

预热处理对超高分子量聚乙烯层积状片晶 凝胶膜结构的影响*

朱清仁 戚嵘嵘 洪昆仑 高建峰 周贵恩

(中国科技大学结构研究开放实验室, 合肥, 230026)

宋 名 实

(北京化工学院高分子材料系, 北京, 100029)

摘 要

由准稀溶液速冷制备的超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 凝胶膜, 具有片晶 (Lamella) 取向平行于膜面的层积状结构, 在 129—134 °C 的温度范围内拉伸, 可获得超高拉伸比 ($\lambda > 200$). 通过 IR 及 X-ray 衍射等方法研究发现, 拉伸前用不同温度退火处理后, 凝胶膜的片晶微结构产生明显变化, 在对应于超高拉伸温度范围内, 其结晶度增加, 微晶的 c 和 b 轴方向尺寸变大, 而 a 轴方向的尺寸减小, 从理论上对这一变化过程作了考察, 并讨论了超高拉伸取向性与这些结构变化的关系以及可超拉伸取向性的最佳温度范围.

关键词 超高分子量聚乙烯、凝胶膜、热处理、片晶、折叠链

超高分子量聚乙烯 (UHMWPE) 作为最大限度地利用高分子链的固有力学性质, 通过不同特殊方法制备出超高强度超高模量高分子材料的研究已展开^[1-4], 其中以凝胶化膜超拉伸取向方法获得模量较高, 接近 200 GPa^[4, 5], 并显示出潜在的工业应用前景.

由 UHMWPE 形成的凝胶膜, 具有单晶层积状结构, 已由固体高分辨 ^{13}C -NMR^[4], X-射线衍射^[6], 以及 Matsuo 等的实验结果所证实^[7]. 若忽视 UHMWPE 链的末端和支化, 只考虑分子链缠结所造成缺陷的影响, Matsuo 研究了凝胶膜形成前的溶液比浓粘度 (η_{sp}/c) 与拉伸比的关系^[5], 发现存在一临界浓度, 在该浓度条件下形成的凝胶膜具有最高拉伸比, 由此推出凝胶膜片晶存在最佳链缠结数模型, 并用此模型解释了 UHMWPE 凝胶膜超高拉伸性. 由极稀溶液等温结晶所得到的 UHMWPE 单晶, 其中并不存在链的缠结, 但仍具有很高的拉伸性^[8], 而 UHMWPE 凝胶膜经辐照使其轻度交联后, 尽管缠结链密度无大变化, 但已失去了照射前的超高拉伸性. 上述结果说明, 由单一的链缠结密度概念还不能完全解释 UHMWPE 的超高拉伸性, 还要考虑片晶形态结构以及链的构象等因素. 在我们用固体高分辨核磁共振 ^{13}C 谱研究聚乙烯的相结构实

* 1992 年 4 月 3 日收到; 国家自然科学基金资助项目

验中^[4], 还发现拉伸前膜随热处理条件不同, 各相的静态和动态结构有明显的不同, 片晶厚度及介面层厚度随之变化, 因此, 超拉伸性与热处理密切相关。

为此, 本文拟考察由准稀溶液制备的凝胶膜在拉伸前的预处理过程中片晶(Lamella)所产生的微结构变化, 以便对UHMWPE 凝胶膜单晶层积状结构与超拉伸性的关系有更深入的认识。

实 验 部 分

1. UHMWPE 试样来源

5种不同分子量的 UHMWPE 粉料(见表1), A、B、C三种试样为上海化工研究院三厂生产, D、E二种试样为日本三井石化生产。较低分子量试样F(R5055)由辽阳化纤公司提供。制膜前分别用甲醇抽提24h。

2. 凝胶膜的制备

上述试样, 以浓度0.4g/100ml加入十氢萘溶剂中, 升温至140℃, Ar气保护, 充分搅拌, 50min后完全溶解, 然后迅速注入由冰水冷却的铝钵(12×12cm)中。2—3h后开始析出凝胶, 室温干燥15天。将所得膜在甲醇中浸泡24h, 50℃减压干燥, 得到厚度约为110μm的干燥膜。

3. 热处理条件

热处理在精确控制的不同温度硅油浴中完成, 样品切成条形, 一端固定, 一端为自由态进行热处理。取出后在室温下自然冷却, 用丙酮反复抽提洗涤以除去硅油。

4. IR 测定

制备的各种干燥凝胶膜在 Nicolet 170SX-FTIR 仪器上完成, 分辨率为2cm⁻¹; 各种吸收带的吸光度由基线法作图求得。由IR法决定PE结晶度已有多种方法报道^[9]。本文选择IR谱中1894cm⁻¹作为结晶吸收带, 1303cm⁻¹作为非结晶吸收带。因为结晶度 X_c 与密度间的关系为:

$$1/d = X_c/dc + (100 - X_c)/da$$

根据文献^[10], 对不同密度和结晶度已知的样品, 1894和1303cm⁻¹的吸光度分别与试样比容成严格直线关系(见图1, t 为试样厚度)。由 $dc=1.0070$ 和 $da=0.8599\text{g/cm}^3$, 求得结晶度 X_c 与1894cm⁻¹吸光度 D_c 及1303cm⁻¹吸光度 D_a 间的关系为:

$$X_c = \frac{337}{(D_a/D_c) + 3.37} \% \quad (1)$$

由IR结果和(1)式可求出各试样的结晶度。

5. X-射线衍射测定

在D/MAX-rA旋转阳极X-射线衍射

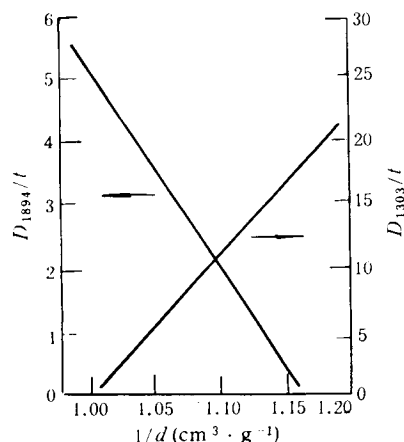


Fig.1 Relations between specific densities and IR absorbances at 1894, 1303cm⁻¹

仪上测定, Cu 靶, 石墨单色器结合脉冲高度分析器, 从反射的衍射峰加宽, 使用 Scherrer 公式:

$$D_{hkl} = \lambda / (\beta \cos \theta) \quad (2)$$

求出 (200), (020), (002) 各面法线方向的微晶尺寸 D_{hkl} . (2) 式中, 波长 $\lambda = 0.154\text{nm}$, β , θ 分别为对应面衍射峰半高宽 (以弧度表示) 和布喇格衍射角.

平板照相用 F-1 型 X-射线晶体分析仪, 劳埃相机, Cu 靶, 0.5mm 针孔准直管准直, Ni 滤光.

6. 熔点测定

使用日本理学电机 TDA 装置, 升温速率 $10^\circ\text{C}/\text{min}$. 由结晶熔融吸热峰确定熔点.

结 果 与 讨 论

所有 UHMWPE 凝胶膜的 WAXD 平板照相都具有图 2 所示的衍射环. 图 2 (a)、(b) 为入射线与膜面垂直; (c)、(d) 为如射线与膜面成一定角度. 图 2 表明所形成的凝胶膜的结晶度在热处理前后都很高, Lamella 中微晶的 c 轴与膜面垂直取向, 即 (001) 面保持与膜面平行排列. 而较低分子量试样 F 在此条件下不能形成完整的膜. 在 $129-134^\circ\text{C}$ 温度范围内, 经过热处理后, WAXD 衍射环无大的变化, 说明热处理对上述的 lamella 结晶层积状结构的整体排列不产生明显的影响. 已由固体高分辨核磁共振谱发现^[4], Lamella 厚度约为 10.0nm , 界面厚度为 2nm , 不存在橡胶无定形成分. 当在与拉伸温度相同的温度下处理后, 各层厚度增加, 同时表征分子链运动程度的核弛豫时间 T_{1c} 及 T_{2c} 也增大. 表 2 列出了试样 A 在最适浓度 ($0.4\text{g}/100\text{ml}$) 条件下形成的凝胶膜, 在不同温度拉伸时所获得的最大拉伸比.

Tab.1 Physical properties of UHMWPE gel-films upon annealing*

Sample	A (pwd)	A	B	C	D	E	F
$M_w \times 10^4$	520	520	495	369	240	200	2
X_c	76.1	87.3	86.2	86.3	85.5	85.3	71.5
X_c'	/	89.0	88.9	88.4	87.8	87.1	/
T_m	/	140.0	139.0	139.5	137.5	136.0	129.0
T_m'	/	141.0	140.5	140.0	139.5	138.0	131.0

* Annealing conditions: $134^\circ\text{C}/3\text{min}$

Tab.2 Relations between drawing temperature and maximum draw ratios

$T (^\circ\text{C})$	25	60	129—134	140
$\lambda_{\max}$	20	30	250	100

从表 2 中可以看出, 最高拉伸比出现在 $129-134^\circ\text{C}$ 之间. 同时从热拉伸对相应温度下处理时间的依赖关系实验结果发现, 预热处理超过 4min , 对拉伸效果的影响不很

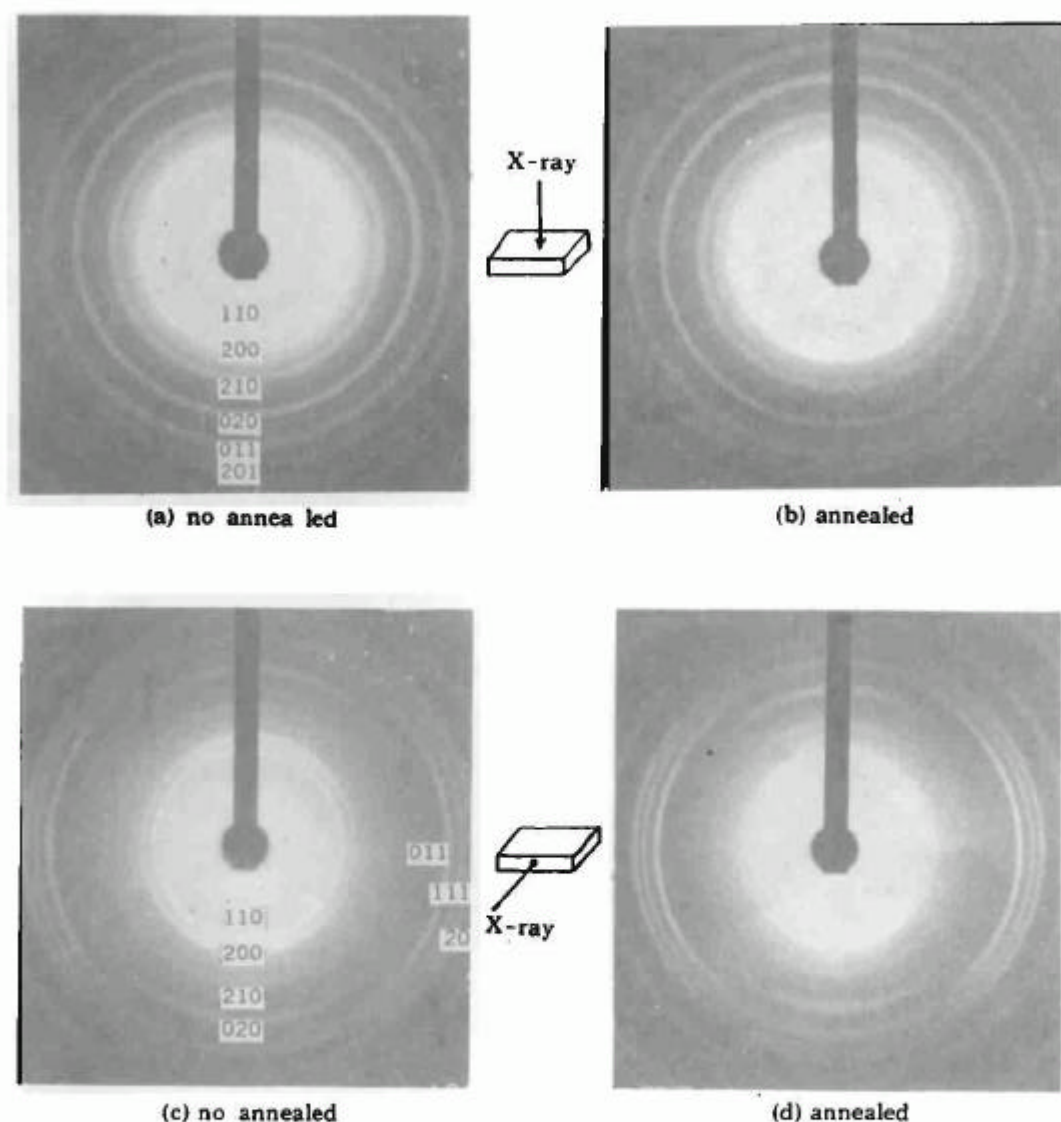


Fig.2 X-ray plate photographs of UHMWPE gel-films

明显。因此, 可以认为, 在拉伸前, 预处理温度对凝胶膜的层积状结晶的微区尺寸以及链的构象改变具有明显的作用, 并且它将是影响膜的超拉伸取向性的重要因素之一。

1. 结晶度的变化

表 1 是由 IR 测定的不同分子量凝胶膜热处理前后的结晶度 X_c 、 X_c' 以及由 TDA 测出的熔点 T_m 、 T_m' 。对于分子量低试样 F 以及未成膜的粉末 A 试样, X_c 和 T_m 明显偏低, 而超高分子量试样的值较高, 这是由于后者所形成的凝胶膜的单晶层状结构所致。另一方面, 在超高分子量范围内, X_c 均在 86—89% 间, 且差别不大。这说明当分子量

高达 10^6 以上时, 同一链形成结晶相可折叠链总长度, 以及处于片晶介面层的分子链总长度都远大于普通分子量 PE, 因此, 在此范围内结晶度差别不大. 另外, 处于介面层的链确保了片晶间的联系, 有如交联作用 (tie 分子), 这些 tie 分子在膜的超拉伸中还起着均匀传递应力作用, 从而保证了超拉伸性. 从 T_m 值的比较也可以看出 UHMWPE 凝胶膜的熔点都较通常的 PE 高出 7—10 °C. 而较低分子量试样 F 在这一条件下不能形成可供拉伸的膜, 可能就是这种 tie 分子稀少之故. 经热处理后, UHMWPE 凝胶膜的 T_m 及 X_c 稍有增加, 这是因为链的运动引起分子链间滑移扩散, 使结晶趋于完善所致. 这在下面将作进一步讨论.

图 3 示出了样品 A 凝胶膜经不同温度热处理后结晶度的变化曲线. 在 110—135 °C 范围内结晶度增加, 其峰值区域对应于超拉伸实验中所能获得最大拉伸比的温度范围 (表 3), 该范围接近 UHMWPE 的熔点 (~ 140 °C). 本实验中 UHMWPE 膜由 DTA 测定的最终熔融温度为 146 °C, 在 PE 的平衡熔点的上限 (文献报道不一, 为 141—146 °C 范围^[11,12], 而 Flory 理论估算^[13] 完全结晶 PE 的平衡熔点值为 146.5 °C). UHMWPE 熔点增高是由于表观熔融熵减少的结果. 图 3 的结果预示在超拉伸过程中, 应保持分子链适当程度的热运动、滑移扩散速率以及构象松弛速率, 而 Lamella 微晶结构仍保持不变. 这一温度范围是本实验中 UHMWPE 凝胶膜可超拉伸性的最佳选择. 而在更高温度下, 由于结晶熔融, 虽然链的运动加快, 但随着非晶相无定形部分增加, tie 分子数也增加, 链的缠结密度将增大. 因此, 对于超高分子量聚乙烯, 即使在高于熔点的温度下也能拉伸取向, 然而要获得超高拉伸比的膜是不可能的, Warnner 报道了高温熔融的结晶 UHMWPE, 其拉伸比为 10, 可能属于这一情况.

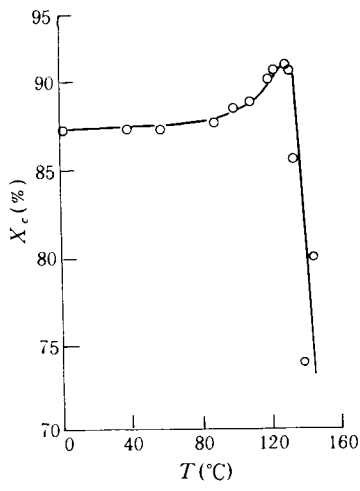


Fig.3 Relations between crystallinity and annealing temperatures (sample A)

2. Lamella 厚化

图 4 给出了用 X 射线衍射方法测出的 UHMWPE 样品在不同温度热处理后, 各微晶法线方向 (D_{200} , D_{020} , D_{002}) 尺寸 (nm) 的变化. 可得如下结论: 沿 c 轴 (002) 方

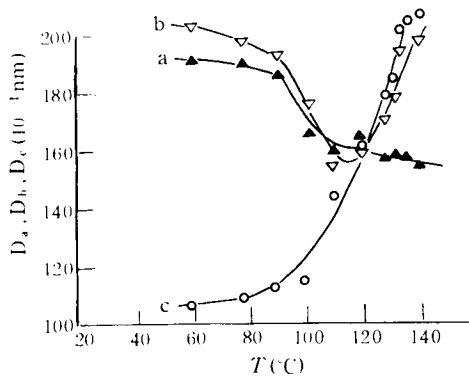


Fig.4 Dimensions change in normals of (200) (a), (020) (b), (002) (c) versus annealing temperature

向的尺寸 D_c , 即片晶厚度随热处理温度升高而增大, 处理温度愈接近熔点, 增加愈大, 且厚化是不可逆的; 在 110—130 °C 范围增量最大, 厚化达 2 倍, 这一结果与用固体核磁测出的结果相一致. 同时, a 轴 (200) 方向上的尺寸 D_a 减少, 而 b 轴 (020) 方向的 D_b 在 110 °C 前同样减小, 但在 110 °C 后随 c 轴 (002) 方向上的尺寸增加而增大. 这一厚化过程中, X-射线衍射表明各晶片表面仍与膜面平行. 在通常情况下, 结晶体厚化认为是少量无定形非晶部分在原结晶面析出使晶片加厚, 而最大的加厚出现在 T_g 与 T_m 间, 在接近熔点时应为 0, 但本实验中越接近熔点厚化越大, 表明 UHMWPE 凝胶膜与通常 PE 结晶厚化过程不同. 另外, 由前述的 IR 法测出的试样结晶度知道其中无定形部分均小于 15%, 这也不能解释厚化增加一倍的实验结果.

一种可能解释是厚化是由于晶格内部链的滑移扩散所引起. 高柳^[14]曾报道 PE 分子链在 100 °C 以上沿链轴方向 (c 轴) 的旋转比较容易, 这种旋转使得链间势能降低, 所以, 可以认为在低于熔点的温度范围内, UHMWPE 凝胶膜在上述情况下, 分子链在晶格内相当自由的沿 c 轴作滑移扩散, 而并不破坏 Lamella 的结晶排列.

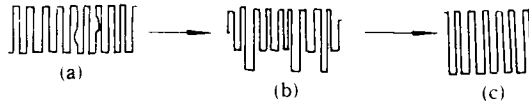


Fig.5 Representative scheme of thickening process in UHMWPE gel-films upon annealing

图 5 是厚化过程的模式图. 由于热运动, 当某些滑移链超过片晶平面 (001), 而达到一临界尺寸后便成为一稳定的晶核, 为使新的表面自由能不增加, 折叠链递增飞出, 最后覆盖整个 (001) 面, 而从 (110) 面暴露出的分子链处于高的自由能态, 沿该面继续补给厚化所需的链段, 当达到具有一定厚度的平衡态时, 随 c 轴方向厚度增加, a, b 轴方向的链段数应减少, 但在 110—138 °C 范围内, b 轴方向的尺寸增加, 这表明此时是沿 (010) 面不断供给厚化的链段. 由此可以推断: 在该温度条件下, 制备超高拉伸取向 UHMWPE 凝胶膜时, 片晶的转动或链的解折叠也应主要沿 (010) 方向. 关于这一点我们正在作深入的研究. 另外, X-射线衍射结果表明, 随厚化进行, 片晶结晶逐渐完善.

也可以用球晶生长速率方程^[15]类似说明:

$$dD/dt = 4d_0 kT/h \cdot \exp \left\{ - \left[\Delta F_D / RT + (\sigma_2^2 / \sigma_1) \cdot (d \cdot D / kT) \right] \right\}$$

式中以片晶参数取代球晶中相应的参数, h, k 分别是普朗克常数和波尔兹曼常数, ΔF 为链滑移扩散活化能, D 为片晶厚度, σ_1, σ_2 分别为 (001) 和 (110) 面单位面积所具有的表面能. 由上式可以看出, 厚化速率随片晶的厚度 D 减小, 温度 T 的升高而增大. 但此式并没涉及到 (010) 面的 σ , 根据本文的实验结果, 上式仅表明厚化初期的速度关系更恰当. 在本文的 110—138 °C 范围内, D 值增加的速率最大, 正对应于我们可获得超高拉伸比的温度范围, 这可能与拉伸机制有关, 即在该条件下高分子链沿 c 轴方向拉伸取向更有利于生成稳定的伸直链结晶. 若从这一考虑出发, 形成凝胶膜片晶厚度越小越有利于超拉伸. 熔融态结晶的 UHMWPE 膜的最大拉伸比只有 10, 也可能源于此.

因为这种片晶厚度较大. 进一步深入的工作正在进行中.

参 考 文 献

- [1] Smith, P., Lemstra, P. J., Booij, H. C. J. *Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1981**, 19, 877
- [2] Smith, P. J., *J. Mater. Sci.*, **1987**, 22, 523
- [3] Peterlin, A., *Colloid Polym. Sci.*, **1987**, 265, 357
- [4] Zhu, O. R., Horii, F., Tsuji, M., Kitamarn, R., *J. Rheol. Soc., Japan*, **1989**, 17, 35
- [5] Ogita, T., Yamamoto, R., Suzuki, F., Matsuo, M., *Polymer*, **1991**, 32, 822
- [6] 周贵恩, 朱清仁, 高建峰, 戚嵘嵘, 洪昆仑, 叶朝辉, 中国科学技术大学学报, **1992**, 22, 425
- [7] Savatari, C., Okamura, T., Matsuo, M., *Polym. J.*, **1986**, 18, 741
- [8] Furuhashi, K., Yokoyama, T., Miyasaka, K., *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, **1984**, 22, 133
- [9] Wedgewood, A. R., Seferis, J. C., *Pure & Appl. Chem.*, **1983**, 55, 873
- [10] 寺西清, 菅原浩二, 高分子化学, **1966**, 23, 133
- [11] Grubb, D. T., Keller, A., *Colloid Polym. Sci.*, **1987**, 265, 218
- [12] Hay, J. N., Wile, M., *Makromol. Chem.*, **1977**, 178, 623
- [13] Flory, P. J., Vrij, A. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 3548
- [14] 高柳素夫, 芳野正继, 帆足兴次, 日本高分子学会第9次年会会报, **1960**, 5, 大阪
- [15] Hirai, N., *J. Polym. Sci.*, **1960**, 42, 213

EFFECT OF ANNEALING ON THE STRUCTURE OF UHMWPE GEL-FILMS WITH SINGLE-CRYSTAL MATS

ZHU Qingren, QI Rongrong, HONG Kunlun,
GAO Jianfeng, ZHOU Guien

(Structure Research Laboratory, University of Science and Technology of China, Hefei, 230026)

SONG Mingshi

(Polymer Materials Department, Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing, 100029)

ABSTRACT

Gel-films of ultrahigh molecular weight polyethylene (UHMWPE) were prepared from semi-dilute solutions. The films were composed of lamellar crystals oriented parallel to the film surfaces and could be ultradrawn ($\lambda > 200$) at the temperatures ranged from 129 °C to 134 °C. When the undrawn films were annealed at those temperatures, the morphologies in the lamellar crystals had change. WAXD and IR studies shown that the crystallinities increased, dimensions in (002) and (020) normals increased while that in (200) fold had slight decreases. The relationship between the orientation of the drawn UHMWPE gel-films and the structure changes and the optimum drawing temperature had been discussed.

Key words Ultrahigh molecular weight polyethylene, Gel-film, Annealing, Lamella, Chain folding