

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.05.010

熔体拉伸 PE-HD 和 PE-LLD 薄膜的制备及性能^{*}

吴芬^{1,2}, 闫学增¹, 王静静¹, 林文松¹, 邹义冬³

(1. 上海工程技术大学材料工程学院, 上海 201620; 2. 上海材料研究所, 上海市工程材料应用评价重点实验室, 上海 200437;

3. 东华理工大学化学生物与材料科学学院, 南昌 330013)

摘要: 以高密度聚乙烯 (PE-HD) 和线型低密度聚乙烯 (PE-LLD) 树脂为原料, 采用转矩流变仪, 借助熔体拉伸法制备了具有取向结构的 PE-HD 膜和 PE-LLD 膜。利用偏光显微镜、傅立叶变换红外光谱、差示扫描量热、小角激光散射及力学性能测试分析不同熔体拉伸速率下 PE-HD 膜和 PE-LLD 膜的结构与性能变化情况。结果表明, 熔体拉伸速率越高, PE-HD 膜和 PE-LLD 膜的相对取向度越高, 快速拉伸 PE-HD 膜和 PE-LLD 膜的相对取向度分别为 2.043 和 1.556; 熔体拉伸速率对 PE-HD 膜和 PE-LLD 膜的结晶温度影响不大, 两种膜具有显著的结晶性, PE-HD 膜的结晶性更好; 随熔体拉伸速率的提高, PE-HD 膜和 PE-LLD 膜的拉伸屈服应力和拉伸弹性模量提高, 断裂伸长率降低, 总体上看, PE-LLD 膜的断裂伸长率较 PE-HD 膜高, 而拉伸强度较 PE-HD 膜低。

关键词: 聚乙烯; 熔体拉伸; 取向度; 结晶; 力学性能

中图分类号: TQ321.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2015)05-0049-05

Preparation and Properties of Melt Stretching PE-HD and PE-LLD Films

Wu Fen^{1,2}, Yan Xuezheng¹, Wang Jingjing¹, Lin Wensong¹, Zou Yidong³

(1. College of Materials Engineering, Shanghai University of Engineering Science, Shanghai 201620, China; 2. Shanghai Key Laboratory of Engineering Materials Application and Evaluation, Shanghai Research Institute of Materials, Shanghai 200437, China; 3. School of Chemistry Biology and Material Science, East China Institute of Technology, Nanchang 330013, China)

Abstract: Using high density polyethylene (PE-HD) and linear low density polyethylene (PE-LLD) resin as raw materials, the PE-HD and PE-LLD films with orientation structure were prepared by the melt stretching method with torque rheometer. The variations of structure and properties of the PE-HD and PE-LLD films in different melt stretching rates were studied by polarization microscopic, FTIR, DSC, SALS and mechanical properties test. The results show that when the melt stretching rate is faster, the orientation degrees of the films are higher, and the relative orientation degree of rapid stretching PE-HD and PE-LLD films is 2.043 and 1.556 respectively. Melt stretching rate has slight effects on the crystallization temperature of the films, the two kinds of films have obvious crystallinity, but the crystallinity of the PE-HD film is better. With the increase of melt stretching rate, the tensile stress at yield and modulus of elasticity in tension of the PE-HD and PE-LLD films are improved, but elongation at break is decreased. On the whole, the elongation at break of the PE-LLD film is higher than that of the PE-HD film, while the tensile strength of the PE-HD film is higher than that of the PE-LLD film.

Keywords: polyethylene; melt stretching; orientation degree; crystallization; mechanical property

高密度聚乙烯 (PE-HD) 和线型低密度聚乙烯 (PE-LLD) 作为军民两用材料^[1], 在战略上属于储备资源, 其开发与应用与我国航天、军工建设的发展密切相关。熔体拉伸技术、固体摩擦法是制备高度取向聚合物超薄膜的主要手段。熔体拉伸技术具有工艺条件温和、条件可控、操作简单等优点^[2], 熔体拉伸聚合物具有较好的取向结构。由熔体拉伸制备的产品具有优越的结晶性能、流变性能、力学性能及热稳定性能等^[3-6], 将为聚乙烯材料改性及功能化提供依据。

近年来, 国内外对熔体拉伸聚乙烯薄膜进行了深入的研究, R. Anbarasan 等^[7]制备了系列富含多类官能团的熔体拉伸 PE-HD 薄膜, 并研究了不同官能团对材料性能的影响。J. Krakowiak 等^[8]系统研究了剪切应变与饱和压力值对熔体拉伸聚乙烯结

^{*} 上海市教委重点项目 (13ZZ133), 上海工程技术大学研究生创新训练项目 (14ky0510), 国家级大学生创新创业训练基金项目 (201210405006, 20131005023)

联系人: 林文松, 教授, 博士, 主要从事材料表面改性研究

收稿日期: 2015-03-10

晶性的影响。Feng Jian 等^[9]制备出具有一定取向结构的熔体拉伸 PE-HD 薄膜,研究了分子量大小、温度对熔体拉伸聚乙烯的拉伸强度的影响。王蒙蒙^[10]成功制备出熔体拉伸聚乙烯薄膜,研究了温度对熔体拉伸聚乙烯性能的影响,发现温度对中心线速度和拉伸应变速率的影响比较小。

截止目前,现有研究多侧重采用表面改性、原料用量控制、掺杂技术等方法提升聚乙烯的性能,而以熔体拉伸技术制备高取向度、高结晶性和良好力学性能的聚乙烯薄膜的研究相关报道还相对较少。为此,笔者采用熔体拉伸技术预处理 PE-HD 树脂颗粒和 PE-LLD 树脂颗粒,通过 RM-200C 转矩流变仪(利用塑料挤出机平台)制得具有取向结构的 PE-HD 膜和 PE-LLD 膜,研究熔体拉伸速率对这两种膜结构与性能的影响,重点研究膜的取向结构、结晶性和力学性能,从而为高性能聚乙烯的开发提供依据。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PE-HD: 5000s, 燕山石化试剂公司;

PE-LLD: DFDA-7042, 燕山石化试剂公司。

1.2 主要仪器与设备

转矩流变仪: RM-200C 型, 哈尔滨哈普电气技术有限公司;

熔体流动速率(MFR)仪: TD-6049 型, 江都市腾达试验仪器厂;

真空干燥箱: DZ-1BCII 型, 上海市永光明医疗仪器公司;

万能材料试验机: WDT-10 型, 深圳市凯强利试验仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q2000 型, TAQ 仪器公司;

小角激光散射(SALS)仪: CLY-Sals 型, 超威粉体技术有限公司;

数码偏光显微镜: XP-213 型, 上海长方光学仪器厂;

傅立叶变换红外光谱(FTIR)仪: NICOLET380 型, 美国尼高力仪器公司;

电子分析天平: LP502A 型, 常州市衡器厂;

精密恒温工作台: KER 3100-08S 型, 上海长方光学仪器有限公司。

1.3 试样制备

PE-HD 及 PE-LLD 预处理: 将适量的 PE-HD

颗粒和 PE-LLD 颗粒分别放入真空干燥箱里, 以 60℃ 的温度干燥 24 h, 存储备用。

熔体拉伸 PE-HD 膜制备: 选用转矩流变仪的挤出平台, 利用转矩流变仪的平膜模具, 然后将转矩流变仪一区、二区、三区、机头的温度分别设置为 100, 120, 160, 160℃, 设置转矩转速为 50 r/min。加入一定量的已预处理的 PE-HD 颗粒制备 PE-HD 膜。通过控制熔体拉伸速率, 以快速拉伸(>80 m/min)、中速拉伸(50~75 m/min)和慢速拉伸(<45 m/min)3 种不同的熔体拉伸速率分别制得 3 类 PE-HD 膜: 快速拉伸 PE-HD 膜、中速拉伸 PE-HD 膜和慢速拉伸 PE-HD 膜^[11]。

熔体拉伸 PE-LLD 膜制备: 将转矩流变仪一区、二区、三区、机头的温度分别设置为 80, 120, 140, 140℃, 设置转矩转速为 50 r/min, 加入一定量已预处理的 PE-LLD 树脂颗粒制备 PE-LLD 薄膜。在其它条件不变的情况下, 只改变熔体拉伸速率, 对 PE-LLD 熔体进行单轴拉伸。因 PE-LLD 黏度相对较小, 导致快速拉伸与中速拉伸效果难以控制, 故以快速拉伸(>80 m/min)和慢速拉伸(<60 m/min)两种不同的熔体拉伸速率分别制得两类 PE-LLD 膜: 快速拉伸 PE-LLD 膜和慢速拉伸 PE-LLD 膜。

1.4 性能测试与结构表征

(1) 原料的分析。

将 5.0~10.0 g PE-HD 和 PE-LLD 颗粒用漏斗移入预先恒温 >20 min 的 MFR 仪(温度 190℃, 负荷为 2 160 g, 切样时间间隔为 30 s)料筒中, 重复测定 5 次, 计算两者的 MFR;

在干燥条件下用 FTIR 仪分析 400~4 200 cm⁻¹ PE-HD 和 PE-LLD 的谱图(分辨率 4 cm⁻¹, 透射模式, 扫描次数为 32 次)。

(2) PE-HD 和 PE-LLD 膜结构分析与性能测试。

用偏光显微镜分析两种膜的等温结晶情况及取向结构, 热台温度 180℃, 熔融 1 min, 恒温结晶 100℃;

用 SALS 仪分析 PE-HD 和 PE-LLD 熔体拉伸过程中结晶形态变化, 分辨率为 1 280×1 024, 波长为 532 nm;

用 DSC 仪在 N₂ 气氛保护下对两种膜进行测试, 温度与热流采用标样钢进行校正, 将 3.0~5.0 mg 膜放在 DSC 仪上以 10℃/min 的升温速率升至 160℃, 恒温 3 min 后, 再以 10℃/min 的速率降温至 40℃, 然后在 N₂ 气氛下将试样以 10℃/min 的

速率升温至 160℃;

采用万能材料试验机测试两种膜的拉伸应力-应变曲线,拉伸性能按 ISO 527-1-2012 测试,拉伸速率为 50 mm/min。

2 结果与讨论

2.1 原料性能测试与结构分析

(1) MFR 测试。

PE-HD 及 PE-LLD 树脂的 MFR 见表 1。由表 1 看出, PE-HD 树脂的 MFR 显著低于 PE-LLD 树脂, PE-LLD 树脂的 MFR 约为 PE-HD 树脂的 2.2 倍,表明 PE-LLD 的流动性能优于 PE-HD 的流动性能。

表 1 聚乙烯树脂 MFR g/10 min

样 品	MFR
PE-LLD	2.003
PE-HD	0.886

(2) FTIR 分析。

图 1 是 PE-HD 及 PE-LLD 树脂原料在 100℃ 等温结晶后的 FTIR 谱图。由图 1 可以看出, PE-HD 及 PE-LLD 的 FTIR 谱图在 720, 734 cm^{-1} 处具有很强的吸收峰,这是由振动偶极矩方向的 C—C 骨架产生的^[12-13],也是 PE-HD 及 PE-LLD 的结晶峰。PE-HD 结晶峰处的谱带比 PE-LLD 结晶峰处的谱带更大。根据聚合物 FTIR 谱图中的结晶峰处的谱带越大,聚合物的结晶性能就越好的原理^[11-13],可以得出 PE-HD 的结晶性能比 PE-LLD 的结晶性能更强。

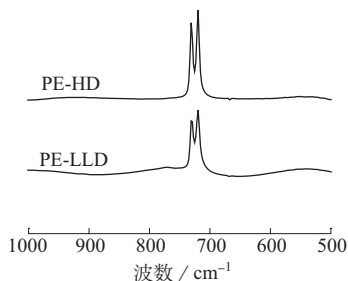


图 1 PE-HD 及 PE-LLD 树脂的 FTIR 谱图

2.2 膜的取向度分析

利用熔体拉伸 PE-HD 膜及 PE-LLD 膜在偏光显微镜下的图像的平均光强,根据相对取向值计算公式(相对取向度 = 最亮图形的平均光强 / 最暗图形的平均光强),可以计算不同熔体拉伸速率下 PE-HD 膜及 PE-LLD 膜的取向程度。

图 2 是在偏光显微镜下以 0° 和 45° 观测快速拉伸 PE-HD 膜所得的一组图像。利用相对取向值计算公式,得出该试样的相对取向度为 2.043。用相同的方法,分别得出慢速拉伸 PE-LLD 膜、快速

拉伸 PE-LLD 膜、慢速拉伸 PE-HD 膜、中速拉伸 PE-HD 膜的相对取向度,结果如表 2 所示。

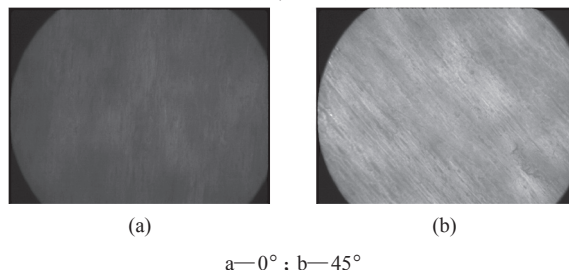


图 2 快速拉伸 PE-HD 膜的偏光显微镜图像

表 2 PE-HD 膜及 PE-LLD 膜的相对取向度

项 目	PE-HD 膜	PE-LLD 膜
慢速拉伸	1.240	1.032
中速拉伸	1.317	
快速拉伸	2.043	1.556

根据试样偏光显微镜图像中,最亮图像的平均光强与最暗图像的平均光强的比值大于 1,则该试样就有取向结构的原理^[11-12],再结合表 2 可以得出,熔体拉伸法制备的 PE-HD 膜及 PE-LLD 膜均具有取向结构。一般情况下,熔体拉伸速率越高,所制得的膜相对取向度越高,快速拉伸 PE-HD 膜和 PE-LLD 膜的相对取向度可分别达到 2.043 和 1.556。

2.3 膜的结晶性分析

图 3 是 PE-LLD 膜及 PE-HD 膜在 DSC 测试下所得的结晶曲线。由图 3 可知,不同熔体拉伸速率下制备的 PE-LLD 膜和 PE-HD 膜都只有一个熔融峰,其中 PE-LLD 膜的熔点为 107~109℃, PE-HD 膜的熔点在 118℃ 左右。不同熔体拉伸速率下同类膜的结晶温度没有明显变化, PE-LLD 膜的结晶温度集中在 110℃ (原料熔点) 附近, PE-HD 膜的结晶温度集中在 120℃ (原料熔点) 附近^[14-15],表明熔体拉伸速率对熔体拉伸 PE-HD 及 PE-LLD 的结晶温度影响不大, PE-LLD 膜和 PE-HD 膜都具有明显的结晶性,且 PE-HD 膜的结晶温度比 PE-LLD 膜的结晶温度略高。

图 4 是 PE-LLD 膜及 PE-HD 膜等温结晶后在 SALS 仪下所得的图像。根据图 4 中两种膜 SALS 图呈较均匀的四叶瓣状,可以得出,熔体拉伸技术制备的 PE-HD 膜和 PE-LLD 膜都具有结晶性;根据聚合物的 SALS 图中,四叶瓣图的花瓣越大,则晶粒越小的原理,可以得出,在相同条件下,熔体拉伸 PE-HD 膜等温结晶生成的晶粒比熔体拉伸 PE-LLD 的细小,进而得出 PE-HD 更易结晶。

通过采用不同的方法测试这两种熔体拉伸聚乙烯薄膜的结晶性,可以发现, PE-HD 膜的结晶性

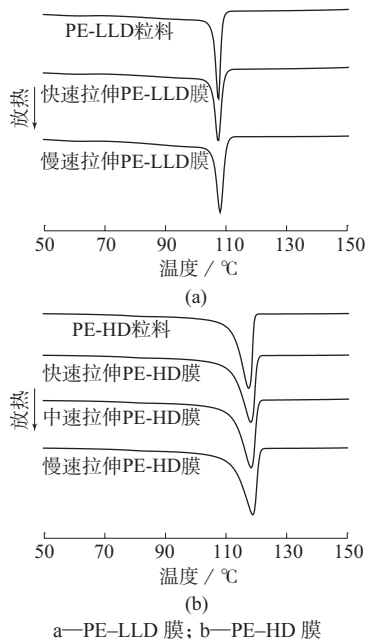


图3 不同熔体拉伸速率下两种聚乙烯薄膜的DSC结晶曲线

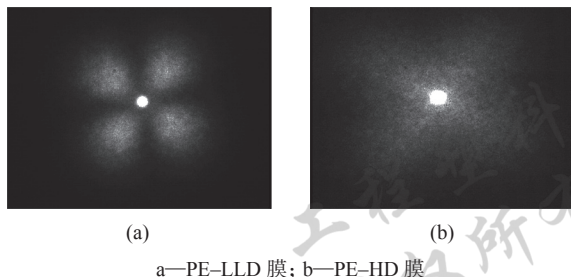


图4 两种熔体拉伸聚乙烯薄膜的SALS图像

比PE-LLD的结晶性强。而出现此结果的主要原因是,PE-LLD与PE-HD分子的结构具有差异性。其中,PE-HD是用低压法制备,且PE-HD的支化度相对较低,其侧链分子或支链分子数量较少,分子结构较规整,结晶度通常达80%以上,有较好的耐温、耐油和耐蒸汽渗透性。此外,PE-HD的电绝缘性与冲击性能很好。而PE-LLD是用高压法制备的,PE-LLD的支化度高,侧链或支链分子较多,但不存在长支链。侧链或支链降低了PE-LLD分子的规整性,使其结晶度、密度和刚性均较低,且结晶度通常达50%~60%。PE-HD和PE-LLD的结构如图5所示。

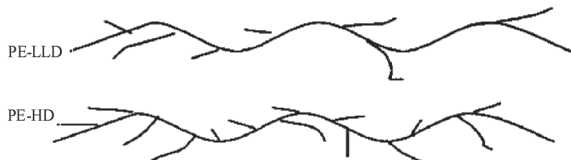
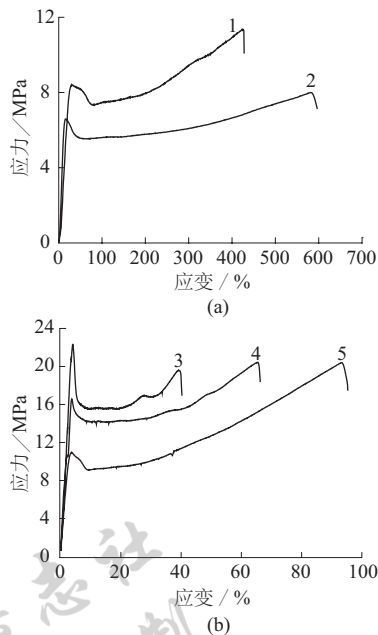


图5 PE-HD和PE-LLD分子的结构示意图

2.4 膜的力学性能分析

图6为两种膜的拉伸应力-应变曲线图,表3

是不同熔体拉伸速率下PE-HD膜和PE-LLD膜的拉伸性能数据。



a—熔体拉伸PE-LLD膜; b—熔体拉伸PE-HD膜
1—快速拉伸PE-LLD膜; 2—慢速拉伸PE-LLD膜; 3—快速拉伸PE-HD膜; 4—中速拉伸PE-HD膜; 5—慢速拉伸PE-HD膜

图6 两种熔体拉伸聚乙烯薄膜的拉伸应力-应变曲线

表3 两种熔体拉伸聚乙烯薄膜的拉伸性能

项目	PE-LLD膜		PE-HD膜		
	慢速拉伸	快速拉伸	慢速拉伸	中速拉伸	快速拉伸
拉伸屈服应力 / MPa	6.6	8.4	11.0	16.6	22.4
拉伸断裂应力 / MPa	8.0	11.4	20.4	20.5	19.6
拉伸弹性模量 / MPa	6.2	7.1	10.6	16.0	19.5
断裂伸长率 / %	584.7	425.2	93.6	65.5	39.2

由图6和表3可以看出,一般情况下,熔体拉伸速率越高,所制备的聚乙烯膜拉伸强度就越高,但断裂伸长率下降;总体上看,PE-LLD膜的断裂伸长率较PE-HD膜高,而拉伸强度较PE-HD膜低。另外,随着熔体拉伸速率增加,PE-HD膜的拉伸屈服应力逐渐增加,但拉伸断裂应力相差不大,这主要是因为PE-HD膜的黏度较大,使膜在拉伸时不容易产生裂纹。而相比之下,随着熔体拉伸速率增加,PE-LLD膜的拉伸屈服应力逐渐增加,同时拉伸断裂应力也相应增加,这与PE-LLD膜的黏度较小相一致。此外,随着熔体拉伸速率的增加,PE-HD膜和PE-LLD膜的拉伸弹性模量均增加。

3 结论

(1) 熔体拉伸技术制备的PE-HD膜和PE-LLD膜均具有明显的取向结构,熔体拉伸速率越大,

PE-HD 膜和 PE-LLD 膜的取向度越大,快速拉伸 PE-HD 膜和 PE-LLD 膜的相对取向度分别为 2.043 和 1.556。

(2) 熔体拉伸速率对 PE-HD 膜和 PE-LLD 膜的结晶温度影响不大,两种膜具有显著的结晶性,且 PE-HD 膜的结晶性比 PE-LLD 膜更好。

(3) 随着熔体拉伸速率的增加,熔体拉伸 PE-HD 膜和 PE-LLD 膜的拉伸屈服应力和拉伸弹性模量提高,断裂伸长率下降。总体上看,PE-LLD 膜的断裂伸长率较 PE-HD 膜高,而拉伸强度较 PE-HD 膜低。

参考文献

- [1] Rastogi S, Yao Yefeng, Ronca S, et al. Unprecedented high-modulus high-strength tapes and films of ultrahigh molecular weight polyethylene via solvent-free route[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(14):5 558–5 568.
- [2] 汪志勇,刁建志,李龙,等. 聚乙烯/废天然橡胶的力学性能和相容性研究[J]. *化工新型材料*, 2014, 42(12):143–147.
Wang Zhiyong, Diao Jianzhi, Li Long, et al. Study on mechanical property and compatibility of polyethylene / waste natural rubber blend[J]. *New Chemical Materials*, 2014, 42(12):143–147.
- [3] 吴静. 氢化丁腈橡胶及其复合材料单轴拉伸取向及应变诱导结晶行为的研究[D]. 北京:北京化工大学, 2013.
Wu Jing. The study on orientation and strain-induced crystallization of hnbr and its composites under uniaxial stretching[D]. Beijing:Beijing University of Chemical Technology, 2013.
- [4] 钟磊,梁基照. 高密度聚乙烯熔体拉伸流动特性分析[J]. *华侨大学学报:自然科学版*, 2010, 31(2):149–152.
Zhong Lei, Liang Jizhao. Analysis of elongation flow properties of high density polyethylene melt[J]. *Journal of Huaqiao University:Natural Science*, 2010, 31(2):149–152.
- [5] 周洪福,孙俊民,何路东,等. 高密度聚乙烯/硅酸钙复合材料的制备与性能研究[J]. *工程塑料应用*, 2014, 42(10):89–92.
Zhou Hongfu, Sun Junmin, He Ludong, et al. Preparation and property of high density polyethylene / CaSiO₃ composites[J]. *Engineering Plastics Application*, 2014, 42(10):89–92.
- [6] 王艳,苑会林,李小虎,等. 水性聚氨酯/聚乙烯醇复合纳米纤维的制备及结构研究[J]. *工程塑料应用*, 2014, 42(11):59–63.
Wang Yan, Yuan Huilin, Li Xiaohu, et al. Preparation of waterborne polyurethane / poly(vinyl alcohol) composite nanofiber by electrospinning process[J]. *Engineering Plastics Application*, 2014, 42(11):59–63.
- [7] Anbarasan R, Dhanalakshmi V. FTIR study of the melt grafting of high density polyethylene with amino, sulfonate, and mercapto esters[J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2010, 77(5):619–625.
- [8] Krakowiak J, Martins J A, Zhang Weidong. Effect of melt viscosity on the crystallization kinetics of pre-sheared metallocene polyethylene melts[J]. *Colloid Polym Sci*, 2011, 289(12):1 347–1 359.
- [9] Feng Jian, Wang Long, Zhang Ruiyan, et al. Formation of double skin-core orientated structure in injection-molded polyethylene parts:Effects of ultra-high molecular weight polyethylene and temperature field[J]. *Journal of Polymer Research*, 2014, 21(5):432–446.
- [10] 王蒙蒙. 基于激光多普勒测速方法的聚合物熔体拉伸流动行为研究[D]. 广州:华南理工大学, 2013.
Wang Mengmeng. Investigations of elongational flow behavior of polymer melts based on the laser Doppler velocimetry[D]. Guangzhou:South China University of Technology, 2013.
- [11] Lee Sang-Young, Park Soon-Yong, Song Heon-Sik. Lamellar crystalline structure of hard elastic HDPE films and its influence on microporous membrane formation[J]. *Polymer*, 2006, 47(10):3 540–3 547.
- [12] 晏超,张建明,沈德言,等. 熔体拉伸聚乙烯超薄薄膜的结构表征[J]. *科学通报*, 2006, 51(15):1 751–1 755.
Yan Chao, Zhang Jianming, Shen Deyan, et al. Structural characterization of melt drawn polyethylene film[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2006, 51(15):1 751–1 755.
- [13] Litvinov V M, Xu Jianjun, Melian C, et al. Morphology, chain dynamics, and domain sizes in highly drawn gel-spun ultrahigh molecular weight polyethylene fibers at the final stages of drawing by SALS, WAXS, and ¹H solid-state NMR[J]. *Macromolecules*, 2011, 44(23):9 254–9 266.
- [14] 黄兆阁,葛国杰,赵宗超,等. 高密度聚乙烯支化度与其熔体质量流动速率比的关系研究[J]. *广东化工*, 2012, 39(14):18–19.
Huang Zhaoge, Ge Guojie, Zhao Zongchao, et al. Study on the relationship between branching degree of HDPE and their melt mass flow-rate (MFR) ratio[J]. *Guangdong Chemical Industry*, 2012, 39(14):18–19.
- [15] 宁英男,范娟娟,毛国梁,等. 釜式淤浆法生产高密度聚乙烯工艺及催化剂研究进展[J]. *化工进展*, 2010, 29(2):250–254.
Ning Yingnan, Fan Juanjuan, Mao Guoliang, et al. Progress in technology and catalysts for kettle-type slurry HDPE process[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2010, 29(2):250–254.

2019 年全球农用塑料大棚膜或达 96.6 亿美元

据预测,全球农用塑料大棚膜市场规模将会从 2012 年的 58.7 亿美元上升至 2019 年的 96.6 亿美元,复合年增长率为 7.6%。日益紧缺的土地资源以及不断升高的粮食需求使

得农用膜越发受人青睐,因为它能起到加速农产品效率的作用,但是由于其原材料以及高额的处理成本,普通农用膜的劣势也显而易见,因此在未来可降解性农业膜将会成为市场的主流。
(环塑网)