

含少量共聚组分聚乙烯熔体拉伸 薄膜的形态结构

佟翠艳^{1,2}, 陈 勇², 陈 晔², 杨德才², 张景萍¹

(1. 东北师范大学化学学院, 长春 130024;

2. 中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022)

摘要 利用透射电子显微镜(TEM)和示差扫描量热学(DSC)等方法研究了含少量丁烯-1组分(摩尔分数为0.64%)的聚乙烯共聚物(PE100)熔体拉伸高取向薄膜的形态结构. 结果表明, 在PE100熔体拉伸薄膜中, 除存在高取向片晶结构外, 还含有大量的纤维晶, 纤维晶平行于拉伸方向, 穿过几个片晶区, 平均直径约为12 nm. 模拟实验结果表明, 纤维晶的生成源于聚乙烯共聚物中的超高分子量组分, 但不同于传统意义上的伸直链纤维晶, 其形态特征应为晶桥结构. 由此提出了晶桥结构纤维晶模型, 该模型不但有助于深入理解和认识聚合物取向结晶机理, 同时也为该材料的高性能化提供了理论依据.

关键词 聚乙烯共聚物; 取向结晶; 晶桥结构纤维晶

中图分类号 O631

文献标识码 A

文章编号 0251-0790(2008)04-0847-04

取向聚合物材料的物理力学性能往往比其各向同性的同质材料高出几个数量级^[1,2]. 因此, 多年来对取向聚合物的结构与性能的研究一直是人们关注的焦点^[3~5], 其中以聚乙烯最为典型^[6~16]. 迄今, 关于聚乙烯熔体拉伸薄膜的取向结晶已有不少报道^[10~16], 研究工作主要集中于高取向薄膜的片晶结构^[10~14]和加入超高分子量组分后形成的伸直链纤维晶结构^[15,16], 而有关其共聚物高取向薄膜的形态结构的研究尚未见报道.

本文利用透射电子显微镜(TEM)和示差扫描量热学(DSC)等方法研究了含少量丁烯-1组分的聚乙烯共聚物(PE100)熔体拉伸高取向薄膜的形态结构, 发现了与常规伸直链结构不同的纤维晶, 并提出了一种新的晶桥结构纤维晶模型, 该模型不但有助于深入理解聚合物取向结晶机理, 同时也为该材料的性能优化提供了理论依据.

1 实验部分

1.1 试 剂

聚乙烯共聚物 PE100 由三星公司提供, 分子量为 2.6×10^5 , 共聚单体为丁烯-1, 摩尔分数为 0.64%. 高密度聚乙烯(HDPE), 牌号 Marlex 6003, 分子量为 2×10^5 . 超高分子量聚乙烯(UHMWPE)为北京助剂厂生产, 分子量为 2×10^6 .

1.2 样品的制备

高取向聚乙烯薄膜采用熔体拉伸方法^[13]制备. 将样品(PE100 或 HDPE)溶于二甲苯中, 质量分数为 0.5% 左右. 将溶液均匀地分散在加热的玻璃板上(约 130 °C), 待溶剂挥发后, 将留在玻璃板上的熔体膜(厚约 0.5 μm)垂直拉起(提拉速度约 40 mm/s), 得到约 50 nm 厚的薄膜. 该薄膜经退火后(124 °C, 2 h)收集在铜网上, 喷镀一薄层碳膜后用于透射电镜观察. 将玻璃板上拉起的膜连续收集在

收稿日期: 2007-09-21.

基金项目: 国家“八六三”计划(批准号: 2005CB623806)和东北师范大学自然科学基金(批准号: 20060308)资助.

联系人简介: 杨德才, 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事高分子凝聚态结构研究. E-mail: dcyang@ciac.jl.cn

张景萍, 女, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事光电磁功能材料及化学传感器的分子设计与性能研究.

E-mail: zhangjingping66@yahoo.cn

滚筒上, 得到较厚的多层膜, 用于 DSC 测量. PE100 的分子链结构分级: 将样品在 135 °C 的二甲苯中充分溶解, 然后降温至 91 °C 等温结晶, 在该温度下析出的晶体是高温组分, 将余下的溶液降至室温, 加入沉淀剂, 获得低温组分.

1.3 表 征

将 8 mg 样品置于铝坩埚中, 在 N₂ 气保护下, 用 Pekin-Elmer Calorimeter (DSC-7) 示差扫描量热仪测试 DSC 谱, 升温速率为 10 °C/min. 用 JEOL1011 透射电子显微镜观察薄膜的形态结构, 加速电压为 100 kV, 明场像采用欠焦成像技术.

2 结果与讨论

图 1 为 PE100 高取向薄膜的明场欠焦电子显微图及相应的电子衍射图, 图 1(A) 中箭头表示拉伸方向. 在明场欠焦条件下成像时, 晶区密度(或内势)高于非晶区, 故反差大, 呈现暗区. 图 1(A) 中的暗线是 PE100 的结晶片层, 暗线间的亮线为非晶区^[14], 片晶的生长方向垂直于拉伸方向, 平均厚度约为 25 nm, 电子衍射结果[图 1(B)]表明其分子链(*c* 轴)平行于拉伸方向. 由图 1(A) 可见, PE100 高取向薄膜除了大量垂直于拉伸方向的折叠链片晶外, 还在平行于拉伸的方向上出现了很多长直的暗线, 这些暗线为纤维晶. 纤维晶的直径(宽度)较小, 约为 12 nm, 但其长度较长, 穿过几个片晶区.

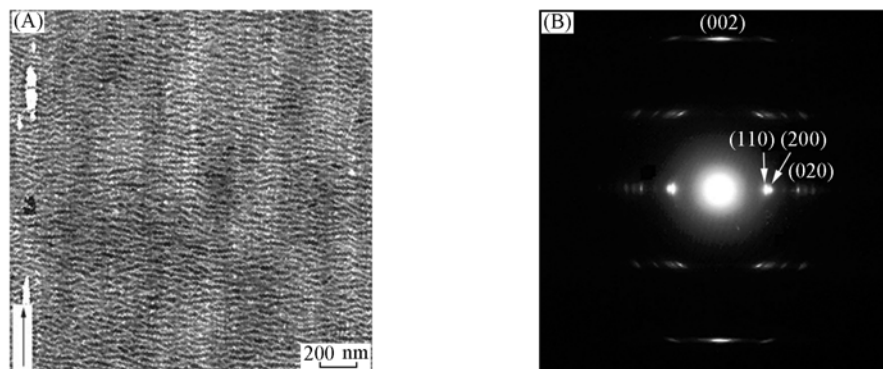


Fig. 1 Bright field electron micrograph(A) and corresponding electron diffraction pattern(B) of melt-drawn films of PE100

为了探讨 PE100 熔体拉伸薄膜中纤维晶的分子来源, 我们在常规 HDPE 中加入了少量超高分子量的聚乙烯进行模拟实验. 图 2 为 HDPE 及添加质量分数为 1% 超高分子量组分的 HDPE 高取向薄膜的明场欠焦电子显微图. 通常, 纯 HDPE 熔体拉伸膜无纤维晶生成^[14][图 2(A)], 而加入 1% 超高分子量组分后形成了大量的纤维晶[图 2(B)], 纤维晶穿过十几个片晶区, 其长度在微米范围内, 说明纤维晶的形成无疑来源于聚乙烯中的超高分子量组分, 同时也说明 PE100 高取向薄膜中的纤维晶[图 1(A)]来自于其超高分子量组分.

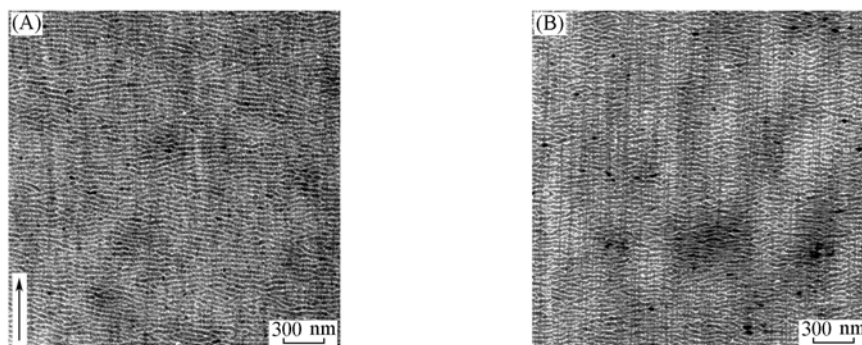


Fig. 2 Bright field electron micrographs of melt-drawn films of HDPE(A) and HDPE/1% UHMWPE(B)

为了证明 PE100 样品中确实含有超高分子量组分, 我们将 PE100 样品进行了分级. 图 3 是 PE100 分级样品高取向薄膜的明场欠焦电子显微图. 在高温级分[图 3(A)]中存在着大量的纤维晶, 而低温

级分[图 3(B)]中却观察不到纤维晶的存在, 这进一步证明 PE100 熔体拉伸膜中的纤维晶确实是由超高分子量组分形成的. 与此同时, 我们用 GPC 方法定量表征了 PE100 的分子量分布, 其超高分子量组分(分子量大于 3.2×10^6)的质量分数为 0.77%.

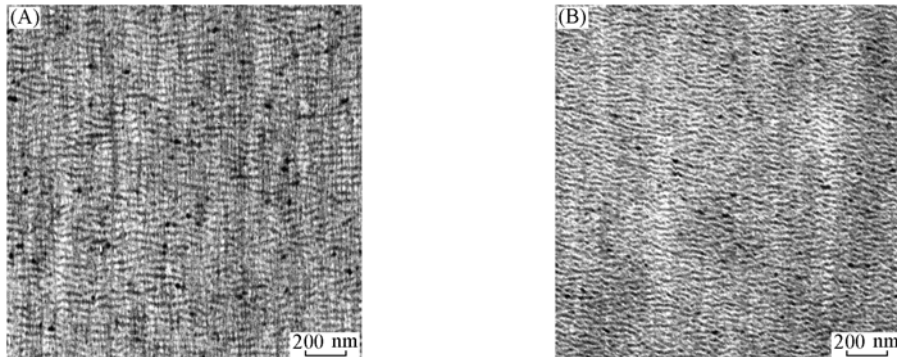


Fig. 3 Bright field electron micrographs of melt-drawn films of PE100 high temperature fraction(A) and low temperature fraction(B)

图 4 分别是 PE100、HDPE 及添加 1% 超高分子量聚乙烯高取向薄膜的 DSC 升温曲线. 从图 4(A) 可看到, 纯 HDPE 高取向膜的 DSC 曲线只有一个熔融峰(132 °C), 代表 HDPE 片晶的熔融. 加入超高分子量组分后在升温曲线的较高温度区域出现第二个小的熔融峰(温度约为 145 °C), 这个小的熔融峰代表伸直链分子构成的纤维晶的熔融^[15]. 而 PE100 高取向膜的 DSC 曲线类似于纯 HDPE, 高温区未出现熔融峰, 只有一个 130 °C 左右的较宽的熔融峰[图 4(B)], 说明 PE100 高取向膜中的纤维晶和添加 1% 超高分子量组分的 HDPE 高取向膜中的纤维晶的形成机理是不同的.

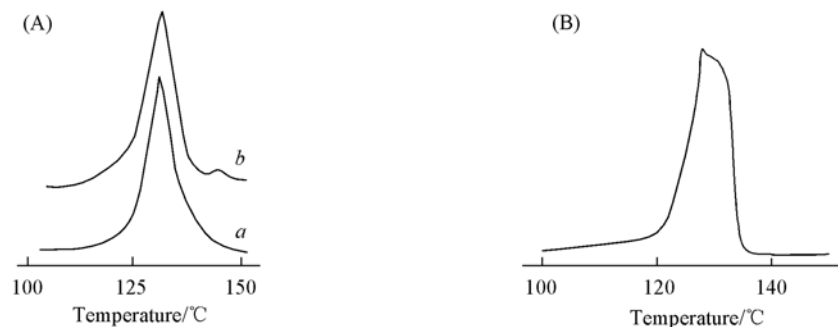


Fig. 4 DSC heating scans of melt-drawn films of HDPE(a) and HDPE/1%UHMWPE(b)(A) and PE100(B)

添加 1% 超高分子量组分的 HDPE 的纤维晶是由伸直链构成的^[15], 而 PE100 高取向膜的纤维晶中晶区和非晶区交替排列, 即形成所谓晶桥结构纤维晶(图 5). 在晶桥结构的非晶区中, 分子链取向度较高, 但未达到结晶的规则堆砌, 原因是 PE100 超高分子量组分中含有少量共聚单元, 其支链的存在妨碍了分子链的规则排列. 应当指出, 在聚乙烯共聚物中, 其共聚单体并非均匀分布, 因此不能完全排除少量线性或支化较少的超高分子量分子存在的可能性, 这些分子在拉伸作用下取向, 也可形成传统的伸直链晶体.



Fig. 5 Sketch of fibrous crystals of chain-extended(A) and crystal-bridged(B)

综上所述, 在含有少量丁烯-1 组分的聚乙烯共聚物(PE100)熔体拉伸薄膜中, 除高取向片晶结构

外,还含有大量的纤维晶.纤维晶平行于拉伸方向,穿过几个片晶区,平均直径约为12 nm.纤维晶的生成源于聚乙烯共聚物中的超高分子量组分,其形态特征为晶区和非晶区交替排列的晶桥结构.

参 考 文 献

- [1] Blades H. . High Strength Polyamide Fibers and Films, US 3869429[P], 1975
- [2] Blades H. . High Modulus, High Tenacity Poly(*p*-phenylene terephthalamide) Fiber, US 3869430[P], 1975
- [3] SHI Hong-Wei(施红伟), YANG De-Cai(杨德才). Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2002, **23**(1): 152—154
- [4] WANG Zhen(王震), XIE Xu-Ming(谢续明), YANG Rui(杨睿), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2006, **27**(1): 161—165
- [5] CHEN Ye(陈晔), YANG De-Cai(杨德才), HU Yan-Ming(胡雁鸣), *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(12): 2321—2323
- [6] Cherian Z., Lehman R., Van Ness K. . J. Appl. Polym. Sci. [J], 2007, **103**(3): 1616—1625
- [7] Larin B., Feldman A. Y., Harel H., *et al.*. Polym. Eng. Sci. [J], 2006, **46**(6): 807—811
- [8] Na B., Wang K., Zhao P., *et al.*. Polymer[J], 2005, **46**(14): 5258—5267
- [9] Mahendrasingam A., Blundell D. J., Wright A. K., *et al.*. Polymer[J], 2004, **45**(16): 5641—5652
- [10] YAN Chao(晏超), ZHANG Jian-Ming(张建明), SHEN De-Yan(沈德言), *et al.*. Chinese Science Bulletin(科学通报)[J], 2006, **51**(15): 1751—1756
- [11] Du B. Y., Yang D. C., He T. B., *et al.*. Macromolecules[J], 2000, **33**: 7521—7528
- [12] Zhao Y., Zhang B. L., Chen Y., *et al.*. J. Mater. Sci. Lett. [J], 1995, **14**(16): 1123—1125
- [13] Petermann J., Gohil R. M. . J. Mater. Sci. [J], 1979, **14**: 2260—2264
- [14] Yang D. C., Thomas E. L. . J. Mater. Sci. [J], 1984, **19**: 2098—2110
- [15] Chen Y., Yang D. C. . Mater. Sci. Prog. [J], 1989, **3**(6): 563—566
- [16] Zhao Y., Zhang W. G., Yang D. C. . J. Mater. Sci. Lett. [J], 1993, **12**(16): 1309—1312

Morphological Structure of Melt-drawn Films of Polyethylene Containing Small Amount of Copolymerized Component

TONG Cui-Yan^{1,2}, CHEN Yong², CHEN Ye², YANG De-Cai^{2*}, ZHANG Jing-Ping^{1*}

(1. Faculty of Chemistry, Northeast Normal University, Changchun 130024, China;

2. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract The morphological structures of melt-drawn films of polyethylene containing small amount of copolymerized component[0.64% (molar fraction) of butylene-1] were studied by TEM and DSC techniques. The results indicate that, in addition to highly oriented lamellae, the melt-drawn films of the polyethylene copolymer contain large amount of fibrous crystals with average diameter about 12 nm, which are parallel to drawing direction. Simulation experiment [adding 1% (mass fraction) ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) into regular high density polyethylene] proves that the formation of the fibrous crystals originates from ultra-high molecular weight component in the polyethylene copolymer. However, this kind of fibrous crystal is different from classical extended chain fibrous crystal. Morphological characteristics of the fibrous crystal of the copolymer should be crystal-bridged structure with an alternating alignment of crystalline and noncrystalline regions. A model of crystal-bridged fibrous crystal was proposed, which not only benefits understanding the mechanism of the oriented crystallization of polymers, but also provides a theory foundation for improving the properties of the material.

Keywords Polyethylene copolymer; Oriented crystal; Crystal-bridged fibrous crystal

(Ed.: W, Z)