

## 辊速辊温对高密度聚乙烯拉伸微孔膜及其片晶结构的影响<sup>\*</sup>

刘 蓓 丁治天 刘正英 冯建民 杨 伟 杨鸣波<sup>\*\*</sup>

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

**摘 要** 采用熔融挤出片材—退火—冷拉伸—热拉伸—热定形的方法来制备高密度聚乙烯(HDPE)微孔膜,利用 FTIR、SEM 和 DSC 等测试方法来研究辊速辊温对 HDPE 拉伸微孔膜及其片晶结构的影响. 研究结果表明,所选树脂的分子量、分子量分布以及弛豫时间能够满足现有加工条件,形成片晶取向度较高的预制膜;在相同辊温下,随辊速增加,退火前预置膜和退火后预制膜的片晶取向度都增加,片晶厚度都降低,拉伸微孔膜中的微孔分布区域增加,微孔结构更加均匀;在相同辊速下,90℃ 辊温适宜片晶结构的规整排列,在此辊温下得到的预制膜具有最大的片晶取向度、最薄的片晶厚度和最均匀的片晶厚度,拉伸时能得到孔径和微孔分布最均匀的微孔膜.

**关键词** 高密度聚乙烯,微孔膜,片晶取向度,片晶厚度

高密度聚乙烯(HDPE)和聚丙烯(PP)是常用于制备微孔膜的半晶聚合物,对 HDPE 来说,制备微孔膜的方法主要分两类:热致相分离法(TIPS)和拉伸法. 热致相分离法是通过热塑性和结晶性的高聚物与某些高沸点的小分子化合物(稀释剂)在较高温度时形成均相溶液,在温度降低时发生固-液或液-液相分离,脱除稀释剂后成为高聚物多孔膜. Zhu 等<sup>[1]</sup>采用热致相分离法制备了 HDPE/(PE-*b*-PEG)(聚乙烯-*b*-聚乙二醇)共混物的微孔膜,得到孔径增大的微孔膜,且 PE-*b*-PEG 在基体中稳定保留并富集在膜表面改善其亲水性、蛋白质吸收阻力以及水渗透性等. 拉伸法可分为熔融纺丝拉伸法<sup>[2-4]</sup>、吹塑拉伸法<sup>[5]</sup>、挤出拉伸法<sup>[6,7]</sup>等. 采用挤出拉伸成孔的方法来制备 HDPE 微孔膜时,预制膜从单螺杆挤出机挤出后进行高速牵引,使树脂中的长链分子沿挤出方向取向,短链分子以取向的长链分子为核垂直于挤出方向折叠排列,在预制膜中形成垂直于挤出方向排列的规整片晶结构<sup>[8]</sup>. 冷拉时,片晶结构间的短连接链被拉开,片晶分离,长连接链形成支撑微孔的结构;热拉伸使孔扩大,支撑微孔的结构在热定型中形成稳定的桥结构,同时使微孔结构固定下来<sup>[9]</sup>. Lee 等<sup>[6,7]</sup>采用此方法制备 HDPE 微孔膜,并研究了熔融拉伸比(DDR)和退火温度对预制膜的片晶取向度、片晶厚度、弹性回复以及微孔膜渗透性的影响,最终发现 DDR 增加,片晶取向度

增加;退火温度增加,片晶间连接链增多;高 DDR 和高退火温度下制备的微孔膜渗透性最好、弹性回复最大. Seyed 等<sup>[10]</sup>采用此方法制备聚丙烯共混物拉伸微孔膜,在聚丙烯基体中加入高分子量的聚丙烯,发现加入 10% 的高分子量聚丙烯时有利于片晶取向度的提高,且微孔膜结构最为均匀. 说明长链分子易保持取向,在结晶过程中为其余分子链提供成核点. 此外他们也采用此方法制备 PP/HDPE/PP 三层微孔膜<sup>[11]</sup>,发现三层膜之间较好的黏附性是由于 HDPE 的横晶结构渗入 PP 界面生长. 因此,HDPE 预制膜中的片晶结构被认为是影响其微孔膜成孔性的主要因素. 而 HDPE 由于其分子链柔顺,结晶速度较快,在成型过程中,影响预制膜片晶结构的因素也非常多.

本文采用挤出一退火—冷拉—热拉—热定形的方法来制备 HDPE 微孔膜,利用 GPC、弛豫时间谱考察选用的 HDPE 的分子参数,考察给定的原料基础上,在恒定的口模温度、低风冷、退火温度(时间)、拉伸温度以及拉伸比的条件下,牵引辊温度和牵引辊速对片晶结构以及拉伸后微孔膜结构的影响.

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

HDPE(牌号 3300F,北京燕山石化,密度为 0.95 g/cm<sup>3</sup>,重均分子量为 354.7 × 10<sup>3</sup>,分子量分

<sup>\*</sup> 2010-11-15 收稿,2010-12-23 修稿;国家重点基础研究项目(项目号 20734005)资助; <sup>\*\*</sup> 通讯联系人, E-mail: yangmb@scu.edu.cn  
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.10328

布为 8.7, 熔体流动指数为 0.3 g/10min (190℃, 2.16 kg), 以上各参数由实验者自己测试获得。通常认为特征弛豫时间越长的树脂, 其预置膜中的片晶结构垂直于挤出方向排列越规整<sup>[12]</sup>。HDPE3300F 在 220℃ 时的弛豫时间谱见图 1, 在该温度下树脂分子链的特征弛豫时间在 10~20 s 的范围内 ( $\lambda = 14.27$  s), 远大于预置膜挤出后的冷却时间, 长链分子在挤出后易保持取向, 为短链的折叠排列提供成核点, 有利于排状片晶结构的获得。

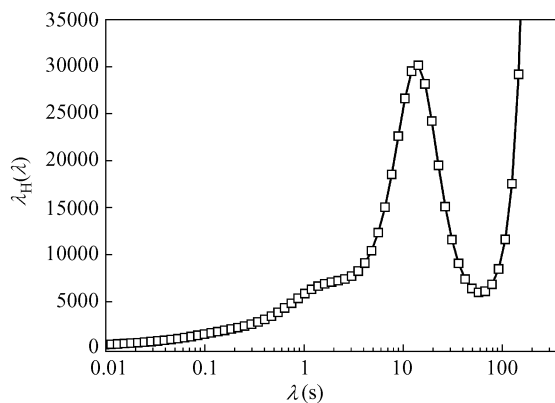


Fig. 1 Relaxation spectrum of the HDPE resin at 220℃

## 1.2 主要设备

单螺杆挤出机 (LSJ-20,  $L/D = 25$ , 上海塑机厂), 狭缝形挤出口模 (宽度 100 mm, 厚度 1.8~0.1 mm 可调), 自制三辊压光机, 鼓风干燥箱 (YLD-2000), 拉伸机 (AGS-J, 岛津)。

## 1.3 试样制备

HDPE 预制膜通过单螺杆挤出机挤出, 挤出口模厚度设定为 1 mm。单螺杆挤出机料筒和口模温度分别为 180℃、200℃、225℃ 和 220℃, 挤出机螺杆转速设为 40 r/min。预制膜从口模挤出后通过 100 mm 长的风槽进行冷却。膜片从风槽冷却后再以不同辊温制备预置膜: 70℃、80℃、90℃、100℃ 和 110℃, 在不同辊温下分别设定辊速为 18、21、24 m/min, 90℃ 辊温下的试样辊速可达 27 m/min, 110℃ 辊温下的试样辊速可达 30 m/min。预制膜试样的厚度均在 30~100 μm 的范围内, 辊速越大厚度越小。

挤出后的预制膜完全冷却后, 于 115℃ 下恒温退火 2 h。退火后的预制膜制成哑铃形的拉伸试样, 在配有温控箱的拉伸机上进行单轴拉伸。拉伸过程分两步进行: 首先在室温下以 200 mm/min 的拉伸速度拉伸 60%; 再将温度升至 90℃, 并以 25 mm/min 的拉伸速度拉伸 50%。热拉完毕后在

100℃ 下以夹持状态热定形 20 min。拉伸后的微孔膜厚度在 20~25 μm 范围内。

## 1.4 表征方法

弛豫时间谱的测定是先将 HDPE 树脂压制成直径 25 mm, 厚度 1.5 mm 的圆片, 再在 AR 2000ex 动态流变仪上进行频率扫描, 得到 220℃ 下的弛豫时间谱。

片晶取向度测定<sup>[5,9-11,13-15]</sup>是将退火前后的预制膜在傅立叶红外光谱仪 NICOLET 6700 上进行片晶取向度的测试。试样中平行于片晶结构方向的红外光吸收度 ( $A_{\parallel}$ ) 和垂直于片晶结构方向的红外光吸收度 ( $A_{\perp}$ ) 的比值定义为红外二向色性比 ( $D$ ), 然后利用公式 (2) 计算试样的取向度。

$$D = \frac{A_{\parallel}}{A_{\perp}} \quad (1)$$

$$f = \frac{D - 1}{D + 2} \quad (2)$$

$$f_a + f_b + f_c = 0 \quad (3)$$

对于 HDPE 而言, 红外吸收光谱在 730 cm<sup>-1</sup> 波数时对应晶体结构的  $a$  轴, 而波数为 720 cm<sup>-1</sup> 时对应晶体结构的  $b$  轴, 通过式 (2) 可计算  $a$  轴、 $b$  轴的取向度 ( $f_a$ 、 $f_b$ ), 再通过 (3) 式算得  $c$  轴取向度, 即 HDPE 预制膜的片晶取向度。

SEM 采用 FEI 公司的 Inspect F 场发射扫描电子显微镜观察 HDPE 拉伸微孔膜的微孔结构, 加速电压 10 kV。

DSC 采用 TA 公司 Q20 型示差扫描量热仪, 分别检测 HDPE 挤出预制膜、退火预制膜和拉伸微孔膜的结晶特性, 氮气气氛下, 以 10 K/min 的升温速率将试样从室温升至 180℃, 记录热分析曲线和数据。根据 Thomson-Gibbs 公式<sup>[16-18]</sup> (式 (4)), 计算出各试样中的片晶厚度。

$$L = \frac{2\sigma_e}{\Delta h_m^0} \frac{T_m^0}{T_m^0 - T_m} \times 10^9 \quad (4)$$

其中,  $L$  为片晶厚度 (μm),  $\sigma_e$  为晶体基面的表面自由能,  $\Delta h_m^0$  为 HDPE 单位体积的熔融热焓,  $T_m^0$  是 HDPE 的结晶度趋于无限大时的平衡熔点,  $T_m$  是待测试样的熔点 (K, 由 DSC 测得)。对于 HDPE 来说<sup>[6,7]</sup>  $\sigma_e = 6.09 \times 10^{-2}$  J/m<sup>2</sup>,  $\Delta h_m^0 = 2.88 \times 10^8$  J/m<sup>3</sup>,  $T_m^0 = 415$  K。

## 2 结果与讨论

### 2.1 辊速辊温对片晶取向度的影响

图 2 给出了退火前后预制膜的辊速-片晶取

向度曲线图. 图 2(a) 为退火前预制膜的辊速-片晶取向度曲线图, 在各个辊温条件下, 片晶取向度都随辊速的增加而增加, 且以辊温为 90℃ 时的片晶取向度随辊速的增加幅度最大. 图 2(b) 图是退火后预制膜的辊速-片晶取向度曲线图, 相比退火前的预制膜其片晶取向度都大大提高, 而辊温为 90℃ 时的预制膜其片晶取向度在退火后增加幅度最为显著, 在辊速为 24 m/min 时其片晶取向度就已超过辊温 110℃ 的试样. 这说明 90℃ 的辊温对提高片晶取向度是有利的, 这个温度下形成的预制膜中有较多的近晶结构, 在退火后片晶变得更加完善, 片晶取向度增加较大. 图 3 是辊速为 24 m/min 时不同辊温的退火预制膜的 DSC 升温曲线, 其所对应的熔点和半峰宽数据列于表 1, 可以看出 90℃ 辊温时, 其熔点最低, 半峰宽最窄, 这也说明在相同辊速下, 90℃ 辊温制备的预制膜退火后片晶厚度最薄, 厚度分布最窄. 由以上分析可知, 在本实验所采用的树脂及成型条件基础上, 90℃ 是一个最佳的辊温, 在此辊温下可以得到片晶取向度最大, 片晶厚度最薄, 片晶厚度最均匀的预置膜. 而这些条件, 对于后面制备拉伸制备微孔膜是十分有利的.

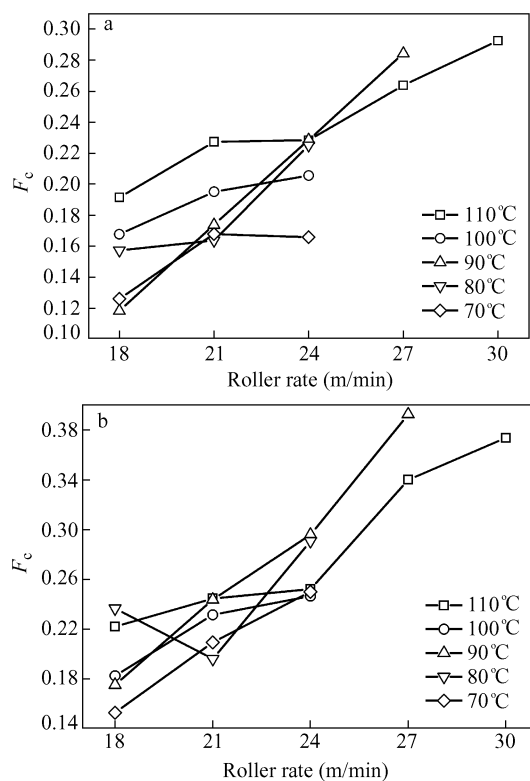


Fig. 2 The Roller rate-lamellar orientation ( $F_c$ ) curves of (a) unannealed precursor films and (b) annealed precursor films under different roller temperatures

Table 1 DSC datas of different roller temperatures under roller rate of 24 m/min

| Roller temperature (°C) | $T_m$ (°C) | Half peak width (°C) |
|-------------------------|------------|----------------------|
| 70                      | 130.18     | 5.26                 |
| 80                      | 129.87     | 5.04                 |
| 90                      | 129.66     | 4.70                 |
| 100                     | 130.38     | 5.12                 |
| 110                     | 130.61     | 5.33                 |

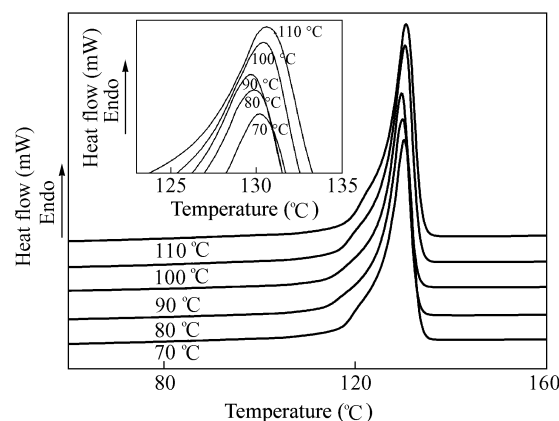


Fig. 3 The DSC heating curves of annealed precursor films under roller rate of 24 m/min

## 2.2 辊速辊温对微孔膜结构的影响

对 110℃ 辊温下采用不同辊速获得的预制膜退火后进行拉伸成孔, 得到的微孔膜 SEM 照片如图 4 所示. 从图 4(a) 到图 4(e), 辊速是依次降低的. Jinho 等<sup>[8]</sup>在拉伸法制备 HDPE 中空纤维膜的研究中指出, 拉伸制备微孔膜时, 被拉开的结构并不是单片的片晶结构, 而是由 5~10 片的片晶所组成的堆积片晶结构 (lamellar stacks), 且在相同拉伸条件下, 随着制备预制膜时的牵引速度的增加, 单片片晶结构的厚度是降低的. 而从图 4(a)、4(b)、4(c) 图中, 能够清楚的看到被拉开的堆积片晶结构和连接微孔的桥结构, 但堆积片晶结构的厚度变化从图中无法判断, 微孔的分布区域是逐渐减少的, 孔径并无太大变化; 图 4(d) 中, 能够清楚的看到增厚的堆积片晶结构, 微孔分布区域明显减少, 孔径减小; 图 4(e) 的堆积片晶结构更厚, 分离不明显, 微孔分布区域更少, 孔径也非常小. 从图 2(b) 的曲线看, 辊温 110℃ 时片晶取向度随辊速降低而依次降低, 说明垂直于挤出方向排列的片晶结构会减少, 在拉伸成孔时, 被拉开的片晶结构也减少, 表现在微孔膜结构上就是微孔分布区域减少. 此外片晶厚度的增厚会导致片晶与片晶间的成孔空间减少<sup>[9]</sup>. 以上分析说明, 随

辊速降低,微孔分布区域减少是由两方面原因引起的:一是片晶厚度增厚,二是片晶取向度的降低。

由前面的分析得知,退火后的预置膜片晶取向度越大,片晶厚度越薄,拉伸后得到的微孔膜结构越规整,微孔分布区域越大。相同辊速下,预制膜在 90℃ 辊温下制备能够得到最大取向度,最薄的片晶厚度以及最均匀的片晶厚度分布。故取辊温 90℃ 辊速 24 m/min 的退火预制膜进行拉伸制备微孔膜。将此试样退火前和退火后的预制膜刻

蚀后得到图 5(a)、5(b)所示的 SEM 照片,从两图中可以清楚的看到,片晶结构规整的垂直于挤出方向排列,退火后预制膜的片晶厚度有所增加,且从图 2 可知,退火后预制膜的片晶取向度也增加。图 5(c)是冷拉 60% 后再热定形的 SEM 照片,因片晶排列规整,故冷拉时大部分堆积片晶结构被拉开,产生微孔,并且能够看到成核的长分子链。图 5(d)是冷拉 60% 再热拉 50% 后热定形得到的,此时堆积片晶结构全部分离,微孔增大,微孔分布均匀。

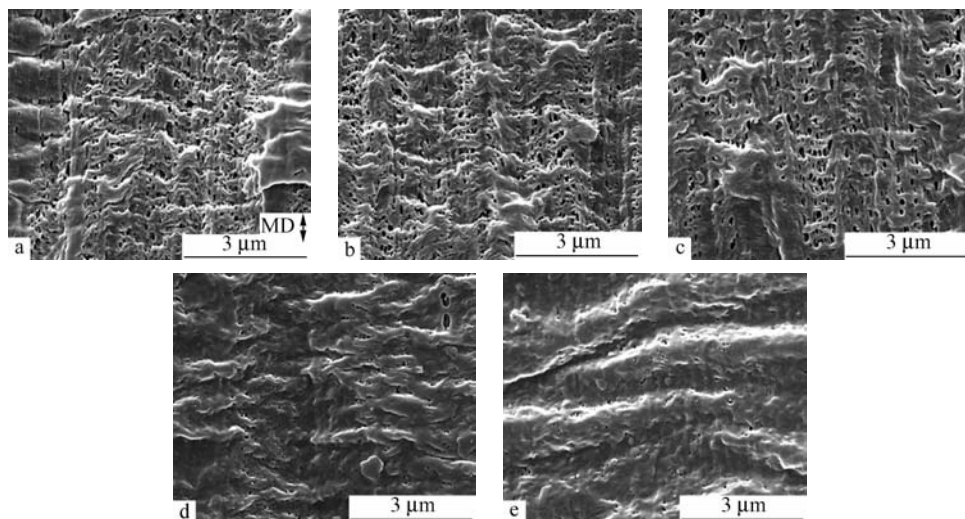


Fig. 4 SEM images of stretched microporous membranes under different roller rates (roller temperature 110℃): (a) 30 m/min, (b) 27 m/min, (c) 24 m/min, (d) 21 m/min and (e) 18 m/min

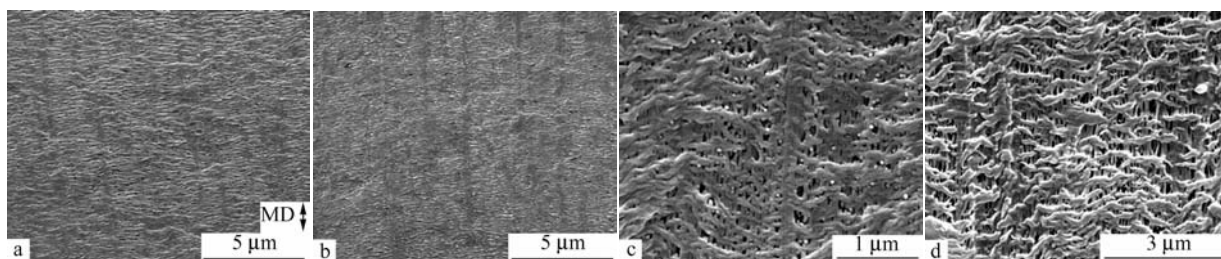


Fig. 5 SEM images of (a) unannealed precursor film, (b) annealed precursor film, (c) 60% cold stretching and (d) after 60% cold stretching, hot stretching by 50% (90℃, 24 m/min)

### 2.3 辊速辊温在微孔膜制备过程中对片晶厚度的影响

片晶厚度是由 DSC 升温曲线得到的熔点通过公式(4)计算所得。将辊温 110℃ 下不同辊速的退火前后预制膜以及拉伸微孔膜的片晶厚度与辊速关系的曲线列于图 6。可以看出,退火前后预制膜的片晶厚度都是随辊速的增加而降低,且片晶结构在退火后更加完善,厚度增厚。而拉伸时被拉断的短连接链除了来自非晶区外也有部分来自近

晶结构中<sup>[9]</sup>,连接微孔的长连接链也是如此,所以拉伸微孔膜的片晶厚度相比退火后预制膜的片晶厚度降低。此辊温下辊速 30 m/min 时片晶取向度最大,片晶厚度最薄,故能得到微孔分布区域最大的微孔膜。图 7 是辊速为 24 m/min 时不同辊温的退火前后预制膜以及拉伸微孔膜的片晶厚度与辊温关系的曲线,片晶厚度与辊温的变化关系在辊温为 90℃ 时出现转折,退火前后预制膜片晶厚度以及拉伸微孔膜片晶厚度都出现最小值,且从

图 2 可以得知,此时退火后预制膜的片晶取向度比其余辊温下的试样大,因此拉伸时易分离成孔,孔径及其分布也更均匀.这再一次说明,片晶厚度

越薄,片晶取向度越大的退火后预制膜在拉伸后能够形成孔径和微孔分布均匀的微孔膜.

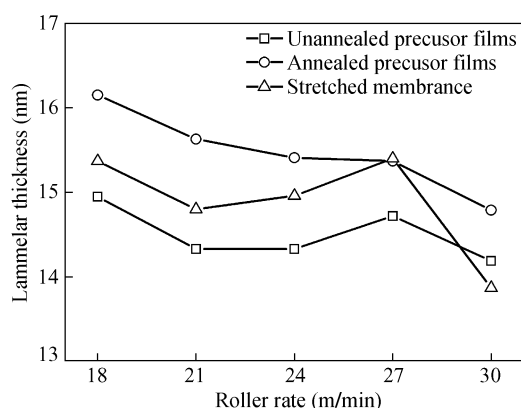


Fig. 6 The roller rate-lamellar thickness curves of precursor films and membranes under roller temperature of 110°C

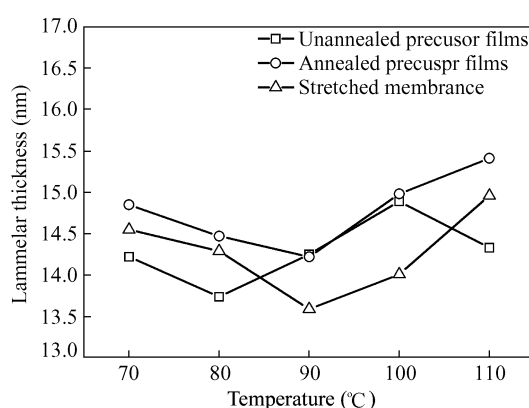


Fig. 7 The roller temperature-lamellar thickness curves of precursor films and membranes under roller rate of 24 m/min

### 3 结论

利用 FTIR、SEM 和 DSC 的测试方法,研究了辊速辊温对 HDPE 拉伸微孔膜及其片晶结构的影响.从上述分析中可以得知,所选树脂的分子量、分子量分布以及弛豫时间能够满足现有加工条件,形成片晶取向度较高的预制膜;在相同辊温

下,随辊速增加,退火前后预制膜的片晶取向度都增加,片晶厚度都降低,拉伸微孔膜中的微孔分布区域增加,微孔结构均匀;90°C 辊温适宜片晶结构的规整排列,在相同辊速下得到的预制膜具有最大的片晶取向度、最薄的片晶厚度和最均匀的片晶厚度,拉伸时能得到孔径和微孔分布均匀的微孔膜.

### REFERENCES

- Zhang M, Zhang C F, Yao Z K, Shi J L, Zhu B K, Xu Y Y. Chinese J Polym Sci, 2010, 28(3): 337 ~ 346
- Kim J J, Hwang J R, Kim U Y, Kim S S. J Membrane Sci, 1995, 108(1-2): 25 ~ 36
- Xi Z Y, Xu Y Y, Zhu L P, Du C K, Zhu B K. Polym Adv Technol, 2008, 19: 1616 ~ 1622
- Shen L Q, Xu Z K, Xu Y Y. J Appl Polym Sci, 2002, 84: 203 ~ 210
- Yu T H, Garth L W. Polymer, 1996, 37(21): 4675 ~ 4687
- Lee S Y, Park S Y, Song H S. J Appl Polym Sci, 2007, 103(5): 3326 ~ 3333
- Lee S Y, Park S Y, Song H S. Polymer, 2006, 47(10): 3540 ~ 3547
- Jinho K, Sung S K, Minsoo P, Moonseog J. J Membrane Sci, 2008, 318(1-2): 201 ~ 209
- Farhad S, Abdellah A, Pierre J C. J Membrane Sci, 2007, 292(1-2): 62 ~ 71
- Seyed H T, Pierre J C, Abdellah A. J Membrane Sci, 2008, 325(2): 772 ~ 782
- Seyed H T, Pierre J C, Abdellah A. J Membrane Sci, 2009, 345(1-2): 148 ~ 159
- Prasada A, Shroff R, Raneb S, Beaucage G. Polymer, 2001, 42(7): 3103 ~ 3113
- Seyed H T, Pierre J C, Abdellah A. Polymer, 2009, 50(17): 4228 ~ 4240
- Seyed H T, Pierre J C, Abdellah A. Polymer, 2009, 50(16): 3981 ~ 3989
- Farhad S, Abdellah A, Pierre J C. Polym Eng Sci, 47(7): 1170 ~ 1178
- Andrzej W, Marek E. Polymer, 1984, 25(9): 1268 ~ 1270
- Valles-Lluch A, Contat-Rodrigo L, Ribes-Greus A. J Appl Polym Sci, 2003, 89(12): 3260 ~ 3271
- Mahajan S J, Deopura B L, Yimin W. J Appl Polym Sci, 1996, 60(10): 1517 ~ 1525

## EFFECT OF ROLLER RATES AND TEMPERATURES ON THE STRUCTURE OF HDPE STRETCHED MICROPOROUS MEMBRANES AND LAMELLAE

LIU Jia, DING Zhitian, LIU Zhengying, FENG Jianmin, YANG Wei, YANG Mingbo

(<sup>1</sup> College of Polymer Science and Engineering, <sup>2</sup> State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering,  
Sichuan University, Chengdu 610065)

**Abstract** The HDPE microporous membranes were obtained by a melt-extrusion, annealing, cold stretching, hot stretching and heat setting method. The effect of roller rates and roller temperatures on the structure of the lamellae and the HDPE stretched microporous membranes was characterized by dynamic rheology, FTIR, DSC, SEM and other characterization methods. The results show that the molecular weight, molecular weight distribution and the relaxation time of the HDPE resin used in this experiment can meet the requirements of the present processing conditions for obtaining precursor films with arranged lamellar structure of larger lamellar orientation. Under the same roller temperature, the lamellar orientation of the unannealed and annealed precursor films increases, the lamellar thickness decreases, the micropores distribution regions of the microporous membranes increase and the micropores are more uniform with the roller rates increasing. The lamellar structures arrange more regularly when the roller temperature is 90℃ under the same roller rate, it is a perfect roller temperature to prepare large lamellar orientation precursor films for the resin used in this experiment. Under roller temperature of 90℃, the precursor film with the maximal lamellar orientation, the thinnest lamellar thickness and the narrower lamellar thickness distribution can be obtained, and the structures of the micropore and the micropore distribution are more uniform.

**Keywords** High-density polyethylene (HDPE), Microporous membranes, Lamellar orientation, Lamellar thickness