



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104884530 B

(45)授权公告日 2018.08.14

(21)申请号 201380065590.X

(22)申请日 2013.12.13

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104884530 A

(43)申请公布日 2015.09.02

(30)优先权数据

3430/MUM/2012 2012.12.13 IN

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2015.06.15

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/IN2013/000767 2013.12.13

(87)PCT国际申请的公布数据

W02014/091501 EN 2014.06.19

(73)专利权人 瑞来斯实业公司

地址 印度马哈拉施特拉邦孟买

(72)发明人 乌马·桑卡尔·萨特帕蒂

萨蒂亚·斯瑞尼瓦萨·拉奥·甘德
汉姆

阿吉特·比哈瑞·马图尔

卡什·维尔·贾斯拉

克里希纳·阮甘尼斯·萨尔马

(74)专利代理机构 北京商专永信知识产权代理
事务所(普通合伙) 11400

代理人 葛强 刘敏

(51)Int.Cl.

C08L 53/00(2006.01)

C08F 14/22(2006.01)

C08F 110/02(2006.01)

(56)对比文件

W0 2009007045 A1,2009.01.15,

CN 1191230 A,1998.08.26,

审查员 郑富元

权利要求书1页 说明书15页 附图8页

(54)发明名称

易加工的超高分子量聚乙烯及其制备方法

(57)摘要

本申请公开了一种易加工的超高分子量聚乙烯及其制备方法,其中易加工的超高分子量聚乙烯是通过将加工性能差的第一超高分子量聚乙烯和第二超高分子量聚乙烯以及最低量的溶剂熔融混合制备。所述易加工的超高分子量聚乙烯能在其熔点以下熔融加工且需要的模压成型时间比第一超高分子量聚乙烯少。

1. 制备易加工的超高分子量聚乙烯的方法,所述方法包括加入相对于总混合物重量的66%至80%的第一超高分子量聚乙烯,相对于所述第一超高分子量的20至60%w/w的第二超高分子量聚乙烯,和溶剂以获得混合物,所述第一超高分子量聚乙烯的重均分子量高于 $1 \times 10^5 \text{g/mol}$,积聚的熔体弹性模量 $>1.0 \text{MPa}$,所述第二超高分子量聚乙烯的重均分子量至少为 $2 \times 10^6 \text{g/mol}$,积聚的熔体弹性模量至多为 1.0MPa ,所述溶剂的重量比例在总混合物重量的3%至20%的范围内;通过熔融混合对所述混合物加压以获得合成的易加工的超高分子量聚乙烯,所述易加工的超高分子量聚乙烯的积聚的熔体弹性模量 $<1.0 \text{MPa}$ 、熔化温度和熔化热高于所述第一超高分子量聚乙烯的熔化温度和熔化热、熔化温度(T_m) $>135^\circ\text{C}$ 且熔化热(ΔH) $>130 \text{J/g}$ 、且熔融加工温度低于易加工的超高分子量聚乙烯的熔化温度,

其中所述第一超高分子量聚乙烯为缠结的超高分子量聚乙烯,

其中所述第二超高分子量聚乙烯为解缠结的超高分子量聚乙烯,

其中所述溶剂选自由高沸点溶剂、低沸点溶剂及两者的任意组合组成的溶剂组;所述高沸点溶剂选自由十氢化萘和石蜡组成的组;所述低沸点溶剂选自由丙酮、异丙醇、甲基乙基酮及三者的任意组合组成的组。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述溶剂的重量比例在总混合物重量的3%至10%的范围内。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述溶剂的重量比例在总混合物重量的3%至5%的范围内。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第一超高分子量聚乙烯和第二超高分子量聚乙烯和溶剂在 110°C 至 160°C 的温度范围内熔融混合。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述溶剂选自由十氢化萘、丙酮、石蜡及三者的任意组合组成的组。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述溶剂是含水量在 80ppm ~ 700ppm 范围内的丙酮。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述第一超高分子量聚乙烯为熔化温度(T_m) 在 132°C ~ 138°C 范围内且熔化热(ΔH) 在 120 ~ 140J/g 范围内的缠结的超高分子量聚乙烯。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中,在所述第一超高分子量聚乙烯的熔化温度范围内或高于其熔化温度范围下熔融所述第一超高分子量聚乙烯。

9. 根据权利要求1所述的方法,其中易加工的超高分子量聚乙烯的熔融加工温度为 128°C ,低于其熔化温度。

易加工的超高分子量聚乙烯及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种聚合物。本发明尤其涉及超高分子量聚合物。更具体地，本发明涉及一种用于制备易加工的超高分子量聚合物的方法。

背景技术

[0002] 超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 是由乙烯单体合成的，乙烯单体结合在一起，以形成超高分子量聚乙烯 (UHMWPE)。由于合成过程基于茂金属催化剂，聚乙烯的这些分子比高密度聚乙烯长几个数量级。通常，高密度聚乙烯的每个分子具有700~1800个单体单元，而每个UHMWPE分子通常具有100,000~250,000个单体。

[0003] UHMWPE为线性级聚乙烯，如高密度聚乙烯 (HDPE)，但它的重均分子量 (Mw) 至少为 $7.5 \times 10^5 \text{g/mol}$ (根据ASTM D4020)。优选的，UHMWPE的重均分子量至少为 $3 \times 10^6 \text{g/mol}$ 。它具有非常长的链，分子量以百万计，通常在2~6百万之间。

[0004] 较长链用于通过增强分子间相互作用更有效地将负荷转移到聚合物主链上。这些导致非常硬的材料，其具有任何当前热塑性塑料所具有的最高冲击强度。主要包含氢和碳分子的UHMWPE具有极其复杂的结构，其在处理过程中经历复杂的转变。

[0005] 由于与高分子量相关的固有性质，UHMWPE广泛用于几个应用中，这几个应用包括高耐磨性、高模量和高强度的录音带和纤维、双轴薄膜 (biaxial films)。然而，当通过常规技术 (如螺杆挤压或注射成型) 加工时，它的非常高的熔体粘度严重影响其加工性能。加工UHMWPEs中通常遇到的问题包括死堵塞、熔体破坏、壁滑移和小加工温度窗口。

[0006] 因此，加工UHMWPE要求温度、压力和充足时间的适当组合以达到完全塑化。过程控制不当可导致来自颗粒形态记忆的熔融缺陷。目前，主要通过模压成型或柱塞挤出成型 (rams extrusion) 增强UHMWPE树脂。模压成型进展缓慢并涉及昂贵的设备，而柱塞挤出成型相对便宜。然而，材料的中心可产生疏松的区域。已经付出相当大的努力致力于开发更好的UHMWPE加工方法。

[0007] 已经知道几种提高UHMWPE的加工性能的方法。例如，在单轴和双轴产品制造过程中，采用溶液工艺路线降低每个链的缠结数量。用于减小缠结数量的另一种方法是使用单点催化系统的可控聚合反应 (Anurag Pandey, Yohan Champoure and Sanjay Rastogi, *Macromolecules*, 2011, 44 (12), 第4952-4960页)。

[0008] 文献EP231547公开了一种通过在例如十氢化萘 (decaline) 溶剂存在下聚合乙烯制备具有高抗拉强度和高模量的聚乙烯合成的方法。由文献EP231547的方法生产的聚乙烯仅稍微缠结并容易进一步解缠结。在制备用于制造例如录音带、薄膜等物品的聚乙烯 (稍微缠结) 过程中使用的十氢化萘的量如文献EP231547公开的在70-99%之间变化。

[0009] 文献EP255618教导使用煤油馏分作为用于制备充分解缠结的UHMWPE溶液的UHMWPE的溶剂。在这样的制备中溶剂的量高达90%。通过将煤油馏分加入UHMWPE制备超高分子量聚乙烯溶液，然后冷却形成凝胶。UHMWPE在溶液中充分解缠结。

[0010] 文献US8063175中公开了另一种用于生产UHMWPE的方法，该方法含有具有非常有

益的烧结特性的成分。该方法包括通过使用例如十氢化萘的膨松剂使UHMWPE膨胀至少部分解缠结UHMWPE。膨胀的聚合物包含约30%~99wt%的膨松剂。

[0011] 已作出通过加入溶剂、润滑剂、增塑剂和加工助剂,以及如文献US5658992和US5422061描述的低分子量级聚乙烯的尝试以规避UHMWPE的难解性。

[0012] 其它用于提高UHMWPE的加工性能的方法已经在文献US5721334,US8003752、US7863410、US7550555、US5621070、US5721334、US4587163和US5037928中公开。PCT公开号为No.WO2010139720还公开了用于制备解缠结的UHMWPE的方法;但它不涉及UHMWPE的改性即聚合后处理。

[0013] 目的

[0014] 本申请的一些目的描述如下:

[0015] 本申请的目的是改善现有技术中的一个或多个问题或至少提供有用的替代方案。

[0016] 本申请的目的是提供可通过时间周期减小的压缩法或烧结法加工的一种易加工超高分子量聚乙烯。

[0017] 本申请的另一目的是提供一种制备缠结显著减少的超高分子量聚乙烯方法。

[0018] 本申请的又一目的是提供一种具有改进的加工性能的超高分子量聚乙烯,该超高分子量聚乙烯适于通过烧结或压缩法制造定向产品,即录音带、纤维或薄膜。

[0019] 当结合附图阅读时,从下文的描述将了解本申请的其它目的和优点,这并非对本申请范围的限制。

[0020] 定义

[0021] 本申请的上下文中使用的术语“第一超高分子量聚乙烯”是指常态的或缠结的重均分子量(M_w)高于 1×10^5 g/mol且熔体弹性模量增加 >1.0 MPa的超高分子量聚乙烯。

[0022] 本申请的上下文中使用的术语“第二超高分子量聚乙烯”是指缠结的重均分子量至少为 1.0×10^6 g/mol且熔体弹性模量增加 <1.0 MPa的超高分子量聚乙烯。

[0023] 本申请的上下文中使用的术语“合成易加工的超高分子量聚乙烯”是指与常态的或缠结的第一超高分子量聚乙烯相比缠结显著减少的超高分子量聚乙烯改性基质,其特征是,重均分子量至少为 1×10^6 g/mol,且熔体弹性模量增加至多为 1.0 MPa,优选 <1.0 MPa,其中易加工的超高分子量聚乙烯在低于其熔化温度范围下熔融加工,且比常态的或缠结的第一超高分子量聚乙烯需要的模压成型时间少。

[0024] 术语“第一”、“第二”、“合成”等术语的使用的并不意味着任何特定的顺序,而是使用它们以确定单个元素。此外,术语第一,第二等或“合成”的使用不表示任何顺序或重要性,而术语第一,第二等用于将一个元素与另一元素区分开。

[0025] 本说明书中,词语“包含(comprise)”,或变形如“包含(comprises)”或“包含(comprising)”将理解为隐含包含阐述的元件、整体或步骤、或元素组、多个整体或步骤,但不排除任何其他元素、整体或步骤、元素组、多个整体或步骤。

[0026] 使用表述“至少”或“至少一个”是建议使用一个或多个元素或材料或数量,因为该使用可在本发明的实施例中以实现一个或多个要求的目的或结果。

发明内容

[0027] 根据本申请一方面,提供了一种制备易加工的超高分子量聚乙烯的方法,所述方

法包括向第一超高分子量聚乙烯中加入20~60%w/w的第二超高分子量聚乙烯和溶剂以获得混合物,所述第一超高分子量聚乙烯的平均分子量高于 1×10^5 g/mol,熔体弹性模量增加 >1.0 MPa,所述第二超高分子量聚乙烯的平均分子量至少为 2×10^6 g/mol,熔体弹性模量增加至多为1.0MPa,所述溶液的重量比例小于总聚合物重量的20%;通过熔融混合对所述混合物加压以获得合成易加工的超高分子量聚乙烯,所述易加工的超高分子量聚乙烯的熔体弹性模量增加 <1.0 MPa,热性能比所述第一超高分子量聚乙烯提高,且熔融加工温度低于其熔化温度。

[0028] 通常,所述溶剂的重量比例不超过10%,优选为不超过5%。

[0029] 通常,所述第一超高分子量聚乙烯和第二超高分子量聚乙烯和溶剂在 $110^{\circ}\text{C} \sim 160^{\circ}\text{C}$ 的温度范围内熔融混合。

[0030] 通常,所述溶剂选自由高沸点溶剂、低沸点溶剂及两者的任意组合组成的溶剂组。

[0031] 通常,所述溶剂为高沸点溶剂,所述溶剂选自由十氢化萘和石蜡组成的组。

[0032] 通常,所述溶剂为低沸点溶剂,所述溶剂选自由丙酮、异丙醇、甲基乙基酮及三者的任意组合组成的组。

[0033] 优选地,所述溶剂选自由十氢化萘、丙酮、石蜡及三者的任意组合组成的组。

[0034] 更优选地,所述溶剂是含水量在80ppm~700ppm范围内的丙酮。

[0035] 通常,所述第一超高分子量聚乙烯为熔化温度(T_m)在 $132^{\circ}\text{C} \sim 138^{\circ}\text{C}$ 范围内且熔化热(ΔH) $>120 \sim 140$ J/g范围内的缠结的超高分子量聚乙烯。

[0036] 通常,在所述第一超高分子量聚乙烯的熔化温度范围内或高于其熔化温度范围下熔融所述第一超高分子量聚乙烯。

[0037] 通常,所述第二超高分子量聚乙烯为解缠结的超高分子量聚乙烯。

[0038] 另一方面,本申请提供了一种根据本申请的方法制备的易加工的超高分子量聚乙烯,其特征在于,所述易加工的超高分子量聚乙烯的积聚的熔体弹性模量 <1.0 MPa,熔化温度(T_m) $>135^{\circ}\text{C}$ 且熔化热(ΔH) >130 J/g。

[0039] 通常,在大体低于所述易加工的超高分子量聚乙烯熔化温度的 128°C 下熔融加工。

附图说明

[0040] 图1显示出下述形态:

[0041] (A) 第一超高分子量聚乙烯(即常态的或缠结的);

[0042] (B) 第二超高分子量聚乙烯(即解缠结的);和

[0043] (C) 根据本申请的方法,通过在熔融混合器中将第一超高分子量聚乙烯和第二超高分子量聚乙烯熔融混合获得的混合基质,如由偏光显微镜(Polaroid Optical Microscopy)(POM)显示的;

[0044] 图2示出根据本申请的方法通过熔融混合下述物质得到的混合基质的熔体弹性模量增加:

[0045] (a) 重量比为70:30%的第一超高分子量聚乙烯(RIL-3)和第二超高分子量聚乙烯(RIL-1)(摩尔质量为3.5M);和

[0046] (b) 重量比为70:30%的第一超高分子量聚乙烯(RIL-3)和第二超高分子量聚乙烯(RIL-2)(摩尔质量为5.4M);

[0047] 图3示出了根据本申请的方法的(a)摩尔质量为4.0M的第一超高分子量聚乙烯(实验室聚合物)和(b)摩尔质量为3.9M的第二超高分子量聚乙烯(实验室聚合物)的积聚的熔体弹性模量(G')的比较;

[0048] 图4示出了根据本申请的具有(a)摩尔质量为5.4M(RIL-2)、(b)摩尔质量为3.5M(RIL-1)、和(c)摩尔质量为6.45M(RIL-4)的第二超高分子量聚乙烯,积聚的熔体弹性模量;

[0049] 图5示出了根据本发明由下述制备的模压片材的弹性模量增加:

[0050] (a)和(b)合成超高分子量聚乙烯基质,其中合成超高分子量聚乙烯通过将第一超高分子量聚乙烯和第二超高分子量聚乙烯以50:50%w/w熔融混合(CMS-1参照图5(a),CMS-2参照图5(b))获得,

[0051] (c)第二超高分子量聚乙烯;和

[0052] (d)根据本申请的商业的缠结的超高分子量聚乙烯(也指说明书中的Ticona,参照图5(d));

[0053] 图6示出了基于时间扫描模式的合成超高分子量聚乙烯基质的积聚的熔体弹性模量,其中,合成超高分子量聚乙烯基质通过根据本申请将摩尔质量为4.0M(RIL-3)的第一超高分子量聚乙烯与下述熔融混合得到:(a)摩尔质量为3.5M的第二超高分子量聚乙烯的第二超高分子量聚乙烯(RIL-1);和(b)摩尔质量为5.4M的第二超高分子量聚乙烯(RIL-2);和

[0054] 图7a,7b,7c示出了根据本申请的(a)第一超高分子量聚乙烯(常态的或缠结的), (b)第二超高分子量聚乙烯(解缠结的),和(c)通过将第一超高分子量聚乙烯和第二超高分子量聚乙烯熔融混合获得的合成超高分子量聚乙烯。

具体实施方式

[0055] 与“超高分子量聚乙烯”相关的优异性能使它们非常适合各种应用,但是极高的分子量和整个聚合物链的高缠结度,使得这些聚合物很难加工。公认的一些使用最广泛的用于改善超高分子量聚乙烯的加工性能的方法,特别是凝胶纺丝法涉及使用大量溶剂,如十氢化萘。然而,大体积溶剂的回收造成了严重的经济和环境问题。

[0056] 因此,本申请的发明人设想一种用于改善超高分子量聚乙烯的加工性能的有成本效益且更绿色的方法,该方法成功消除了现有技术方法的与使用大量溶剂相关的缺陷。

[0057] 根据本申请的一个方面,提供了用于制备易加工的超高分子量聚乙烯的方法。根据本申请的用于制备易加工的超高分子量聚乙烯的方法包括将第一超高分子量聚乙烯和最佳量的第二超高分子量聚乙烯与最小量的溶剂熔融混合,以获得合成易加工的超高分子量聚乙烯。

[0058] 本申请的方法中使用的第一超高分子量聚乙烯是一种具有差的加工性能的常态的/缠结的超高分子量聚乙烯。第一超高分子量聚乙烯仅能在其熔化温度或高于其熔化温度的温度(通常从132°C到145°C)和高压条件下熔融。积聚的熔体弹性模量值 $>1.0\text{MPa}$ 进一步证实了第一超高分子量聚乙烯的差的加工性能。

[0059] 本申请的方法中使用的第一超高分子量聚乙烯的重均分子量通常大于 $1 \times 10^5\text{g/mol}$ 。特别优选的分子量范围为 $2 \times 10^6 \sim 6 \times 10^6\text{g/mol}$ 。第一超高分子量聚乙烯的量通常在66%和80%之间变化。

[0060] 本申请的方法中使用的第二超高分子量聚乙烯是重均分子量通常在 1.0×10^6 至6

$\times 10^6 \text{g/mol}$ 之间变化的解缠结的超高分子量聚乙烯。积聚的熔体弹性模量值至多1.0MPa,优选为<1.0MPa证实了其高解缠结性质。根据本申请的方法加入第一超高分子量聚乙烯中的第二超高分子量聚乙烯和最佳量的溶剂改善了高度缠结的第一超高分子量聚乙烯的成核作用并促进超高分子量聚乙烯的合成易加工的改性基质(modified matrix)的形成,其与第一超高分子量聚乙烯相比具有大大提高的解缠结程度,并因此提高了加工性能。

[0061] 具有改善的加工性能的合成超高分子量聚乙烯的制备主要受第二超高分子量聚乙烯的浓度影响。第二超高分子量聚乙烯的量相对于第一超高分子量聚乙烯的重量通常在20~60%w/w范围内,优选为20~40%w/w,和最优选为20~30%w/w。

[0062] 通常,第一超高分子量聚乙烯与第二超高分子量聚乙烯和溶剂在110~160°C的温度范围内,优选在140~150°C的范围内,并且最优选在120~130°C的范围内熔融混合以获得共混物。该温度范围足以使该共混物熔融混合和化学结构转化。

[0063] 根据本申请的方法中使用的溶剂通常选自包括具有高沸点的溶剂和具有低沸点的溶剂的溶剂组。在一个实施方式中,高沸点溶剂特别优选为石蜡和十氢化萘。在另一个实施方式中,低沸点溶剂特别优选为丙酮。

[0064] 相比于本领域的已知方法,本申请的方法中使用的溶剂的量是相当低的。溶剂的量相对于该共混物的质量优选小于20%,优选为不超过10%,更优选为不超过5%。该方法中使用的溶剂用作增塑剂/膨松剂且它管理改性过程。当溶剂暴露于适当的温度下时,溶剂在使缠结的超高分子量聚乙烯的链松动中也起到关键作用。在压缩和成型期间,去除溶剂。溶剂的选择可取决于对成本、环境问题、安全性和其他经济或实际问题的考虑。然而,根据本申请的用作溶剂的所有种类表现出对待吸收到材料中的聚合物的足够的物理-化学亲和力并引起其膨胀。溶剂用作超临界流体,这允许溶剂快速扩散到聚合物中,并且可以从溶胀的聚合物中去除,例如通过降低压力和通过闪蒸。

[0065] 根据本申请的一个实施方式,5~10%的丙酮,优选为2~5%的丙酮,更优选为2~3%的丙酮用作溶剂,含水量在1000~2000ppm范围内,优选为400~700ppm,最优选为在100~200ppm之间。因为比其他溶剂低的沸点,丙酮可以很容易地从模压产品中除去。鉴于这一点,丙酮在本申请的方法中是特别优选的,其中,本发明的方法用于制造医疗级定向产品。要求该类最终定向产品中的残留溶剂的量极低,并要求制造商必须遵守由监管部门制定的严格的标准。

[0066] 除了基本要素,本申请的方法还包括加入各种赋形剂,赋形剂包括抗氧化剂、润滑剂、着色剂等。抗氧化剂在模压成型过程中保护聚合物免于降解。通常情况下,受阻酚类和仲胺用作主抗氧化剂。为本申请的目的是使用的主抗氧化剂的合适的和非限制性的例子包括烷基酚、亚烷基-双酚、硫代双酚、羟基苄基化合物、氨基酚和羟基苯基丙酸盐(hydroxyphenylpropionates)。其中使用最广泛的抗氧化剂是Irganox1010和Irgafos168。通常,主要的抗氧化剂的浓度在0.02%~1%的范围内变化。

[0067] 根据一个实施方式,本申请的方法涉及在制备共混物的过程中添加过氧化物,过氧化物的量的范围在500~1000ppm之间,更优选为200~400ppm,最优选为50~100ppm。加入过氧化物加速共混物模压成型期间的烧结/融化过程。过氧化物对环境条件非常敏感。温度稍微变化可导致其分解。因此,根据本申请使用的过氧化物选自FDA批准的线性结构/环状结构分子。可使用的市场上可买到的过氧化物包括Luperox101, Parkadox241。

[0068] 对根据本申请的方法获得的合成超高分子量聚乙烯进行进一步表征以评价其热性能、流变性能和机械性能。因此所评价的性能也与第一超高分子量聚乙烯和第二超高分子量聚乙烯比较。

[0069] 不同于加工性能差的第一超高分子量聚乙烯,根据本申请的方法制备的合成超高分子量聚乙烯是易加工的,且适于通过固体拉伸制备各种定向产品。

[0070] 根据本申请的方法制备的合成超高分子量聚乙烯的特征在于电流测定的重均分子量至少为 $1 \times 10^6 \text{ g/mol}$,优选为 $>0.50 \times 10^6 \text{ g/mol}$,且热性能比第一超高分子量聚乙烯提高。提高的热性能通常包括:熔化温度(T_m) $>135^\circ\text{C}$ 和熔化热 $>130 \text{ J/g}$ 。尽管具有比第一超高分子量聚乙烯提高的热性能,合成超高分子量聚乙烯在可在比其熔化温度低得多的温度下熔融加工。通常,合成超高分子量聚乙烯在 128°C 的温度下熔融加工。合成超高分子量聚乙烯在基本上低于其熔化温度的温度下熔融加工清楚地表明其比第一超高分子量聚乙烯改善的加工性能。此外,至多 1.0 MPa ,优选为 $<1.0 \text{ MPa}$ 的积聚的熔体弹性模量值也证实了合成超高分子量聚乙烯比第一超高分子量聚乙烯改善的加工性能。

[0071] 为了进一步评价合成超高分子量聚乙烯的改善的加工性能,合成超高分子量聚乙烯和第一超高分子量聚乙烯均通过在最佳压力、温度和拟定时间下使用模压成型技术熔融加工。合成超高分子量聚乙烯可在大体低于其熔化温度的温度下熔融加工,而第一超高分子量聚乙烯在其熔化温度或高于其熔化温度时是可熔融加工的。关于低熔融加工温度,合成超高分子量聚乙烯需要比第一超高分子量聚乙烯更短的模压成型时间。

[0072] 由合成超高分子量聚乙烯模压成型形成的模制品在其熔点以下仍然高度可拉伸,这表明,即使在指定最佳条件下熔融加工合成超高分子量聚乙烯,它仍具有低缠结密度。根据本发明的方法制备的合成超高分子量聚乙烯还具有良好的熔化和烧结性能。在下述条件下的烧结过程是相当有效的: $90 \sim 140^\circ\text{C}$ 的温度范围,优选为 $110 \sim 130^\circ\text{C}$,最优选为 $120 \sim 128^\circ\text{C}$,压力范围在 $50 \sim 400 \text{ kg}$,优选为 $50 \sim 350 \text{ kg}$ 和最优选为 $50 \sim 300 \text{ kg}$ 。模压成型过程的时间周期通常保持在 $4 \sim 8 \text{ hrs}$ 之间,优选为 $4 \sim 6 \text{ hrs}$,最优选 $3 \sim 4 \text{ hrs}$ 。

[0073] 尽管该方法的起始物料的主要部分是缠结的超高分子量聚乙烯(其构成总起始物料的 65% ,优选为大于 70% ,更优选为大于 80%),生成的改性合成是解缠结的超高分子量聚乙烯的单实体,即合成超高分子量聚乙烯具有良好的熔化和烧结性能。

[0074] 本申请的合成超高分子量聚乙烯的储能模量和熔体粘度比缠结的超高分子量聚乙烯的相应的值低。本申请的合成超高分子量聚乙烯的储能模量低于 6000 Pa ,而其熔体粘度通常小于 $60000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0075] 用于评价合成超高分子量聚乙烯的加工性能的一个参数是其拉伸性能。已发现,根据本发明的方法使用丙酮作为溶剂在 133°C 下制备的合成超高分子量聚乙烯的压缩片材的拉伸性能是在所述温度下进行拉伸的初始长度的约30倍。拉伸速度根据拉伸方式和聚合物的分子量及成分而变化,并且其可以被适当地确定。

[0076] 在间歇拉伸情况下,拉伸速度通常在 $1 \sim 600 \text{ mm/min}$ 的范围内,优选为 $1 \sim 300 \text{ mm/min}$,更优选为 $5 \sim 50 \text{ mm/min}$ 。在连续拉伸的情况下,拉伸速度通常在 $0.1 \sim 500 \text{ m/min}$ 的范围内,优选为 $1 \sim 200 \text{ m/min}$,更优选为 $10 \sim 200 \text{ m/min}$ 。从经济角度来看,优选设定高拉伸速度。需要尽量提高拉伸比,因为较高的拉伸比导致较高的强度模量和拉伸模量。

[0077] 根据本申请制备的合成超高分子量聚乙烯对通过在压力和拟定温度的独特组合

下、时间周期显著减小的烧结或压缩过程制造定向产品(即录音带、纤维、薄膜等)是有用的。

[0078] 根据本申请的另一方面,提供了一种用本申请的合成超高分子量聚乙烯制造定向产品的方法。本发明人已惊奇地发现,与在定向产品制造过程中将本发明的合成超高分子量聚乙烯作为起始物料相关的独特优势。已经发现,在根据本申请的方法制造定向产品的过程中,省略了热处理的方法步骤。这是因为,本申请的方法将聚合物保持在解缠结的热力学亚稳熔体形式(disentangled thermodynamically metastable melt form)足够长的时间,而这又改善了材料的加工性能。

[0079] 导致储存平衡模量 G^* 达到约2.0MPa的终值(其表示高缠结的超高分子量聚乙烯)下的缠结增加的时间大部分情况下取决于聚合物的升温速度(THETA)。当观察依赖关系,增加时间随THETA减小而增加。如果需要延长处理时间窗口,THETA优选为至多为5K/分钟;甚至更优选为1K/分钟。

[0080] 另外 G^* 的初始值是很重要的。第一超高分子量聚乙烯的 G^* 越低,达到 $G^*=2.0$ MPa的的时间越长。因此,优选的是,第一超高分子量聚乙烯的 G^* 的初始值是至多0.75MPa。对于具有特定催化体系的给定的聚合反应,得到的 G^* 初始值通常较低,具有较低的聚合反应温度。虽然从机械性能的角度来看,所需的 G^* 的终值是2.0(充分缠结的材料),为加工第一超高分子量聚乙烯 G^* 必须低于1.5MPa,更优选为低于1.2MPa。

[0081] G^* 增加时间可以通过聚合温度和/或加工的升温速度延长或减少。事实上,成形过程中 G^* 值的增加越慢,对第一超高分子量聚乙烯的加工性能越好,因为它阻碍缠结增加。因此,成形过程中在 G^* 增加的速度(v)优选为小于3MPa/hr,更优选为甚至小于0.5MPa/hr。

[0082] 成形后, G^* 达到的值上升至其约2.0MPa的终值。完成此步骤的速度可高达情况允许的高值。这可通过增加升温速度来实现。最终温度优选为不超过450K。

[0083] 将在下文参照非限制性实施例解释本文的实施方式及各特征和优点的细节。省略了众所周知的成分和加工技术的描述,以避免不必要地混淆这些实施例。本文所使用的示例仅用于促进理解可实施这些实施例的方法,并进一步使本领域的技术人员实施这些实施例。因此,这些例子不应当解释为限制这些实施例的范围。

[0084] 实施例1:

[0085] 具有高缠结度的第一超高分子量聚乙烯(下文称为第一UHMWPE)和不同分子量的具有高解缠结度的第二超高分子量聚乙烯(下文称为第二UHMWPE)用于制造合成易加工的超高分子量聚乙烯(下文称为合成UHMWPE)。除了上述超高分子量聚乙烯,还使用最佳量的十氢化萘以及如抗氧化剂(Irganox 1010)的赋形剂,以防止在改性阶段降解。

[0086] 对根据实施例1的方法获得的合成超高分子量聚乙烯进行进一步表征以评价其热性能、流变性能和机械性能。所评价的性能还与第一超高分子量聚乙烯和第二超高分子量聚乙烯的相应性能相比较。

[0087] 通过来自TA instruments的流变动态分析仪(Rheometrics Dynamic Analyser)(RDA-III)使用8mm直径的平行板进行流变分析以研究在时间扫描模式下的模量增加。分析条件保持如下:温度:160℃和180℃,应变:0.5%,频率:10rad/s。0.7至1毫米厚的模压聚合物片材被用于分析。还通过使用8mm平行板状在不同的等温条件下(160~200℃)测量频率扫描模式下的积聚的熔体弹性模量。采用TTS法获得主曲线,以通过使用Orchestrator软件

来计算聚合物的分子量和分子量分布。通过使用差示扫描量热法 (DSC) 测量合成UHMWPE的熔化温度 (T_m)。通过将5mg的聚合物样本在 N_2 气氛下以 $10^\circ C/min$ 的升温速度从环境温度加热至 $250^\circ C$,在DSC 2910/Q2000 MDSC (M/s.TA instruments,USA) 上分析该样本。第一超高分子量聚乙烯、第二超高分子量聚乙烯和合成超高分子量聚乙烯的分子量 (MW) 和热性能总结在表1中。也使用作为商业参考样本的Ticona。

[0088] 表1:第一超高分子量聚乙烯和第二超高分子量聚乙烯的分子量&热性能

[0089]

UHMWPE 聚合物	MW (百万)	BD (g/cc)	结晶度 (%) (DSC ΔH 值)	熔化吸热	
				$T_m(^\circ C)$	$\Delta HT_m(J/g)$
RIL-1	3.50	0.08	67.23	143	197
RIL-2	5.40	0.07	63.13	143	185
RIL-4	6.45	0.09	64.50	145	192
RIL-3	4.00	0.41	47.85	142	140
Ticona	4.10	0.42	47.60	134	139

[0090] RIL-1,RIL-2和RIL-4:第二超高分子量聚乙烯(实验室合成);

[0091] RIL-3:第一超高分子量聚乙烯(实验室合成);和

[0092] Ticona:商业的超高分子量聚乙烯。

[0093] 通过在10%十氢化萘和0.25% Irganox1010存在下将第一UHMWPE (4M) 和第二UHMWPE以70:30的重量比混合以制备出两个不同的5克批量制剂。在第一批中,使用3.5M摩尔质量的第二UHMWPE(即R 1),而在第二批中,使用5.4M的第二UHMWPE(即R 2)。然后将所获得的制剂在 $120^\circ C$ 以25rpm熔融混合30分钟,以获得易加工的超高分子量聚乙烯的合成聚合物基质。在两种制剂中,所得产品转化成纤维材料,但在这里进一步讨论第一批调查的结果。在第一批的情况下,其中使用4M摩尔质量的第一UHMWPE和3.5M摩尔质量的第二UHMWPE,发现全部质量转化成纤维材料,如偏光显微镜照片(参照附图1(c))所示。UHMWPE的合成易加工聚合物基质的解缠结性质由其熔体弹性增量值(如图2所示)证实。

[0094] 第一UHMWPE和第二UHMWPE以70:30重量比的典型共混物与硬脂酸钙和已知的凝胶纺丝成分的比较示于表-2。

[0095] 表-2:凝胶&固体拉伸组分的比较

[0096]

方法	典型成分			评价
	聚合物 (g)	十氢化萘 (g)	硬脂酸钙 (Cast in) (ppm)	
凝胶拉伸法 (凝胶纺丝法)	1.0	100	0	能够伸展至许多褶皱
固体拉伸法 (Solid stretching)	1.0	0.05-0.15	250-300	环境友好, 混合基质固体可拉伸

[0097]

(干式纺丝法)				
---------	--	--	--	--

[0098] 同样,单独的聚合物,即第一UHMWPE和第二UHMWPE分别在与上述相同的工艺条件下熔融混合。用偏光显微镜对所得的相应合成聚合物基质进行检查。发现由第一超高分子量聚乙烯熔融混合获得的聚合物基质没有转化为纤维形式(参见附图-1(a)),而由第二UHMWPE熔融混合获得的聚合物基质易转化为纤维材料(参考附图-1(b))。

[0099] POM照片明显区分第一UHMWPE、第二UHMWPE和根据实施例-1的方法获得的合成UHMWPE的形态(参考附图-1)。

[0100] 此外,附图3显示出第二UHMWPE (MW3.90M) 和第一UHMWPE (4M) 的弹性模量(G') 增加的比较。与根据实施例1的方法获得的合成易加工的UHMWPE不同,没有观察到第一UHMWPE弹性增加。此外,不同摩尔质量的第二UHMWPE (即RIL-1:3.5M; RIL-2:5.4M; 和RIL-4:-6.45M) 的弹性增加特性(如附图4中显示的) 也证实了合成UHMWPE的相似解缠结特性。

[0101] 此外,进一步使用分别得自第一UHMWPE、第二UHMWPE和得自第一UHMWPE和第二UHMWPE的共混物的聚合物基质制备模压片材(CMS)。在最佳压力、温度和拟定时间下制备模压片材。各工艺条件概括于表-3。然后表征所得的模压片材的流变性能和热性能,如表-4中描述的。

[0102] 表-3:制备超高分子量聚乙烯片材的模压成型工艺条件。

[0103]

样品 (单一的和混合的)	周期序号 (No's of cycles)	温度(0C)	压力 (kg)	时间(分钟)
RIL-1	第一	128	65	10
	第二	128	220	30
RIL-2	第一	128	65	10
	第二	128	220	30
RIL-3	第一	140	250	10
Ticona	第一	140	250	10
RIL-3+RIL-1	第一	128	65	10
	第二	128	220	30

[0104]

RIL-3+RIL-2	第一	128	65	10
	第二	128	220	30

[0105] RIL-1和RIL-2: 第二UHMWPE;

[0106] RIL-3: 第一UHMWPE;

[0107] RIL-3+RIL-1和RIL-3+RIL-2:合成UHMWPE

[0108] 批量大小:5克;十氢化萘:10%;Parkadox:100ppm;Irganox-1010:0.25%,硬脂酸钙(Cast):250ppm

[0109] 表4:模压片材的热性能

[0110]

UHMWPE	MW-百万	DSC, (°C)			DSC, (J/g)		熔融混合前的形态	熔融混合后的形态 / C-模 (C-Mold)
		T _{m1}	T _{m2}	T _c	ΔHT _{m1}	ΔHT _{m2}		
RIL-1	3.50	148	135	117	190	132	蓬松的 (flppy)	纤维状/片状
RIL-2	5.4	147	134	116	189	122	蓬松的 (fluppy)	纤维状/片状
RIL-3	4.0	133	133	112	138	141	粉末	粉末/片状
RIL-3+RIL-1	4+3.5	149	137	118	190	124	蓬松的&粉末	纤维状/片状
RIL-3+RIL-2	4+5.4	148	136	117	187	123	蓬松的粉末	纤维状/片状
Ticona	4.10	137	136	118	139	137	粉末	粉末/片状

[0111] 批量大小:5克;十氢化萘:10%;Parkadox100ppm;Irganox-1010:0.25%,硬脂酸钙:250ppm

[0112] 由DSC测量的第一UHMWPE、第二UHMWPE和合成UHMWPE的模压片材的T_m、T_c和相应的热焓(ΔH(J/g))的比较示于表-4中。表-4所示的数据证实,第二UHMWPE单独&混合改性状态均表现出高熔化温度(147/149°C)和熔化热(180-210J/g)。

[0113] 示于表-1、3和4中的积聚的熔体弹性模量及低堆积密度,以及不同的热性能和流变性能证实了合成UHMWPE的解缠结性质。用于改性第一UHMWPE所需的十氢化萘的量明显低于典型凝胶纺丝组分(表2)所需的量。

[0114] 实施例2:

[0115] 制备一批5克的以50:50的重量比包含第一UHMWPE (2.5M) 和第二UHMWPE (5.7M) 混合物。还向该共混物中加入含有100ppm Parkadox24和0.25%的Irganox-1010的5%的十氢化萘,以获得混合物。然后将所得的混合物以类似于实施例1所描述的工艺条件熔融混合以获得合成易加工的UHMWPE。合成UHMWPE模压成型为片材。第二UHMWPE和Ticona聚合物的模压片材(参照样品)也在示于表-5中的最佳工艺条件下制备。通过DSC基于时间扫描模式和热变形模式表征模压片材的熔体流变性能以证实第一UHMWPE转化为合成易加工的超高分子量聚乙烯,因为改性后缠结性能显著减低。

[0116] 流变性能显示出熔体弹性模量增加特性,T_m,T_c&热焓随其上升。这显示在基于表5的附图5中。

[0117] 表5:不同工艺条件下模压片材的热性能

[0118]

样本	第一 UHMWPE +第二 UHMWPE (wt %)	T _{m1} °C	ΔH J/g	T _{m2} °C	ΔH J/g	T _c °C	ΔH J/g	模压成型条件
CMS-1	50:50	149	191	139	115	118	92	周期-1:128°C/ 60kg ; 10 min; 周期-2: 128 °C/ 170 kg , 50 min
CMS-2	50:50	137	122	131	125	118	88	单次注塑 (Single shot) : 138°C/ 350kg; 10 min
CMS-3	0:100	150	183	139	97	116	75	周期-1:128°C/ 60kg; 10 min; 周期-2: 128°C/170 kg , 50 min
CMS-4	Ticona	139	137	133	127	117	82	单次注塑: 138°C/ 350kg; 10 min

[0119] CMS:模压片材

[0120] 批量大小:5克;十氢化萘:5%;Irganox 1010:0.25%;硬脂酸钙:250ppm。

[0121] 表6:模压成型的超高分子量聚乙烯片材的流变性能

[0122]

样本	第一 UHMWPE +第二 UHMWPE (wt%)	储能模量 G' (Pa) x 10 ⁵	损耗模量 G'' (Pa)	正切角 (tan delta)	粘度 (Pa·S)
CMS-1	50:50	6.19	28425	0.0459	61994
CMS-2	50:50	5.8	1.21 x 10 ⁵	0.20871	59315
CMS-3	0:100	8.83	1.63 x 10 ⁵	0.18459	89831
CMS-4	Ticona	10.9	2.215 x 10 ⁵	0.20208	1.118 x 10 ⁵

[0123] 批量大小:5克;十氢化萘:5%;Irganox 1010:0.25%;和硬脂酸钙:250ppm。

[0124] 表6提供了第一UHMWPE、第二UHMWPE和合成UHMWPE的熔体流变性能比较。这些结果进一步证实第一UHMWPE和第二UHMWPE的共混物转化为存储模量(G')值和熔体粘度(η:Pa-

S) 比第一UHMWPE (参照样品Ticona) 低的合成UHMWPE的单一实体。

[0125] 实施例3:

[0126] 在这个例子中, 第一UHMWPE (2.7M) 和第二UHMWPE (3.9M) 的重量比为80:20的共混物在表-7中总结的给定条件下模压成型。通过DSC表征模压片材的热性能。发现当压力条件改变为片材-B时, 表现出比表7中显示的第二UHMWPE和合成UHMWPE低的 T_m 。

[0127] 表7: 模压片材的热性能

[0128]

样本	T_{m1} °C	ΔH J/g	T_{m2} °C	ΔH J/g	T_c °C	ΔH J/g
CMS-A	149	191	139	115	118	92
CMS-B	137	122	131	125	118	88
CMS-C	150	183	139	97	116	75

[0129] CMS-A: 第二UHMWPE+第一UHMWPE:60kg/10min;170kg/50min,128°C。

[0130] CMS-B: 第二UHMWPE+第一UHMWPE:300~350kg/10min;在138°C单次注塑。

[0131] CMS-C: 第二UHMWPE重:60kg/10min;170kg/50min,128°C。

[0132] 实施例4:

[0133] 用如实施例-1中提到的具有类似组分的第一UHMWPE和第二UHMWPE制备模压片材, 使用5%十氢化萘在250ppm硬脂酸钙存在下在类似的压缩条件下, 有或没有稳定剂。在下述最佳条件下模压成型合成UHMWPE。合成易加工的超高分子量聚乙烯表现出与使用或不使用稳定剂的第二UHMWPE类似的性能, 该性能由积聚的熔体弹性模量和更高的 T_m (参见表8和附图6) 证实。

[0134] 表8: 模压片材的热性能

[0135]

样本	T_{m1} °C	ΔHT_{m1} J/g	T_{m2} °C	ΔHT_{m1} J/g	T_c °C	ΔHT_c J/g
CMS-5A	149	190	138	116	117	90
CMS-5B	150	191	140	115	118	89
CMS-DUHMWPE	150	183	139	97	116	75

[0136] 批次:5克; 第一UHMWPE: 第二UHMWPE-70:30wt%; 十氢化萘:0.500克; Irganox-1010:0.25%。

[0137] CMS-5A: 合成UHMWPE的模压片材 (有稳定剂): 65kg Pr/10min-220kg Pr/30min, 128°C; Irganox1010:0.25%

[0138] CMS-5B: 合成UHMWPE的模压片材 (无稳定剂): 65kg Pr/10min.220kg Pr/30min, 128°C。

[0139] CMS-DUHMWPE: 第二UHMWPE的模压片材 (CMS)。

[0140] 实施例-5:

[0141] 如实施例-3中描述的, 在表-9所示的条件下在3%的丙酮中将具有相同MW的第一

UHMWPE和第二UHMWPE的共混物模压成型。流变曲线显示在附图7中。这些共混物还表现出如由熔体流变性能和热性能(分别参照表-9和附图-7)证实的解缠结性能。类似十氢化萘丙酮也相当有效,它对于合成UHMWPE和第二UHMWPE表现出急剧上升的熔体弹性。

[0142] 表9:压缩成型条件&热性能

[0143]

模 压 成 型 UHMWPE 样本	成分的百分比	DSC: T _m °C	ΔH J/g	模压成型条件
第一 UHMWPE	100	132	128	145°C / 350 kg & 25

[0144]

				min; 很好的熔化 (fusion)
第二 UHMWPE	100	147	182	130°C / 350 kg & 25min; 很好的熔化
合成-UHMWPE	80:20 重量计	149	183	130°C / 350 kg & 25min; 很好的熔化

[0145] 包含第一UHMWPE和第二UHMWPE的共混物向合成UHMWPE的转化显示出类似于反应级第二UHMWPE表现出的弹性增加,而第一UHMWPE没有表现出这样的上升模式(参照附图7a, 7b, 7c)。由DSC评价的热性能表明,合成UHMWPE的T_m和热焓比第一UHMWPE的T_m和热焓高得多。

[0146] 实施例-6:使用构成为50:50的第一UHMWPE (4M) 和第二UHMWPE (4.6) 的5克批量共混物,用10%十氢化萘和0.25%的Irganox-1010制造合成UHMWPE。在最佳条件下制备合成UHMWPE模压片材,并分别制备第一UHMWPE和第二UHMWPE的模压片材作为参考样本。热性能证实了共混物转化成合成UHMWPE,当样本在时间扫描模式下进行时合成UHMWPE显示出弹性增加性能。结果示于表-10。

[0147] 表10:不同的模压成型条件下模压成型的片材的热性能

[0148]

模压成型 UHMWPE 样本	成分的百分比	DSC: ΔHT _m 0C	T _c °C	ΔH T _m J/g	模压成型条件
第一 UHMWPE	100	132	115	128	145 °C / 350 kg & 25 min; 很好的熔化
第二 UHMWPE	100	152	117	182	130°C / 350 kg & 45 min; 很好的熔化
合成 UHMWPE	50:50 重量计	151	118	183	130°C / 350 kg & 45 min; 很好的熔化

[0149] 实施例7:

[0150] 使用3.5%的十氢化萘和0.25%的Irganox-1010在不同的压缩条件下制备模压片

材,该模压片材的第一UHMWPE (4M) 和第二UHMWPE (4.5M) 具有最佳配比 (65:35按重量计)。结果列于表11中。热性能和熔体流变性能证实了在适于制造磁带或其他高韧性定向产品的共混物固体改性后合成UHMWPE的形成。

[0151] 表11:不同的压缩成型条件下的模压片材的热性能

[0152]

UHMWPE-C MS 样本	成分的百分比	DSC: Tm 0C	Tc 0C	ΔH J/g	模压成型条件
第一 UHMWPE	100	132	115	128	145°C/250kg & 25min; 很好的熔化
第二 UHMWPE	100	152	117	182	在 1 st 周期: 129°C/90 kg, 2 min; 129°C/325 kg, 15 min; 很好的熔化
合成 UHMWPE	65:35 重量计	151	118	183	在 1 st 周期: 129°C/90 kg & 2 min; 129/325 kg, 15 min; 很好的熔化

[0153] CMS:模压片材

[0154] 实施例8:

[0155] 使用3.5%的十氢化萘和0.25%的Irganox-1010在不同的压缩条件下制备模压片材,该模压片材的第一UHMWPE (4M) 和第二UHMWPE (4.5M) 具有最佳配比 (75:25按重量计)。结果列于表-12。热性能和熔体流变性能证实了在共混物改性后具有高解缠结度的合成UHMWPE的形成。

[0156] 表12:不同的压缩成型条件下的压塑片材的热特性

[0157]

UHMWPE-CMS 样本	组分的百分比	DSC: Tm0C	Tc 0C	ΔH J/g	模压成型条件
第一 UHMWPE	100	132	115	128	145°C/250 kg & 25min; 很好的熔化
第二 UHMWPE	100	152	117	182	在 1 st 周期: 128 °C/350 kg & 10 min; 2 nd 周期: 135/350 kg, 10 min; 很好的熔化
合成 UHMWPE	75:25 重量计	146	118	180	在 1 st 周期: 128 °0C/350 kg & 10 min i; 2 nd 周期: 135/350 kg, 10 min; 很好的熔化

[0158] 对比实施例:

[0159] 分别用10%十氢化萘和0.25% Irganox1010将第一UHMWPE (4M) 和第二UHMWPE (3.5M) 以70:30混合制备5g批次制剂。整个组合物在室温下完全混合,然后预分析完全混合

的材料的热、堆积密度和形态。

[0160] 将聚合物混合物在120℃的最适温度下和25rpm进一步熔融混合30分钟,以获得超高分子量聚乙烯的合成易加工聚合物基质。也表征超高分子量聚乙烯的合成聚合物基质。通过在室温下混合第一UHMWPE和第二UHMWPE获得的聚合物混合物与第一UHMWPE和第二UHMWPE熔融混合后获得的聚合物基质的热性能和形态特征明显不同,从表-13所列的结果证实。热性能还证实聚合物基质的解缠结性的显著降低,也因此证实易加工聚合物基质的解缠结性的显著降低。

[0161] 表13:熔融混合前后混合基质的热性能和形态特征

[0162]

样本状态	UHMWPE-I % 以重量计	UHMWPE-II % 以重量计	Tm 0C	ΔH J/g	堆积密度	形态
熔融混合前	70	30	119	89	0.37	粉末 / 非纤维状
熔融混合后	70	30	148	182	0.28	纤维状

[0163] 批量大小:5克;十氢化萘:10%;Parkadox100ppm;Irganox-1010:0.25%,硬脂酸钙:250ppm

[0164] 技术优势

[0165] 本申请涉及一种用于制备易加工的超高分子量聚乙烯的方法,具有以下技术优点:

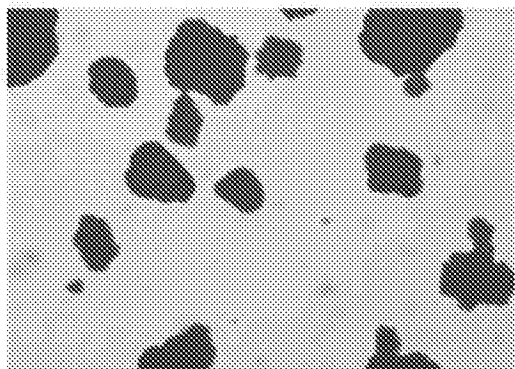
[0166] (1) 使用溶剂的量大幅降低,

[0167] (2) 使用最佳量的解缠结超高分子量聚乙烯添加剂以改善缠结的超高分子量聚乙烯的加工性能,并

[0168] (3) 合成超高分子量聚乙烯具有比缠结的超高分子量聚乙烯更好的热性能。

[0169] 提到的各种物理参数、尺寸或数量的数值只是近似值,并可设想比分配给参数、尺寸或数量的数值高/低/的值落入本发明的保护范围内,除非在说明书中有明确的相反声明。

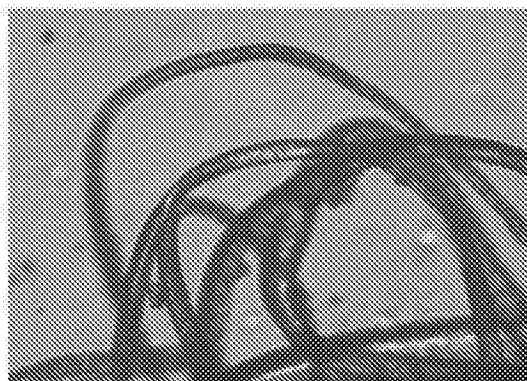
[0170] 具体实施例的上述描述将在此充分地揭示实施方式的一般性,其他人可以通过运用现有的知识,容易地修改和/或调整以应用于各种应用,这些具体实施方式不脱离一般构思,并因此这样的调整和修改应当并用于包括在本申请的实施例的等同物的含义和范围内。但是应当理解的是,这里使用的措辞或术语是为了描述的目的,而非限制。因此,尽管这里的实施方式用优选实施例描述,本领域的技术人员将认识到,本文的实施例可以在本文所述的实施例的精神和范围内进行修改和实施。



(A)



(B)



(C)

图1

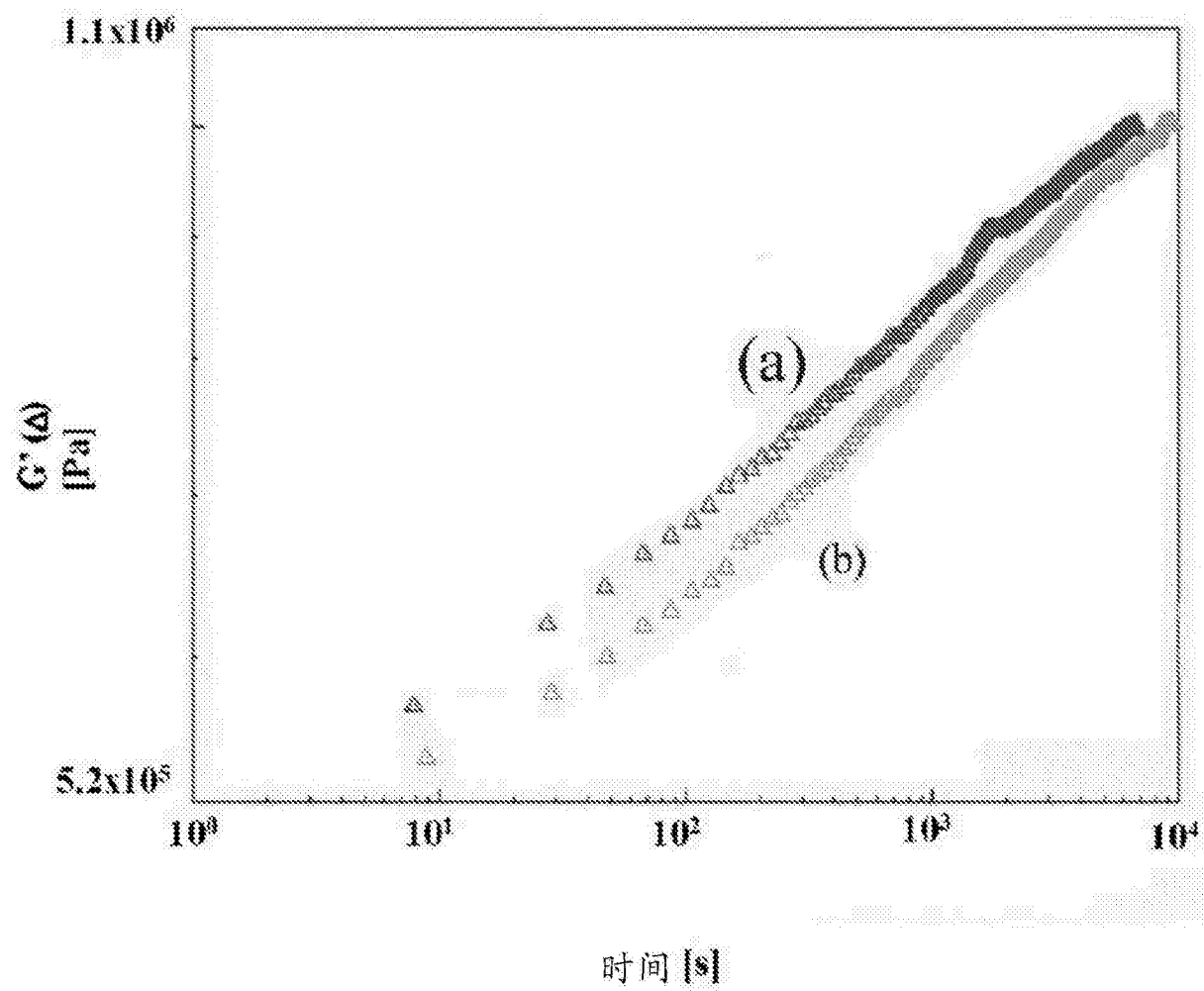


图2

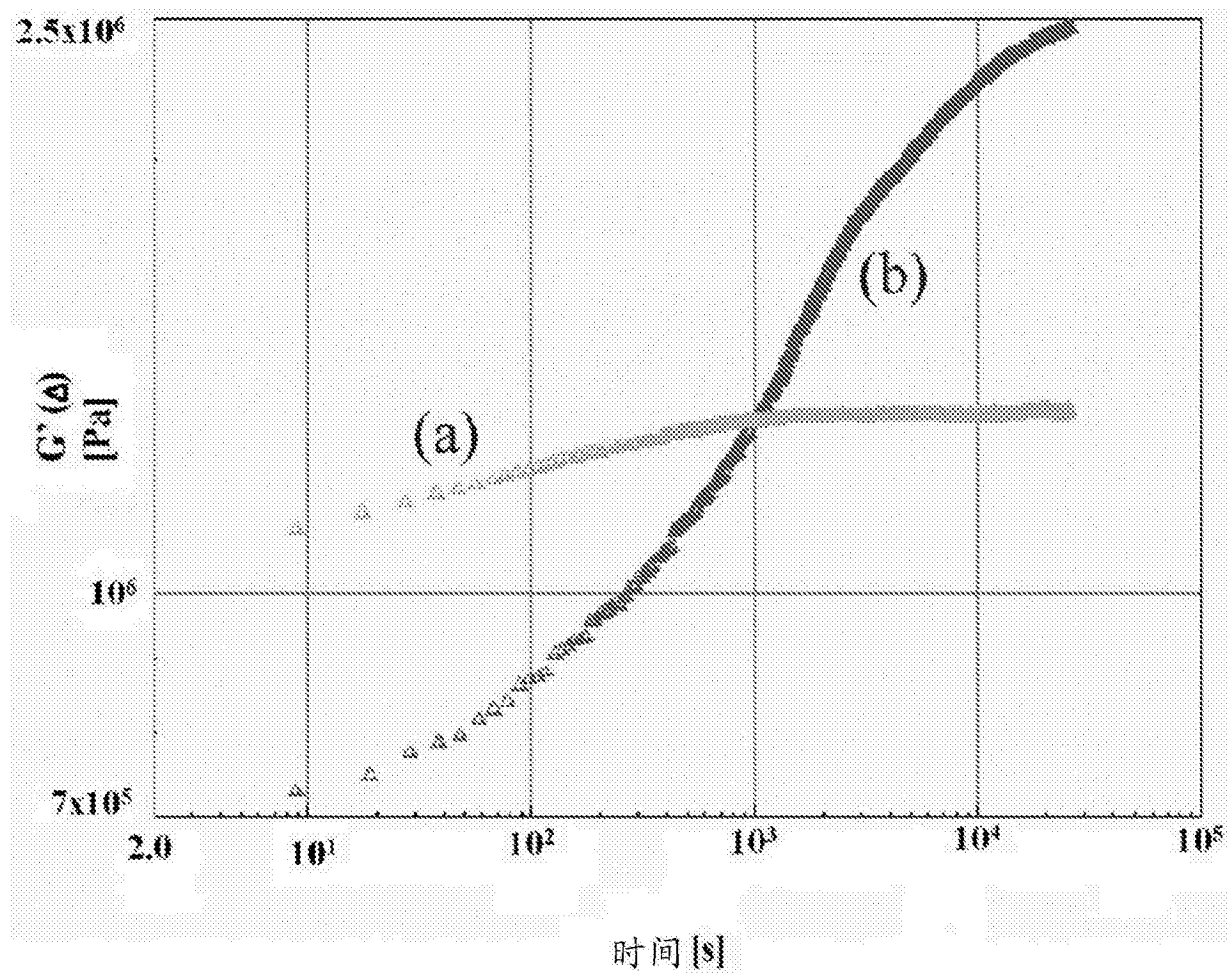


图3

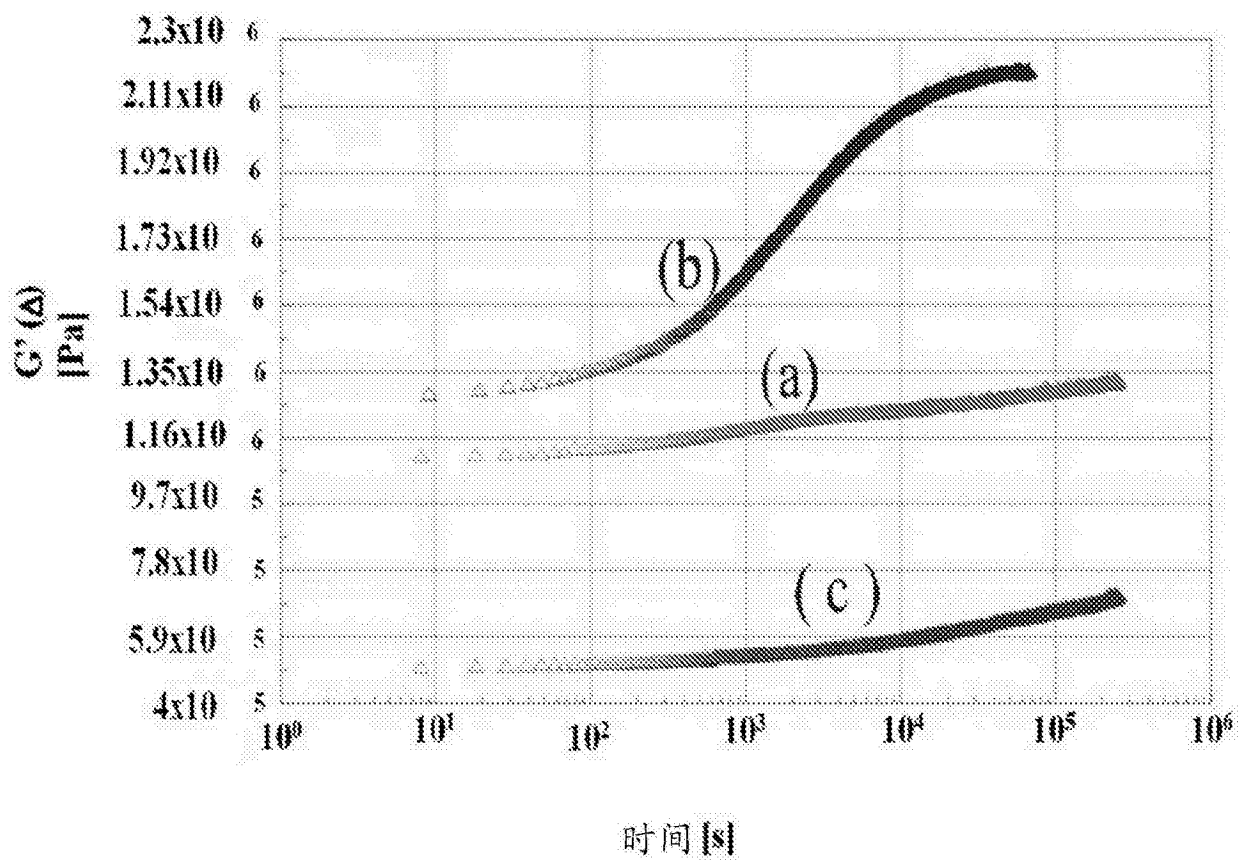


图4

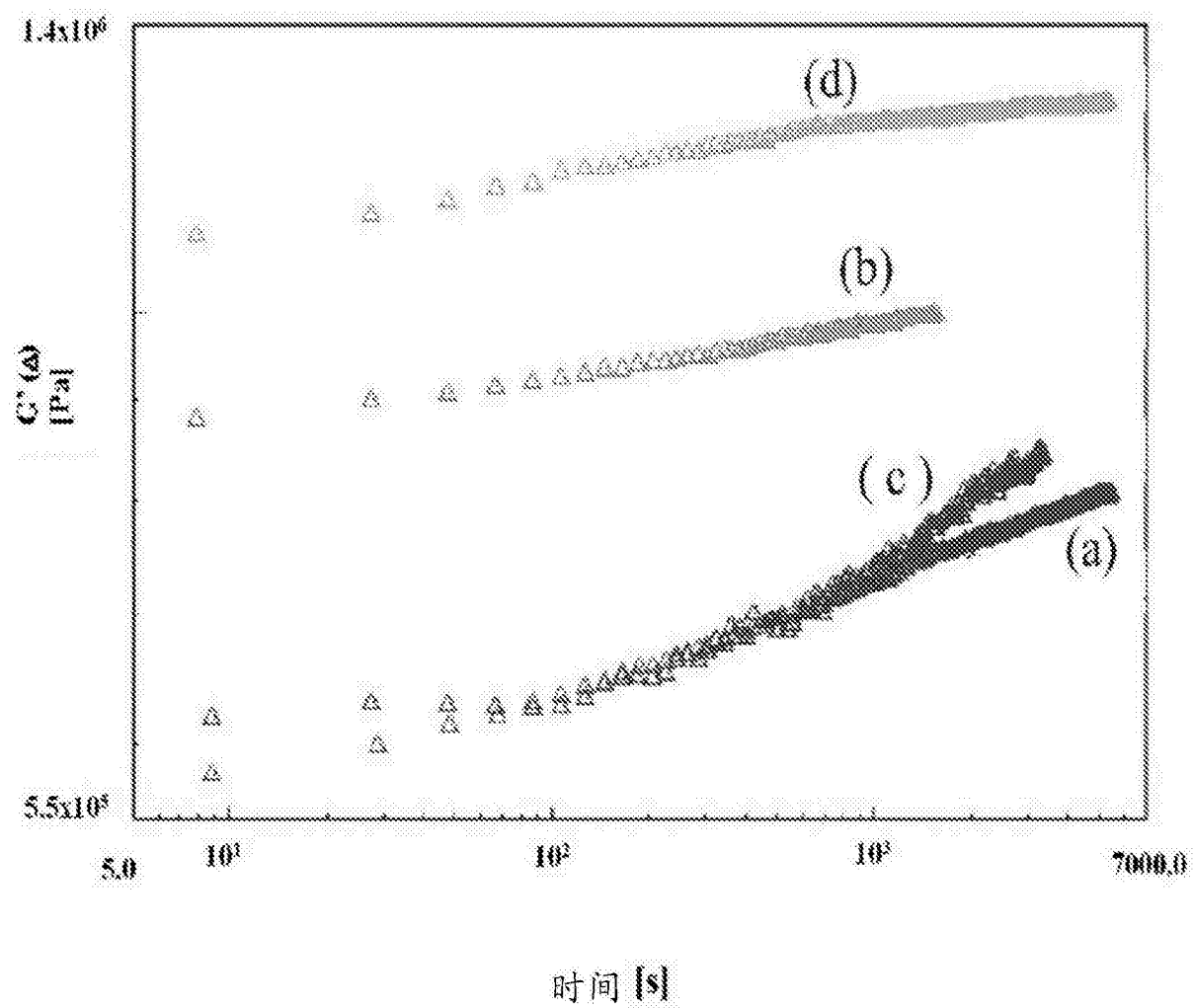


图5

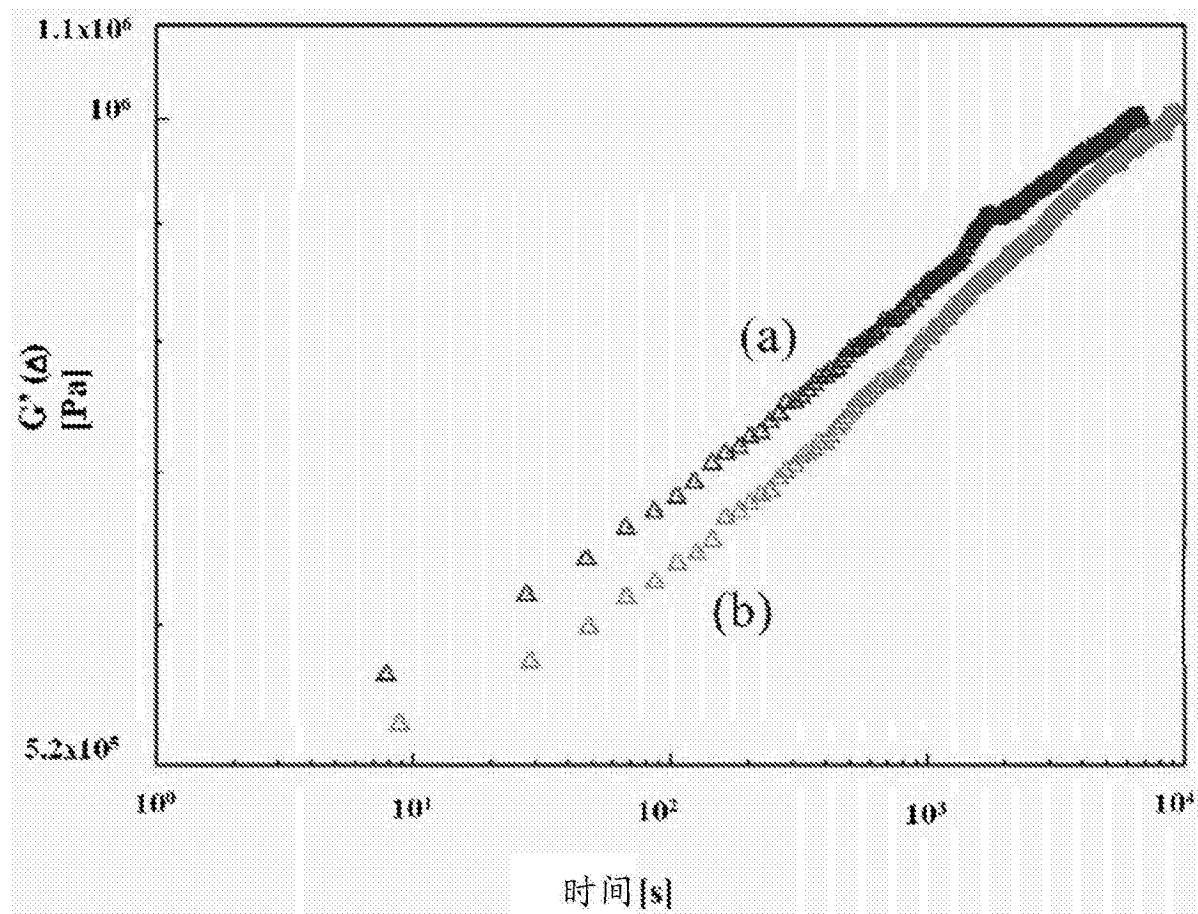


图6

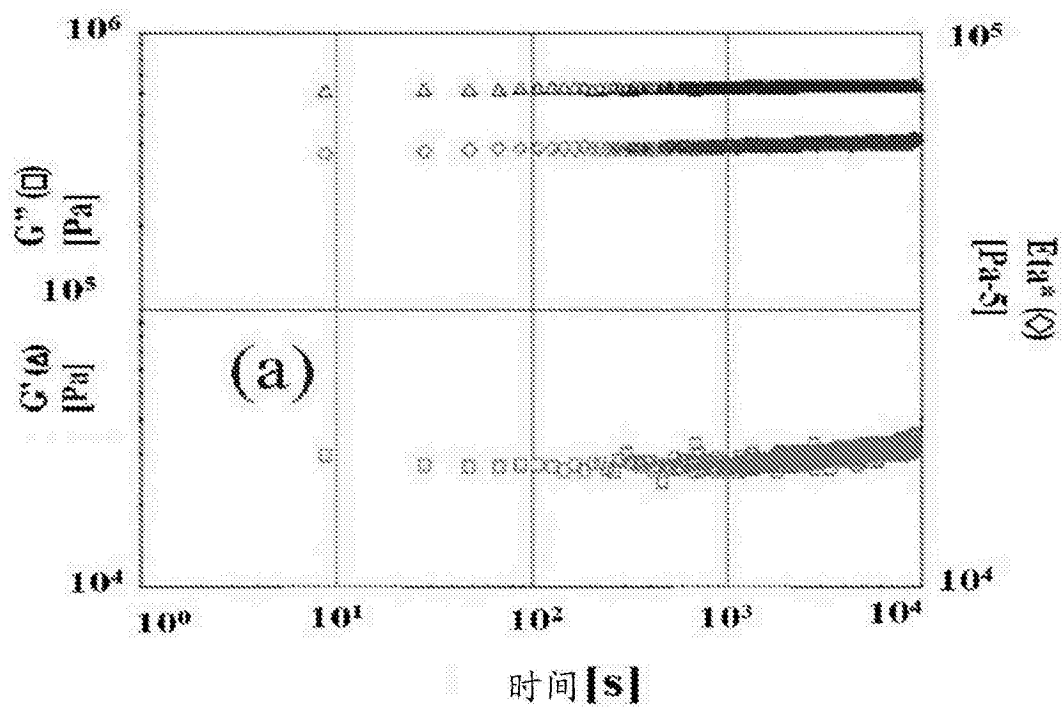


图7a

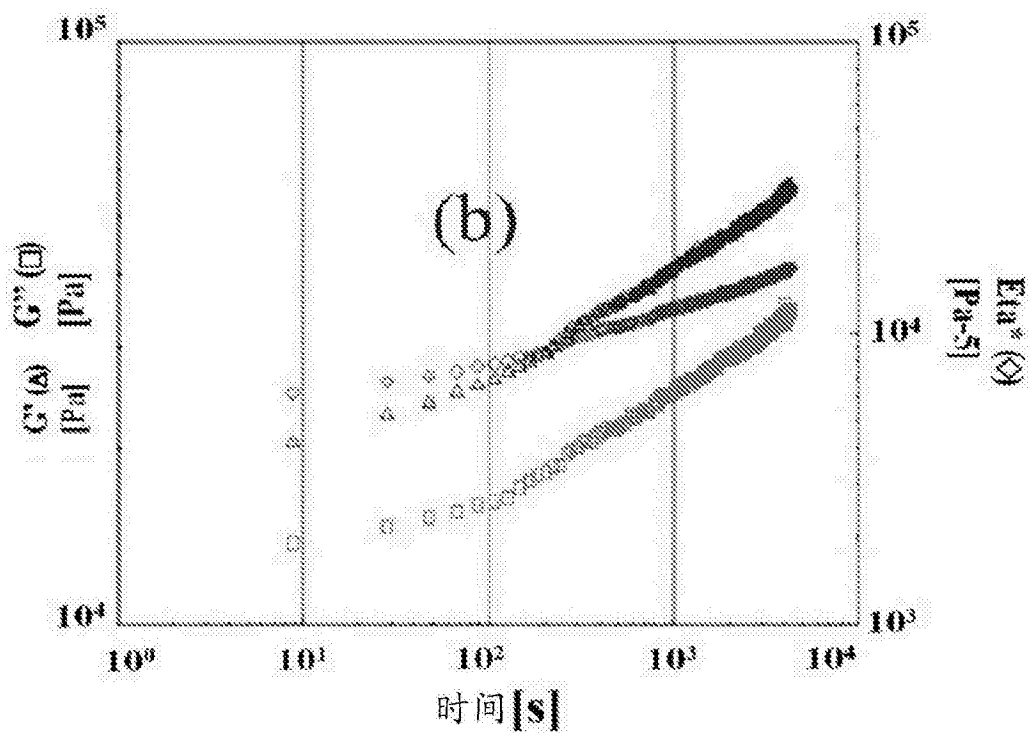


图7b

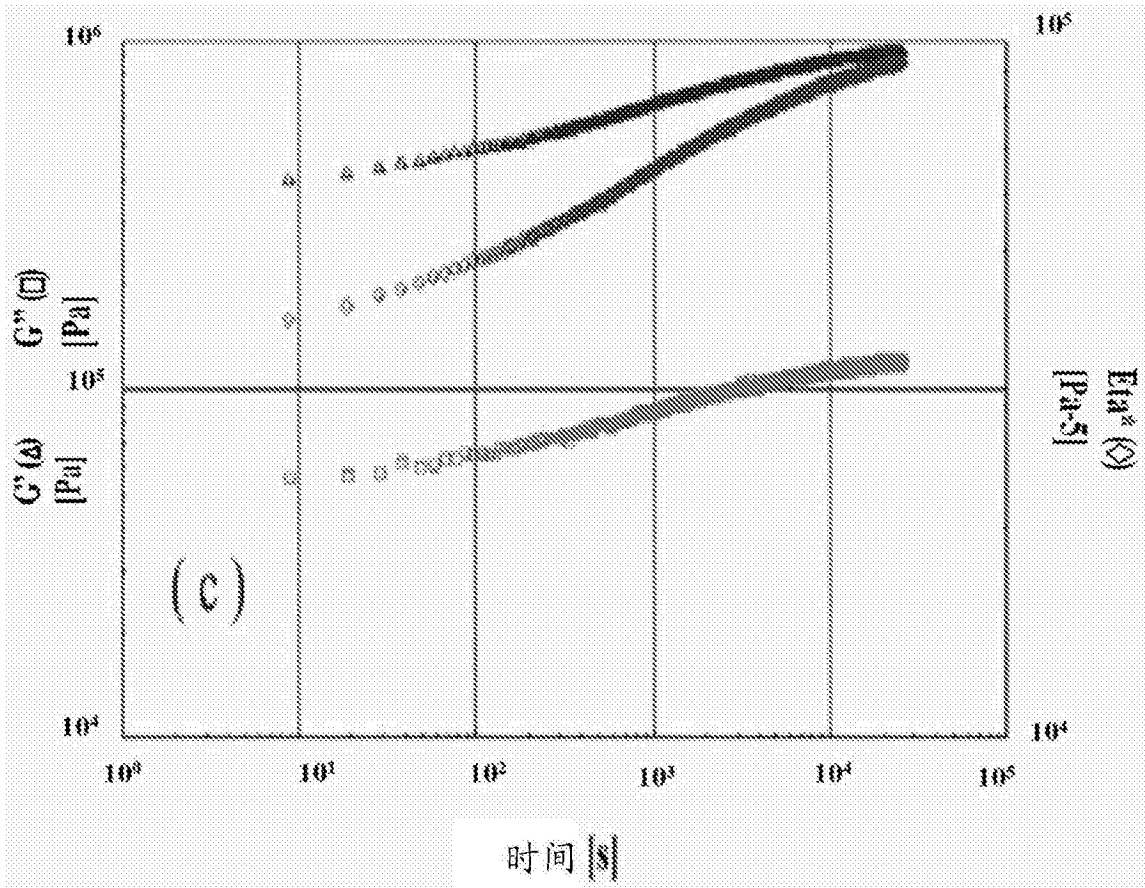


图7c