2014, 115(1):63-71.
- [19] Song S, Wu P, Ye M, et al. Effect of small amount of ultra high molecular weight component on the crystallization behaviors of bimodal high density polyethylene[J]. Polymer, 2008, 49(12):2964-2973.
- [20] 黄英珠,信春玲,付中玉,等. 聚丙烯/超高相对分子量聚乙烯共混物的结晶动力学及发泡性能研究[J]. 中国塑料, 2009(2):54-60.
- [21] Yuan Q, Awate S, Misra R D K. Nonisothermal crystallization behavior of polypropylene-clay nanocomposites [J]. European Polymer Journal, 2006, 42(9):1994-2003.
- [22] Jiao C, Wang Z, Liang X, et al. Non-isothermal crystallization kinetics of silane crosslinked polyethylene[J]. Polymer Testing, 2005, 24(1):71-80.
- [23] Kissinger H E. 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.

Study of non-isothermal crystallization kinetics of ultra-high molecular weight polyethylene /polypropylene composites

WANG Kai, ZHANG Shunhua, LIN Qisong

(Silk Institute, College of Materials and Textiles, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

Abstract: UHMWPE/PP composites were prepared with through swelling Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) with low molecular weight mineral oil and applying melt blending of Harp mixing torque rheometer. The differential scanning calorimeter (DSC) was used to study the influence of UHMWPE swelling on PP nonisothermal crystallization behavior. Meanwhile, Jeziorny equation, Ozawa equation and Mo equation were applied to fit the data. The results show that there were two kinds of crystals in composites which competed with each other during crystallization processes; the degree of the crystals decreased; the crystallization peak widened; the crystallization peak temperature decreased. The addition of UHMWPE swelling reduced the melt viscosity of composites and weakened motion resistance of PP molecular chain; crystallization rate of composites increased, and half-crystallization duration reduced. The Avrami exponent did not change obviously, and crystal growth pattern did not change. With the increase in the addition amount of UHMWPE swelling, crystallization rate of composites first increased and then decreased. Moreover, the results of Kissinger equation show that the crystallization activation energy of composites was 16.34 kJ/mol lower than that of PP, when the content of UHMWPE in composites was 1 wt%, and the crystallization ability of composites strengthened.

Key words: UHMWPE; polypropylene; composites; non-isothermal crystallization kinetics

(责任编辑: 刘国金)