

线性低密度聚乙烯流延膜取向与阻隔性能关系研究*

苏萃 任敏巧 郑萃 姚雪容 贾雪飞 侯莉萍 张韬毅 唐毓婧**

(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院 北京 100013)

摘要 采用广角X射线衍射(WAXD), 小角X射线散射(SAXS)和小角激光光散射(SALS)系统地表征了线性低密度聚乙烯(LLDPE)流延膜以及加入成核剂HPN-20E的LLDPE流延膜的多层级凝聚态结构, 并研究晶体取向分布与流延膜阻隔性能之间的关系. 未加成核剂的流延膜内PE晶体的主要取向为 b 轴在TD-ND(流延膜横向-垂直于流延膜方向)平面内的, 以 b 轴为螺旋轴的螺旋状取向, 而以 b 轴沿MD(流延膜机械方向)方向的方式取向的晶体分布较少. 成核剂的加入改变了流延膜内晶体的取向分布以及聚集情况, b 轴沿ND方向的螺旋状取向(O_{ND})的晶体明显减少, 片晶的尺寸、取向程度以及微观尺寸的晶体聚集情况均发生明显变化. 发现在结晶度相近的情况下, 晶体的取向排列是影响阻隔性能的关键因素, 进而提出用一种半定量的取向结构参数 R_{ND} , 即X射线沿着ND方向得到的晶体(110)与(200)晶面的衍射峰面积的比值, 表征晶体取向与阻隔性能之间的关系.

关键词 聚乙烯, 阻隔, 结晶, 取向

材料的阻隔性能对于其在食品包装中的应用十分重要. 高阻隔材料可以延长食品的保质期, 提高货架寿命. 如何提高材料的阻隔性能, 是当前包装材料的研究热点之一. 其中, 影响产品保质期的包装薄膜的主要评价参数为水蒸气透过率(WVTR)和氧气透过率(OTR)^[1]. 包装材料中, 单层和多层聚乙烯(PE)基薄膜已广泛应用于食品包装中. 目前, 提高包装材料阻隔性能主要采用的方法是在包装材料中添加高阻隔层, 例如镀铝层、乙烯-乙烯醇共聚物(EVOH)层等^[2,3], 但这使得包装材料的结构复杂化, 带来额外的成本, 同时使得包装材料无法回收. 若不添加高阻隔层, 目前常用到的提高PE材料阻隔性能的方法有阻隔材料共混法^[4-7]、改变分子取向和结晶^[8]、以及表面化学处理法^[9-11]等.

研究表明, 聚乙烯薄膜的阻隔性能主要与密度、薄膜厚度和晶体取向这些因素有关^[1]. 一般认为, 扩散只发生在聚合物的非晶区^[12,13]. 所以结晶度越高, 密度越高, 阻隔性能越好. 其中,

结晶区域对气体扩散影响有两方面: 一方面, 结晶区域增加了扩散的有效路径长度; 另一方面结晶区域似乎降低了聚合物链在无定形相中的迁移率, 从而导致更高的扩散活化能^[14].

薄膜内的晶体排列方式可以通过影响扩散途径来改变其渗透性, 经常称其为曲折路径因素^[1]. 具有结晶取向并产生更曲折路径的膜的渗透性较低^[1]. 目前已有一些研究尝试将晶体结构与渗透性能相关联. Barros等^[15]关于线性低密度聚乙烯(LLDPE)薄膜的研究表明, 拉伸导致聚合物链取向增加, 并使得结晶度增加; 拉伸程度的增加使得LLDPE膜对氧气和水蒸气的渗透性在一定程度上降低, 并且这一变化与膜的拉伸程度和结晶度有关. Breese等^[16]研究了取向高分子量高密度聚乙烯膜的水分和氧气阻隔性能, 并通过广角X射线衍射(WAXD), 小角X射线散射(SAXS), 双折射和傅里叶变换交叉偏振光学显微镜技术, 在各种长度尺度上表征了膜的取向. 他们发现, 与其他几种技术相比, 由双折射确定的Hermans取向

* 2020-10-30收稿, 2020-11-23修稿, 2021-01-20网络出版; 中国石油化工股份有限公司科技部项目(项目号 217009)资助.

** 通讯联系人, E-mail: tangyj.bjhy@sinopec.com

本文附有电子支持材料, 与正文一并刊载在本刊网站 <http://www.gfzxb.org>.

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2020.20239

函数与阻隔性能的变化最佳相关. 膜的拉伸比越高, 双折射确定的 Hermans 取向函数越大, WVTR 越小, 阻隔越好. 这表明, 由于双折射技术包括非晶相和结晶相的贡献, 而其他技术仅表征结晶相. 非晶区和结晶区的变化都会影响样品的阻隔性能. 但是目前几乎没有在结晶度差异不大的情况下, 将晶体取向作为独立变量, 研究其对于阻隔性能的影响的报道.

本文中, 我们研究了2种不同的聚乙烯树脂流延膜, 对比加入成核剂HPN-20E后制备的流延膜的阻隔性能变化的机理, 进而提出半定量的取向结构参数表征晶体取向与阻隔性能之间的关系.

1 实验部分

本研究所选用的LLDPE树脂牌号分别为陶氏化学公司(美国米德兰, 陶氏公司)的DOWLEX™ 2045G (以下简称为2045G)和中国石化公司(中国石化, 福建联合)的DFDC 7050 (以下简称为7050). 它们均采用Ziegler-Natta催化剂制备. 材料的重均分子量(M_w)、多分散系数(PDI)、共聚单体类型及含量、密度以及熔融指数(MI)列于表1中. 成核剂HPN-20E (以下简称为20E), 美国美利肯公司生产. 聚乙烯与20E(含量为0.2%)经双螺杆挤出后造粒获得共混物, 采用WP公司的ZSK25型双螺杆, 长径比 L/D 为25/1, 螺杆温度190 °C. 将纯聚乙烯, 以及聚乙烯与20E的共混物分别进行流延制膜, 流延机型号LabTech engineering company Ltd, 螺杆温度230 °C, 长径比25, 螺杆直径25 mm, 冷辊温度40 °C, 收卷速度7 m/min.

1.1 示差扫描量热法(DSC)分析

使用8500 DSC型示差扫描量热仪(美国PE公司), 于氮气氛围下进行测试. 将样品以10 °C/min的速率加热至160 °C, 保持5 min, 之后以10 °C/min的速率降温至0 °C. 记录第一次升温曲线和降温曲线. 使用第一次升温时的热焓值计算结晶度, 以293 J/g作为100%结晶时的热焓值^[16].

1.2 广角X射线衍射(WAXD)分析

使用D8 Discover型广角X射线衍射仪(德国Bruker公司)进行测试. 管电压45 kV, 管电流0.9 mA, 准直管尺寸0.5 mm, Cu靶, $K\alpha$ 射线(波长0.1542 nm), 采用VANTEC 500二维面探测器, 分辨率为1024×1024, 像素136 μm × 136 μm , 采用透射模式, 样品到探测器距离为99.3 mm.

1.3 极图分析

采用反射模式, 依照文献^[17]中的方法进行极图测试. 实验方案由GADDS(布鲁克AXS)软件模拟生成. 使用Multex软件校正每个极图的背景贡献和吸收效应. 样品到探测器距离为199 mm. 测量(110)和(200)晶面的极图时, 选择 $\psi=20^\circ$ 和 70° . 测量(020)晶面的极图时, 选择 $\psi=20^\circ$ 、 50° 和 75° . $\psi=20^\circ$ 时, 试样绕 ϕ 轴每 10° 旋转1次, 共转 360° . ψ 为其他角度时, 试样绕 ϕ 轴每 5° 旋转1次, 共转 360° .

1.4 小角X射线散射(SAXS)分析

采用Xeuss型小角X射线散射仪(法国Xenocs公司)进行测试, 管电压50 kV, 管电流0.6 mA, Cu靶, $K\alpha$ 射线, 波长(λ)为0.1542 nm. 采用PILATUS3 R 300K探测器, 像素为172 μm × 172 μm , 样品到探测器的距离为1163 mm. 试样的散射角(2θ)转换成散射矢量(q), 其中,

$$q = \frac{4\pi\sin\theta}{\lambda}$$

1.5 小角激光光散射(SALS)分析

使用自搭建的光散射仪进行测试. 该仪器由1个Compass 315M-50型激光器(发射波长为532 nm)、2个偏振片、1张纸接收屏和1个PIX-1024BRXL型CCD检测器(Princeton Instruments公司, 配有SPACECOM公司的G6x16-1.9 Macro-L镜头)组成^[18]. 若有球晶结构, 则样品将得到四叶瓣形状的散射图案^[19]. 散射角 θ_m 的正切 $\tan\theta_m = (\text{图案正中心到四叶瓣最亮处的距离})/(\text{样品到纸接收屏的垂直距离})$. 可由 θ_m 计算出球晶的平均半径 R :

Table 1 Sample information.

Sample	$M_w \times 10^{-4}$ ^a	PDI ^a	Comonomer type	Comonomer content ^b (mol%)	Density (g/cm ³)	MI ^c (g/10min)
DOWLEX™ 2045G	12.7	3.85	1-octene	2.6	0.920	1.0
DFDC 7050	11.0	4.10	1-butene	3.9	0.922	2.0

^a Measured by GPC; ^b Measured by NMR; ^c Measured by Melt indexer.

$$R = \frac{4.09\lambda}{4\pi\sin\frac{\theta_m}{2}}$$

其中, λ 为激光器波长。

1.6 水蒸气透过率(WVTR)测试

按照 GB/T21529-2008 标准, 使用济南兰光的 W3/330 水蒸气透过率测试系统, 在 38 °C, 90% 相对湿度下进行测试。

1.7 氧气透过率(OTR)测试

按照 GB/T1038-2000 标准, 使用济南兰光的 VAC-V2 压差法气体渗透仪, 在 23 °C, 0% 相对湿度下进行测试。

2 结果与讨论

2.1 阻隔性能

对 4 个流延膜样品的水蒸气透过率和氧气透过率分别进行了表征, 结果见表 2。其中, 水蒸气透过系数(WVTC)和氧气透过系数(OTC)分别由水蒸气透过率和氧气透过率乘以厚度得到。阻隔提高率由分别由水蒸气透过系数和氧气透过系数计算得到。

加入 20E 以后, 2 组样品的水蒸气透过系数和氧气透过系数均明显下降。其中, 样品 2045G 加入 20E 后, 水蒸气透过系数降至 $2.1 \times 10^2 \text{ g} \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$, 即阻隔提高了 16%, 氧气透过率降至 $1.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{Pa})$, 即阻隔提高了 26%。样品 7050 加入 20E 后, 水蒸气和氧气阻隔分别提高了 14% 和 13%。这说明, 20E 的加入能够显著地提高 2 组样品的阻隔性能。

2.2 结晶热力学

图 1 为 4 个流延膜样品第一次升温及降温 DSC 曲线。样品的结晶度、结晶温度(T_c)以及熔融温度(T_m)见表 3。其中, 为考察流延膜的结晶信息, 均选用第一次升温时的熔融峰来进行比较。表 3 显示 20E 的加入对 2 个样品的结晶度影响不

大。样品 2045G 加入 20E 后, 结晶温度升高了 3.3 °C, 熔融温度升高了 2.0 °C。而样品 7050 加入 20E 后, 结晶温度和熔融温度几乎不变。

加入 20E 后, 2045G 的结晶峰与熔融峰均有很明显的变化。20E 的加入, 使得 2045G 的熔融峰变窄, 并且主峰以及肩峰的熔融温度均升高, 说明样品内的片晶厚度变厚、分布变窄。在加入 20E 后, 2045G 的结晶峰变得更加尖锐, 肩峰明显变弱, 结晶温度升高, 说明 20E 对 2045G 有明显的成核作用。

而对于 7050 来说, 其加入 20E 前后, 结晶和熔融峰的峰值温度变化不明显。加入 20E 后, 低温熔融的晶体相对增多, 高温熔融峰略变弱, 说明厚度较薄的片晶相对含量增多。

2.3 晶体取向结构

2.3.1 定性分析

对 2 组样品分别沿膜内流延方向(MD)、垂直于流延方向(TD)和膜的法线方向(ND)进行了二维 WAXD 测试, 所得衍射图案见图 2。相应的一维 WAXD 积分 I versus 2θ 见图 3。其中, 衍射强度均除以样品厚度(和宽度)进行校正, 以便于不同样品之间的强度对比。

最常见的 PE 晶型为正交晶型, 其中 $a=0.7417 \text{ nm}$, $b=0.4945 \text{ nm}$, $c=0.2547 \text{ nm}$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ [20]。由此可知, 图 3 中 21.3° 处的衍射峰对应于 PE 晶体的(110)晶面, 23.5° 处的衍射峰对应于 PE 晶体的(200)晶面。而 PE 晶体的(020)晶面衍射峰应出现在约 36.0° 处, 超出目前探测器的测量范围, 因此在所有的二维 WAXD 衍射图案中均未出现(020)晶面的衍射峰。6.8° 的峰对应于 20E 晶体中平行于 20E 片层的晶面的衍射峰。该峰只出现在衍射图中的 ND 方向, 表明在流延膜中 20E 的片层垂直于 ND 方向, 即平行于膜平面取向。

从图 2 的衍射图案中可以看出, 样品 2045G、

Table 2 Thickness, water vapor transmission rate, oxygen transmission rate, and the corresponding barrier improvement rate of the samples.

Sample	Thickness (μm)	WVTR ($\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$)	WVTC ($\text{g} \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{day})$)	Water vapor barrier improvement rate	OTR ($\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{Pa})$)	OTC ($\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}/(\text{m}^2 \cdot \text{day} \cdot \text{Pa})$)	Oxygen barrier improvement rate
2045G	61	4.09	2.5×10^2	—	3.096×10^{-2}	1.9×10^{-3}	—
2045G+20E	59	3.50	2.1×10^2	16%	2.345×10^{-2}	1.4×10^{-3}	26%
7050	58	3.86	2.2×10^2	—	2.735×10^{-2}	1.6×10^{-3}	—
7050+20E	67	2.78	1.9×10^2	14%	2.048×10^{-2}	1.4×10^{-3}	13%

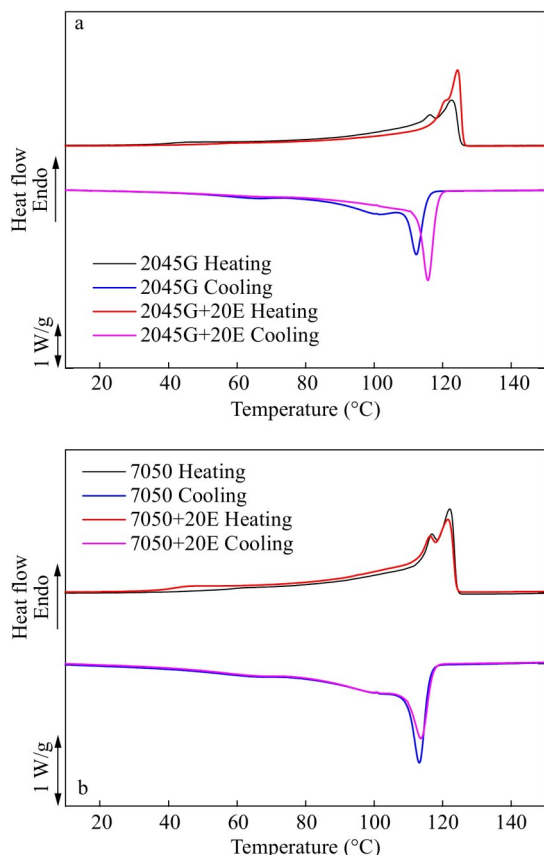


Fig. 1 DSC heating and cooling curves of the samples (a) 2045G and 2045G+20E, (b) 7050 and 7050+20E.

Table 3 Crystallinity, crystallization temperature and melting temperature of the samples.

Sample	Crystallinity (%)	T_c (°C)	T_m (°C)
2045G	43.1	112.4	122.7
2045G+20E	41.6	115.7	124.3
7050	39.9	113.2	122.0
7050+20E	41.8	113.7	121.5

2045G+20E 和 7050 所得到的衍射图案相近, 均为: 沿 ND 方向的衍射图案中, (110) 晶面的最强衍射方向与 MD 方向夹角约为 60° , (200) 晶面的最强衍射方向在 MD 方向上; 沿 TD 方向的衍射图案中, (110) 晶面的最强衍射方向与 MD 方向夹角约为 60° , (200) 晶面的最强衍射方向在 MD 方向上; 沿 MD 方向的衍射图案中, (110) 晶面的衍射信号和 (200) 晶面的衍射信号沿各个方向均匀地分布. 样品 7050 未加 20E 时就在 9.4° 的小角度出现衍射峰, 推测 7050 树脂中含有滑石粉^[21]. 红外光谱(见电子支持信息图 S1)的结果表明, 样品 7050 在 1018、771 和 669 cm^{-1} 处有较强的吸收峰, 此为滑石粉的特征吸收峰^[22]. 说明 7050 树脂

中确实含有滑石粉. 9.4° 的衍射峰为滑石粉中平行于滑石粉片层的 (002) 晶面的衍射峰^[23]. 该峰只出现在衍射图中的 ND 方向, 表明在流延膜中滑石粉的片层垂直于 ND 方向, 即平行于膜平面取向.

从熔体中结晶时, PE 晶体常沿 b 轴螺旋状取向^[24,25]. 因此为方便说明, 我们将样品内可能出现的最有代表性的 PE 晶体取向, 以及其相对应的最可能的二维 WAXD 衍射图案列出, 并依次编号, 见图 4 和图 5. 其中, O_{ND} 、 O_{TD} 和 O_{MD} 分别表示 b 轴沿 ND、TD 或 MD 方向的螺旋状取向, 即 PE 晶体 (020) 晶面分别垂直于 ND、TD 或 MD 方向的取向.

一般认为, 对于半结晶的高分子膜来说, 小分子不能透过高分子片晶, 但是可以在非晶区自由“穿行”, 因此薄膜中的晶体排列方式可以通过影响扩散路径来改变其渗透性^[1]. 具有特定结晶取向的膜, 小分子物体通过膜时所需要经过的“路径”越曲折, 渗透性将越低, 阻隔性能越好. 如图 6 所示, 在结晶度相同时, 片晶“平趴”在膜平面内时, 其阻隔性能最好; 片晶“直立”在膜平面内时, 阻隔性能最差; 而当片晶采取其他非“平趴”或“直立”的取向时, 则阻隔性能介于上述两者之间. 因此, 图 4 中 O_{ND} 取向的晶体的阻隔性能最差, 而 O_{TD} 取向的晶体的阻隔性能较好. O_{MD} 取向的晶体的阻隔性能与 O_{TD} 取向的晶体相近.

图 2(a) 和 2(g) 展示了不加成核剂时流延膜 LLDPE 样品沿着 ND 方向的 WAXD 二维图. 已经有大量工作研究聚乙烯晶体在外力场下形成的晶体取向的微观结构, 大致可以分为 3 类^[26-28]: (1) 球晶结构; (2) Keller/Machin I 模型, 或者称为排核取向, 晶体绕着 b 轴旋转, 片晶是扭转的; (3) Keller/Machin II 模型, 晶体 c 轴沿着 MD 方向排列, 片晶不发生扭转. 球晶是在很弱的应力条件下出现的, Keller/Machin I 模型在弱至中等应力条件下出现, Keller/Machin II 模型在强应力条件下出现. 从图 2(a) 和 2(g) 可以看出 LLDPE 流延膜与 Keller/Machin I 模型相近, 即当前流延膜条件形成了弱应力场, 晶体生长是扭转模式.

由图 2 与图 5 对比可知, 对于样品 2045G、2045G+20E 和 7050: (1) 样品沿 ND 方向的衍射图案与取向为 O_{TD} 的晶体沿 ND 方向的衍射图案相

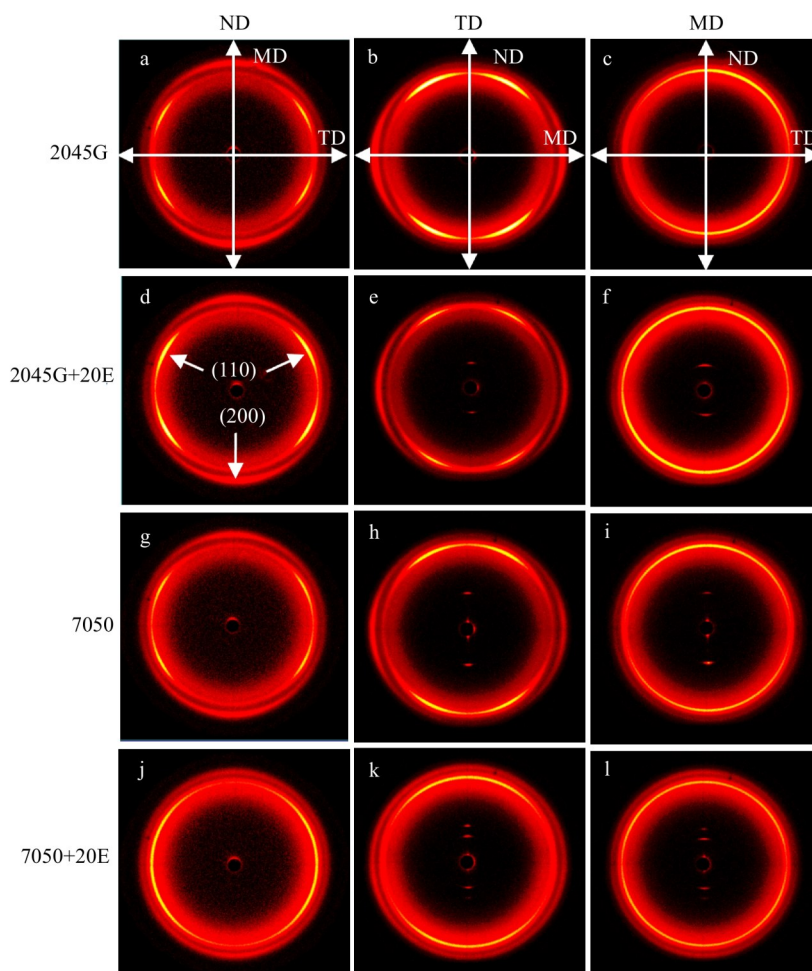


Fig. 2 Two-dimensional WAXD patterns of sample (a–c) 2045G, (d–f) 2045G+20E, (g–i) 7050, and (j–l) 7050+20E, obtained by incident along (a, d, g, j) ND direction, (b, e, h, k) TD direction, or (c, f, i, l) MD direction.

似, 说明样品中含有取向为 O_{TD} 的晶体; (2)样品沿TD方向的衍射图案与取向为 O_{ND} 的晶体沿TD方向的衍射图案相似, 说明样品中含有取向为 O_{ND} 的晶体; (3)沿MD方向的衍射图案中, (110)晶面和(200)晶面大致沿各个方向均匀分布, 说明 O_{ND} 、 O_{TD} 以及其他 b 轴在ND-TD平面内的螺旋状取向的晶体的含量比较相近. 所有衍射图案中, 均没有明显的取向为 O_{MD} 的晶体的特征衍射信号.

而对于样品7050+20E来说, 沿3个方向所得的衍射图案均没有明显的取向, 说明样品内的晶体取向整体上来说比较均匀, 没有明显的特定取向.

因此综合以上结果, 从图2的衍射图案可以定性推断出, 样品2045G、2045G+20E和7050的晶体主要取向为以 O_{ND} 和 O_{TD} 为代表的 b 轴在ND-TD平面内的螺旋状取向, 并且几乎不存在 O_{MD} ; 而样品7050+20E则没有明显的取向.

极图法可以比较清晰直观地显示样品中晶体

的取向分布. 某一晶面的极图即是该晶面法向方向的空间分布. 样品2045G典型的极图如图7所示. 从图中可以看出, (110)晶面的法向方向主要沿着与MD呈 60° 夹角的方向取向, 并且在远离ND的方向强度更强; (200)晶面的法向方向主要沿着MD取向; (020)晶面的法向方向主要沿着TD取向, 也有部分沿ND-TD平面内的其他方向取向. 由此可以推测, 样品的晶体主要取向为图4中所示的 O_{TD} , 还有部分为其他 b 轴在ND-TD平面内的螺旋状取向. 极图的结果与二维WAXD的结论基本相一致, 并且与Keller/Machin I取向的PE膜的极图结果^[29]相近.

2.3.2 20E对取向结构的影响-定性分析

图2中的各个晶面的衍射强度沿方位角分布曲线见电子支持信息图S2和S3. 其中, 衍射强度均除以样品厚度(和宽度)进行校正, 以便于不同样品之间的强度对比.

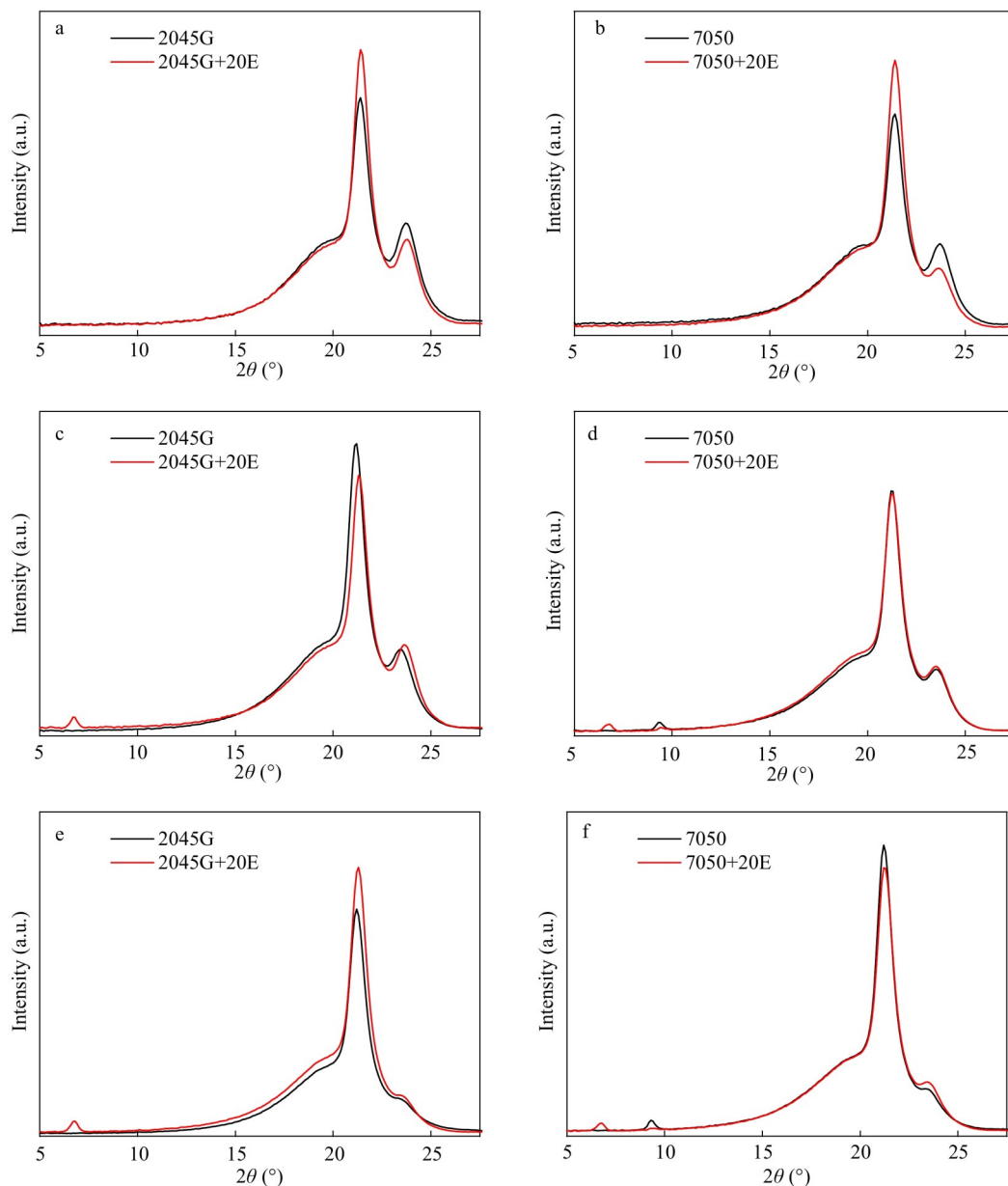


Fig. 3 One-dimensional WAXD patterns of (a, c, and e) sample 2045G and 2045G+20E, (b, d, and f) sample 7050 and 7050+20E, (a, b) along ND direction, (c, d) along TD direction, and (e, f) along MD direction.

电子支持信息图S2中, 样品2045G加入20E后, 在沿ND方向的方位角分布曲线中, (110)晶面在 60° 、 120° 、 240° 和 300° 附近的峰变强, 说明 O_{TD} 变强. 在沿TD方向的方位角分布曲线中, (110)晶面在 60° 、 120° 、 240° 和 300° 附近的峰变弱, 说明 O_{ND} 变弱.

电子支持信息图S3中, 样品7050加入20E后, 在沿ND方向的方位角分布曲线中, (110)晶面在 60° 、 120° 、 240° 和 300° 附近的峰变弱, 说明 O_{TD} 变弱; 在其他角度的强度变强, 说明 O_{MD} 变强. (200)晶面在 0° 、 180° 、 360° 附近的峰变

弱, 说明 O_{TD} 变弱; 在其他角度的强度变强, 说明 O_{MD} 或 O_{ND} 变强. 在沿TD方向的方位角分布曲线中, (110)晶面的在 60° 、 120° 、 240° 和 300° 附近的峰变弱, 说明 O_{ND} 变弱; 在其他角度的强度变强, 说明 O_{MD} 变强. (200)晶面在 0° 、 180° 、 360° 附近的峰变弱, 说明 O_{ND} 变弱; 在其他角度的强度变强, 说明 O_{MD} 或 O_{TD} 变强.

综合以上结果, 由方位角分布曲线的结果可以定性判断出, 对于样品2045G, 加入20E后 O_{ND} 变弱, O_{TD} 变强; 对于样品7050, 加入20E后 O_{ND} 和 O_{TD} 变弱, O_{MD} 变强.

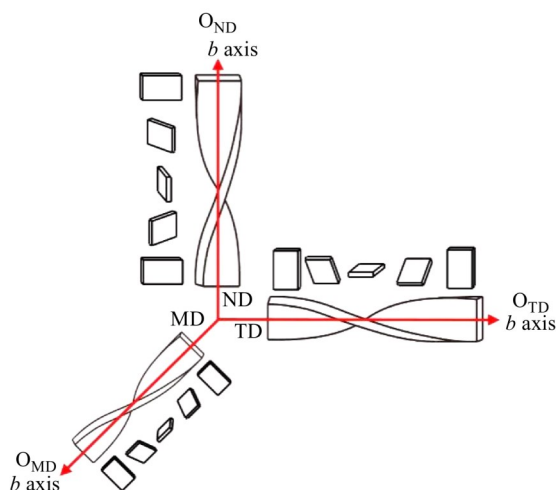


Fig. 4 Possible growth modes of PE twisted lamellae in thin films.

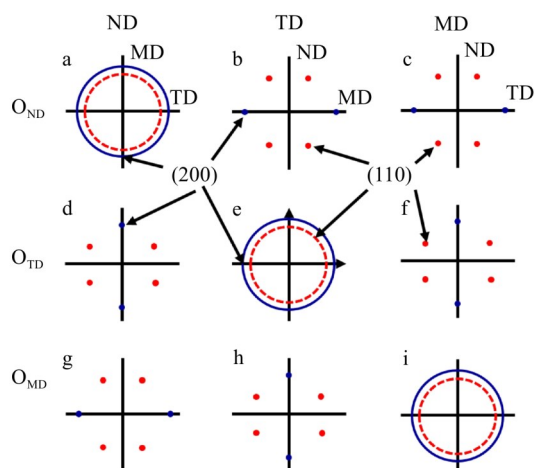


Fig. 5 The three main orientation of PE twisted lamellae and their most likely corresponding diffraction patterns. (a–c) O_{ND} , (d–f) O_{TD} , and (g–i) O_{MD} , by incident along (a, d, and g) ND direction, (b, e, and h) TD direction, or (c, f, and i) MD direction. The red line and dots stand for (110) diffraction. The blue line and dots stand for (200) diffraction. The dashed line represents very weak diffraction.

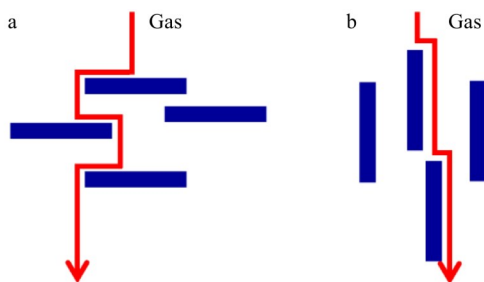


Fig. 6 Schematic of the permeation path with the lamellae (a) parallel and (b) perpendicular to the film surface.

2.3.3 20E对取向结构的影响-半定量分析

为了将成核剂20E对取向结构的影响进行更

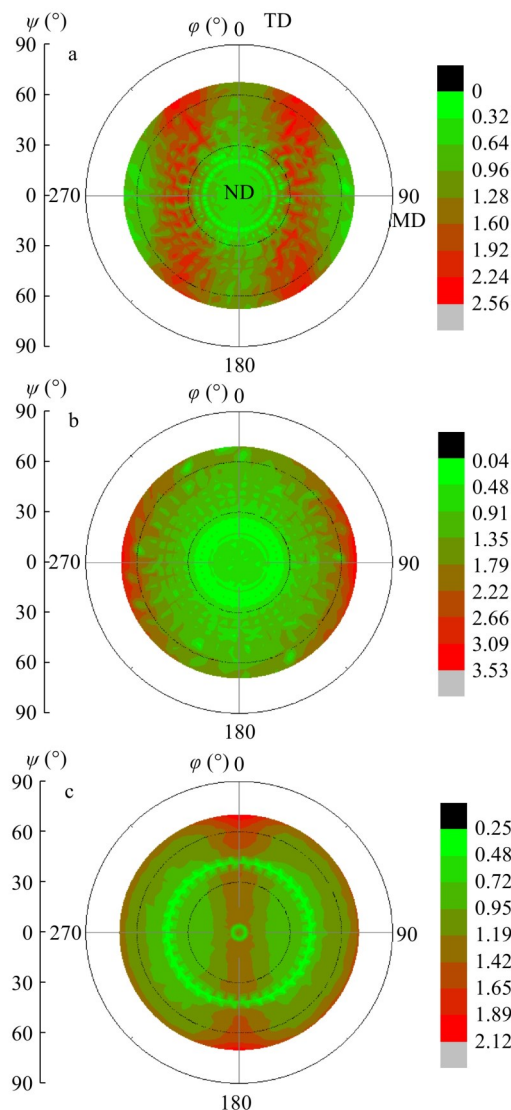


Fig. 7 Pole figures of (a) (110) crystal plane, (b) (200) crystal plane, and (c) (020) crystal plane of sample 2045G, respectively.

加定量的分析, 我们将图3中各个晶面的衍射峰强度进行积分, 并将每张衍射图案上的(110)与(200)晶面的衍射峰面积的比值列于表4中. 其中, (110)晶面的衍射峰面积由 20.5° 到 22.5° 积分, (200)晶面的衍射峰面积由 23.0° 到 25.0° 积分, 使用端点直线作为基线. 沿ND方向得到的衍射图案中的(110)与(200)晶面的衍射峰面积比值记为 R_{ND} . 同理, 沿TD方向的(110)与(200)晶面的衍射峰面积比值记为 R_{TD} , 沿MD方向的(110)与(200)晶面的衍射峰面积比值记为 R_{MD} .

由图5可知, 沿ND方向的衍射图案中, 对于 O_{ND} 取向的晶体, 应该只有(200)晶面的衍射峰, 而几乎没有(110)晶面的衍射信号出现, 此时

Table 4 The ratio of integrated intensity of the diffraction peaks of (110) and (200) crystal plane in different directions, and the degree of change of the ratio upon addition of 20E.

Sample	R_{ND}	R_{ND} increase rate (%)	R_{TD}	R_{TD} increase rate (%)	R_{MD}	R_{MD} increase rate (%)
2045G	2.46	—	7.33	—	53.60	—
2045G+20E	3.99	62.2	3.85	-47.5	43.98	-17.9
7050	3.08	—	7.36	—	39.37	—
7050+20E	8.23	167.2	7.11	-3.4	17.17	-56.4

(110)与(200)晶面的衍射峰面积的比值(R_{ND})应接近于0;而在 O_{TD} 和 O_{MD} 取向的晶体沿ND方向的衍射图案中,(110)晶面与(200)晶面的均有较强的衍射信号出现,此时(110)与(200)晶面的衍射峰面积比值(R_{ND})应为大于0的某数值.因此,总结晶度不变时, O_{ND} 取向的晶体占比越大,则 R_{ND} 的数值应越接近于0.反之亦然,即 R_{ND} 越小则表明 O_{ND} 取向的晶体占比越大.同理, O_{TD} 和 R_{TD} 、 O_{MD} 和 R_{MD} 之间也有着相似的对应关系.

由表4可知,样品2045G中加入20E后, R_{ND} 升高, R_{TD} 降低, R_{MD} 降低,说明 O_{ND} 取向的晶体含量减少, O_{TD} 取向的晶体含量增加, O_{MD} 取向的晶体含量增加.而对于样品7050来说,加入20E后, R_{ND} 大幅升高, R_{TD} 略降低, R_{MD} 降低,说明 O_{ND} 取向的晶体含量大幅减少, O_{TD} 取向的晶体含量略增加, O_{MD} 取向的晶体含量增加.

20E作为成核剂时,PE扭转片晶的 b 轴沿着平行20E片层且垂直于20E长轴的方向生长,或略微偏移一定角度^[26].即20E长轴沿MD方向取向时,在其表面成核生长的主要为 O_{TD} 取向的晶体;20E长轴沿TD方向时,在其表面成核生长的主要为 O_{MD} 取向的晶体.在PE膜中,长尺状20E的片层平行于膜平面取向,并且长轴方向倾向于沿MD方向排列,其沿MD方向的取向程度取决于加工方式.由于流延加工的取向程度较弱,因此20E长轴沿MD方向的取向程度也会较弱.所以对于2045G来说,加入20E后, O_{MD} 和 O_{TD} 取向的晶体均增加, O_{ND} 取向的晶体则减少.

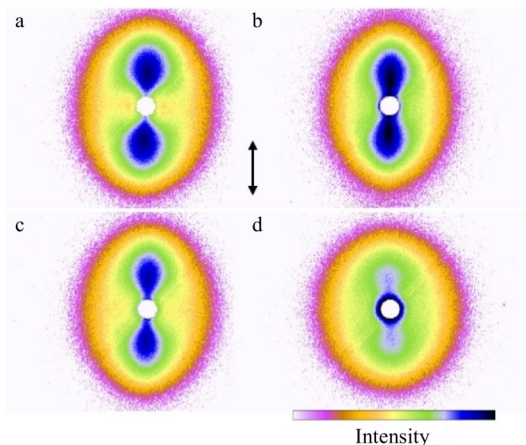
而当样品中同时存在滑石粉和20E时,滑石粉的存在可能影响了20E的取向,使得20E长轴沿MD方向的取向程度变差.因此7050中加入20E后, O_{TD} 取向的晶体变化较小, O_{MD} 取向的晶体增加, O_{ND} 取向的晶体减少.并且其 R_{MD} 的数值最大,说明其 O_{MD} 含量在4个流延膜样品中最高.所以相对于晶体主要取向为以 O_{ND} 和 O_{TD} 为代表的 b 轴在ND-TD平面内的螺旋状取向且

O_{MD} 取向的晶体很少的7050来说,加入20E后,取向程度变差.

由图4可知,3种典型取向中, O_{ND} 取向的晶体的阻隔性能最差.因此在结晶度相近时, O_{ND} 取向的晶体含量越低,则样品的阻隔性能越好.由上文可知,结晶度相近时, R_{ND} 的数值越大,则表明 O_{ND} 取向的晶体含量越低.2种PE样品在加入成核剂20E后, R_{ND} 的数值均明显增大,分别增加了62.2%和167.2%,说明 O_{ND} 取向的晶体含量均显著降低,所以阻隔性能均提高.样品7050加入20E后 R_{ND} 数值增加的幅度更大,因此阻隔性能提高的程度更大.此外,样品7050的 R_{ND} 比2045G的 R_{ND} 数值更大,说明7050中 O_{ND} 取向的晶体含量更低.这解释了样品7050结晶度较低但阻隔性能却更高的原因.

2.4 纳米尺度取向结构

为了观察纳米尺度的晶体聚集情况,采用了SAXS对样品进行表征.将X射线沿着薄膜ND方向进行照射,得到4个样品的小角X射线散射强度二维图,如图8所示.可以看到4个样品均沿着薄膜MD方向有强的散射信号,说明流延膜样品有很大一部分片晶的法线方向沿着MD方向取

**Fig. 8** SAXS images of cast film (a) 2045G, (b) 2045G+20E, (c) 7050 and (d) 7050+20E, respectively. The arrow shows the MD direction.

向. 样品的光强一维散射曲线的分布图如图9所示, 可根据一维电子密度相关函数对数据进行拟合^[30,31]:

$$K(z) = \frac{\int_0^\infty I(q) q^2 \cos(qz) dq}{\int_0^\infty I(q) q^2 dq}$$

式中, $K(z)$ 为沿着片晶法线方向上的一维电子密度相关函数, $I(q)$ 为沿 q 方向的散射强度分布. 图10给出了样品的长周期的散射光强沿方位角分布曲线, 由此计算得出的Hermans取向因子见表5. 可以看出加入20E之后, 样品7050的片晶的法线方向沿MD的取向度明显下降. 这是由于7050+20E的 O_{MD} 含量在4个流延膜样品中最高, 所以其片晶的法线方向沿MD的取向度最低.

从 $K(z)$ 的一维相关函数可分别计算得出4个样品沿子午线方向的长周期(d_{ac})及晶区厚度(d_c), 并列于表5中. 可以看到加入20E之后, 2045G的散射峰位置往小角处移动, 长周期和片晶厚度增加, 故 T_m 和 T_c 都增加. 而7050加入20E前后的片

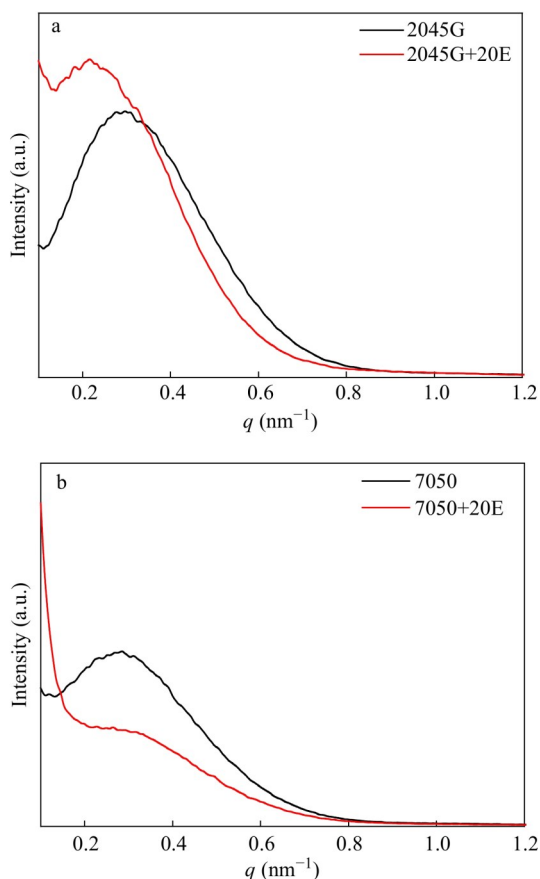


Fig. 9 The one-dimensional SAXS scattering intensity distribution of the thin film samples along MD, (a) 2045G and 2045G+20E, (b) 7050 and 7050+20E.

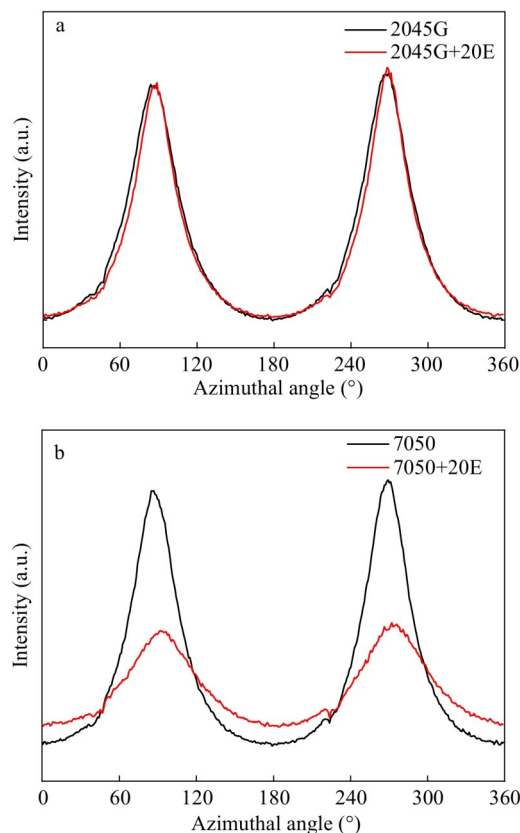


Fig. 10 Azimuthal profiles of the SAXS scattering intensity of (a) 2045G and 2045G+20E, (b) 7050 and 7050+20E thin film samples, respectively.

Table 5 Hermans orientation factor, long spacing, and thickness of lamellae of the samples.

Sample	Hermans orientation factor	d_{ac} (nm)	d_c (nm)
2045G	0.28	14.3	5.2
2045G+20E	0.27	16.0	5.7
7050	0.27	14.8	5.3
7050+20E	0.12	14.4	5.2

Reference direction is along MD.

晶厚度变化不大, 与DSC中 T_m 和 T_c 变化不大的情况相吻合. 可能是由于7050树脂料里本身掺杂有滑石粉, 所以20E的加入对片晶厚度影响不大.

2.5 微米尺度取向结构

为进一步观察微米尺度的晶体聚集情况, 采用了SALS对样品进行表征. 光沿着薄膜ND方向进行照射, 得到4个样品的小角激光光散射图, 如图11所示. 样品2045G的散射图案为四叶瓣, 并且叶瓣方向沿MD方向, 和与MD方向呈 90° 角. 而在加入20E后, 四叶瓣消失. 样品7050的散射图案也近似于四叶瓣, 并且叶瓣方向沿MD

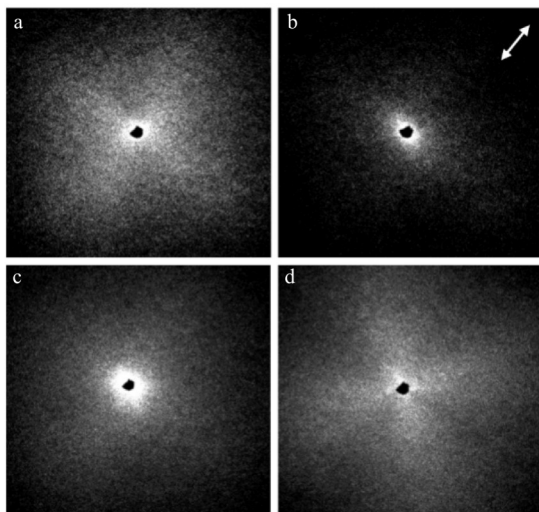


Fig. 11 The SALS images of (a) 2045G, (b) 2045G+20E, (c) 7050, and (d) 7050+20E. The arrow shows the MD direction.

方向, 和与MD方向呈 90° 角, 不过该四叶瓣更为弥散, 信号更弱. 而加入20E后, 样品的散射图案变为较清晰的四叶瓣, 并且叶瓣方向与MD方向呈 45° 角.

一般认为^[19], 对于单一半结晶聚合物薄膜的散射, 叶瓣方向与MD方向呈 45° 角的四叶瓣图案为典型的球晶散射图案. 而叶瓣方向沿MD方向, 和与MD方向呈 90° 角的四叶瓣对应于沿MD取向的“纤维晶”或棒晶^[32,33]的散射图案. 图11(a)的结构证明在样品2045G中, 形成的晶体高级结构中, 偶极(在本体系中偶极即为片晶法线方向)高度沿MD取向, 不形成类似球晶的高级晶体结构, 可能形成了纤维晶或棒晶, 即可能为沿MD方向取向的Keller/Machin I型晶体取向^[26]. 加入20E后, 四叶瓣消失, 确认为没有球晶, 也没有其他晶体高级结构, 表明纤维晶或棒晶的结构被破坏. 结合二维WAXD的结果, 对于沿MD方向取向的Keller/Machin I型晶体取向, 晶体主要取向应为以 O_{ND} 和 O_{TD} 为代表的 b 轴在ND-TD平面内的螺旋状取向, 几乎无 O_{MD} ; 而对于球晶来说 O_{ND} , O_{TD} 和 O_{MD} 3种取向几乎相等. 在样品2045G中, 由于其晶体主要取向为以 O_{ND} 和 O_{TD} 为代表的 b 轴在ND-TD平面内的螺旋状取向, 因此与管状挤出PE膜中的棒晶^[25], 以及PE吹塑膜中常见的Keller/Machin I型晶体取向相近; 而加入20E后 O_{ND} 变弱, O_{TD} 和 O_{MD} 变强, 纤维晶或棒晶的结构被破坏.

图11(c)为偶极高度取向的高级晶体结构, 但不如图11(a)规整. 这说明在样品7050中也形成了纤维晶或棒晶, 但是结构不完善, 因此散射信号较弱. 而加入20E后, 出现了片晶形成的高级晶体结构变为球晶的情况. 根据四叶瓣峰值计算可得其平均球晶半径为 $3\ \mu\text{m}$. 结合二维WAXD的结果, 在样品7050中, 晶体主要取向为以 O_{ND} 和 O_{TD} 为代表的 b 轴在ND-TD平面内的螺旋状取向, 接近于纤维晶. 而加入20E后, O_{ND} 和 O_{TD} 变弱, O_{MD} 变强, 各种取向的晶体含量变得相近, 构成了球晶.

以上结果说明, 20E的加入使得聚乙烯流延膜发生了亚微观尺度的凝聚态结构的变化, 从而导致了阻隔性能的改变.

2.6 讨论

综合以上实验结果, 对于样品2045G来说, 在晶粒尺度上, 其晶体主要取向为以 O_{ND} 和 O_{TD} 为代表的 b 轴在ND-TD平面内的螺旋状取向, O_{MD} 很少. 加入成核剂20E后, 改变取向, O_{ND} 变弱, O_{TD} 变强, O_{MD} 变强. 在纳米尺度结构上, 从ND方向观察, 样品有很大一部分片晶的法线方向沿着MD方向取向. 加入20E之后, 取向度变化不明显, 片晶变厚. 在微米尺度结构上, 在样品2045G中可能形成了纤维晶或棒晶, 与管状挤出PE膜中的棒晶^[25], 以及PE吹塑膜中常见的Keller/Machin I型晶体取向^[26]相近. 而加入20E后, 纤维晶或棒晶的结构被破坏.

对于样品7050来说, 在晶粒尺度上, 样品的晶体主要取向为以 O_{ND} 和 O_{TD} 为代表的 b 轴在ND-TD平面内的螺旋状取向, O_{MD} 很少. 加入成核剂20E后, O_{ND} 变弱, O_{TD} 变化较小, O_{MD} 变强, 故从WAXD观测整体取向程度大幅度降低. 在纳米尺度结构上, 从ND方向入射, 样品7050流延膜有很大一部分片晶的法线方向沿着MD方向取向. 加入20E之后, 厚度较薄的片晶相对含量增多, 取向度明显下降. 在微米尺度结构上, 在样品7050流延膜形成了纤维晶或棒晶, 但是结构不完善. 而加入20E后, 取向程度变弱, 观测到体系内存在片晶形成的高级晶体结构变为球晶的情况, 其平均球晶半径为 $3\ \mu\text{m}$.

成核剂加入对2045G和7050流延膜结晶度影响不太大, 却极大提高了流延薄膜的阻隔性能. 经过综合分析, 认为在本研究工作中, 成核

剂加入改变了晶粒在薄膜中取向分布, O_{ND} 取向的晶体减少, O_{MD} 或者 O_{TD} 取向的晶体变多, 即增加了法线方向平行于薄膜厚度方向的晶体, 故使得薄膜的阻隔性能明显提高. 此外我们提出了表征薄膜取向的半定量参数 R_{ND} , 即X射线沿着ND方向得到的晶体(110)与(200)晶面的衍射峰面积的比值, 来衡量 O_{ND} 取向晶体的含量的变化程度; 并将之于阻隔性能相关联. R_{ND} 的数值越大, 则表明 O_{ND} 取向的晶体含量越低, 阻隔性能将会增加.

3 结论

本文研究了两组LLDPE树脂加入成核剂HPN-20E前后制备的流延膜样品的阻隔性能以

及多层级凝聚态结构的变化, 得到了以下结果:

(1)HPN-20E成核剂的加入并没有明显改变样品结晶度, 但两组LLDPE流延膜的水蒸气阻隔和氧气阻隔性能均得到了明显的提高; (2)HPN-20E成核剂的加入使得样品在晶粒尺度、纳米层级以及微米层级的微观结构均发生了明显的变化. (3)提出了半定量的取向结构参数 R_{ND} , 即X射线沿着ND方向得到的晶体(110)与(200)晶面的衍射峰面积的比值, 来表征 O_{ND} 取向晶体的含量的变化程度, 可以衡量薄膜阻隔性能变化.

综上所述, 加入成核剂HPN-20E的LLDPE树脂流延膜其晶体取向的变化, 即 O_{ND} 取向晶体的含量减少, 使得样品在结晶度不变的情况下阻隔性能得到提高.

REFERENCES

- Krohn J, Tate R, Jordy D. J Plast Film Sheet, 1997, 13(4): 327-335
- Li Ting(李婷), Li Jiang(李姜), Zhang Yuqing(张玉清), Du Qin(杜芹), Guo Shaoyun(郭少云). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2009, (12): 1226-1231
- Wu Shufang (吴淑芳), Yi Minghao(蚁明浩), Chen Xunjun(陈循军), Ge Jianfang(葛建芳), Li Xinming(黎新明). New Chemical Materials(化工新型材料), 2019, 47(1): 24-32
- Jacquelot E, Espuche E, Gerard J F, Duchet J, Mazabraud P. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2006, 44(2): 431-440
- Khalili S, Masoomi M, Bagheri R. J Plast Film Sheet, 2013, 29(1): 39-55
- Tas C E, Hendessi S, Baysal M, Unal S, Cebeci F C, Menceloglu Y Z, Unal H. Food Bioprocess Technol, 2017, 10(4): 789-798
- Picard E, Gérard J F, Espuche E. Oil Gas Sci Technol, 2015, 70(2): 237-249
- Breese D R, Beaucage G. Effects of machine direction orientation (MDO) on the moisture and oxygen barrier properties of HMW-PE films. TAPPI European PLACE Conference, 2005, 2: 1225-1233
- Dave P, Chandwani N, Nema S K, Mukherji S. Enhancement in Gas Diffusion Barrier Property of Polyethylene by Plasma Deposited SiOx Films for Food Packaging Applications. Book Editors: Nayak S K, Mohanty S, Unnikrishnan L. Trends and Applications in Advanced Polymeric Materials. Hoboken: John Wiley & Sons, 2017. 255-273
- Li H, Yang L, Wang Z, Liu Z, Chen Q. Molecules, 2019, 24(4): 780
- Zhang Depeng(张德鹏), Guo Min(郭敏), Pan Guoyuan(潘国元), Miao Zhuang(苗壮), Liu Yiqun(刘轶群). China Synthetic Resin and Plastics(合成树脂及塑料), 2011, 28(5): 68-72
- Michaels A S, Bixler H J. J Polym Sci, 1961, 50(154): 393-412
- Michaels A S, Bixler H J. J Polym Sci, 1961, 50(154): 413-439
- Klopper M H, Flaconnache B. Oil Gas Sci Technol, 2001, 56(3): 223-244
- Barros R M, Branciforti M C. Materia-Brazil, 2018, 23(1): Doi: 10.1590/S1517-707620170001.0290
- Brandrup J, Immergut E H, Grulke E A. Polymer Handbook. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, 1999. 23
- He B B. Two-dimensional X-ray Diffraction, 2nd ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2018. 265-267
- Zhang Xiaomeng(张晓萌), Tang Yujing(唐毓婧), Song Wenbo(宋文波), Zhang Taoyi(张韬毅), Zheng Cui(郑萃), Yao Xuerong(姚雪容), Ren Yi(任毅). China Synthetic Resin and Plastics(合成树脂及塑料), 2018, 35(1): 33-37
- Stein R S, Rhodes M B. J Appl Phys, 1960, 31(11): 1873-1884
- Peacock A J. Handbook of Polyethylene-Structures, Properties, and Applications. New York: Marcel Dekker Inc., 2000. 67-122
- Zheng Xiaoqing(郑晓青), Cai Haiming(蔡海明), Yan Honglian(严洪连), Huang Huajie(黄华杰), Xie Jincheng(谢金城), Li Zhiwei(李志薇). Chemical Enterprise Management(化工管理), 2019, 518(11): 45-46

- 22 Ren Yeye(任叶叶), Zhang Jian(张俭), Yan Jun(严俊), Lin Jian(林剑), Chen Sihang(陈思杭), Sheng Jiawei(盛嘉伟). *Rock and Mineral Analysis(岩矿测试)*, 2015, (2): 181–186
- 23 Fiorentino B, Fulchiron, R, Duchet-Rumeau J, Bounor-Legaré V, J-CMajesté. *Polymer*, 2013, 54(11): 2764–2775
- 24 Fujiwara Y. *J Appl Polym Sci*, 1960, 4(10): 10–15
- 25 Matsumura T, Nagasawa T. *Kobunshi Ronbunshu*, 1976, 33(4): 171–182
- 26 Darin L D. Nucleating agents for polyethylene. In: Spalding M A, Chatterjee A M, ed. *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology*. John Wiley & Sons. 2017. 935–965
- 27 Tang Yujing(唐毓婧), Ren Minqiao(任敏巧), Ren Yi(任毅), Mo Yiyan(莫益燕), Guo Meifang(郭梅芳), Zhang Taoyi(张韬毅). *Petrochemical Technology(石油化工)*, 2018, 47(5): 461–467
- 28 Keum J K, Burger C, Zuo F, Hsiao B S. *Polymer*, 2007, 48(15): 4511–4519
- 29 Pazur R J, Prud'Homme R E. *Macromolecules*, 1996, 29(1): 119–128
- 30 Tang Y, Jiang Z, Men Y, An L, Enderle H F, Lilge D, Roth S V, Gehrke R, PolymerRiegerd J., 2007, 48(17): 5125–5132
- 31 Jiang Z, Tang Y, Rieger J, Enderle H F, Lilge D, Roth S V, Gehrke R, Wu Z, Li Z, Li X, Men Y. *Eur Polym J*, 2010, 46(9): 1866–1877
- 32 Rhodes M B, Stein R S. *J Polym Sci Pol Phys*, 1969, 7(9): 1539–1558
- 33 Hashimoto T, Yamaguchi K, Kawai H. *Polym J*, 1977, 9(4): 405–414

Study on the Relationship between the Orientation Structure of Linear Low-density Polyethylene Cast Film and Barrier Properties

Cui Su, Min-qiao Ren, Cui Zheng, Xue-rong Yao, Xue-fei Jia, Li-ping Hou, Tao-yi Zhang, Yu-jing Tang*

(SINOPEC, Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013)

Abstract Wide-angle X-ray diffraction (WAXD), small-angle X-ray scattering (SAXS) and small-angle laser light scattering (SALS) were used to systematically characterize the multi-level condensed matter structure of linear low-density polyethylene (LLDPE) cast films and LLDPE cast films with the nucleating agent HPN-20E. The relationship between the barrier properties and the condensed matter structure of the cast film is studied. It is pointed out that when the crystallinity is similar, the orientation of the crystal is the key factor affecting the barrier, and a quantitative orientation structure parameter R_{ND} is proposed, which is the ratio of the diffraction peak area of (110) crystal plane to the (200) crystal plane when X-ray incident along the ND direction. The relationship between crystal orientation and barrier property is confirmed. The main orientation of PE crystals in the cast film without nucleating agent is the spiral-oriented crystal with b -axis as the helical axis, where b axes are in the TD-ND plane. The PE crystals in the cast film are rarely oriented with the b -axis along the MD direction. The addition of nucleating agent changes the distribution and orientation of the crystals in the cast film. Among the three typical orientations in PE films, the spirally oriented crystals with the b -axis along the ND direction (O_{ND}) possess the worst barrier performance. Therefore, when the crystallinity is similar, the lower the O_{ND} content, the better the barrier performance of the sample. A larger R_{ND} value indicates a lower O_{ND} content with a similar crystallinity. The R_{ND} values of the two PE samples are significantly increased after adding the nucleating agent HPN-20E, indicating that the O_{ND} content is significantly reduced, so the barrier performance is improved. The R_{ND} value of sample 7050 increased more with the addition of nucleating agent, so its barrier performance is improved to a greater degree. Moreover, the addition of nucleating agent also changes the size and orientation of the lamellae, and the microscopic aggregation of the crystal. The results showed that crystal orientation is a key factor affecting barrier performance.

Keywords Polyethylene, Barrier properties, Crystallization, Orientation

* Corresponding author: Yu-jing Tang, E-mail: tangyj.bjhy@sinopec.com