



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101795848 A

(43) 申请公布日 2010.08.04

(21) 申请号 200880106031.8

(22) 申请日 2008.07.02

(30) 优先权数据

07013377.2 2007.07.09 EP

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010.03.08

(86) PCT申请的申请数据

PCT/EP2008/005385 2008.07.02

(87) PCT申请的公布数据

W02009/007045 EN 2009.01.15

(71) 申请人 帝人芳纶有限公司

地址 荷兰阿纳姆

(72) 发明人 A·P·德韦杰尔 H·范德埃

M·W·M·G·彼得斯 S·莱斯托基

B·王

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

代理人 林柏楠 刘金辉

(51) Int. Cl.

B29C 55/00 (2006.01)

B29C 55/04 (2006.01)

B29K 23/00 (2006.01)

权利要求书 1 页 说明书 10 页

(54) 发明名称

具有高拉伸强度和高拉断能的聚乙烯膜

(57) 摘要

本发明涉及 UHMWPE 膜, 具有至少 2.0GPa 的拉伸强度、至少 30J/g 的拉断能、至少 500000 克/摩尔的 M_w 和最高为 6 的 M_w/M_n 比率。所述膜可通过以下方法制备, 包括使初始 UHMWPE 经历压缩步骤和拉伸步骤, 所述初始 UHMWPE 的重均分子量为至少 500000 克/摩尔、在 160°C 熔化后直接测定的弹性剪切模量最高为 0.9MPa, 且 M_w/M_n 比率最高为 6, 条件为在聚合物的加工期间, 其温度的值在任何时候都不升高至大于其熔点。所述膜可被用作高拉伸强度和高拉断能很重要的任何应用中的初始材料。适合的应用包括防弹用品、绳索、电缆、网、织物和防护性用品。

1. 一种 UHMWPE 膜, 具有至少 2.0GPa 的拉伸强度、至少 30J/g 的拉断能、至少 500000 克 / 摩尔的 M_w 和最高为 6 的 M_w/M_n 比率。
2. 如权利要求 1 所述的 UHMWPE 膜, 具有至少 2.5GPa 的拉伸强度, 特别地为至少 3.0GPa, 更特别地为至少 3.5GPa, 或甚至为至少 4.0GPa。
3. 如权利要求 1 或 2 所述的 UHMWPE 膜, 具有至少 35J/g 的拉断能, 特别地为至少 40J/g, 更特别地为至少 50J/g。
4. 如前述权利要求中任一项所述的 UHMWPE 膜, 具有最高为 4 的 M_w/M_n 比率、更特别地最高为 3, 更特别地最高为 2。
5. 如前述权利要求中任一项所述的 UHMWPE 膜, 具有至少为 3 的结晶取向参数、特别地至少为 4, 更特别地至少为 5, 更特别地至少为 7, 更特别地至少为 10, 或至少为 15。
6. 如前述权利要求中任一项所述的 UHMWPE 膜, 具有小于 100ppm 的有机溶剂含量。
7. 如前述权利要求中任一项所述的 UHMWPE 膜的制备方法, 包括使初始 UHMWPE 经历压缩步骤和拉伸步骤, 所述初始 UHMWPE 的重均分子量为至少 500000 克 / 摩尔、在 160°C 熔化后直接测定的弹性剪切模量最高为 0.9MPa, 且 M_w/M_n 比率最高为 6, 条件为在聚合物的加工期间, 其温度的值在任何时候都不升高至大于其熔点。
8. 如权利要求 7 所述的方法, 其中所述初始 UHMWPE 具有最高为 0.8MPa 的在 160°C 熔化后直接测定的弹性剪切模量, 特别地最高为 0.7MPa。
9. 如权利要求 7 或 8 所述的方法, 其中所述压缩步骤在低于所述聚合物自由熔点至少 1°C 的温度下进行, 特别在低于所述聚合物自由熔点至少 3°C 的温度下进行, 更特别在低于所述聚合物自由熔点至少 5°C 的温度下进行, 且所述拉伸步骤在低于方法条件下聚合物熔点至少 1°C 的温度下进行, 特别在低于方法条件下聚合物熔点至少 3°C 的温度下进行, 更特别在低于方法条件下聚合物熔点至少 5°C 的温度下进行。
10. 如权利要求 7 至 9 中任一项所述的方法, 其中获得的所述总拉伸率为至少 120, 特别地为至少 140, 更特别地为至少 160。
11. 权利要求 1 至 6 中任一项所述的 UHMWPE 膜或其衍生物用途, 在防弹用品、绳索、电缆、网、织物和防护用品中用作初始材料。
12. 使用如权利要求 1 至 6 中任一项所述的 UHMWPE 膜制备的防弹品、绳索、电缆、网、织物和防护用品。

具有高拉伸强度和高拉断能的聚乙烯膜

[0001] 本发明涉及具有高拉伸强度和高拉断能的聚乙烯膜,和从特定的超高分子量聚乙烯制备此膜的方法。在本文中,将超高分子量聚乙烯进一步称为 UHMWPE。

[0002] 用于制备高强度高模量 UHMWPE 膜的方法为本领域所公知。

[0003] US 5, 756, 660 描述了在特定催化剂上的 UHMWPE 的聚合,随后通过压力成型、辊轧(rolling)和拉伸形成聚合物膜。在实施例 1 中,获得具有 160GPa 模量和 2.8GPa 强度的材料。

[0004] US 5, 106, 555 描述了用于压力成型 / 拉伸 UHMWPE 的方法。

[0005] US 5, 503, 791 描述了通过在第一溶剂中挤出聚烯烃溶液,随后冷却、去除溶剂并拉伸膜所制备的聚乙烯膜。由此获得的膜的缺点是其总会包含一定量的残留溶剂,这对膜的性质可能不利。通常,存在于胶铸膜(gel-castfilm)溶液中的溶剂量为至少 100ppm。此外,溶剂的回收极不经济。

[0006] EP 292074 描述了分子量为 4,000,000g/mol、Mw/Mn 比为 4、拉伸强度为 2.3GPa 且拉伸模量为 92GPa 的 UHMWPE 膜。假定密度为 0.97g/ml,可计算出拉断能为 29.6J/g。

[0007] EP 269151 描述了拉伸强度大于 2.0GPa、模量大于 70GPa 且蠕变小于 3×10^{-7} / 秒的材料。此文献未包括有关最终产品 Mw/Mn 比率的信息。

[0008] US 5, 106, 558 描述了用于连续制备高强度和高模量聚乙烯的方法,包括在 135°C 下将 100 重量份的在萘烷中具有 5-50dl/g 特性粘度的超高分子量聚乙烯粉末与 2-50 重量份的沸点大于聚乙烯熔点的液体有机化合物混合,将所得混合物加入至一对辊子之间,且对此混合物进行压力成型并拉伸。此文献未包括有关最终产品 Mw/Mn 比率的信息。

[0009] US 6, 017, 480 描述了用于制备聚烯烃材料的方法,包括制备 UHMW 聚烯烃的模制品、将此制品拉伸大于 30 倍、接触此制品并再拉伸此制品。此文献未包括有关最终产品 Mw/Mn 比率的信息。

[0010] 已经发现,在高拉伸强度 UHMWPE 膜领域仍有改进的空间。更特别地,具有高拉断能、高拉伸强度和其它所需性质的 PE 膜会有多种应用,包括防弹用品、绳索、电缆和网、织物、和防护用品。本发明提供了这样的 UHMWPE 膜。

[0011] 根据本发明的 UHMWPE 膜具有至少 2.0GPa 的拉伸强度、至少 30J/g 的拉断能、至少 500000 克 / 摩尔的 Mw 和最高为 6 的 Mw/Mn 比率。

[0012] 已经发现,选择具有 Mw/Mn 比率最高为 6 且 Mw 至少为 500000 的材料对使最终膜具有所述的高拉伸强度和高拉断能以及其它所需性质很重要,这将在下文中讨论。US 5, 756, 660、US 5, 106, 555 和 US 5, 503, 791 中所述的材料无法满足全部以上标准。

[0013] 如上所述,根据 ASTM D882-00 的测定,根据本发明的 UHMWPE 膜具有至少为 2.0GPa 的拉伸强度。取决于拉伸率和拉伸温度,可获得的拉伸强度为至少 2.5GPa、特别地为至少 3.0GPa、更特别地至少为 3.5GPa。也可获得至少为 4GPa 的拉伸强度。

[0014] 根据本发明的 UHMWPE 膜的拉断能为至少 30J/g。此拉断能根据使用 50% / 分钟的应变速率的 ASTM D882-00 测定。其可通过对应力 - 应变曲线下每单位质量的能量进行积分来计算。

[0015] 拉断能可通过以下方法估算。当其根据上述 ASTM D882-00 测定时,这些将对拉断能给出很好的估算。

[0016] 拉断能的估算可通过将吸收的总能量积分,并将其除以样品初始测量区 (gage region) 的质量来获得。特别地,因为大于 2.0GPa 韧性的 UHMWPE 样品的应力-应变曲线趋近于直线,所述拉断能可由下式计算,

$$[0017] \quad TEB = \frac{\sigma}{\rho} * \frac{EAB}{2} * 10$$

[0018] 其中, σ 为根据 ASTM D882-00 的拉伸强度 (GPa), ρ 为密度 (g/cm^3), EAB 为断裂伸长率,根据 ASTM D882-00 以百分数表示,且 TEB 为拉断能 (J/g)。

[0019] 拉断能 TEB 的另一个估算可根据以下公式衍生自拉伸模量和拉伸强度;

[0020]

$$TEB = \frac{\sigma^2}{2 * \text{模量} * \rho} * 10^3$$

[0021] 取决于拉伸率,根据本发明可获得具有拉断能为至少 35J/g 的膜,特别地为至少 40J/g,更特别地为至少 50J/g。

[0022] 本发明的 UHMWPE 膜中聚合物的重均分子量 (M_w) 为至少 500000 克/摩尔,特别地在 1.10^6 克/摩尔和 1.10^8 克/摩尔之间。聚合物的分子量分布和分子量平均值 (M_w, M_n, M_z) 根据 ASTM D 6474-99,在 160°C 下使用 1,2,4-三氯苯 (TCB) 作为溶剂测定。可使用包括高温样品制备设备 (PL-SP260,来自 Polymer Laboratories) 的适当的色谱装置 (PL-GPC220)。此系统使用分子量范围为 5×10^3 至 8×10^6 克/摩尔的 16 个聚苯乙烯标准 ($M_w/M_n < 1.1$) 校准。

[0023] 存在于本发明膜中的 UHMWPE 的分子量分布相对较窄。此可用最大为 6 的 M_w (重均分子量) 与 M_n (数均分子量) 的比率表示。更特别地, M_w/M_n 比率最大为 4,更特别地最大为 3,更特别地最大为 2。

[0024] 根据本发明的 UHMWPE 膜的模量通常为至少 80GPa。模量可根据 ASTM D822-00 测定。取决于拉伸率,可获得的模量为至少 100,更特别地为至少 120GPa。可获得的模量为至少 140GPa,或为至少 150GPa。

[0025] 在本发明的一个实施方式中,根据本发明的膜可用单平面取向参数 Φ 的特定值来表征。单平面取向参数 Φ 被定义为根据反射结构 (reflection geometry) 测定的膜样品的 X-射线衍射 (XRD) 图中 200 和 100 峰面积之间的比率。

[0026] 广角 X-射线散射 (WAXS) 是提供物质晶体结构信息的技术。此技术具体是指在广角下散射的 Bragg 峰的分析。Bragg 峰由长程结构序列 (long-range structural order) 产生。WAXS 测量产生衍射图,即强度为衍射角 2θ (此为衍射射束和原始射束之间的角度) 的函数。

[0027] 单平面取向参数给出了 200 和 110 晶面相对于膜表面的取向程度的信息。对于具有高单平面取向的膜样品,200 晶面相对于膜表面高度平行取向。已经发现,根据本发明的高拉伸强度和高拉断能通常伴随高单平面取向。对于具有随机取向微晶的样品,200 和 110 峰面积之间的比率为约 0.4。然而,根据本发明,指数为 200 的微晶与膜表面优选为平行取向,得到较高的 200/100 峰面积比值,和因此较高的单平面取向参数值。

[0028] 单平面取向参数的值可使用 X-射线衍射仪测定。装配有产生 Cu-K α 辐射 (K 波长 = 1.5418 Å) 的聚焦多层 X-射线光学器件 (Göbel 镜) 的 Bruker-AXS D8 衍射仪是适合的。测量条件: 2mm 抗散射狭缝, 0.2mm 检测器狭缝和设为 40kV, 35mA 的发生器。将膜样品通过如一些双面安装带安装在样品夹持器上。膜样品的优选尺寸为 15mm \times 15mm (1 \times w)。应小心使样品保持绝对平坦并与样品夹持器对齐。随后将具有膜样品的样品夹持器至于反射结构中的 D8 衍射仪内 (膜的法线垂直于测角仪并垂直于样品夹持器)。衍射图的扫描范围从 5° 至 40° (2θ), 其中步长为 0.02° (2θ) 且计数时间为每步 2 秒。在测量期间, 样品夹持器每分钟绕膜法线旋转 15 圈, 以致无需进一步样品校直。随后, 将强度作为衍射角 2θ 的函数测量。200 和 110 衍射的峰面积使用标准曲线拟合程序软件 (profile fitting software), 如 Bruker-AXS 的 Topas 来测定。200 和 110 反射为单峰, 因此拟合方法简明, 且在本领域技术人员选择和进行适合拟合步骤的范围内。单平面取向参数被定义为 200 和 110 峰面积之间的比率。此参数为单平面取向的定量测量结果。

[0029] 高单平面取向参数也与 Mw/Mn 比率有关, 因为 Mw/Mn 比率在本发明所述范围内的聚合物可转变为具有所需单平面取向参数值的膜。如上所述, 在一个实施方式中, 根据本发明的膜具有至少为 3 的单平面取向参数。优选此值至少为 4, 更特别地至少为 5, 或至少为 7。也可获得较高值, 如至少为 10, 或甚至至少为 15 的值。如果峰面积 110 等于 0, 此参数的理论最大值可为无限大。单平面取向参数的高值通常伴随着高强度值和高断裂能。

[0030] 根据本发明的 UHMWPE 膜可通过以下方法制备, 包括使初始 UHMWPE 经历压缩步骤和拉伸步骤, 所述初始 UHMWPE 的重均分子量为至少 500000 克 / 摩尔、在 160°C 熔化后直接测定的弹性剪切模量 G_N^0 最高为 0.9MPa, 且 Mw/Mn 比率最高为 6, 条件为在聚合物的加工期间, 其温度的值在任何时候都不升高至大于其熔点。

[0031] 根据本发明的方法的初始材料为高度解缠结 (disentangled) 的 UHMWPE。这从重均分子量、Mw/Mn 比率和弹性剪切模量的组合中可见。

[0032] 对于与初始 UHMWPE 的分子量和 Mw/Mn 比率有关的其它说明和优选实施方式, 参考上述对根据本发明的膜的说明。

[0033] 如上所述, 初始 UHMWPE 在 160°C 熔化后直接测定的弹性剪切模量 G_N^0 最高为 0.9MPa, 特别地最高为 0.8MPa, 更特别地最高为 0.7。术语“熔化后直接”是指弹性剪切模量在聚合物熔化后立即测量, 特别地在聚合物熔化后 15 秒内。对于此聚合物的熔体, G_N^0 通常在数小时内从 0.6 增至 2.0MPa。在 160°C 熔化后直接测定的弹性剪切模量是本发明所用各种解缠结 UHMWPE 的一个特征。

[0034] G_N^0 是橡胶态高水平区域中的弹性剪切模量。其与缠结之间的平均分子量 M_e 有关, 所述 M_e 与缠结密度成反比。在具有均匀缠结分布的热力学稳定的熔体中, M_e 可通过公式 $G_N^0 = g_N \rho RT / M_e$ 从 G_N^0 算出, 其中 g_N 为设为 1 的数字系数, ρ 为密度 (g/cm³), R 为气体常数, 且 T 为绝对温度 (K)。

[0035] 因此, 低弹性剪切模量表示缠结间聚合物的长拉伸, 因此表示低度的缠结。

[0036] 根据本发明方法中所用的 UHMWPE 优选具有至少 74% 的 DSC 结晶度, 更特别地为至少 80%。膜的形态可使用如在 Perkin Elmer DSC7 上的差示扫描量热法 (DSC) 表征。因此, 将已知重量 (2mg) 的样品以 10°C / 分钟从 30 加热至 180°C, 在 180°C 保持 5 分钟, 随后以 10°C / 分钟冷却。DSC 扫描的结果可绘制为热流 (mW 或 mJ/s; y-轴) 与温度 (x-轴) 关

系的图。结晶度使用来自于扫描加热部分的数据测量。晶体熔融转变的熔融焓 H (J/g) 通过确定从主要熔融转变 (吸热) 起始处下方温度至从至恰好高于观察到熔化结束点处的温度的图下方的面积来计算。随后将计算出的 H 与在约 140°C 的熔融温度下对 100% 结晶 PE 测定的理论熔化焓 (293J/g 的 H_c) 相比较。DSC 结晶度指数表示为 100 的 % (H/H_c)。

[0037] 根据本发明的膜和根据本发明制备方法的中间产物也优选具有上述结晶度。

[0038] 本发明所用的 UHMWPE 具有的堆密度显著低于常规 UHMWPE 的堆密度。更特别地, 根据本发明方法所用的 UHMWPE 可具有小于 $0.25\text{g}/\text{cm}^3$ 的堆密度, 特别地小于 $0.18\text{g}/\text{cm}^3$, 更特别地小于 $0.13\text{g}/\text{cm}^3$ 。堆密度的测定如下。将 UHMWPE 粉末的样品灌入为 100ml 的量杯中。在取出多余材料后, 测定量杯中内含物的重量, 并计算堆密度。

[0039] 根据本发明方法所用的 UHMWPE 可为乙烯的均聚物, 或乙烯与共聚单体的共聚物, 所述共聚单体为通常均具有 3 至 20 个碳原子的另一种 α -烯烃或环状烯烃。实例包括丙烯、1-丁烯、1-戊烯、1-己烯、1-庚烯、1-辛烯、环己烯等。可使用具有最高为 20 个碳原子的二烯, 如丁二烯或 1,4-己二烯。根据本发明方法所用的乙烯均聚物或共聚物中 (非乙烯) α -烯烃的含量优选最高为 10 摩尔%, 优选最高为 5 摩尔%, 更优选最高为 1 摩尔%。如果使用 (非乙烯) α -烯烃, 其通常存在的量为至少 0.001 摩尔%, 特别地为至少 0.01 摩尔%, 更特别地为至少 0.1 摩尔%。明显地, 针对初始材料给出的上述范围也可用于最终聚合物膜。

[0040] 本发明中所用的起始聚合物可通过聚合方法制备, 其中乙烯任选在上述其它单体存在下在低于聚合物结晶温度的温度下, 在单位点聚合催化剂存在下聚合, 使得聚合物在形成后立即结晶。特别地, 选择反应条件, 使得聚合速度低于结晶速度。这些合成条件促使分子链在其形成后立即结晶, 导致十分独特的形态, 其与从溶液或熔体获得的形态完全不同。在催化剂表面建立的结晶形态十分依赖于聚合物的结晶速率和生长速率之间的比率。而且, 合成温度, 在此特定情况下也为结晶温度, 将强烈地影响所得 UHMWPE 粉末的形态。在一个实施方式中, 反应温度在 -50 和 $+50^{\circ}\text{C}$ 之间, 更特别地在 -15 和 $+30^{\circ}\text{C}$ 之间。本领域技术人员可通过常规实验测定与反应温度与影响反应的催化剂类型、聚合物浓度和其它参数的组合是否合适。

[0041] 为了获得高度解缠结的 UHMWPE, 重要地是聚合位点彼此充分远离, 以防止合成期间聚合物链的缠结。这可使用低浓度的在结晶介质中均匀分散的单位点催化剂完成。更特别地, 每升反应介质小于 1.10^{-4}mol 的催化剂的浓度, 特别地为每升反应介质小于 1.10^{-5}mol 的催化剂的浓度可以是适合的。也可使用具有载体的单位点催化剂, 只要注意活性位点彼此充分远离, 以防止形成期间聚合物的大量缠结。

[0042] 用于制备本发明所用初始 UHMWPE 的适合方法为本领域所公知。参考如 W001/21668 和 US20060142521。

[0043] 聚合物以颗粒形式, 如以粉末或任何其它适合的颗粒形式提供。适合颗粒的颗粒度最高为 $5000\mu\text{m}$, 优选最高为 $2000\mu\text{m}$, 更特别地最高为 $1000\mu\text{m}$ 。颗粒的颗粒度优选为至少 $1\mu\text{m}$, 更特别地为至少 $10\mu\text{m}$ 。

[0044] 颗粒度分布可通过如下的激光衍射 (PSD, Sympatec Quixel) 测定。可将样品分散如含表面活性剂的水中, 并超声处理 30 秒以去除团聚 / 缠结。将样品通过激光束泵送, 并检测散射光。光散射的量为颗粒度的度量。

[0045] 进行压缩步骤以将聚合物颗粒以如母片形式合并成单个物体。进行拉伸步骤以使聚合物定向并制备终产物。两个步骤在彼此方向垂直下进行。应注意到,在单一步骤中结合这些元素或在不同步骤中进行方法、每个步骤进行压缩和拉伸元素中的一种或多种都在本发明的范围内。例如,在本发明方法的一个实施方式中,方法的步骤包括压缩聚合物粉末以形成母片,辊压板以形成辊压的母片,并使辊压的母片经历拉伸步骤以形成聚合物膜。

[0046] 根据本发明方法中所用的压缩压力通常为 $10\text{--}10000\text{N/cm}^2$,特别地为 $50\text{--}5000\text{N/cm}^2$,更特别地为 $100\text{--}2000\text{N/cm}^2$ 。在压缩后材料的密度通常在 0.8 和 1kg/dm^3 之间,特别在 0.9 和 1kg/dm^3 之间。

[0047] 在根据本发明的方法中,压缩和辊压步骤通常在低于聚合物自由熔点至少 1°C 的温度下进行,特别地在低于聚合物自由熔点至少 3°C 的温度下进行,更特别地在低于聚合物自由熔点至少 5°C 的温度下进行。通常,压缩步骤在在低于聚合物自由熔点最多 40°C 的温度下进行,特别地在低于聚合物自由熔点最多 30°C 的温度下进行,更特别地在低于聚合物自由熔点最多 10°C 的温度下进行。

[0048] 在根据本发明的方法中,拉伸步骤通常在低于方法条件下聚合物熔点至少 1°C 的温度下进行,特别地在低于方法条件下聚合物熔点至少 3°C 的温度下进行,更特别地在低于方法条件下聚合物熔点至少 5°C 的温度下进行。如本领域技术人员所知,聚合物的熔点会取决于其受到的限制。这意味着方法条件下的熔化温度会在各种情况中改变。其可被简确定为方法中应力拉伸急剧下降时的温度。通常,拉伸步骤在低于方法条件下聚合物熔点最多 30°C 的温度下进行,特别地在低于方法条件下聚合物熔点最多 20°C 的温度下进行,更特别地在低于方法条件下聚合物熔点最多 15°C 的温度下进行。

[0049] 初始聚合物的自由熔化温度在 138 和 142°C 之间,且可很容易被本领域技术人员所测定。通过上述值,可计算适合的操作温度。自由熔点可在氮气中在 $+30$ 至 $+180^\circ\text{C}$ 的温度范围内以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的升温速度通过 DSC (差示扫描量热法) 测定。此处,将从 80 至 170°C 时最大吸热峰的最大值计算为熔点。

[0050] 在 UHMWPE 的常规方法中,需在温度非常接近聚合物的熔化温度时,如 1 至 3°C 内,进行此方法。现已发现,本发明方法所用特定初始 UHMWPE 的选择使得可在比现有技术中可行的聚合物熔化温度低更多的值下操作。这导致更大的温度选择范围,这导致更好的方法控制。

[0051] 可使用常规装置进行压缩步骤。适合的装置包括加热辊、环带等。

[0052] 进行本发明方法中的拉伸步骤以制备聚合物膜。拉伸步骤可以以本领域常规的方式在一步或更多步骤中进行。适合的方式包括在一步或更多步骤中在一系列辊上引导膜,所述辊均以工艺方向转动,其中第二个辊的转动快于第一个辊。拉伸可在热台或在空气循环炉中进行。通常,很难将此类装置的温度控制在 1°C 内,这将使得本领域技术人员认识到本发明方法所提供的较宽的操作范围。

[0053] 本发明的特征之一是膜的总拉伸率可以很高。例如,总拉伸率可为至少 120 ,特别地为至少 140 ,更特别地为至少 160 。将总拉伸比定义为压缩母片的横截面积除以由母片制备的拉伸膜的横截面积。

[0054] 根据本发明的方法在固态下进行。最终聚合物膜具有的聚合物溶剂含量小于 0.05 重量%,特别地小于 0.025 重量%,更特别地小于 0.01 重量%。

[0055] 根据本发明的膜为三维物体,其特征为其维度中的两个充分大于第三个。更特别地,第二小的尺寸(膜宽度)与最小的尺寸(膜厚度)之间的比率为至少 10,特别地为至少 50。

[0056] 根据本发明的聚合物膜或其衍生品可用作各种应用中的初始材料,包括防弹用品、绳索、电缆、网、织物和防护用品。

[0057] 源自本发明的 UHMWPE 膜的防弹品(ballistic attribute)、绳索、电缆、网、织物和防护用品也是本发明的一部分。

[0058] 本发明将通过以下实施例说明。应理解本发明不受因此受到限制。

[0059] 实验

[0060] 压缩在尺寸在 610×30mm 的模具中进行。在用聚合物填充模具后,将聚合物通过热压数分钟来压缩。在冷却至 < 40°C 的温度后,将片从模具中移出。随后,将片加入一对上下加热辊中。辊之间的距离为 150 μm。在辊压后直接将膜在上辊的表面拉伸。辊压膜的进一步拉伸在位于以精确限定的速度运行的两组辊之间的油加热的热台上进行。

[0061] 实施例 1、聚合

[0062] 全部对空气和 / 或水敏感的活动使用 Schlenk 技术在氩气气氛下进行,或在常规氮气填充的手套箱(Braun MB-150GI)中进行。Methylalumoxane 作为 10 重量%的甲苯溶液购自 WITCO GmbH。乙烯获得自 Air Liquide。干燥的甲苯用作聚合溶剂。催化剂 [3-tBu-2-O-C8H3CH = N(C6F5)]₂TiCl₂ 根据 Mitani 等(M. Mitani, T. Nakano, T. Fujita, Chem. Eur. J. 2003, 9, 2396-2403) 和 EP0874005 合成。分子量和分子量分布在 135°C 下使用 1,2,4-三氯苯作为溶剂通过凝胶渗透色谱(GPC;GPC220, Polymer Labs)测量。聚合使用装配有热电偶和机械搅拌器的 2000ml 圆底烧瓶在大气压下进行。将甲苯(1000ml)加入氩气吹洗的反应器中,随后通过将乙烯在 +10°C 下鼓泡到溶液中 30 分钟来使溶剂饱和。聚合通过加入甲基铝氧烷(methylalumoxane)的甲苯溶液(20ml),随后将催化剂(1 μmol)的甲苯溶液加入反应器中并剧烈搅拌来引发。在 30 分钟后,停止乙烯加入,并加入异丁醇以终止聚合。将 HCl 和水加入所得混合物中。固体 UHMWPE 通过过滤来回收,用水和丙酮清洗并干燥(60°C 真空烘箱,过夜)。产量为 75 克。其重均分子量和数均分子量分别为 3600000 和 2300000。Mw/Mn 比率为 1.56。堆密度为 0.11g/cm³。聚合物的自由熔化温度为 141°C。在 160°C 熔化后直接测定的弹性剪切模量为 0.65MPa

[0063] 16 克解缠结的超高分子量聚乙烯(按以上合成)在 160 巴平均压力下在 115°C 的最高温度下持续压缩 6 分钟。得到的片为 0.9mm 厚、610mm 长和 30mm 宽。其密度为 0.95g/cm³。根据上述步骤,将片预热至 125°C,直接辊压并拉伸为膜。基于尺寸变化,算得的辊压比率(rolling ratio)为 4.5,组合辊压/拉伸方法的伸长率为 20。辊组的表面温度为 125°C。在不同温度和拉伸率下,进行其中实施一个、两个或三个拉伸步骤的多个实验。调整拉伸速度,以获得温度和拉伸率。拉伸步骤的数量、拉伸步骤的温度和总拉伸率,其包括辊压步骤,在表 1 中给出。由此获得的膜的机械性质、单平面取向参数和 DSC 结果在表 1 中给出。

[0064] 从表 1 中可看出,根据本发明的方法可制备具有高强度和高拉断能的膜。这些膜也显示出高拉伸模量。

[0065] 膜的 DSC 结晶度和物理性质之间成正的相互关系,具有较高结晶度的膜通常具有较高的强度和 TEB。

[0066] 单平面取向参数为膜中聚合物排列的度量,且与总拉伸率有关。通过本发明,大于3的单平面取向参数可在80的等级的拉伸率下获得。如以下比较例所述,当将常规聚合物用作初始材料时,3的等级的单平面取向参数仅可在极高拉伸率下获得,且其不同时具有本发明所具有的高强度和g TEB值。

[0067]

表 1

拉伸样品	拉伸步骤	第2(3)次拉伸的温度(°C)	总拉伸率	拉伸强度(GPa)	拉伸模量(GPa)	TEB (J/g)	熔融热 (J/g)	DSC结晶度 (%)	单平面取向参数 Φ (°)	自由熔点 (°C)
E1	2	132	79	2.34	94	42.3	259	88.2%	3.7	153
E2	2	132	79	2.40	92	40.4	252	85.8%	3.0	151
E3	2	132	106	2.42	116	37.8	270	92.2%	4.5	154
E4	2	132	139	2.94	142	44.5	251	85.7%	5.7	154
E5	2	132	168	3.06	149	45.8	270	92.0%	10.2	153
E6	2	132	194	3.27	146	51.6	261	88.9%	12.6	151
E7	3	132 (132)	136	2.89	128	50.9	281	95.7%	3.7	154
E8	3	132 (132)	164	2.75	128	45.8	268	91.5%	4.2	153
E9	3	132 (132)	178	3.01	135	55.4	273	93.0%	5.9	153
E10	3	132 (132)	132	2.98	138	43.9	268	91.5%	6.1	152
E11	3	132 (132)	152	3.19	144	46.9	266	90.6%	5.8	155
E12	3	132 (132)	156	2.92	137	49.6	269	91.6%	5.9	154
E13	3	132 (132)	150	3.15	124	54.0	262	89.2%	8.6	153
E14	2	124	119	3.32	142	40.7	n.d.	n.d.	10.4	n.d.
E15	2	124	116	3.38	139	43.2	n.d.	n.d.	8.1	n.d.
E16	2	124	118	3.22	132	41.4	n.d.	n.d.	8.5	n.d.
E17	2	124	114	3.44	140	44.6	n.d.	n.d.	8.6	n.d.
E18	2	124	113	3.73	137	53.4	n.d.	n.d.	14.3	n.d.
E19	2	124	72	3.06	109	45.0	n.d.	n.d.	8.3	n.d.
E20	2	134	88	3.06	118	41.8	n.d.	n.d.	7.4	n.d.

[0068]

E21	2	134	114	3.48	137	46.5	n.d.	n.d.	8.6	n.d.
E22	2	134	142	3.77	149	50.1	n.d.	n.d.	14.8	n.d.
E23	2	134	174	3.71	158	46.0	n.d.	n.d.	10.4	n.d.
E24	2	134	196	3.81	160	47.6	n.d.	n.d.	17.9	n.d.
E25	2	134	221	3.72	152	48.0	n.d.	n.d.	11.0	n.d.
E26	2	136	67	2.48	92	47.2	n.d.	n.d.	4.3	n.d.
E27	2	136	62	2.31	92	48.6	n.d.	n.d.	3.1	n.d.
E28	2	136	113	2.99	115	51.6	n.d.	n.d.	6.8	n.d.
E29	2	136	155	3.46	135	60.0	n.d.	n.d.	12.7	n.d.
E30	2	136	96	2.35	97	44.6	n.d.	n.d.	3.2	n.d.
E31	2	136	151	3.14	137	53.8	n.d.	n.d.	6.5	n.d.
E32	2	136	132	3.06	120	52.0	n.d.	n.d.	5.5	n.d.
E33	2	136	142	3.60	146	66.2	n.d.	n.d.	12.0	n.d.
E34	2	136	116	2.97	133	42.8	n.d.	n.d.	6.6	n.d.
E35	2	136	243	3.08	156	50.2	n.d.	n.d.	6.7	n.d.
E36	2	136	122	3.16	122	54.9	n.d.	n.d.	7.5	n.d.
E37	2	136	162	3.18	130	52.3	n.d.	n.d.	6.8	n.d.
E38	2	136	131	3.26	129	51.7	n.d.	n.d.	9.2	n.d.
E39	2	136	137	3.16	141	52.7	n.d.	n.d.	7.3	n.d.
E40	2	136	120	2.93	107	51.5	n.d.	n.d.	5.2	n.d.
E41	3	136 (138)	162	2.96	149	48.6	n.d.	n.d.	5.8	n.d.
E42	3	136 (138)	235	3.05	168	53.5	n.d.	n.d.	6.5	n.d.

n.d.: 未测量

[0069]

表 2

拉伸样品	拉伸步骤	第2拉伸温度(°C)	第3拉伸温度(°C)	总拉伸率	拉伸强度(GPa)	拉伸模量(GPa)	TEB (J/g)	熔融热 (J/g)	DSC 结晶度	单向参数 Φ (%)	自由熔点 (°C)
CE1	2	153	-	53.6	1.43	73.2	16.9	250	85%	1.04	147.0
CE2	2	154	-	52.8	1.37	71.4	16.1	233	80%	1.18	148.8
CE3	2	154	-	51.4	1.40	70.8	18.9	264	90%	1.61	149.2
CE4	2	155	-	53.2	1.25	50.2	17.1	222	76%	1.02	151.2
CE5	2	154	-	52.4	1.45	73.1	18.1	243	83%	2.02	149.0
CE6	2	155	-	51.3	1.27	64.7	15.3	210	72%	2.09	148.9
CE7	3	153	154	101.1	1.81	103.3	19.2	272	93%	1.23	149.6
CE8	3	153	155	101.1	1.86	96.8	22.0	256	87%	1.33	148.2
CE9	3	153	156	102.5	0.97	44.9	11.8	171	58%	0.98	150.9
CE10	3	154	154	100.7	1.94	102.8	22.8	270	92%	1.29	148.4
CE11	3	154	155	102.2	1.84	96.2	20.9	262	89%	1.17	149.1
CE12	3	154	156	107.1	0.91	42.5	11.7	173	59%	0.88	149.9
CE13	3	154	154	99.7	1.86	104.1	20.0	263	90%	1.74	148.0
CE14	3	154	155	99.7	1.95	102.4	22.3	263	90%	1.86	148.5
CE15	3	154	156	99.6	1.09	53.2	13.3	211	72%	1.36	150.0
CE16	3	155	154	100.7	1.81	95.3	21.5	240	82%	1.36	150.8
CE17	3	155	155	99.0	1.65	81.0	20.4	216	74%	1.25	150.9
CE18	3	155	156	104.4	1.45	70.1	19.2	206	70%	1.36	151.4
CE19	3	154	154	100.0	1.81	98.2	19.1	245	83%	1.88	148.8
CE20	3	154	155	100.7	1.80	96.2	19.9	265	90%	1.92	151.4
CE21	3	154	156	102.8	1.29	66.0	16.0	222	76%	1.64	150.9
CE22	3	155	155	98.8	1.84	97.5	21.9	238	81%	2.32	150.7
CE23	3	155	156	96.8	1.48	77.2	19.5	203	69%	2.00	151.7
CE24	3	154	154	112.7	1.72	105.1	19.7	262	89%	1.90	148.8
CE25	3	154	154	131.9	1.72	113.8	19.6	n.d.	n.d.	2.42	n.d.
CE26	3	154	154	149.0	1.72	123.0	19.5	n.d.	n.d.	2.71	n.d.
CE27	3	154	154	168.0	1.86	131.0	19.7	n.d.	n.d.	3.01	n.d.

[0070] 比较例 1

[0071] 将常规齐格勒-纳塔超高分子量聚乙烯 (Ticona GUR 系列 UHMWPE) 的 20 克粉末用作初始材料, 所述超高分子量聚乙烯具有约 2600000 的 M_w , 约 360000 的 M_n , 7.22 的 M_w/M_n 比率, 0.25g/cm^3 的堆密度, 和在 160°C 熔化后直接测定为 1.65MPa 的弹性剪切模量。将初始聚合物在 160 巴平均压力下在 134°C 的最高温度下持续压缩 6 分钟。得到的片为 1.15mm 厚、610mm 长和 30mm 宽。其密度为 0.95g/cm^3 。根据上述步骤, 将片预热至 135°C , 直接辊压并拉伸为膜。基于尺寸变化, 算得的辊压比率为 4, 组合辊压 / 拉伸方法的伸长率为 20。

辊组的表面温度为 138°C。在不同温度和拉伸率下,进行其中实施一个、两个或三个拉伸步骤的多个实验。调整拉伸速度,以获得温度和拉伸率。拉伸步骤的数量、拉伸步骤的温度和总拉伸率,其包括辊压步骤,在表 2 中给出。由此获得的膜的机械性质、单平面取向参数和 DSC 结果在表 2 中给出。

[0072] 从表 2 中可以看出,使用 M_w/M_n 比率大于 6 且在 160°C 熔化后直接测定的弹性剪切模量大于 0.9MPa 的聚合物产生拉伸强度和 TEB 远离本发明范围的材料。应注意到在这些实施例中,膜被尽可能地拉伸。不可能获得更高的拉伸率。