

· 研究简报 ·

超高分子量聚乙烯 / 聚丙烯共混体系 流变行为及形态的研究^{*}

汪晓东 励杭泉 金日光

(北京化工大学高分子系, 北京, 100029)

关键词 共混合金、线性互穿网络、双连续相、网络增韧机理

通常聚合物的增韧机理是在树脂中引入柔性链段^[1]形成复合物(如橡塑共混物), 这些复合物往往是由软链段构成分散相, 硬链段构成连续相, 呈现所谓“海-岛结构”^[2], 当这种复合物受到外力冲击时, 由于橡胶链段与塑料链段的微观不相容性, 在其界面附近的塑料相中引发大量银纹, 吸收外部能量来提高塑料的韧性. 这种增韧机理即所谓“多重裂纹化机理”^[3]. 本文研究的体系有别于上述刚柔链段的混合体系, 而采用聚丙烯(PP)/超高分子量聚乙烯(UHMWPE)作为研究体系. 众所周知, 聚乙烯的链段与聚丙烯(PP)链段的柔软程度相当; 两种材料的分子间力基本相等, 溶度参数都为 $12.6 \text{ MPa}^{1/2}$ ^[4], 熔体粘度也近似, 所以在一定配比范围内, 即使形成分相结构, 也不会象橡塑共混那样有明显的界面. “多重裂纹”理论在此不适用. 而我们在研究工作中发现, UHMWPE 对 PP 有显著的增韧作用, 其中当 UHMWPE 含量为 15% 时, 共混物的缺口冲击强度可比纯 PP 提高 2 倍以上^[5]. 因此, 弄清 UHMWPE 的增韧 PP 的增韧机理以及 UHMWPE 与 PP 共存的相态形式, 不仅对 UHMWPE/PP 体系的研究, 而且对 UHMWPE 在其它共混体系的应用也有重要的参考意义.

本实验所用原料聚丙烯 1330(注射级)为北京燕山石化总公司生产; 超高分子量聚乙烯($\overline{M}_n = 10^6$)由北京助剂二厂提供; 全部共混样品用四螺杆挤出机挤出并造粒. 亚微相态的观察: 对冲击样条断裂表面拍摄扫描电镜照片; 分别用四氧化钨对纯树脂及共混物进行染色, 并拍摄透射电镜照片. 共混物的表观粘度由 TOYOSEIKI-1B 型毛细管流变仪(毛细管 $L/D = 43/1$), 分别在 200、220、240 °C 三个温度下测定. DSC 的测试所用仪器为 Perkin Elmer-2C 型差示扫描量热仪, 扫描速率为 20 °C/s.

1. 脆性断裂表面形貌

从图 1 冲击样条断裂表面的扫描电镜照片可以发现: (1) 合金的断裂表面具有白色边缘的钟乳石状结构, 与纯 PP 的断裂表面完全不同; (2) 分散的白色细点; (3) 黑色背景. 随 UHMWPE 含量的提高, 钟乳状物趋向不规则化, 曲折程度提高; 且白色细点变细变多. 由此可推断, 共混体系内存在与钟乳石结构和白色细点对应的两种结构, 可以认为是网络结构和细点结构. 随着 UHMWPE 含量的增高, 网络结构密度增大,

^{*} 1992 年 12 月 30 日收到; 国家自然科学基金和国家教委博士后基金资助项目

细点结构微细化, 这正是网络结构密度的增大, 变形时可以吸收更多的能量, 使材料更具有韧性。

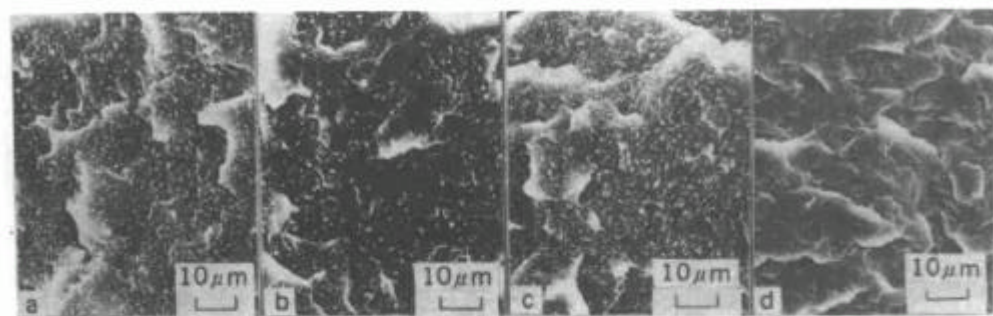


Fig.1 SEM microphotographs ($\times 1400$) of the fracture surface for PP/UHMWPE blends
a. 100/5 ; b. 100/10; c. 100/15 ; d. pure PP

2. 透射电镜照片反映的亚微相态

在本工作中利用四氧化钨对 PP 和 PE 具有不同染色速度这一原理^[9]; 掌握一定的染色剂量和时间, 可以只对 PE 染色而不染 PP. 图 2 为一定条件下用四氧化钨染色一小时后 UHMWPE 与 PP 的透射电镜照片, 可以看到, UHMWPE 已被染色, 而 PP 还基本没有染上; 且 UHMWPE 分子链超长, 晶区与非晶区分布极不均匀, 其本身结构也不均匀. 在相同条件下所得到的共混物透射电镜照片如图 3 所示。

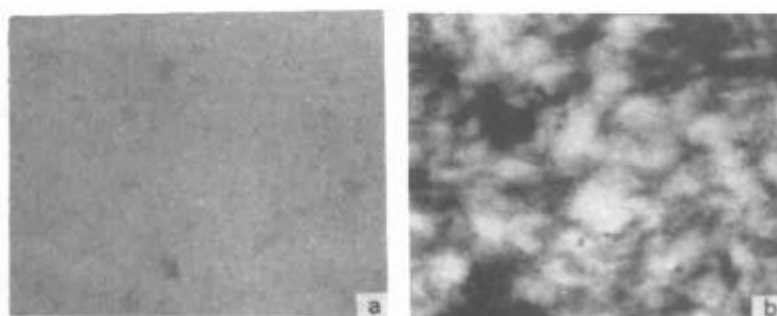


Fig. 2 TEM microphotographs ($\times 8000$) of pure resins
a. pure PP; b. pure UHMWPE

对比图 3 与图 2 可以发现, 图 3 在形态上类似于图 2b 被图 2a 均匀地冲淡后所得的结果. 图 3 各图的差别仅在于冲淡的程度不同. 假想如果 PP 相为岛, 则因 PP 相占绝大多数, 应出现大团的空白灰色区域, 但实际却并未出现; 如果 UHMWPE 为岛, 则岛的比例不会如此之高, 由此可以排除“海-岛”结构的存在. 现将图 3 中一个黑斑放大得到图 4a, 与图 2b 中一个黑斑放大得到的图 4b 相一致. 这说明没有分散相的存在, 也证实了图 3 是由图 2b 冲淡后得到的推断. 可见, 在本文研究的配比范围内, 不存在分散相-连续相结构. UHMWPE、PP 两种链段都形成连续相, 亦即都形成网络结构. 从两种组分的分子量及含量分析, 可认为图 1 中的网络结构就由 UHMWPE 及长链的

PP 构成;所谓细点结构并不是分散相,而是穿插在共混网络缝隙之间的第二个连续相,由中、低分子量的 PP 构成,我们暂称为 PP 网络。由此可知,均匀混合后的 PP/UHMWPE 合金本质是由两种不同组分交织而成的网络体。这种网络体不同于用化学键固定的互穿网络,它完全由线性分子所构成;它也不同于中等分子量分子链形成的亚稳的“互锁结构”(interlock);因 UHMWPE 的分子超长,运动极其困难,故具有极大的稳定性。我们估称这种网络体为“线性互穿网络”。

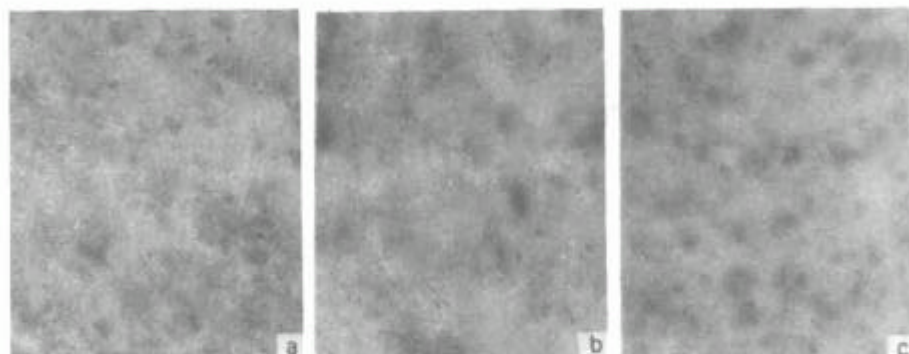


Fig. 3 TEM microphotographs ($\times 8000$) of PP/UHMWPE blends
a. 100/5 ; b. 100/10 ; c. 100/15

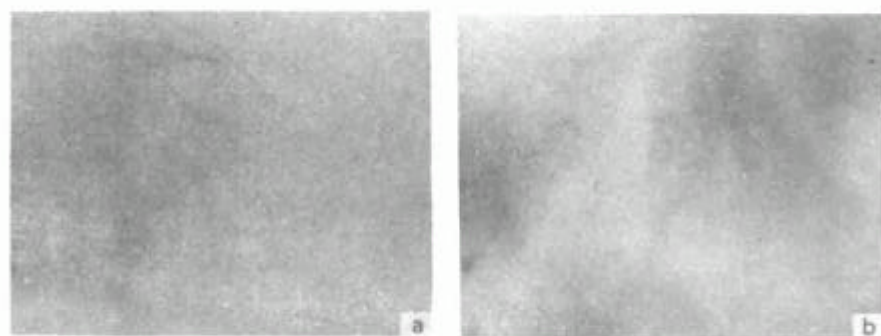


Fig. 4 Magnified TEM microphotographs ($\times 20000$) of blend and pure resin
a. 100/5 ; b. pure UHMWPE

3. DSC 谱图分析

从图 5 样品的 DSC 谱图和表 1 中的熔点数据可以看到,共混合金都具有两个熔点,共混后 UHMWPE 的熔点降低了 16°C 以上,说明尽管合金中的不同链段都形成连续网络,但仍为分相结构;而 UHMWPE 与长链的 PP 分子共同组成网络结构,当两种链段进入同一球晶结构生成复合共晶,才会使熔点有如此显著的降低,这就表明,在共混网络中,两种组分在一定程度上是以分子水平共存的。共混后 PP 的熔点没有变化,这说明存在纯 PP 网络。从熔融热焓数据可以看到,共混物与纯 PP 的结晶度相近,可以排除结晶度对合金冲击性能的影响。

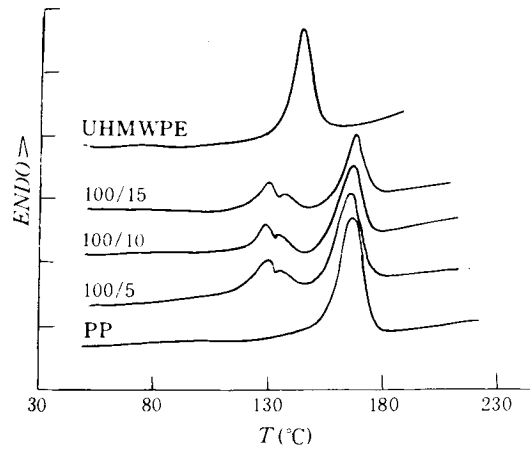


Fig. 5 Dynamic DSC curves of specimens

Tab. 1 Melting Point and Heat of Fusion from DSC measurement

Sample	$(T_m)_{PE}$ ($^{\circ}C$)	$(T_m)_{PP}$ ($^{\circ}C$)	$(\Delta H_f)_{PE}$ ($J \cdot g^{-1}$)	$(\Delta H_f)_{PP}$ ($J \cdot g^{-1}$)
PP/UHMWPE				
100 / 0	—	165.2	—	86.69
100 / 5	125.2	164.9	17.82	57.44
100 / 10	125.7	165.3	22.44	52.18
100 / 15	125.4	164.8	25.63	48.73
0 / 100	141.4	—	189.29	—

4. 流变数据提供的信息

从图 6 中三个合金样品在不同温度、不同剪切速率下的表观粘度值可以发现不同组成的合金在一定温度下都遵循这样一个规律：在低剪切速率($10s^{-1}$)下，合金的粘度会随

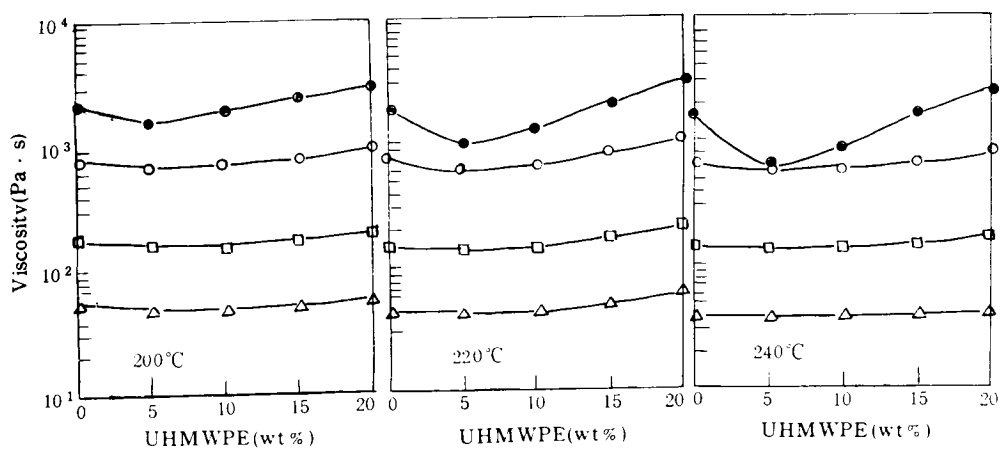


Fig. 6 The apparent viscosity versus blend composition at different shear rates
(●) shear rate is $10 s^{-1}$; (○) $100 s^{-1}$; (□) $1000 s^{-1}$; (Δ) $5000 s^{-1}$

组成的不同而变化,当剪切速率提高一个数量级后,差别显著变小,再提高一个数量级后,组成似乎对粘度没有什么影响了.这是网络结构的典型行为.低剪切速率下网络存在,组成不同的合金网络结构不同,粘度也不同;剪切速率增大,网络逐渐破坏,粘度也就趋向一致.

5. 对增韧机理的推断

通过以上的讨论,我们可以推断出 UHMWPE 增韧聚丙烯的机理: UHMWPE/PP 共混合金的亚微相态为双连续相; UHMWPE 分子与长链的 PP 分子共同构成一种共混网络,其余 PP 构成一个 PP 网络,二者交织成为一种“线性互穿网络”,其中共混网络在材料中起到骨架作用,为材料提供机械强度.受到外力冲击时,它会发生较大形变以吸收外界能量,起到增韧的作用;形成的网络越完整,密度越大,则增韧效果越好.这一增韧机理可称为“网络增韧机理”.

参 考 文 献

- [1] Paul, Newman, S. *Polymer Blends*, Academic Press, New York, 1978, 182
- [2] Hans-Georg Elias, *Macromolecules*, (English Version) Plenum Press, New York, 1977, 42
- [3] 金日光、华幼卿, “高分子物理”, 化学工业出版社, 1990, 66
- [4] Brydson, *Plastics Materials*, (5th Edition) Butterworths, London, 1990, 226
- [5] 励杭泉、汪晓东、金日光, 中国塑料, 1993, 7(2), 5
- [6] Jan F. Rabek, *Experimental Methods in Polymer Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1980, 98

STUDIES ON THE RHEOLOGICAL BEHAVIOR AND MORPHOLOGY OF UHMWPE/PP BLENDS

WANG Xiaodong, LI Hangquan, JIN Riguang

(Department of Polymer Science Beijing University of Chemical Technology, Beijing, 100029)

ABSTRACT

Rheological, micromorphological and DSC studies were carried out for PP/UHMWPE blends. The phase separation, also called co-continuous structure, in the blends was observed by making use of the difference in staining-rates of PP and UHMWPE. Experimental data strongly suggested that the different components form “linear interpenetrating network” in the blends, from which a “network toughening mechanism” was proposed.

Key words Blends, Linear interpenetrating network, Co-continuous structure, Network toughening mechanism