

网络结构对多层聚乙烯共混物界面扩散行为的影响^{*}

李文林¹ 牛艳华^{2**} 王志刚^{1**} 张军²

(¹中国科学院软物质化学重点实验室 中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

(²中国科学院化学研究所 工程塑料中科院重点实验室 北京 100090)

摘要 通过溶液法制备超高分子量聚乙烯(UHMWPE)/乙烯-己烯共聚物(PEH)共混物,采用动态流变学方法研究了UHMWPE/PEH共混物多层膜在熔点以上的界面扩散行为,结合Double-Reptation理论计算得到了UHMWPE/PEH共混物多层膜的自扩散系数.研究表明UHMWPE在浓度 $c = 1.0 \text{ wt}\%$ 以上可以在PEH基体中形成网络结构.UHMWPE/PEH共混物多层膜界面扩散不符合严格的非克扩散定律,扩散系数具有时间依赖性.扩散曲线显示扩散过程在到达平台值之前分为2个区域,区域I接近于非克扩散;然而由于引入UHMWPE,区域II扩散显著偏离非克扩散行为,特别是当UHMWPE在PEH基体中形成网络结构以后,偏离非克扩散行为更加显著.

关键词 聚乙烯共混物,网络结构,界面扩散,流变学

聚合物界面扩散广泛存在于聚合物粘接、界面摩擦、浸润等过程中.当聚合物被加热到玻璃化温度或者熔融温度以上时,聚合物界面处的链段相互扩散缠结.对于缠结聚合物,扩散分子动力学过程常用蠕动模型(reptation model)^[1,2]来描述.聚合物界面扩散系数的表征可以通过测量一定时间内界面扩散的深度来获得.通常表征界面扩散的方法是弹性反冲检测谱^[3]、X射线微量分析与扫描电镜^[4]、中子散射^[5]、核子反应^[6,7]、透射红外光谱^[8]和能量过滤透射电子显微镜^[9],但这些方法大都需要对聚合物进行同位素标记,或者要求聚合物之间有折光指数差别,从而在实际应用中受到限制.流变学方法^[10,11]作为一种新的表征聚合物扩散方法,不需对聚合物进行标记,通过小应变动态扫描并结合高分子物理的经典模型可以方便的计算出扩散系数.Bousmina等^[12]首次采用流变学方法研究了二层聚苯乙烯薄膜(PS/PS)之间的自扩散行为,实验中发现聚苯乙烯的动态复数模量会随着熔接时间增长而增加,证实了流变学是一种表征聚合物扩散的有效方法.随后Bousmina等^[11]进一步研究了通过脆断与电晕处理得到的界面扩散行为,发现其扩散行为依赖于界面处初始的链末端分布状态.Zhao等^[13]应用流变学方法研究了32层交替的HDPE/LLDPE多

层膜扩散,发现互扩散系数依赖于界面处各组分的组成.最近,Yang等^[14]应用流变学方法研究了相分离对聚烯烃界面扩散行为的影响,发现聚烯烃熔点以上的界面扩散行为受到相分离作用的强烈抑制.

本文以溶液法制备了UHMWPE/PEH共混物,以动态流变学为测试手段研究不同UHMWPE浓度对UHMWPE/PEH共混物多层膜界面扩散行为的影响,计算得到扩散系数,并对UHMWPE网络结构对多层膜界面扩散行为的影响进行了分析,该研究结果对控制聚合物界面加工过程具有指导意义.

1 实验部分

1.1 样品与仪器

乙烯-己烯共聚物(PEH),牌号1018CA,美国ExxonMobil公司生产,重均分子量 $M_w = 140 \times 10^3$,多分散性指数 $M_w/M_n = 2.4$;超高分子量聚乙烯(UHMWPE),重均分子量 $M_w = 300 \times 10^3$,北京试剂二厂生产;其余试剂均为国产分析纯.

TA-AR2000应力控制型旋转流变仪,美国TA公司;KT-0906型真空压膜机,北京康森特科技有限责任公司;DZF-6050型真空干燥箱,上海一恒科学仪器有限公司.

* 2012-02-21 收稿,2012-03-28 修稿;国家自然科学基金(基金号 50803073)和国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2012CB025901)资助.

** 通讯联系人,E-mail:yhniu@iccas.ac.cn; zgwang2@ustc.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2012.12037

1.2 UHMWPE/PEH 共混物制备

根据文献^[15]方法,采用溶液法制备具有不同 UHMWPE 浓度的 UHMWPE/PEH 共混物. 首先将 UHMWPE、PEH 与抗氧化剂加入二甲苯中,并逐渐升温到 120℃ 搅拌 4 h. 随后共沉淀到 7 倍体积比的甲醇中,抽滤并在真空干燥箱中于 70℃ 干燥 48 h 备用. 最后得到含有 UHMWPE 质量浓度 (c) 分别为 0 wt%, 0.5 wt%, 1.0 wt%, 2.0 wt% 和 5.0 wt% 的 UHMWPE/PEH 共混物.

1.3 动态流变学测试

制备用于测试单层 1 mm 厚度样品的方法是采用 KT-0906 型压膜机,上下模板温度为 160℃,压力 10 MPa. 将 UHMWPE/PEH 样品熔融压制成为直径为 25 mm,厚度为 1 mm 的圆片. 制备用于测试多层 1 mm 厚度样品的方法为:采用与制备单层样品相同的压膜条件,样品熔融压制成为直径为 25 mm,厚度为 110 μm 的圆形薄膜,然后将 10 层薄膜叠合在 90℃ (低于 PEH 的熔融温度 118℃) 和较小压力下 (尽可能减少多层膜在扩散实验之前的扩散缠结) 压成厚度为 1.1 mm 的圆片,保证 10 层薄膜紧密贴合并在界面处无气泡存在.

在 TA-AR2000 旋转流变仪上进行动态频率扫描与动态时间扫描测试,平行板直径为 25 mm,上下板间隙为 1 mm,设定应变为 1.0% (线性黏弹性范围内),时间扫描频率为 1.0 rad/s,测试温度为 160℃;进行多层 UHMWPE/PEH 共混物薄膜界面扩散的流变学测试时平行板直径为 25 mm,上下板间隙根据实验过程中的法向应力变化在 1100 ~ 1105 μm 之间调节,测试过程中样品快速加载到流变仪平板上,样品加入后即开始计时 5 min 以消除样品热历史,整个扩散过程的测试温度为 160℃. 上述流变测试均在氮气氛围保护下进行以避免样品发生氧化降解或者交联. 流变测试过程中所采用的频率为 1.0 rad/s,此频率远低于 PEH 的储能和损耗模量的交叉频率并高于 UHMWPE 的储能和损耗模量的交叉频率.

2 结果与讨论

2.1 流变学表征 UHMWPE/PEH 共混物网络结构

图 1 显示含不同 UHMWPE 浓度的 UHMWPE/PEH 共混物在 160℃ 储能模量 G' 和损耗因子 $\tan\delta$ 随扫描频率的变化关系. 可以看出,当 UHMWPE 浓度增加时,UHMWPE/PEH 共混物

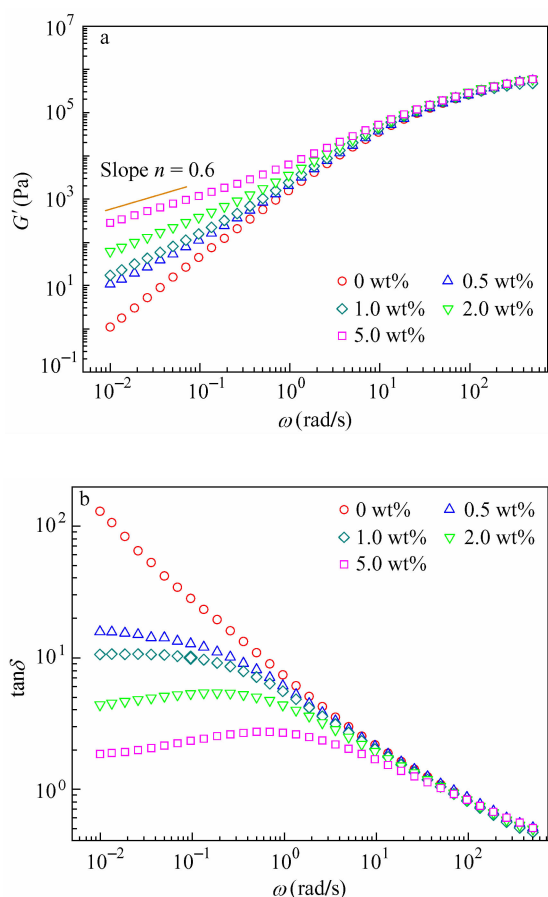


Fig. 1 Changes of storage modulus, G' , (a) and loss tangent, $\tan\delta$, (b) as functions of frequency for UHMWPE/PEH blends with different UHMWPE concentrations with fixed frequency of 1.0 rad/s and strain of 1.0% at 160℃

的储能模量 G' 表现出低频状态下频率依赖性显著降低的类固态凝胶行为,这在很多与聚合物有相互作用的聚合物填充体系中有过报道^[16,17]. 类固态凝胶行为常常发生在储能模量大于损耗模量并且材料具有较长松弛时间的情况下. 图 1(a) 可以看到 UHMWPE 浓度为 5.0 wt% 的 UHMWPE/PEH 共混物在低频下 G' 对频率曲线的斜率远小于 2, 表现为非末端行为. 这一现象在图 1(b) 中损耗因子 $\tan\delta$ 与频率的关系中得到证实, $\tan\delta$ 被认为对网络结构的形成最为敏感, $\tan\delta$ 在低频下随着 UHMWPE 浓度增加而显著下降,在临界浓度 ($c = 1.0$ wt%) 开始呈现低频下与频率无关的类固态凝胶行为,这是因为 UHMWPE 分子量远高于 PEH 分子量,当 UHMWPE 达到一定浓度时可以在 PEH 基体中形成相对稳定的物理网络结构,从而具有较长的链段松弛时间^[18]. UHMWPE/PEH 共混物中形成网络结构为进一步研究网络结构对多层膜界面扩散行为的影响提供了基础.

2.2 流变学测量界面扩散行为及扩散系数计算

2.2.1 表征单层样品时间扫描稳定性

图 2 显示了含有不同 UHMWPE 浓度的 UHMWPE/PEH 共混物单层样品的时间扫描流变学行为, G^* 为复数模量, 可见随着 UHMWPE 浓度增大, G^* 显著增大, 但是对于含有不同 UHMWPE 浓度的 UHMWPE/PEH 共混物, G^* 随扫描时间基本上保持稳定, 这表明 UHMWPE/PEH 共混物单层样品在 160℃ 下的时间扫描过程中链结构能够保持稳定, 没有发生氧化降解或者交联现象, 这种结构上的稳定性为进一步研究多层膜界面扩散行为提供了基本保证。

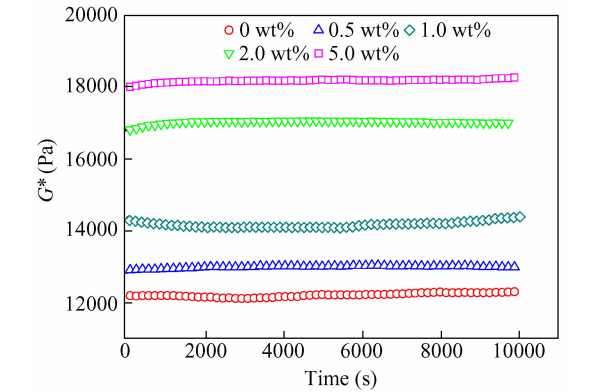


Fig. 2 Changes of complex modulus, G^* , as functions of time for UHMWPE/PEH blends with different UHMWPE concentrations with fixed frequency of 1.0 rad/s and strain of 1.0% at 160℃

2.2.2 流变学表征多层膜界面扩散行为

图 3 显示含有不同 UHMWPE 浓度 10 层 UHMWPE/PEH 共混物多层膜的复数模量 G^* 在时间扫描中的变化情况. 对于每种共混物多层膜, G^* 随着时间先快速增长, 随后增长幅度变缓并最终达到平台值, 这主要是由 10 层 UHMWPE/PEH 共混物的多层膜界面扩散所导致的. 在此过程中, 多层膜中流变学黏弹性的增长主要受薄膜界面控制, 随着时间增加, 更多界面处的分子链段相互扩散并缠结, 初始尖锐界面逐渐消失并形成新界面, 而 G^* 增加则反映出界面融合不断增强, 因此 G^* 随着时间的变化反映了聚合物链的界面扩散行为. 对于含低浓度 UHMWPE 的 10 层 UHMWPE/PEH 共混物的多层膜样品, 如 0 wt% 和 0.5 wt% 的样品需要 1900 s 复数模量 G^* 到达平台值, 而对于含高浓度 UHMWPE 的多层膜样品, 如 1.0 wt% 的样品 G^* 需要 7000 s 达到平台值, 而 2.0 wt% 和 5.0 wt% 的样品 G^* 则分别需要 9520 s 和 11000 s 才达到平台值. 显然, 10 层 UHMWPE/PEH 共混

物多层膜样品界面扩散行为同时受到 UHMWPE 在 PEH 基体中形成的网络结构的影响, 随 UHMWPE 浓度增大, UHMWPE 在 PEH 基体中由较为松散网络结构演变成较为致密网络结构, 这种逐渐致密的网络结构使 PEH 链扩散达到平台值的时间显著增加。

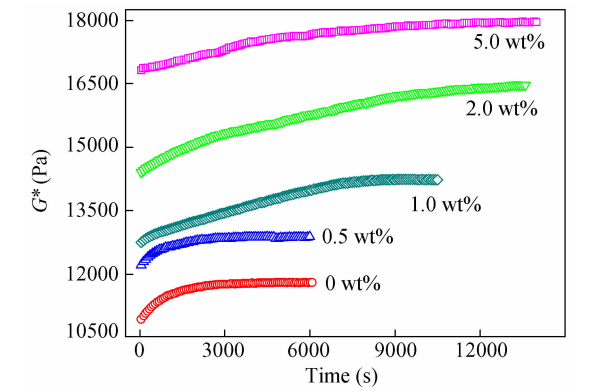


Fig. 3 Changes of complex modulus, G^* , with time for 10-layer UHMWPE/PEH blends with different UHMWPE concentrations during time sweeps with fixed frequency of 1.0 rad/s and strain of 1.0% at 160℃

2.2.3 界面扩散系数计算

为了从流变学所测得的数据计算出 PEH 链的界面扩散系数, 首先需要建立在扩散过程中任意时间的扩散系数与多层膜样品的黏弹性变化关系. 图 4 显示按时温等效原理得到的 UHMWPE 浓度为 5.0 wt% 的 UHMWPE/PEH 共混物频率扫描主曲线, 可以看到储能模量 G' 与损耗模量 G'' 都可以很好叠加, 说明 5 wt% 浓度以内的 UHMWPE 与 PEH 是相容的, 这与文献^[19]所报道的 UHMWPE 与 PEH 的相容性一致. 如果将此共混物体系近似看作双峰分布的聚合物, 参考 Bousmina 等^[10-12, 20]所提供的扩散系数计算方法, 并利用 Double-Repation 理论^[21, 22]可以获得计

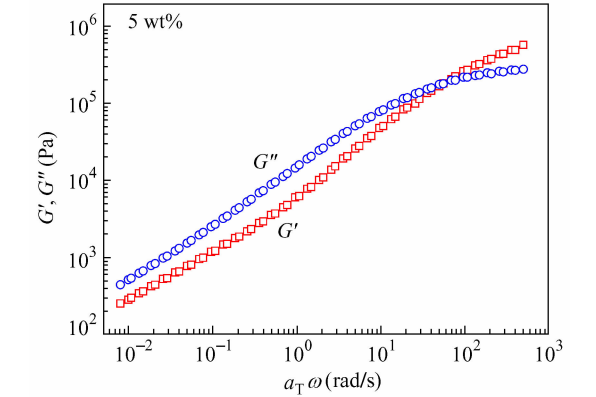


Fig. 4 Masercurves for UHMWPE/PEH blend with 5.0 wt% UHMWPE at the reference temperature of 160℃

算扩散系数的公式.

(11)

对于剪切流动,储能模量 G' 可以表示为:

$$G'(\omega) = \omega \int_0^\infty G(t) \sin(\omega t) dt \tag{1}$$

双管道模型 (Double-Reptation) 理论提供了剪切松弛模量的表达式如下:

$$G(t) = G_N^0 \left[\sum_{i=1}^m w_i \mu(t) \right]^2 \tag{2}$$

其中 w_i 是 m 种聚合物里 i 聚合物组分所占的质量分数, $\mu(t)$ 是初始管在时间 t 时的概率, G_N^0 是平台模量,可表示为:

$$G_N^0 = \frac{\rho RT}{M_e} \tag{3}$$

其中 M_e 是缠结分子量, ρ 是密度, R 是气体常数, T 是温度.

$\mu(t)$ 满足如下的一维扩散方程:

$$\mu(t) = \sum_{n=0}^\infty \frac{8}{\pi^2 (2n+1)^2} \exp\left[-\frac{(2n+1)^2 t}{\tau_{\text{rep}}}\right] \tag{4}$$

其中 τ_{rep} 是组分 i 的管道时间 (reptation time),

$$\tau_{\text{rep}} = \frac{\xi_i N_i^3 b_i^4}{\pi^2 k_B T e_i^2} \tag{5}$$

其中 ξ 是组分的摩擦系数, N 是链段数目, b 是有效键长 ($b = 1.4 \text{ nm}$), k_B 是波尔兹曼常数, T 是温度, e 是管道模型中的管径.

把(3)和(5)代入公式(1)和(2)中,并考虑到本实验中共混物体系可近似看作双组分体系,即 $m = 2$, 可得到:

$$G'(\omega) = \frac{64 G_N^0 \omega}{\pi^4} \left\{ w_1^2 \frac{\omega}{\omega^2 + 4 \lambda_1^2 x} + w_2^2 \frac{\omega}{\omega^2 + 4 \lambda_2^2 x} + 2 w_1 w_2 \frac{\omega}{\omega^2 + (\lambda_1 + \lambda_2)^2 x} \right\} \tag{6}$$

其中

$$\lambda_1 = \frac{\pi^2 k_B T e_1^2}{N_1^3 b^4} \tag{7}$$

$$\lambda_2 = \frac{\pi^2 k_B T e_2^2}{N_2^3 b^4} \tag{8}$$

$$x = 1/\xi^2 \tag{9}$$

公式(6)为以双管道模型建立了储能模量与摩擦系数的关系,即:

$$G'(\omega) \sim \xi \tag{10}$$

而由 Doi-Edwards 理论可得到的扩散系数 D 与摩擦系数的关系为:

结合公式(6)与(11),考虑到本实验中 PEH 的浓度远高于 UHMWPE 的浓度 ($w_2 \gg w_1$),可以得到扩散系数 D 的简化表达式为:

$$D = \frac{N_2^3 b^2 \omega}{6 \pi^2 (w_1 N_1 + w_2 N_2)^2} \left[\frac{64 w_2^2 G_N^0}{\pi^4 G'(\omega)} - 1 \right]^{1/2} \tag{12}$$

而由管道模型所得到的扩散系数表达式 D 可参见于文献^[12]:

$$D = \frac{N b^2 \omega}{3 \pi^2} \left(\frac{8 G_N^0}{\pi^2 G'(\omega, t)} - 1 \right)^{1/2} \tag{13}$$

可见,管道模型与双管道模型所得到的扩散系数 D 的表达式在形式上是相似的. 为了得到比较精确的结果,本论文中扩散系数计算没有直接使用简化公式(12),而是结合公式(6)与(11)计算求解所得. 对于聚乙烯类聚合物,原则上平台模量 G_N^0 不随聚合物分子量分布而变化^[23]. 由于本实验所用 PEH 为线性低密度聚乙烯,其链结构和高密度聚乙烯及超高分子量聚乙烯的有一定差别,所以实验中 UHMWPE 的 G_N^0 采用文献^[23]中的数值 $G_N^0 = 2.0 \text{ MPa}$,而 PEH 的 G_N^0 则由公式(14)估算:

$$\lg\left(\frac{G_N^0}{G_x}\right) = 0.38 + \frac{2.63 \lg \frac{M_w}{M_n}}{1 + 2.45 \lg \frac{M_w}{M_n}} \tag{14}$$

公式(14)中 G_x 是 PEH 在频率扫描曲线中 G' 与 G'' 的交叉点模量 ($G_x = 2.2 \times 10^5 \text{ Pa}$, 见图 5(a)), M_w/M_n 代表 PEH 的多分散性指数,公式(14)最先由 Wu 等提出^[24],并被随后的一些研究表明是表征聚合物共混物相对分子量较为合理的公式^[23, 25],由公式(14)可得到 PEH 的 $G_N^0 = 1.74 \text{ MPa}$. 表 1 中列出了 UHMWPE/PEH 共混物的 G_N^0 值,可见共混物中 UHMWPE 含量很低,共混物的平台模量变化也很小. 结合公式(6)与(11),经过求解,即可得到 UHMWPE/PEH 共混物多层膜的扩散系数 D 随着时间变化的曲线.

Table 1 Plateau modulus for UHMWPE/PEH blends with different UHMWPE concentrations

UHMWPE (wt%)	0	0.5	1.0	2.0	5.0
G_N^0 (MPa)	1.74	1.74	1.74	1.75	1.75

图 5(b) 和 5(c) 显示计算得到的自扩散系数 D 相对于时间的半对数坐标图,可以看出界面扩散系数 D 具有一定的时间依赖性,并且随着 UHMWPE 浓度增加而有减小的趋势. 对于 UHMWPE 浓度 $c > 1.0 \text{ wt\%}$ 的样品,根据自扩散系数与时间关系的指数 n 的变化 ($D-t^n$),发现在自扩散系数趋于稳定值以前,扩散曲线在半对数坐标上呈现出 2 个不同的扩散区域.

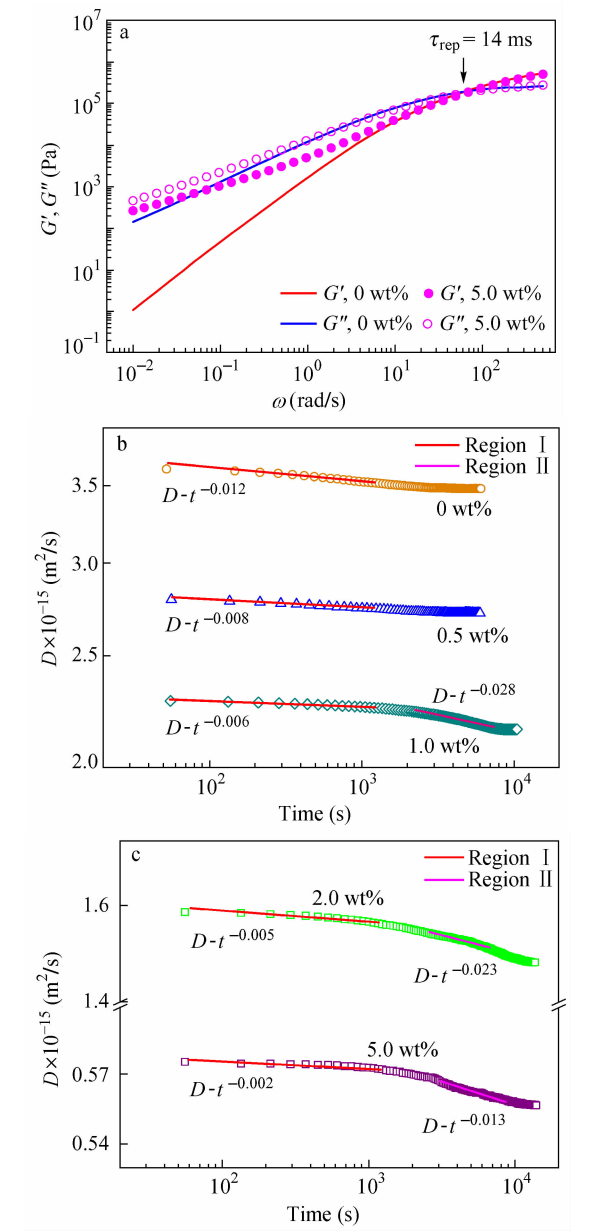


Fig. 5 (a) Changes of storage modulus, G' , and loss modulus, G'' , versus frequency for UHMWPE/PEH blends with 0 wt% and 5.0 wt% UHMWPE with fixed frequency of 1.0 rad/s and strain of 1.0% at 160°C; (b, c) Time-dependent diffusion coefficients for 10-layer UHMWPE/PEH blends with different UHMWPE concentrations during time sweeps with fixed frequency of 1.0 rad/s and strain of 1.0% at 160°C

小分子在一定介质里的扩散遵循菲克定律 (Fick's law), 然而聚合物链扩散行为则较为复杂,管道模型所描述的聚合物扩散过程由时间尺度小于管道时间的链段运动所决定,聚合物链质量中心的扩散则需要更长的时间完成. 对于聚合物界面扩散这种情况,通常预测,当链段在小于管道时间的尺度内通过界面时,其所发生扩散行为是不连续的^[26,27]. 在本实验中,PEH 链的扩散时间远大于 PEH 链的管道时间 ($\tau_{rep} = 14 \text{ ms}$, 见图 5(a)). 在较长扩散时间尺度下 ($\tau > t_{rep}$), PEH 具有短的松弛时间,因此 PEH 链段在界面处可以很快缠结-解缠结并且发生扩散,PEH 链段在分子水平可以自由混合而且符合菲克定律^[12,28,29]. 在本实验中菲克定律可以被用来分析扩散数据,菲克定律所描述的自扩散系数与时间的关系为 $D-t^0$ ^[1,28].

图 5(b) 和 5(c) 显示出在区域 I (Region I) 中,指数 n (0.012, 0.008, 0.006, 0.005 和 0.002) 接近菲克定律中的指数 0, 扩散接近于菲克扩散行为;在区域 II (Region II) 中,当 UHMWPE 浓度 $c > 1.0 \text{ wt\%}$ 时,指数 n 分别增至 0.028, 0.023 和 0.013, 扩散开始偏离菲克定律的预测,显示出非菲克扩散行为. 显然,偏离菲克扩散的原因可能是 UHMWPE 在 PEH 基体中形成网络结构的影响. 本实验中 PEH 具有多分散性 ($M_w/M_n = 2.4$), 其较长的分子链段与短的分子链段在扩散经过界面时可能会表现出不同的行为. Winnik 等研究了聚甲基丙烯酸丁酯 (PBMA) 的多分散性 ($M_w/M_n = 3$) 对其界面扩散的影响,发现 PBMA 的低分子量链段表现出菲克扩散行为并且主导了界面扩散的前期过程,但是较高分子量的链段由于受到链缠结的影响表现出相反的行为^[27]. 前人的实验结果^[30,31] 与本实验中区域 I 的扩散行为较为一致. 较短分子链能快速运动,其在界面处的松弛时间短,因此可以较快扩散经过界面;但是较长分子链运动能力比较迟缓,当界面扩散开始以后,不能通过扩散来有效松弛界面处的长链浓度,相反其大部分在熔体内部得到松弛,这种行为当 UHMWPE 浓度增加时变得更加明显,以上是扩散曲线上出现 2 个扩散区间的原因.

值得注意的是,在区域 I 中指数 n (0.012, 0.008, 0.006, 0.005 和 0.002) 随着 UHMWPE 浓度增加而不断减小,从而更加符合菲克定律所预测的行为. 这可能是当 UHMWPE 浓度较低时,扩

散开始后 PEH 中较长的链可以被较短的链溶胀并试图与短链一起扩散,短链的扩散行为因此被延迟,扩散表现出轻微的偏离菲克扩散行为 ($n = 0.012$ 和 0.008). 这种在较长链存在情况下,短链动力学行为受到抑制的结果也被前人所证实. Picu 等研究了双分散聚合物熔体扩散行为,发现一种链的扩散系数会随着另外一种链的链长增加而减小;而在二组分的双分散性聚合物中,长链存在减慢了短链动力学行为,证实短链对长链动力学行为有促进作用^[32]. 当 UHMWPE 浓度增加时,区域 I 表现出更加符合菲克扩散的行为,证明长链松弛行为被 UHMWPE 形成的网络结构所延迟而不能被短链所溶胀,更多长链被限制在区域 II 中扩散,区域 I 中只有较小分子链自由运动,因此扩散前期更好地符合菲克扩散.

在长时间扩散后,PEH 扩散行为开始被长链所主导. UHMWPE 所形成松散网络结构 ($c = 1.0$ wt% 和 2.0 wt%) 限制了长链活动性,直到 5.0 wt%,UHMWPE 在 PEH 基体中形成致密的网络结构,大部分 PEH 长链被 UHMWPE 所形成的网络结构所限制,区域 II 开始严重偏离菲克扩散行为,非菲克扩散时间明显变长. 类似的这种大分子链段在网络结构中运动的松弛行为也被一些研究者所注意到, Liu 等^[33] 最近研究了窄分散的大分子探测链在模型缠结结构中的松弛动力学行为,发现大分子链动力学行为被模型中的网络结构所阻滞.

在一定的扩散时间以后,复数模量趋于稳定值,证明分子水平的平均缠结程度达到稳定. 图 6 显示当多层膜界面扩散的复数模量到达平台值以后,自扩散系数与 UHMWPE 浓度的关系,扩散到达平台值以后扩散系数反映了 UHMWPE/PEH 共混物本体的自扩散系数. 从图 6 中可以看到添加 UHMWPE 的 UHMWPE/PEH 共混物本体扩散系数范围为 $0.56 \times 10^{-15} \sim 3.25 \times 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$,考虑到 PEH 的分子量及支化结构,我们所得的结果与文献^[33,34] 中所报道的聚烯烃扩散系数一致. 当 UHMWPE 浓度增加,共混物本体的自扩散系

数显著减小,但是当 UHMWPE 浓度继续增加时,自扩散系数又仅有小幅减小,说明 UHMWPE 网络结构对共混物本体的自扩散存在抑制作用,这种作用随着 UHMWPE 浓度继续增加而有所减缓.

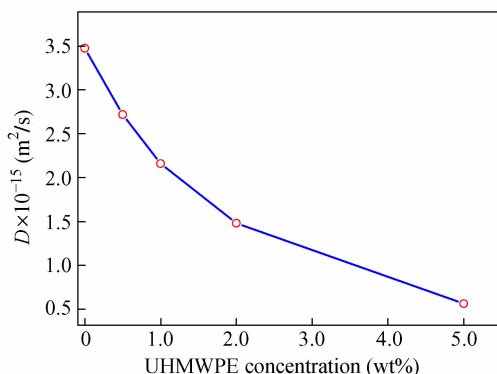


Fig. 6 Change of self-diffusion coefficient with UHMWPE concentration after diffusion reaches the plateaus at 160°C

3 结论

以超高分子量聚乙烯/聚乙烯 (UHMWPE/PEH) 共混物作为研究对象,利用动态剪切流变学方法对 UHMWPE/PEH 共混物多层膜的界面扩散行为进行了表征,并利用 Double-Reptation 理论计算得到 UHMWPE/PEH 共混物多层膜的自扩散系数,应用流变学方法来研究含有网络结构的聚合物共混物多层膜的界面扩散行为. 通过拟合扩散曲线,发现存在 2 个不同的扩散区域,前期扩散行为由 PEH 短分子链所主导,同时较长的分子链可以被短分子链溶胀并与短分子链一起扩散,导致前期扩散轻微偏离菲克扩散行为. 随着 UHMWPE 浓度增加,UHMWPE 在 PEH 基体中形成的网络结构会导致 UHMWPE/PEH 共混物多层膜的扩散行为出现转变,网络结构对短分子链段限制较小,前期扩散依然接近于菲克扩散行为,但是由于网络结构限制了较长分子链的运动,后期扩散偏离菲克扩散行为,非菲克扩散行为的时间明显延长.

REFERENCES

1 Doi M, Edwards S F. The Theory of Polymer Dynamics. Oxford: Clarendon Press, 1986. 156 ~ 160

2 Klein J. Nature, 1978, 271 (12): 143 ~ 145

3 Composto R J, Kramer E J, White D M. Macromolecules, 1988, 21 (8): 2580 ~ 2588

4 Jones R A L, Klein J, Donald A M. Nature, 1986, 321 (8): 161 ~ 162

5 Anderson J E, Jou J H. Macromolecules, 1987, 20 (7): 1544 ~ 1549

6 Chaturvedi U K, Steiner U, Zak O, Krausch G, Schatz G, Klein J. Appl Phys Lett, 1990, 56 (13): 1228 ~ 1230

7 Klein J. Science, 1990, 250 (4981): 640 ~ 646

8 High M S, Painter P C, Coleman M M. Macromolecules, 1992, 25 (2): 797 ~ 801

9 Liao Y, Nakagawa A, Horiuchi S, Ougizawa T. Macromolecules, 2007, 40 (22): 7966 ~ 7972

10 Qiu H, Bousmina M. J Rheol, 1999, 43 (3): 551 ~ 568

11 Qiu H, Bousmina M. Macromolecules, 2000, 33 (17): 6588 ~ 6594

12 Bousmina M, Qiu H, Grmela M, Klemberg-Sapieha J E. Macromolecules, 1998, 31 (23): 8273 ~ 8280

13 Zhao R, Macosko C W. Aiche J, 2007, 53 (4): 978 ~ 985

14 Yang L, Suo T C, Niu Y H, Wang Z G, Yan D D, Wang H. Polymer, 2010, 51 (22): 5276 ~ 5281

15 Yang L, Somani R H, Sics I, Hsiao B S, Kolb R, Fruitwala H, Ong C. Macromolecules, 2004, 37 (13): 4845 ~ 4859

16 Agarwal S, Salovey R. Polym Eng Sci, 1995, 35 (15): 1241 ~ 1251

17 Du F, Scogna R C, Zhou W, Brand S, Fischer J E, Winey K I. Macromolecules, 2004, 37 (24): 9048 ~ 9055

18 Sanjay R D L, Gerrit, Robert G, Yefeng Y, Hans W. Nature Materials, 2005, 4 (8): 635 ~ 641

19 Aguilar M, Martín S, Vega J F, MuñOz-Escalona A, Martínez-Salazar J. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2005, 43 (21): 2963 ~ 2971

20 Qiu H, Bousmina M. The Canadian Journal of Chemical Engineering, 2002, 80 (6): 1206 ~ 1213

21 Descloizeaux J. Europhys Lett, 1988, 5 (5): 437 ~ 442

22 Cloizeaux J D. Macromolecules, 1990, 23 (21): 4678 ~ 4687

23 Liu C, He J, Ruymbeke E V, Keunings R, Bailly C. Polymer, 2006, 47 (13): 4461 ~ 4479

24 Wu S. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1989, 27 (4): 723 ~ 741

25 Park H E, Dealy J M, Marchand G R, Wang J A, Li S, Register R A. Macromolecules, 2010, 43 (16): 6789 ~ 6799

26 Wang Y C, Winnik M A. J Phys Chem-Us, 1993, 97 (11): 2507 ~ 2515

27 Odrobina E, Feng J R, Pham H H, Winnik M A. Macromolecules, 2001, 34 (17): 6029 ~ 6038

28 Appel M, Fleischer G, Karger J, Fujara F, Chang I. Macromolecules, 1994, 27 (15): 4274 ~ 4277

29 Pahl S, Fleischer G, Fujara F, Geil B. Macromolecules, 1997, 30 (5): 1414 ~ 1418

30 Chaffin K A, Knutsen J S, Bates F S. Polym Mater Sci Eng, 1999, 81 (6): 265 ~ 269

31 Chaffin K A, Knutsen J S, Brant P, Bates F S. Science, 2000, 288 (5474): 2187 ~ 2190

32 Picu R C, Rakshit A. J Chem Phys, 2007, 127 (14): 144909 ~ 144916

33 Liu C Y, Zhang B Q, He J S, Keunings R, Bailly C. Macromolecules, 2009, 42 (20): 7982 ~ 7985

34 Bartels C R, Crist B, Graessley W W. Macromolecules, 1984, 17 (12): 2702 ~ 2708

35 Hill M J, Barham P J. Polymer, 1992, 33 (23): 4891 ~ 4897

INFLUENCE OF NETWORK ON THE INTERFACIAL DIFFUSION OF MULTILAYER POLYETHYLENE BLENDS

Wen-lin Li¹, Yan-hua Niu², Zhi-gang Wang¹, Jun Zhang²

(¹ CAS Key Laboratory of Soft Matter Chemistry, Department of Polymer Science and Engineering,
University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(² CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100090)

Abstract Ultrahigh molecular mass polyethylene (UHMWPE) and statistical copolymer of ethylene and 1-hexene (PEH) were used to prepare UHMWPE/PEH blends with relatively low UHMWPE concentrations. UHMWPE forms network structure in the blends with UHMWPE concentrations above a critical value of $c = 1 \text{ wt\%}$. The influence of the formed UHMWPE network on the interfacial diffusion behaviors of multilayer UHMWPE/PEH blends was investigated by applying small oscillatory shear rheology. The interfacial diffusion coefficients of multilayer UHMWPE/PEH blends were obtained from the rheological data. It is found that the diffusion coefficients are time-dependent and two diffusion regions are distinct before the diffusion reaches the plateaus according to the changes of diffusion exponent n in the relation of $D \cdot t^{-n}$, which implies an approximate Fickian diffusion behavior in region I ($c < 1.0 \text{ wt\%}$) and an obvious deviation from the Fickian diffusion behavior in region II ($c > 1.0 \text{ wt\%}$). With the formation of UHMWPE network in the UHMWPE/PEH blends, deviation from the Fickian behavior for diffusion of multilayer UHMWPE/PEH blends becomes significant. The above results help facilitate the industrial processing of multilayer polyolefins, which is related to the interfacial diffusion.

Keywords Polyethylene blends, Network, Interfacial diffusion, Rheology