

初生态超高分子量聚乙烯的多级孔洞结构研究

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.02.001

刘文勇 刘圣恭 刘瑞刚

湖南工业大学
先进包装材料与技术
湖南省重点实验室
湖南 株洲 412007

摘要:采用 TG、DSC、SEM 以及 ^1H 自旋-自旋弛豫等方法, 探究了不同牌号、聚合条件和分子质量初生态超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 的热性能及多尺度孔洞结构。利用小分子溶剂环己烷为探针, 建立了核磁弛豫谱表征 UHMWPE 多尺度孔洞结构的方法, 该方法可以真实地反映原料内孔洞结构及其分布。研究结果表明: UHMWPE 的起始热失重温度为 $325\text{ }^\circ\text{C}$, 最大降解速率对应温度为 $480\text{ }^\circ\text{C}$, 具有较好的热稳定性; 各 UHMWPE 样品的熔点在 $134\sim 137\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 熔程在 $110\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 结晶温度在 $118\sim 121\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 且随着分子量的增大, 各样品的结晶度降低; UHMWPE 粉末是由直径在数十微米以内的次级粒子构成, 微粒间有一定的间隙, 以纤维状结构相连, 次级微粒还存在更小的内部结构, 基本形成了尺寸不同的多级孔洞结构; UHMWPE 样品中环己烷的 ^1H 自旋-自旋弛豫时间为 $0.023\sim 2\ 101.750\text{ ms}$, 基本反映了不同尺度的宏观孔洞结构和非晶区微孔结构。

关键词: 超高分子量聚乙烯; 热性能; 自旋-自旋弛豫; 多级孔洞结构

中图分类号: TB324

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2019)02-0001-07

引文格式: 刘文勇, 刘圣恭, 刘瑞刚. 初生态超高分子量聚乙烯的多级孔洞结构研究 [J]. 包装学报, 2019, 11(2): 1-7.

0 引言

超高分子量聚乙烯 (ultra-high molecular weight polyethylene, UHMWPE) 是一种热塑性材料, 具有良好的耐磨性、高冲击强度、耐环境应力开裂性、低摩擦系数和可接受的生物相容性^[1-2]。凭借这些优异的性能, UHMWPE 微孔材料已应用于生物材料、医药和采矿等领域^[3-5]。然而, 由于新生 UHMWPE 在加工温度下的粘度高, 因此难以使用常规加工方法进行加工。粉末加工是制备 UHMWPE 产品最可行的方法之一^[6]。S. Hambir 等^[7]通过粉末加工技术制备了两种 UHMWPE 多孔材料, 并根据粉末特征、力学性

能和烧结行为, 研究了两种材料存在的差异。L. H. D. Carvalho 等^[8]制备了具有不同特性的 UHMWPE 多孔膜, 以满足油/水分离要求。R. S. Webber 等^[9]提出了一种以压实复合烧结粉末加工技术为基础的新工艺路线, 所制备的 UHMWPE 复合材料抗压强度是传统 UHMWPE 的 2.5 倍。

尽管有关 UHMWPE 力学性能的研究已有很多, 但是对高性能聚乙烯纤维专用的 UHMWPE 原料的形态、结构与其结构演变机理的研究非常少。通常来说, 进行孔洞表征的传统方式是氮气吸附, 但是这个方式有很大的局限性, 在孔洞尺寸处于几个纳米到一百纳米之间的范围时, 氮气吸附才能真实反应孔洞结构,

收稿日期: 2019-01-04

基金项目: 湖南省自然科学基金资助项目 (2018JJ2088), 湖南省重点研发计划基金资助项目 (2016SK2077), 湖南省教育厅创新平台开放基金资助项目 (15k034)

作者简介: 刘文勇 (1979-), 男, 湖南新邵人, 湖南工业大学副教授, 博士, 主要从事绿色高分子包装材料,

E-mail: lwy@iccas.ac.cn

而 UHMWPE 的孔洞一般都超出了这个范围。因此,传统的氮气吸附方法并不适合探究 UHMWPE 粉料内部的孔洞信息。

多级孔洞结构中的液体弛豫速率会因为与孔壁接触而有所增加^[10]。根据此理论,可以引入核磁共振弛豫谱,以测量未知多孔材料内部的孔洞尺寸和分布^[11]。核磁共振弛豫谱可以通过测量液体探针分子在未知多孔材料中的弛豫时间来反映孔洞尺寸和分布,此方法已被广泛用于岩石、高岭土、石灰岩以及土壤等物质的孔洞结构预测^[12]。探针分子液体原子核的表观弛豫过程会以单指数形式衰减至平衡状态,此衰减速率的快慢与探针分子和孔壁的相互作用有直接关系^[13-15]。因此,核磁共振弛豫谱可以作为以非损伤方式探究材料多孔结构的有效手段^[16]。

本课题组选用不同牌号、聚合条件和重均分子质量的 UHMWPE 微孔材料,对其形态、结构与其结构演变的机理进行表征与分析,以期为后续制备 UHMWPE 微孔材料及高性能 UHMWPE 纤维提供一定的理论依据。

1 实验部分

1.1 实验原料与仪器

1) 原料

联乐 100、联乐 400、联乐 600 UHMWPE 微孔材料,重均分子量分别为 1×10^6 , 4×10^6 , 6×10^6 g/mol, 上海联乐化工科技有限公司; Ticona 4012、Ticona 4022 UHMWPE 微孔材料,重均分子量分别为 1.3×10^6 , 4×10^6 g/mol, 美国泰科纳公司; 联乐牌号的 UHMWPE 为使用齐格勒-纳塔(Z-N)催化剂合成制备, Ticona 牌号的为使用钛系催化剂合成制备。环己烷,分析纯,北京化工厂。

2) 仪器

漩涡振荡器, QL-861 型, 其林贝尔仪器制造有限公司; 热重分析仪(thermo-gravimetric analysis, TG), Pyris 1 型, 美国 PerkinElmer 公司; 差示扫描量热仪(differential scanning calorimetry, DSC), Q2000 型, 美国 TA 仪器公司; 场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM), JSM 6700F 型, 日本电子株式会社; 固体核磁共振波谱仪, AVANCE III 400 型, 瑞士布鲁克公司。

1.2 核磁弛豫 UHMWPE 样品的处理

将 UHMWPE 粉末原料浸泡于环己烷中 48 h, 然后通过漩涡振荡器振动多次以除去气泡。

1.3 性能测试与表征

1) 热性能测试

热失重分析测试: 控制升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, 测试温度范围为 $20\sim 600 \text{ }^\circ\text{C}$ 。差示扫描量热分析: 以 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温升至 $180 \text{ }^\circ\text{C}$, 恒温 5 min 后再以 $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 降温速率降至 $20 \text{ }^\circ\text{C}$, 最后以相同升温速率升至 $180 \text{ }^\circ\text{C}$, 记录升降温曲线^[17]。热性能测试在氮气氛围下进行, 氮气流速为 $50 \text{ mL}/\text{min}$ 。

2) 扫描电镜测试

样品为粉末状, 测试前进行真空喷金处理。测试加速电压为 5 kV , 放大倍数为 $2\ 500$ 。

3) 核磁弛豫测试

核磁共振中, 当射频脉冲停止后, 原子核回到初始状态, 原子核从平衡状态被破坏后再恢复到平衡状态的过程称为弛豫。弛豫过程分为两类, 一类是自旋-晶格弛豫(纵向弛豫/ T_1 弛豫), 另一类是自旋-自旋弛豫(横向弛豫/ T_2 弛豫)。自旋-晶格弛豫是指一些原子核由高能态回到低能态并将能量转移到周围粒子中, 从而使处于高能态的原子核数减少的过程。自旋-自旋弛豫是指一个原子核的能量被转移到另外一个原子核而各能态原子核总数未改变的过程^[13]。

我们观测到的核磁共振信号 $y(t)$ 是多种横向弛豫分量共同作用的结果, 存在多种单指数衰减过程。为了分析每一种衰减信号所包含的具体信息, 只需要得到每一种信号衰减幅度(A_j)与横向弛豫时间(T_{2j})即可^[14-15]。核磁共振信号与弛豫时间谱之间满足以下积分关系:

$$y(t) = \int A_j e^{-t/T_{2j}} + \zeta(t) dt$$

其离散形式为:

$$y(t) = \sum_{j=1}^m e^{-t/T_{2j}} + \zeta(t)$$

式中: $y(t)$ 为 t 时间观测到的信号; m 为体系包含的总的弛豫分量; A_j 为第 j 种弛豫分量的幅度值; T_{2j} 为第 j 种弛豫分量的弛豫时间; $\zeta(t)$ 为随机噪音。

为了分离出各个分量的信号和其幅度值, 需使用一定的数学模型对数据进行拟合。在求解时, 如果核磁共振信号混入了噪音, 会使拟合结果偏差很大。为了解决这个问题, 特意加入一个平滑项 $\alpha f''$ 进行规整, 规整后为:

$$\min \left[\sum_{n=1}^N \left(y_n(t) - \sum_{j=1}^m A_j e^{-t_n/T_{2j}} \right)^2 + \alpha f'' \right]$$

式中: f'' 为解的倒数; α 为平滑因子。

以环己烷为小分子探针、Carr-Purcell-Meiboom-Gill (CPMG) 序列^[18]为核磁脉冲序列, 测定各样品的弛豫谱, 测试温度为室温。弛豫时间分布函数通过反拉普拉斯变换得到, 反拉普拉斯变换计算利用 MATLAB 软件编程。

2 结果与讨论

2.1 热性能分析

2.1.1 热失重曲线分析

通过样品的热失重曲线, 可判断该样品在实验温度范围内是否会发生显著的热降解, 从而影响分析结果。初生态 UHMWPE 微孔材料的热失重曲线如图 1 所示。由图可知, UHMWPE 的起始热失重温度为 325 °C, 最大降解速率对应温度为 480 °C, 半寿温度为 478~484 °C。由此可知, UHMWPE 具有较好的热稳定性, 在实验温度 (不高于 180 °C) 范围内, 不会发生热降解而影响 DSC 的测试结果。

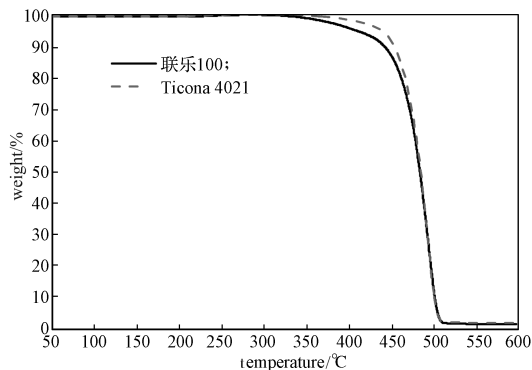


图 1 初生态 UHMWPE 微孔材料的 TG 曲线

Fig. 1 TG curves of nascent UHMWPE powders

2.1.2 DSC 曲线分析

图 2~3 分别为各初生态 UHMWPE 微孔材料降温 and 第二次升温的 DSC 曲线。将不同的 UHMWPE 微孔材料在定量的条件下进行测试, 测试结果发现 5 种原料的熔融温度相差很小, 这可能是 5 种 UHMWPE 微孔材料在内部结构上的差异不大所致。影响 UHMWPE 微孔材料熔融温度的因素有很多, 包括结晶形态、历史效应、分子间作用力、分子链柔顺性及链缠结等, 但是由于原料都属于同一种聚合物, 因此本身化学结构上没有明显差异。但是, 根据 DSC 曲线计算的熔融峰和结晶峰, 其面积大小差异较大, 即熔融焓和结晶焓明显不同。所以在熔融温

度 T_m 和结晶温度 T_c 相近的情况下, 5 种 UHMWPE 微孔材料的结晶度差异明显。可能是分子质量和初生态 UHMWPE 微孔材料的链缠结程度不同对其熔融行为造成了影响。

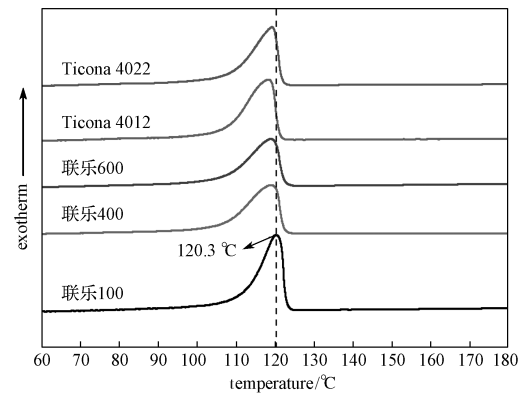


图 2 各初生态 UHMWPE 微孔材料的降温 DSC 曲线

Fig. 2 Cooling DSC curves of UHMWPE samples

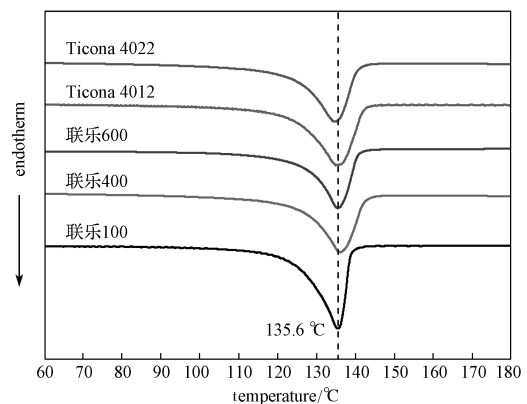


图 3 各初生态 UHMWPE 微孔材料的第二次升温 DSC 曲线

Fig. 3 Second heating DSC curves of UHMWPE samples

表 1 为初生态各 UHMWPE 微孔材料熔融与结晶行为热性能参数。其中, 结晶度 (X_c) 由下式计算得到:

$$X_c = \frac{\Delta H_c}{\Delta H_m^0} \times 100\%。$$

式中: ΔH_m^0 为 UHMWPE 完全结晶时的熔融焓, 其值为 292.85 J/g; ΔH_c 为 UHMWPE 样品的结晶焓

由表可知, 各初生态 UHMWPE 微孔材料的熔点在 134~137 °C 之间, 熔程 (从开始熔融到完全熔融的温度范围) 在 110~150 °C 之间; 结晶温度在 118~121 °C 之间。随着分子量的增大, 各 UHMWPE 微孔材料的熔融焓和结晶焓减小, 结晶度降低, 原因可能是分子质量越大, 分子链缠结密度越大, 分子链排列

规整度和有序度降低, 结晶越困难。

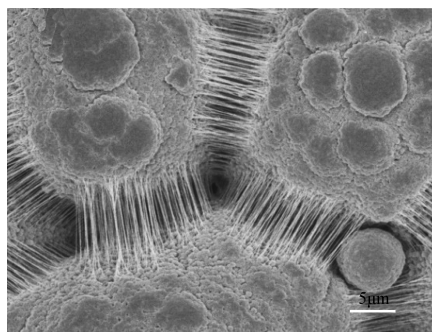
表 1 各初生态 UHMWPE 微孔材料的 DSC 特征参数

Table 1 Characteristic parameters determined from DSC of UHMWPE samples

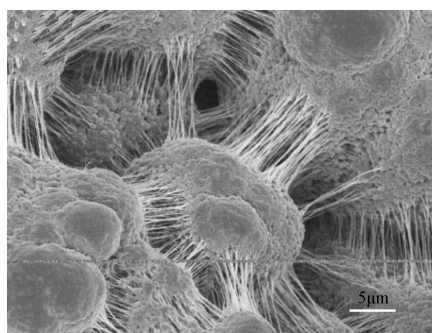
样品	$T_m/^\circ\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$T_c/^\circ\text{C}$	$\Delta H_c/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
联乐 100	135.6	176.2	120.3	182.9	62.5
联乐 400	136.1	146.0	119.1	148.0	50.5
联乐 600	135.5	137.1	118.9	140.3	47.9
Ticona 4012	134.9	158.6	118.3	171.6	58.6
Ticona 4022	134.9	158.2	119.2	153.0	52.2

2.2 微观形态分析

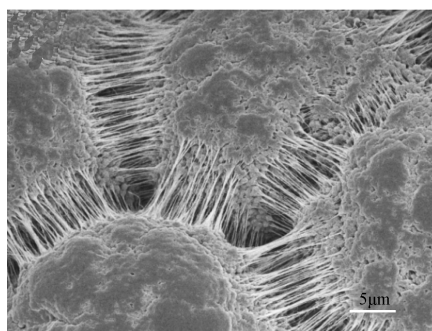
初生态 UHMWPE 微孔材料是乙烯单体聚合后未再经过加热熔融处理的原始态 UHMWPE, 因此在原料中保持了在合成 UHMWPE 时的形态结构^[19]。图 4 为各初生态 UHMWPE 微孔材料的微观形态照片。



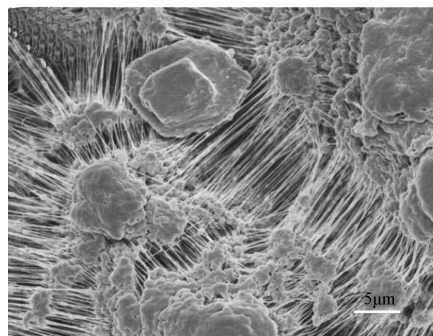
a) 联乐 100



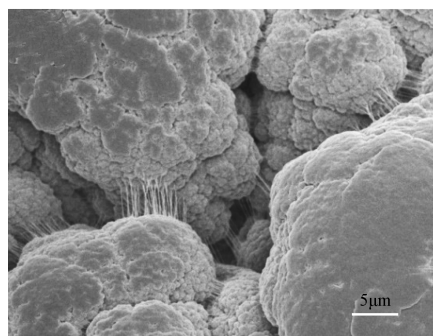
b) 联乐 400



c) 联乐 600



d) Ticona 4012



e) Ticona 4022

图 4 各初生态 UHMWPE 微孔材料的 SEM 图

Fig. 4 SEM images of UHMWPE samples

从图 4 可以看出, UHMWPE 微孔材料是由直径在数十微米以内的次级粒子构成, 微粒间存在一定的间隙, 以纤维状结构相连, 且次级微粒又具有更细的内部结构, 基本形成了尺寸不同的多级孔洞结构。

2.3 多级孔洞结构分析

为了解初生态 UHMWPE 微孔材料内部孔洞的大小和分布, 采用核磁弛豫的方法进一步表征。由于探针分子与孔壁的相互作用对探针分子的自旋-自旋弛豫时间有一定程度的影响, 因而利用这种影响来表征孔洞结构。而环己烷属于非极性溶剂, UHMWPE 也为非极性物质, 环己烷可以完全浸湿 UHMWPE 微孔材料表面而又不会破坏其孔洞结构^[20]。因此, 采用环己烷作为探针分子, 测试了 ^1H 的核磁弛豫谱。其中, 所有 ^1H 的自旋-自旋弛豫信号 T_2 均来自于环己烷^[21], 而环己烷的弛豫速率与孔洞结构有关, 其自旋-自旋弛豫速率代表了各种孔洞结构的限制程度。

图 5 为纯环己烷中 ^1H 的自旋-自旋弛豫谱。由图可知, 纯环己烷自旋-自旋弛豫谱中出现了一个宽峰和一个尖峰, 其弛豫时间峰值分别为 $\log(T_2)=-1.59$ 和 $\log(T_2)=3.83$ 。尖峰受限于环己烷分子上的 ^1H 的弛豫, 而宽峰可能受限于环己烷中很少一部分杂质的 ^1H 弛豫。

探针分子与孔洞之间的相互作用可以影响探针分子内部场的梯度, 因而可以利用 T_2 的大小来判断孔洞的大小和分布^[22]。处于小孔洞中的探针分子弛豫速率较快, 弛豫时间较短; 相反, 处于大孔洞中的探针分子弛豫速率较慢, 弛豫时间较长。

图 6~7 为各 UHMWPE 微孔材料的 ^1H 自旋-自旋弛豫谱图。由图 5~7 可以看出, UHMWPE 微孔材料中环己烷的 ^1H 自旋-自旋弛豫时间远小于纯环己烷的, 并且呈现出多分布态。

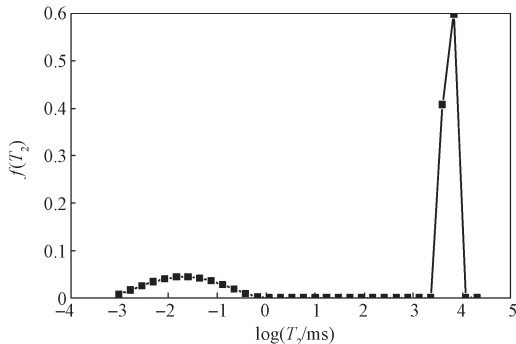
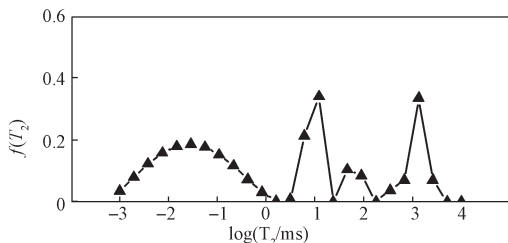
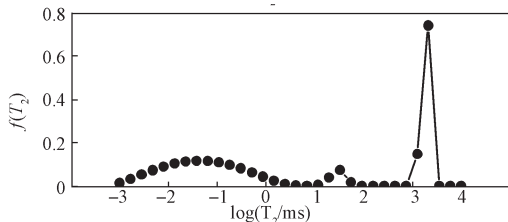


图 5 纯环己烷的 ^1H 自旋-自旋弛豫谱

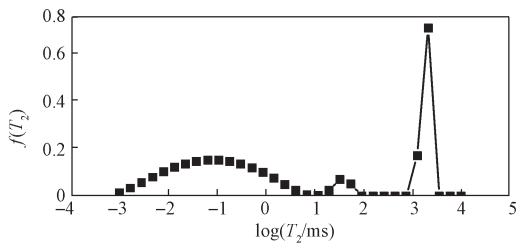
Fig. 5 ^1H spin-spin relaxation spectrum of pure cyclohexane



a) 联乐 600



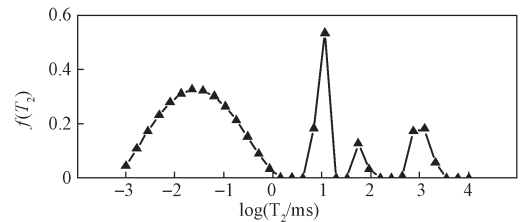
b) 联乐 400



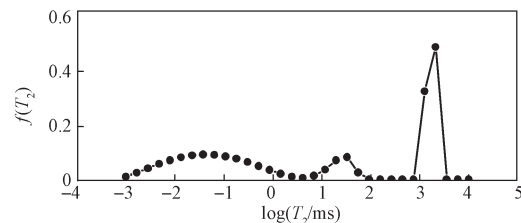
c) 联乐 100

图 6 联乐 UHMWPE 微孔材料的 ^1H 自旋-自旋弛豫谱

Fig. 6 ^1H spin-spin relaxation spectrum of Lianle UHMWPE powder



a) Ticona 4022



b) Ticona 4012

图 7 Ticona UHMWPE 微孔材料的 ^1H 自旋-自旋弛豫谱

Fig. 7 ^1H spin-spin relaxation spectrum of Ticona UHMWPE powder

在所有 UHMWPE 微孔材料中, 最大的弛豫时间峰值位于 $\log(T_2) = 3.10 \sim 3.40$ 处, 其信号来自于处于最大孔洞的环己烷探针分子, 孔内与孔壁发生相互作用的环己烷分子所占的比例最小^[21]。所以, 最大孔洞中环己烷的 ^1H 的自旋-自旋弛豫时间最长。

表 2 为各 UHMWPE 微孔材料中环己烷的 ^1H 自旋-自旋弛豫时间。

表 2 纯环己烷和各 UHMWPE 样品的自旋-自旋弛豫时间分布

Table 2 Spin-spin relaxation time distribution of pure cyclohexane and UHMWPE samples

样品	自旋-自旋弛豫时间 T_2 / (ms)			
	1	2	3	3
环己烷	0.026	-	-	-
联乐 100	0.064	-	32.82	32.82
联乐 400	0.038	-	32.82	32.82
联乐 600	0.029	12.12	46.42	46.42
Ticona 4012	0.038	-	32.82	32.82
Ticona 4022	0.023	11.60	55.20	55.20

由表 2 可知, 弛豫时间在 32.82~55.20 ms, 即峰值位于 $\log(T_2) = 1.50 \sim 1.80$ 处有一个较小的峰, 对应受限于次级宏观孔洞, 孔洞尺寸小于最大孔洞。而联乐 600 和 Ticona 4022 UHMWPE 微孔材料的 ^1H 自旋-自旋弛豫谱中还有一个峰值位于 $\log(T_2) = 1.06 \sim 1.08$ 处 (见图 6a 和图 7a), 其可能受限于小于次级宏观孔洞的孔洞结构。这两种牌号 UHMWPE 微孔材料对应的最大孔洞弛豫时间比其它牌号微孔

材料对应的最大孔洞弛豫时间小, 原因可能是这两种牌号样品的分子质量较大, 其分子链所占空间较多, 孔洞尺寸减小; 另外分子质量较大使分子链容易缠结, 从而形成尺寸更小的孔洞结构。峰值位于 $\log(T_2)=-1.60\sim-1.20$ 处的较宽峰对应受限于 UHMWPE 微孔材料非晶区中的环己烷分子。综上所述, 环己烷的 ^1H 自旋-自旋弛豫谱可反映初生态 UHMWPE 微孔材料的原始多尺度孔洞结构。

3 结论

本文采用 TG、DSC、SEM 以及 ^1H 自旋-自旋弛豫等方法探究了不同初生态 UHMWPE 微孔材料的热性能及多尺度孔洞结构, 可得如下结论。

1) 热性能测试结果表明, UHMWPE 的起始热失重温度为 $325\text{ }^\circ\text{C}$, 最大降解速率对应温度为 $480\text{ }^\circ\text{C}$, 其热稳定性很高。各 UHMWPE 微孔材料的熔点在 $134\sim 137\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 熔程在 $110\sim 150\text{ }^\circ\text{C}$; 结晶温度在 $118\sim 121\text{ }^\circ\text{C}$ 之间。且随着分子量的增大, 各微孔材料的结晶度降低。

2) SEM 观察结果表明, UHMWPE 微孔材料是由直径在数十微米以内的次级粒子构成, 微粒间有一定的间隙, 并以纤维状结构相连; 次级微粒具有更细的内部结构, 基本形成了尺寸不同的多级孔洞结构。

3) ^1H 核磁弛豫结果表明, UHMWPE 微孔材料样品具有不同大小和分布的多级孔洞结构, 有 3~4 种尺度, 每种尺度的孔洞对应样品中环己烷不同的 ^1H 自旋-自旋弛豫时间。较清晰地反映了不同 UHMWPE 微孔材料原料的初始形态和孔洞结构。

参考文献:

- [1] JAUFFRÈS D, LAME O, VIGIER G, et al. Microstructural Origin of Physical and Mechanical Properties of Ultra High Molecular Weight Polyethylene Processed by High Velocity Compaction[J]. *Polymer*, 2007, 48(21): 6374-6383.
- [2] REZAEI M, EBRAHIMI N G, KONTOPOULOU M. Thermal Properties, Rheology and Sintering of Ultra High Molecular Weight Polyethylene and Its Composites with Polyethylene Terephthalate[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2005, 45(5): 678-686.
- [3] POMPE W, WORCH H, EPPEL M, et al. Functionally Graded Materials for Biomedical Applications[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2003, 362(1/2): 40-60.
- [4] LI N N, XIAO C F, WANG R, et al. The Effect of Binary Diluents on the Performance of Ultrahigh Molecular Weight Polyethylene/SiO₂ Hybrid Hollow Fiber Membrane[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 124(S1): E169-E176.
- [5] RIMELL J T, MARQUIS P M. Selective Laser Sintering of Ultra High Molecular Weight Polyethylene for Clinical Applications[J]. *Journal of Biomedical Materials Research*, 2000, 53(4): 414-420.
- [6] KELLY J M. Ultra-High Molecular Weight Polyethylene[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 2002, 42(3): 355-371.
- [7] HAMBIR S, JOG J P. Sintering of Ultra High Molecular Weight Polyethylene[J]. *Bulletin of Materials Science*, 2000, 23(3): 221-226.
- [8] CARVALHO L H D, ALVES T S, LEAL T L, et al. Preparation and Surface Modification Effects of UHMWPE Membranes for Oil/Water Separation[J]. *Polímeros*, 2009, 19(1): 72-78.
- [9] WEBBER R S, ALDERSON K L, EVANS K E. A Novel Fabrication Route for Auxetic Polyethylene, Part 2: Mechanical Properties[J]. *Polymer Engineering and Science*, 2008, 48(7): 1351-1358.
- [10] BORGIA G C, BROWN R J S, FANTAZZINI P. Nuclear Magnetic Resonance Relaxivity and Surface-To-Volume Ratio in Porous Media with a Wide Distribution of Pore Sizes[J]. *Journal of Applied Physics*, 1996, 79(7): 3656-3664.
- [11] CASIERI C, DE LUCA F, FANTAZZINI P. Pore-Size Evaluation by Single-Sided Nuclear Magnetic Resonance Measurements: Compensation of Water Self-Diffusion Effect on Transverse Relaxation[J]. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(4): 043901.
- [12] KLEINBERG R L, HORSFIELD M A. Transverse Relaxation Processes in Porous Sedimentary Rock[J]. *Journal of Magnetic Resonance*, 1990, 88(1): 9-19.
- [13] PRICE W S. Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance, 2nd Edition[J]. *Concepts in Magnetic Resonance Part A*, 2009, 34A(1): 60-61.
- [14] CHEN J J, KONG X Q, SUMIDA K, et al. Ex Situ NMR Relaxometry of Metal-Organic Frameworks for Rapid Surface-Area Screening[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(46): 12043-12046.
- [15] MITCHELL J, GLADDEN L F, CHANDRASEKERA T C, et al. Low-Field Permanent Magnets for Industrial Process and Quality Control[J]. *Progress in Nuclear*

- Magnetic Resonance Spectroscopy, 2014, 76: 1–60.
- [16] DAVIES S, PACKER K J. Pore-Size Distributions from Nuclear Magnetic Resonance Spin-Lattice Relaxation Measurements of Fluid-Saturated Porous Solids. I. Theory and Simulation[J]. Journal of Applied Physics, 1990, 67(6): 3163–3170.
- [17] 刘文勇, 刘圣恭, 王志杰, 等. PLA/PBAT/ 纳米 SiO₂ 复合材料的力学性能、热性能和流变性能研究 [J]. 包装学报, 2018, 10(3): 34–41.
LIU Wenyong, LIU Shengong, WANG Zhijie, et al. Study on Mechanical, Thermal and Rheological Properties of PLA/PBAT/Nano-SiO₂ Composites[J]. Packaging Journal, 2018, 10(3): 34–41.
- [18] MEIBOOM S, GILL D. Modified Spin-Echo Method for Measuring Nuclear Relaxation Times[J]. Review of Scientific Instruments, 1958, 29(8): 688–691.
- [19] 刘功德. 超高分子量聚乙烯的加工与高性能化研究 [D]. 成都: 四川大学, 2003.
- LIU Gongde. A Study on Processing and Enhancing Properties of Ultra High Molecular Weight Polyethylene[D]. Chengdu: Sichuan University, 2003.
- [20] ZHANG C, LIU R G, XIANG J F, et al. Dissolution Mechanism of Cellulose in N, N-Dimethylacetamide/Lithium Chloride: Revisiting through Molecular Interactions[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2014, 118(31): 9507–9514.
- [21] ZHANG C, LI P P, ZHANG Y J, et al. Hierarchical Porous Structures in Cellulose: NMR Relaxometry Approach[J]. Polymer, 2016, 98: 237–243.
- [22] CLOP E M, PERILLO M A, CHATTAH A K. ¹H and ²H NMR Spin-Lattice Relaxation Probing Water: PEG Molecular Dynamics in Solution[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2012, 116(39): 1953–11958.

(责任编辑: 黄海波)

Study on Hierarchical Porous Structures of Nascent Ultra-High Molecular Weight Polyethylene

LIU Wenyong, LIU Shengong, LIU Ruigang

(Key Laboratory of Advanced Packaging Materials and Technology of Hunan Province,
Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The thermal properties and multi-scale pore structure of different grades and molecular weight nascent ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) were investigated by TG, DSC, SEM and 1H spin-spin relaxation. A small molecular solvent cyclohexane was used as a probe to establish a nuclear magnetic relaxation spectrum to characterize the UHMWPE multi-scale pore structure. This method could truly reflect the pore structure and distribution in the nascent UHMWPE. The results showed that the initial decomposition temperature of UHMWPE was 325°C and the temperature corresponding to the maximum degradation rate was 480°C, which showed its thermal stability. The melting point range of UHMWPE samples was 134~137 °C, the melting temperature range was 110~150 °C and the crystallization temperature range was 118~121 °C. As the molecular weight increased, the degree of crystallinity of samples decreased. UHMWPE powder was composed of secondary particles with diameter of dozens of micrometers. There were certain gaps among the particles which were connected in a way of fibrous structure. The secondary particles also had a finer internal structure, which basically formed into structures with different pore sizes. The 1H spin-spin relaxation time of cyclohexane in UHMWPE samples was ranged from 0.023 ms to 2 101.750 ms, which basically reflected the macroscopic pore structure and the amorphous pore structure of different scales.

Keywords: ultra-high molecular weight polyethylene; thermal property; spin-spin relaxation; hierarchical porous structure