

· 研究简报 ·

高密度聚乙烯/超高分子量聚乙烯共混物 高取向薄膜形态结构与 力学性能的研究*

张伟广 赵 勇 杨德才

(中国科学院长春应用化学研究所, 高分子物理开放实验室, 长春, 130022)

关键词 HDPE、UHMWPE、共混物、形态结构、力学性能

如何提高高分子材料抗张强度和模量一直是聚合物科学领域中引起广泛关注的问题。高强高模材料与高分子的取向结构密切相关。特别是取向结晶过程中伸展链纤维晶的生成, 往往导致材料在纤维轴方向上抗张强度和模量大幅度提高。最近发现, 对超高分子量聚乙烯(UHMWPE)单晶进行拉伸, 其模量已接近理论值^[1-3]。但UHMWPE分子链缠结很严重, 其熔体粘度很大, 这给加工带来很大困难。如果把UHMWPE和普通分子量高密度聚乙烯(HDPE)进行共混, 无疑将明显改变材料的形态结构和力学性能。本工作用电子显微镜、DSC和力学性能测试等方法研究不同组成HDPE/UHMWPE共混物高取向薄膜的形态结构和力学性能。

实验中所用HDPE为Marlex 6003, 分子量为 2×10^5 。UHMWPE为北京助剂二厂产品, 分子量为 1.5×10^6 。依照Petermann的熔体拉伸方法^[4]制备不同组成的HDPE/UHMWPE共混物高取向薄膜。得到的厚约50nm的高取向薄膜可直接用于透射电镜(TEM)观察。将此膜连续绕在收集滚筒上, 获得较厚的多层膜, 可用于DSC和力学性能测量。单层膜的退火在甘油表面进行(128℃, 2h)。实验用H-600型透射电镜观察薄膜的形态结构。DSC测量在Pekin-Elmer 2C型仪上进行。力学性能测试在Instron抗张强度试验机上完成。

图1是不同组成HDPE/UHMWPE共混物高取向薄膜的明场电子显微图。图中箭头表示拉伸方向。电子显微图上较亮的区域为非晶区, 较暗的区域为结晶区。从图1a可见, 纯HDPE熔体拉伸薄膜含有高取向的片晶结构, 片晶的生长方向垂直于拉伸方向。加入UHMWPE后, 在电子显微图上除折叠链片晶外, 还出现了具有伸展链结构的纤维晶, 其纤维轴方向与拉伸方向平行(图1b-e)。这些纤维晶与附生在它上面的片晶构成了所谓的串晶结构(Shish Kebab)。随着UHMWPE含量的增加, 共混物高取向膜中纤维晶数量明显增加(图1b和c)。当共混物中UHMWPE含量为80%时, 薄膜主要由纤维晶组成(图1d)。对于纯UHMWPE高取向膜, 纤维晶和片晶结构的规整

* 1993年4月9日收到; 国家自然科学基金资助项目

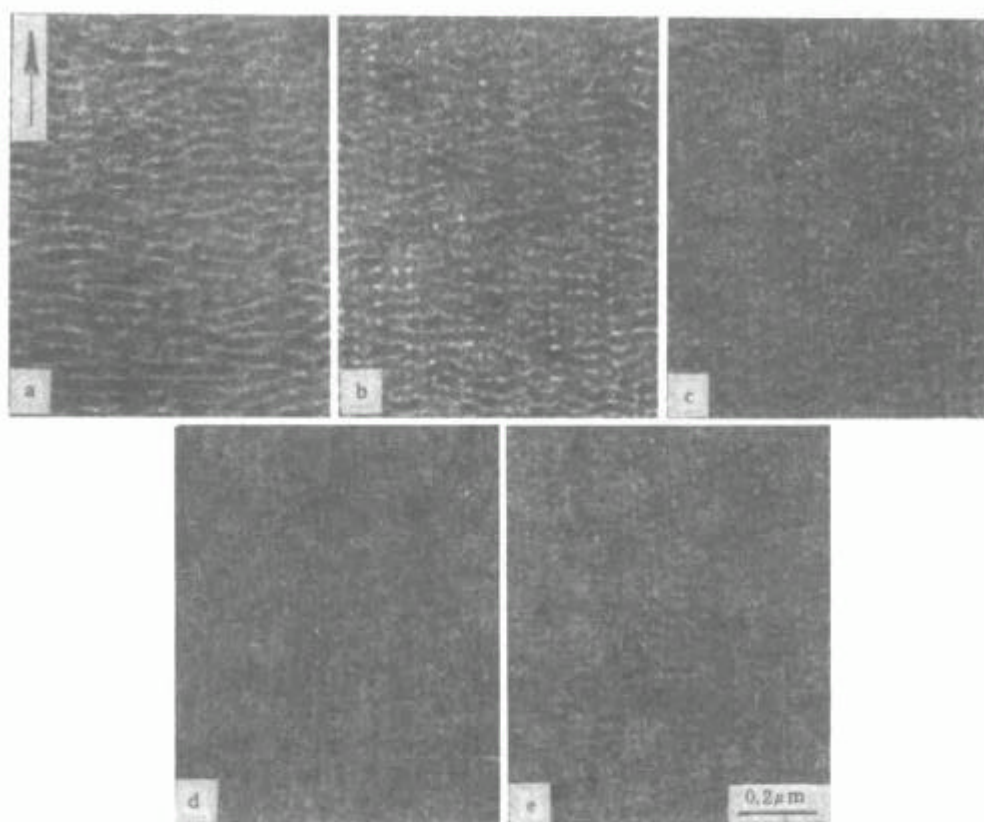


Fig.1 Bright-field electron micrographs of melt-drawn films of HDPE/UHMWPE blends with various compositions:

(a) HDPE, (b) 80/20, (c) 50/50, (d) 20/80, (e) UHMWPE

性均很差(图 1e), 这主要是由于 UHMWPE 分子严重的链缠结所造成的。

图 2 为不同组成的 HDPE/UHMWPE 共混物高取向膜的 DSC 谱图。纯 HDPE 高取向膜, 片晶的熔融峰为 132℃。共混物中随着 UHMWPE 含量的增加, 代表片晶的熔融峰略向低温侧移动, 其原因是 UHMWPE 的加入影响 HDPE 结晶完整性, 片晶尺寸减小, 缺陷增多, 致使熔融峰向低温方向移动。另外, 在共混物高取向膜中除了 132℃ 所对应的片晶熔融峰外, 在高温侧还出现了温度范围较宽的吸热峰(138—148℃), 它代表纤维晶的熔融, 因纤维晶的完善程度差别很大, 所以其熔融温度范围拉得较宽。

从明场电子显微图及 DSC 的结果可知, 在熔体拉伸过程中, 聚乙烯的结晶形态与分子链长度密切相关。对于普通分子量的聚乙烯, 取向结晶导致折叠链片晶生成, 而对 UHMWPE, 长链分子往往以伸展链形式形成纤维晶。这可以通过链伸展的流体力学理论得到解释^[9]。链伸展通常在纵向速度梯度场中发生, 但链伸展和链松弛是相互竞争过程, 满足高度链伸展的条件为 $\dot{\epsilon} \cdot \tau > 1$, 这里 $\dot{\epsilon}$ 为流体的纵向速度梯度, τ 是松弛时间, τ 依赖于分子量, 分子量小则短, 分子量大则长。可见, 对于一定的应变速率(或纵向速度梯度), 长链分子容易满足上述条件, 达到充分伸展。无疑, 在 HDPE/UHMWPE 共混物

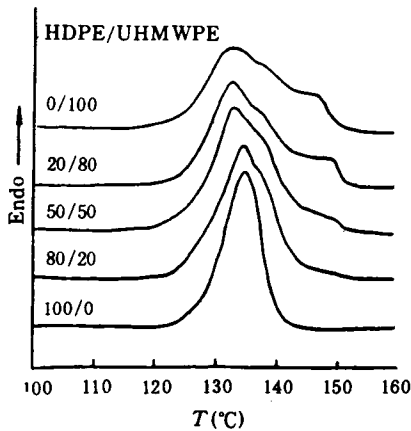


Fig.2 DSC heating scans of as-drawn films of HDPE/UHMWPE blends with various compositions

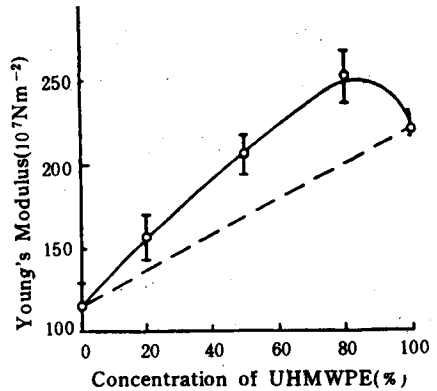


Fig.3 Young's modulus of as-drawn films of HDPE/UHMWPE blends as a function of blend composition.

The broken line represents the values predicted by simple additivity

的熔体拉伸过程中, 长链 UHMWPE 分子很容易达到链伸展, 形成纤维晶。至于纯 UHMWPE, 由于链缠结十分严重, 链活动性降低, 结果妨碍了取向结晶过程中规则结晶形态的生成。特别应该指出的是, 当共混物中 UHMWPE 组分为 80% 时, 高取向膜中纤维晶不但含量高, 而且规整性强。一种可能的解释是, 共混物中少量的 HDPE(20%) 作为 UHMWPE 的稀释剂或增塑剂, 减少了链缠结, 增加其分子链的活动性, 从而有利于伸展链纤维晶的生成。

HDPE/UHMWPE 共混物高取向膜形态结构的变化必然影响材料的力学性能。图 3 示出了该薄膜的杨氏模量(沿取向方向)与共混组成的关系。很显然, UHMWPE 的加入, 使共混物薄膜的模量明显提高, 并且在 UHMWPE 含量为 80% 时, 达到极大值, 即产生协同效应。无疑这一效应来自于高取向膜中纤维晶的生成, 与电子显微学结果(图 1)完全一致。

参 考 文 献

- [1] Barham, P.J. and Keller, A., *J. Mater. Sci.*, 1980, 15 2229
- [2] Hill, M.J., Barham, P.J. and Keller, A., *Colloid & Polym. Sci.*, 1983, 261, 721
- [3] Anagnostis, E. and Zachariades, *J. Appl. Polym. Sci.*, 1988, 35, 1265
- [4] Petermann J. and Gohil, R.M., *J. Mater. Sci.*, 1979, 14 2260
- [5] Peterlin, A., *J. Polym. Sci.*, 1966, 8, 287

MORPHOLOGY AND MECHANICAL PROPERTIES OF HIGH ORIENTED FILMS OF THE BLENDS OF HDPE/UHMWPE

ZHANG Weiguang , ZHAO Yong , YANG Decai

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022)

ABSTRACT

The morphology and properties of highly oriented films of blends of HDPE/UHMWPE were investigated by electron microscope, DSC and mechanical property measurements.

The as-drawn films of HDPE consist of highly oriented lamellar structure. The lamellar growing direction is vertical to the drawing direction. Adding UHMWPE into HDPE results in formation of fibrous crystals with their fibrous axis directions parallel to the drawing direction. The number of the fibers in the films of the blends increases with the increase of the content of UHMWPE. The presence of ultra-high molecular weight component in as-drawn blends films results in the increase of tensile modulus considerably.

Key words HDPE, UHMWPE, Blends, Morphology, Mechanical properties