

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.03.013

无孔双向拉伸超高分子量聚乙烯薄膜的成型工艺及性能

王荣勇¹, 李景波², 刘小超²

(1. 株洲时代新材料科技股份有限公司, 湖南株洲 412007; 2. 湖南工业大学包装与材料工程学院, 湖南株洲 412007)

摘要: 采用薄膜双向拉伸试验机制备了无孔双向拉伸超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)薄膜, 探究了双向拉伸 PE-UHMW 薄膜的成型工艺, 研究了双向拉伸工艺参数对双向拉伸 PE-UHMW 薄膜晶体结构、力学性能以及光学性能的影响。结果表明, 当拉伸速率达到 200%/s 或者拉伸比大于 3×3 时, 有助于 PE-UHMW 薄膜中串晶结构的形成。双向拉伸 PE-UHMW 薄膜中仅有正交晶存在, 双向拉伸可以显著减小薄膜的晶粒尺寸。双向拉伸对 PE-UHMW 薄膜的力学性能影响显著, 随着拉伸速率以及拉伸比的增大, 薄膜的拉伸强度也随之增大, 当薄膜中出现串晶结构后薄膜拉伸强度增大更加明显, 拉伸比为 6×6 的薄膜在纵向与横向的拉伸强度分别达到了 201.7 MPa 与 183.7 MPa, 相比未拉伸前提高了 4.56 倍和 3.69 倍。薄膜的耐穿刺强度随着薄膜拉伸比的增大而增大, 拉伸比为 6×6 的薄膜耐穿刺强度达到了 623.3 N/mm, 是未拉伸前的 9.7 倍。拉伸比达到 3×3 后, 薄膜透光率稳定在 93% 左右, 而薄膜的雾度受晶粒尺寸的影响随着拉伸速率以及拉伸比的增大呈现先减小后增大的趋势。无孔双向拉伸 PE-UHMW 薄膜具有较高的强度以及良好的透光率, 在包装领域具备潜在的应用前景。

关键词: 超高分子量聚乙烯薄膜; 双向拉伸; 晶体结构; 力学性能; 光学性能

中图分类号: TQ325 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)03-0096-08

Molding process and properties of non-porous biaxially stretched ultra-high molecular weight polyethylene films

WANG Rongyong¹, LI Jingbo², LIU Xiaochao²

(1. Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412007, China;

2. College of Packaging and Materials Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China)

Abstract : The non-porous biaxially stretched ultra-high molecular weight polyethylene (PE-UHMW) film was prepared by film biaxial stretching testing machine. The molding process of the biaxially stretched PE-UHMW film was explored. The effects of biaxial stretching process parameters on the crystal structure, mechanical properties and optical properties of the films were studied. The results show that when the stretching rate reaches 200%/s or the stretching ratio is greater than 3×3 the shish-kebab structure appears in the biaxially stretched PE-UHMW film. There are only orthorhombic crystals in the biaxially stretched PE-UHMW film, and biaxial stretching can significantly reduce the crystallite size of the film. Biaxial stretching has a significant effect on the mechanical properties of PE-UHMW films. The tensile strength of the film increases with the increase of stretching rate and stretching ratio. The tensile strength of PE-UHMW film with a stretching ratio of 6 × 6 reaches 201.7 MPa and 183.7 MPa in MD and TD directions, respectively, which is 4.56 times and 3.69 times higher than that before stretching. The anti-puncture strength of the film increases with the increase of the film stretching ratio, and the anti-puncture strength of the film with a stretching ratio of 6 × 6 reaches 623.3 N/mm, which is 9.7 times that of the unstretched film. After the stretching ratio reaches 3 × 3, the transmittance of the films is stable at about 93%, and the haze of the films is affected by the grain size, which decreases first and then increases with the increase of the stretching rate and the stretching ratio. The non-porous biaxially stretched PE-UHMW film has high strength and excellent transmittance, which has potential application prospects in the field of packaging.

Keywords : ultra-high molecular weight polyethylene film ; biaxial stretching ; crystal structure ; mechanical property ; optical property

通信作者: 刘小超, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为高分子材料加工工程、先进包装材料与技术

收稿日期: 2024-12-23

引用格式: 王荣勇, 李景波, 刘小超. 无孔双向拉伸超高分子量聚乙烯薄膜的成型工艺及性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(3):96-103.

WANG Rongyong, LI Jingbo, LIU Xiaochao. Molding process and properties of non-porous biaxially stretched ultra-high molecular weight polyethylene films[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(3):96-103.

超高分子量聚乙烯(PE-UHMW)是一种综合性能优良的高分子材料,具有许多优良的性能,如高强度、高模量、良好的抗冲击性、耐磨性以及耐化学腐蚀性等。这些优点使得PE-UHMW广泛应用于安全防护、航空航天、电池隔膜、医疗器械、储运等领域^[1-3]。PE-UHMW优良的综合性能来源于其高至数百万的分子量以及高度缠结的分子链,然而这也使得PE-UHMW在熔体状态下具有极高的黏度,因此PE-UHMW难以通过传统的加工方法成膜^[4-5]。工业生产的PE-UHMW薄膜可分为多孔膜与无孔膜。生产多孔PE-UHMW薄膜需将PE-UHMW溶于特定溶剂中,以便后续通过挤出流延、拉伸等方法成膜,成膜后再将溶剂去除才能得到多孔膜,多孔PE-UHMW薄膜目前已广泛应用于电池隔膜、高端吸附等领域。无孔PE-UHMW薄膜的生产则主要是先将PE-UHMW粉末烧结模压生成较厚的制件,而后通过切削或拉伸的方法得到薄膜。此外在生产无孔PE-UHMW薄膜过程中,常采用化学或物理方法获得解缠结的PE-UHMW以便后续加工。目前无孔PE-UHMW薄膜的生产与应用发展较为缓慢,但其在包装以及农用等领域有潜在的应用前景^[5-7]。

双向拉伸技术常被用于PE-UHMW薄膜的生产,对PE-UHMW薄膜进行双向拉伸可减薄薄膜的厚度,实现薄膜的减重降本,减少材料的环境足迹,当PE-UHMW薄膜用于特定领域时也需要较薄的厚度,如用于电池隔膜的PE-UHMW薄膜,其单层膜的厚度在10 μm以下^[8-9]。此外拉伸技术也常被用于调控PE-UHMW薄膜的聚集态结构以获得高性能的PE-UHMW薄膜^[10]。得益于新能源行业的兴起,采用PE-UHMW凝胶生产多孔双向拉伸PE-UHMW薄膜的技术发展迅速,其双向拉伸倍数甚至可高至上千倍,薄膜薄至纳米级,具备超高强度与模量^[8-9,11-12]。无孔PE-UHMW薄膜由于其高缠结的分子链状态,往往需要在PE-UHMW的熔点附近进行双向拉伸,并且其双向拉伸温度窗口较小^[11], Hashimoto等^[13]采用迟滞测量高速摄像机观察了双向拉伸PE-UHMW薄膜的成型过程,发现薄膜只在熔点附近的130~140 °C范围内出现合适的加工温度窗口,双向拉伸后的薄膜力学性能得到了显著增强;Rastogi等^[7]采用单中心催化体系合了解缠结的PE-UHMW,制备的解缠结PE-UHMW可进行

10×10的双向拉伸,双向拉伸薄膜具有0.7 GPa的超高拉伸强度。

在剪切或拉伸的作用下PE-UHMW分子链可以发生取向生成形似“烤肉串”的串晶(shish-kebab)结构,这种晶体结构是由中心纤维状晶体(shish)以及沿中心骨干横向生长的片状晶体(kebab)组成,随着拉伸倍率的增大,串晶会逐渐演变为纤维状晶体^[7-8,14-15]。Deng等^[16]对预保留了纤维状晶体的PE-UHMW薄膜在不同拉伸温度下进行拉伸,发现在120 °C下拉伸的薄膜在拉伸过程中生成了更多取向的串晶结构,拉伸薄膜的拉伸强度以及拉伸弹性模量分别达到了275 MPa以及2 600 MPa,远高于未拉伸的薄膜。目前有关串晶结构的报道多见于多孔双向拉伸PE-UHMW薄膜以及单向拉伸PE-UHMW薄膜体系,串晶结构的生成被认为是PE-UHMW薄膜具有高强度、高模量的关键。受制于无孔双向拉伸PE-UHMW薄膜的成型加工较为困难,目前报道的有关无孔双向拉伸PE-UHMW薄膜的成型工艺参数对其晶体结构以及性能影响的研究还较少^[10,13]。笔者采用同步双向拉伸的方法制备了无孔双向拉伸PE-UHMW薄膜,在135~155 °C的拉伸温度范围以及1×1~6×6的拉伸比范围内对PE-UHMW薄膜进行双向拉伸,探究了双向拉伸PE-UHMW薄膜的成型工艺,研究了拉伸比以及拉伸速率对双向拉伸PE-UHMW薄膜的晶体结构、力学以及光学性能的影响,有望为无孔双向拉伸PE-UHMW薄膜的高性能化提供一定的理论指导。

1 实验部分

1.1 主要原料

PE-UHMW薄膜: Celanese 4130, 平均分子量750万,膜厚度为(395±3) μm,采用PE-UHMW粉末烧结模压后经过切削得到,株洲市杜能新材料有限公司。

1.2 主要仪器及设备

薄膜双向拉伸试验机: KARO 5.0, 德国布鲁克纳公司;

测厚仪: ME204E, 瑞士梅特勒-托利多仪器有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪: Q20, 美国TA仪器公司;

X射线衍射(XRD)仪: Uitima-IV, 日本理学株式会社;

微机控制膜材电子万能试验机:ETM502B-EX,深圳万测试验设备有限公司;

透光率/雾度测定仪:WGT-S,上海精密科学仪器有限公司。

1.3 双向拉伸PE-UHMW薄膜的制备

采用薄膜双向拉伸试验机对PE-UHMW薄膜进行双向拉伸。将PE-UHMW薄膜裁成100 mm×100 mm的正方形标准试样,并确保试样平整且无气泡和缺陷。将标准试样夹持在试验机拉伸夹具上,

设置试验参数,而后开始对薄膜进行双向拉伸。设置拉伸温度范围为135~155 °C,拉伸速率范围为25%/s~200%/s,拉伸比范围为1×1~6×6,所有的试样在拉伸舱预热100 s后进行双向拉伸,拉伸结束后回缩8%。双向拉伸PE-UHMW薄膜工艺参数以及拉伸情况见表1。双向拉伸样品用Ex-y-z表示,E代表PE-UHMW薄膜,x代表拉伸温度值,y代表拉伸速率值,z代表两个方向的拉伸比 $\lambda_{MD} \times \lambda_{TD}$ (λ_{MD} 为纵向拉伸比, λ_{TD} 为横向拉伸比),E-1为未拉伸的薄膜。

表1 双向拉伸PE-UHMW薄膜工艺参数以及拉伸情况

Tab. 1 Process parameters and stretching conditions of biaxially stretched PE-UHMW films

Samples	Stretching temperature/°C	Stretching rate/(%·s ⁻¹)	Stretching ratio ($\lambda_{MD} \times \lambda_{TD}$)	Stretching conditions
E135-100-2	135	100	2×2	Successful stretching
E135-50-3	135	50	3×3	Successful stretching
E135-100-3	135	100	3×3	Successful stretching
E135-150-3	135	150	3×3	Successful stretching
E135-200-3	135	200	3×3	Successful stretching
E135-100-4	135	100	4×4	Stretching break
E145-50-2-4	145	50	2×2-4×4	Uneven stretching
E145-50-4.5	145	50	4.5×4.5	Successful stretching
E145-50-5	145	50	5×5	Successful stretching
E145-50-6	145	50	6×6	Stretching break
E155-25-2-5	155	25	2×2-5×5	Uneven stretching
E155-25-6	155	25	6×6	Successful stretching

1.4 测试与表征

DSC分析:取3~6 mg样品,在N₂氛围下将样品由25 °C加热至190 °C,升温速率均为10 °C/min,结晶度按式(1)计算。

$$X_c = \frac{\Delta H_m - \Delta H_c}{\Delta H_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: X_c 为结晶度; ΔH_m 为熔融焓; ΔH_c 为冷结晶焓; ΔH_0 为PE-UHMW结晶度为100%时对应的熔融焓,为293 J/g^[17]。

XRD测试:采用XRD仪的反射模式,铜靶,管电压为40 kV,管电流为30 mA,测试范围为5°~40°,扫描速率为2°/min。

力学性能测试:使用微机控制膜材电子万能试验机对薄膜的各项力学性能进行测试。将薄膜裁成哑铃形,记录薄膜厚度,按照GB/T 1040.3-2006对薄膜进行拉伸性能测试,拉伸速率为50 mm/min。将薄膜裁成50 mm直径圆形,记录薄膜厚度,按照GB/T 37841-2019测试薄膜的抗穿刺性能,试验速率50 mm/min。

光学性能测试:使用透光率/雾度测试仪,根据GB/T 2410-2008,测量薄膜的透光率和雾度。

2 结果与讨论

2.1 双向拉伸PE-UHMW薄膜的成型工艺

对PE-UHMW薄膜进行双向拉伸,在减薄了薄膜厚度的同时还可显著提高薄膜的力学性能,因此探究双向拉伸PE-UHMW的薄膜成型工艺对促进PE-UHMW薄膜高性能化、轻量化、低成本化具有重要的现实意义^[8-9]。表1总结了PE-UHMW薄膜在135, 145, 155 °C下不同拉伸比的拉伸情况,图1展示PE-UHMW薄膜经过双向拉伸后的3种情况。在PE-UHMW的平衡熔点附近135 °C进行双向拉伸时,成型后的薄膜表面光滑且均匀,无明显缺陷,如图1a所示;但当拉伸比增大到4×4后薄膜在成型过程中会出现脱夹进而引起拉伸破裂的现象,如图1b所示,这是由于拉伸温度为135 °C时PE-UHMW的熔体黏度极高,当采用较大拉伸比进行拉伸时,拉伸夹具所受力超载,造成夹具脱夹,薄膜受力不均而被拉破。而随着拉伸温度的升高,PE-UHMW熔体黏度逐渐下降,薄膜在进行双向拉伸时拉伸力逐渐减小,在较低的拉伸速率下薄膜可被拉伸至较高拉伸比。当拉伸温度升高至145 °C时,PE-UHMW薄膜的最大拉伸比可达到5×5,拉伸温度达到

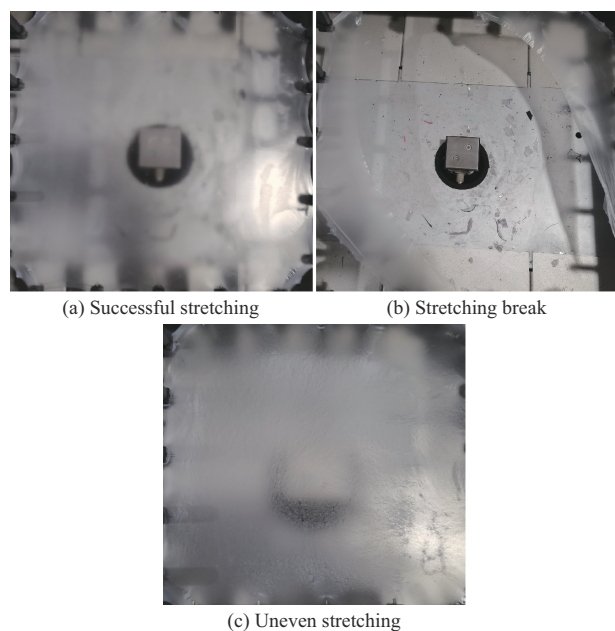


图1 PE-UHMW薄膜拉伸情况

Fig. 1 Stretching condition of PE-UHMW films

155 °C时拉伸比最高可至6×6。但在较高温度下进行双向拉伸时,低拉伸比的PE-UHMW薄膜均出现了拉伸不均匀的现象,如图1c所示,薄膜表面不均匀,局部未被完全拉开。这可能是由于在较高拉伸温度下,PE-UHMW熔体在拉伸过程中局部区域受力不均,抑或是薄膜在局部区域存在缺陷而导致其在受到拉伸力后出现了不均匀的形变^[18]。综上所述可知,在135 °C下拉伸的PE-UHMW薄膜表面均匀,薄膜质量较高,但受限于拉伸试验机受力上限,薄膜拉伸比最高只能至3×3;而当拉伸温度升高至145 °C与155 °C,较低拉伸比的薄膜出现拉伸不均匀的现象,当145 °C下拉伸比大于4×4并小于6×6或155 °C下拉伸比达到6×6时,薄膜展现出较高的成型质量。此外在较高拉伸温度时宜采用较低的拉伸速率,以防止薄膜在高温拉伸下熔体破裂。薄膜双向拉伸试验机上PE-UHMW薄膜在不同拉伸温度下的合理双向拉伸范围如图2所示。

2.2 双向拉伸PE-UHMW薄膜的结晶性能

图3为各双向拉伸PE-UHMW薄膜的一次升温DSC曲线。由图3a看出,随着拉伸速率增大,双向拉伸PE-UHMW薄膜的结晶度先减小后增大,但总体变化较小,但当拉伸速率增大到200%/s,薄膜的熔融峰明显向高温移动,并且整个熔融峰明显变宽,熔融结束温度达到了143 °C,可能是因为E135-200-3薄膜中生成了一些熔点较高的串晶^[14-15]。说明较高的拉伸速率有利于诱导双向拉伸PE-UHMW

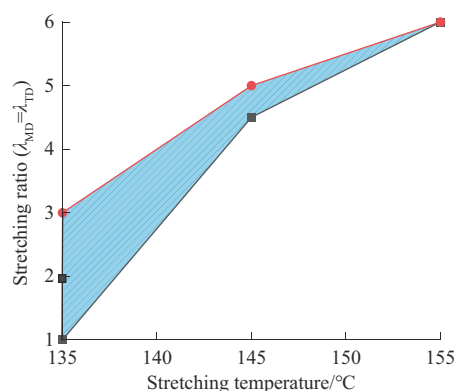
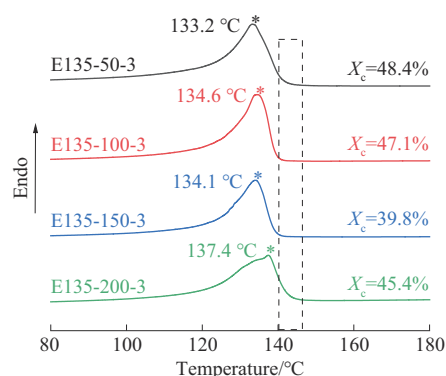
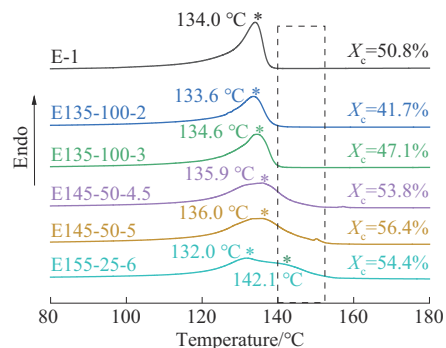


图2 PE-UHMW薄膜在不同拉伸温度下的合理双向拉伸范围

Fig. 2 Reasonable biaxial stretching range of PE-UHMW films at different stretching temperatures



(a) Films with different stretching rates



(b) Films with different stretching ratios

图3 双向拉伸PE-UHMW薄膜的一次升温DSC曲线(X_c 为结晶度)Fig. 3 First heating DSC curves of biaxially stretched PE-UHMW films (X_c is crystallinity)

薄膜生成串晶结构。图3b为不同拉伸比的双向拉伸PE-UHMW薄膜的DSC曲线。由图3b看出,低倍拉伸的双向拉伸PE-UHMW薄膜的熔融峰与未拉伸的薄膜类似,表明低倍拉伸的薄膜中未生成熔点较高的串晶结构,但其结晶度相比未拉伸的薄膜有所降低。这可能是较低拉伸比下拉伸诱导结晶的作用有限,并且处于熔点附近的拉伸温度也不利于结晶的成核以及生长^[19]。当拉伸比大于3×3后,双向拉伸PE-UHMW薄膜的熔融峰逐渐变宽,其峰

值温度和熔融结束温度逐渐向高温移动,这表明随着拉伸比增大,双向拉伸PE-UHMW薄膜中的串晶结构逐渐增多^[16]。当拉伸比达到6×6时薄膜的DSC曲线中出现了双熔融峰,其峰值温度分别为132.0℃和142.1℃,分别对应于PE-UHMW球晶以及串晶的熔融峰值温度^[14,17],Zhong等^[17]研究了拉伸对PE-UHMW薄膜结晶的影响,发现随着拉伸比的增大,薄膜熔点逐渐增大,当应变增大到150%以上后薄膜出现双熔融峰,薄膜中出现了串晶结构。这进一步说明较高的拉伸比可促进PE-UHMW薄膜中串晶结构的生成。如图3b所示,在2×2~4.5×4.5范围内薄膜的结晶度随着拉伸比的增大而增大,这可归因于拉伸诱导结晶作用,而当拉伸比大于4.5×4.5后薄膜的结晶度变化较小,此时拉伸比对薄膜的结晶度影响较小。

2.3 双向拉伸PE-UHMW薄膜的晶体结构

图4a为不同拉伸比以及不同拉伸速率的双向拉伸PE-UHMW薄膜的XRD图谱,图中位于 $2\theta=$

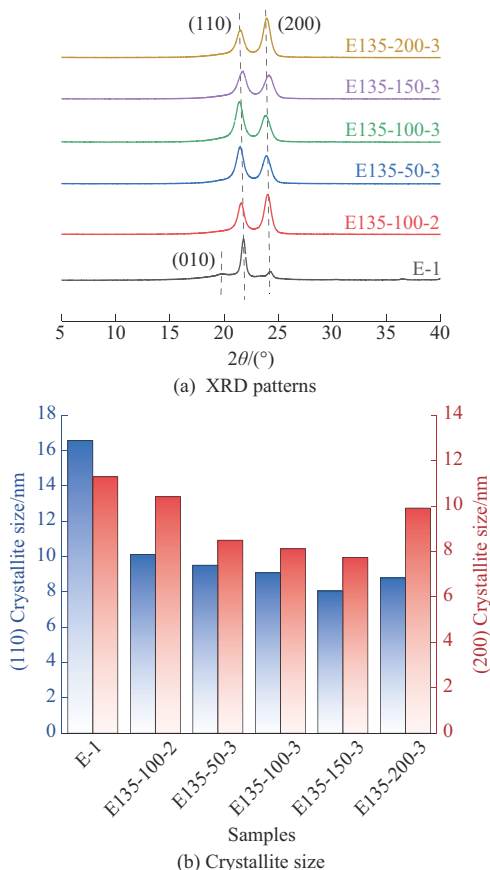


图4 不同拉伸比以及不同拉伸速率的双向拉伸PE-UHMW薄膜XRD图谱及晶粒尺寸

Fig. 4 XRD patterns and crystallite size of biaxially stretched PE-UHMW films with different stretching ratios and stretching rates

19.8°附近的衍射峰对应于PE-UHMW单斜晶的(010)晶面,而位于 $2\theta=21.8^\circ$ 以及 $2\theta=24.2^\circ$ 附近的衍射峰则分别对应PE-UHMW正交晶的(110)以及(200)晶面。由图4a看出,双向拉伸后的PE-UHMW薄膜(010)晶面的衍射峰消失,而(200)晶面的衍射峰变强,这说明双向拉伸PE-UHMW薄膜中仅存在正交晶而没有单斜晶,并且薄膜在(200)晶面有明显的取向^[20-21]。通过谢乐公式^[22]分别使用(110)以及(200)晶面的衍射峰计算了薄膜的晶粒尺寸,如图4b所示。由图4b看出,随着拉伸比的增大,PE-UHMW薄膜的晶粒尺寸随之减小,表明双向拉伸可以显著细化PE-UHMW薄膜的晶粒^[8,23]。而随着拉伸速率的增大,薄膜的晶粒尺寸则呈现出先增大后减小的趋势,当拉伸速率增大到200%/s时,薄膜晶粒尺寸有所增大,这可能与高拉伸速率下薄膜中生成了串晶结构有关。

2.4 双向拉伸PE-UHMW薄膜的力学性能

对双向拉伸PE-UHMW薄膜进行了拉伸试验,所有薄膜在纵向(MD)方向的拉伸应力-应变曲线如图5a所示,薄膜在MD与横向(TD)方向的拉伸强度和断裂伸长率如图5b和图5c所示。双向拉伸对PE-UHMW薄膜的拉伸性能影响显著,未拉伸的PE-UHMW薄膜在MD与TD方向的拉伸强度分别为44.2 MPa以及49.8 MPa,断裂伸长率分别为886.3%以及811.7%,表现出较低的强度以及较好的延展性。随着拉伸比增大PE-UHMW薄膜的拉伸强度逐渐增大,当双向拉伸比大于3×3后,薄膜的拉伸强度增大更加显著,拉伸比为6×6的薄膜在MD与TD方向的拉伸强度分别达到了201.7 MPa和183.7 MPa,相比未拉伸前分别提高了4.56倍和3.69倍。这归因于较高拉伸比的薄膜在双向拉伸过程中生成了串晶结构,这种在剪切或拉伸作用下生成的晶体结构被认为可以增强PE-UHMW薄膜^[8,16,24]。Wang等^[8]通过对PE-UHMW凝胶进行超高倍率双向拉伸,诱导PE-UHMW薄膜中生成了大量串晶结构,这些高度取向的串晶网络结构使得薄膜具有出色的强度。而随着拉伸比的增大,PE-UHMW薄膜的断裂伸长率则逐渐减小,这可能是由于双向拉伸使得PE分子链逐渐由折叠链向伸直链转变,更接近分子链的延展上限所致^[25]。此外在相同拉伸比下采用不同双向拉伸速率对薄膜的力学性能也有一定的影响,如图5b所示,E135-200-3薄膜表现出比相

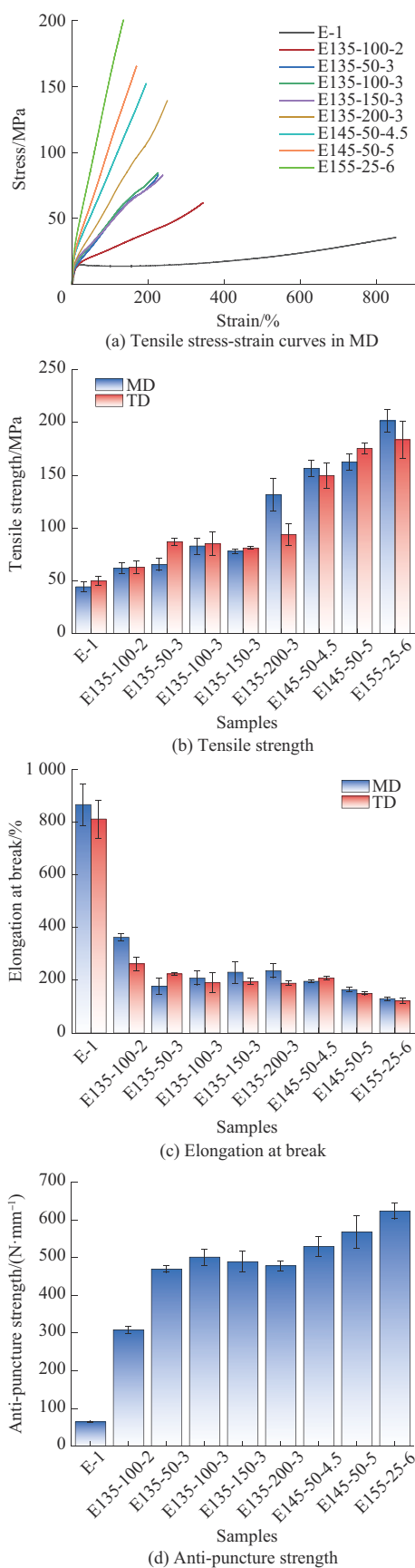


图5 双向拉伸PE-UHMW薄膜的力学性能

Fig. 5 Mechanical properties of biaxially stretched PE-UHMW films

同拉伸比下较低拉伸速率薄膜更高的拉伸强度。这是由于较高的拉伸速率也可以诱导PE-UHMW薄膜生成串晶结构,由DSC表征结果可知只有当双向拉伸速率达到200%/s时PE-UHMW薄膜中才开始出现串晶结构,因此E135-200-3薄膜相比低拉伸速率的薄膜具有更高的拉伸强度。

此外,还计算了双向拉伸PE-UHMW薄膜的耐穿刺强度以评估薄膜的耐穿刺性能,如图5d所示。可以看出,拉伸比对双向拉伸PE-UHMW薄膜的耐穿刺性能影响显著,随着拉伸比的增大,薄膜的耐穿刺强度也随之增大,拉伸比为6×6的薄膜耐穿刺强度达到了623.3 N/mm,是未拉伸薄膜的9.7倍。其原因可能是双向拉伸虽可能导致PE-UHMW分子链解缠结,但却使得缠结点更加牢固,薄膜在受穿刺时更加难以被破坏^[23]。而拉伸速率对薄膜的耐穿刺性能影响较小。

2.5 双向拉伸PE-UHMW的光学性能

测试了双向拉伸PE-UHMW薄膜的透光率及雾度以表征薄膜的光学性能,如图6所示。由图6看出,未拉伸的PE-UHMW薄膜表现出较低的透光率以及较高的雾度。随着拉伸比的增大,薄膜的透光率增大,当拉伸比达到3×3后,随着拉伸比增大薄膜的透光率稳定在93%左右,双向拉伸PE-UHMW薄膜具有较好的透光性能,这可能是由于双向拉伸后薄膜的厚度减薄所致^[26]。拉伸比较大的薄膜则表现出较高的雾度,这可能是薄膜中串晶结构的存在使得入射光发生了较大角度的散射。随着拉伸速率的增大,薄膜的透光率变化不大,薄膜的雾度则呈现出先减小后增大的趋势。雾度是偏离入射光角度2.5°以上的透射光强占总透射光强的百分数,

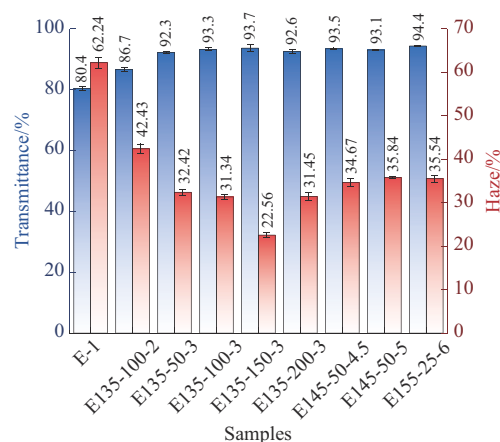


图6 双向拉伸PE-UHMW薄膜的透光率及雾度

Fig. 6 Transmittance and haze of biaxially stretched PE-UHMW films

薄膜的雾度受晶粒尺寸的影响较大,当入射光遇到较大的晶体结构时易发生较大角度的散射,使得薄膜的雾度增大、透明度降低^[27]。结合前述薄膜 XRD 的结果分析可知,随着拉伸速率增大,薄膜的晶粒尺寸也呈现出先减小后增大的趋势,其变化趋势与薄膜雾度的变化趋势一致。

3 结论

在不同的双向拉伸工艺参数下对 PE-UHMW 薄膜进行双向拉伸,探究了双向拉伸 PE-UHMW 薄膜的成型工艺,并研究了拉伸比以及拉伸速率对双向拉伸 PE-UHMW 薄膜晶体结构、力学性能和光学性能的影响,得到以下结论。

(1)在 135 °C 下进行双向拉伸时制备的双向拉伸 PE-UHMW 薄膜表面均匀,薄膜质量较高,但拉伸比最高只能至 3×3;而当拉伸温度升高至 145 °C 与 155 °C 时,较低拉伸比的薄膜出现拉伸不均匀的现象,而较高拉伸比的薄膜表面展现出较高的质量。

(2)随着拉伸速率以及拉伸比的增大,薄膜 DSC 曲线中的结晶熔融峰逐渐向高温移动甚至出现双熔融峰,这表明在拉伸诱导下双向拉伸 PE-UHMW 薄膜中生成了串晶结构。

(3)随着拉伸速率以及拉伸比的增大,双向拉伸 PE-UHMW 薄膜的晶粒尺寸显著减小,但当拉伸速率达到 200%/s 时,薄膜的晶粒尺寸有所增大,这可能是由于薄膜中生成了串晶结构。

(4)双向拉伸对 PE-UHMW 薄膜的力学性能影响显著,较高拉伸比以及较高拉伸速率的双向拉伸 PE-UHMW 薄膜由于串晶结构的存在表现出较高的拉伸强度。拉伸比为 6×6 的薄膜在 MD 与 TD 方向的拉伸强度分别达到了 201.7 MPa 和 183.7 MPa,相比未拉伸前分别提高了 4.56 倍和 3.69 倍。薄膜的耐穿刺强度随着拉伸比的增大而增大,拉伸比为 6×6 的薄膜耐穿刺强度达到了 623.3 N/mm,是未拉伸前的 9.7 倍。

(5)当拉伸比增大到 3×3 后薄膜的透光率稳定在 93% 左右,薄膜的雾度则受晶粒尺寸的影响呈现出先减小后增大的趋势。

参考文献

- [1] LI R L, GAO P. Nanoporous UHMWPE membrane separators for safer and high-power-density rechargeable batteries[J]. *Global Challenges*, 2017, 1(4). DOI:10.1002/gch.201700020.
- [2] DA SILVA CHAGAS N P, DE OLIVEIRA AGUIAR V, DA COSTA GARCIA FILHO F, et al. Ballistic performance of boron carbide nanoparticles reinforced ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE)[J]. *Journal of Materials Research and Technology*, 2022, 17:1 799–1 811.
- [3] LEMSTRA P J. Chapter 1: High-performance polyethylene fibers [J]. *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, 2022, 5(2):49–59.
- [4] SEGUELA R. Critical review of the molecular topology of semi-crystalline polymers: The origin and assessment of intercrystalline tie molecules and chain entanglements[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2005, 43(14):1 729–1 748.
- [5] JAUFFRÈS D, LAME O, VIGIER G, et al. Microstructural origin of physical and mechanical properties of ultra high molecular weight polyethylene processed by high velocity compaction[J]. *Polymer*, 2007, 48(21):6 374–6 383.
- [6] 张文睿,贾涵,张鑫,等.超高分子量聚乙烯薄膜制备方法与应用[J]. *中国塑料*, 2023, 37(5):1–8.
ZHANG Wenrui, JIA Han, ZHANG Xin, et al. Preparation and applications of ultrahigh molecular weight polyethylene films[J]. *China Plastics*, 2023, 37(5):1–8.
- [7] RASTOGI S, YAO Y F, 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.
- [8] WANG Z R, ZHANG H, YUE J K, et al. Structure and properties of biaxial stretched submicron thin UHMWPE membranes[J]. *Polymer*, 2023, 285. DOI:10.1016/j.polymer.2023.126393.
- [9] LI R L, WANG Z R, SUN W L, et al. Scalable production of critically thin polyethylene films via multistep stretching[J]. *Nature Chemical Engineering*, 2024, 1:702–709.
- [10] ZHANG Q, ZHANG T C, ZHOU Y, et al. Enhanced in-plane thermal conductivity of ultrahigh molecular weight polyethylene films via a new design of a two-step biaxial stretching mode[J]. *Polymer Journal*, 2021, 53(12):1 371–1 381.
- [11] GERRITS N J A, LEMSTRA P J. Porous biaxially drawn ultra-high molecular weight polyethylene films[J]. *Polymer*, 1991, 32(10):1 770–1 775.
- [12] LAFRANCE C P, DEBIGARÉ J, PRUD'HOMME R E. Study of crystalline orientation in drawn ultra-high-molecular weight polyethylene films[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1993, 31(3):255–264.
- [13] HASHIMOTO Y, NISHITSUJI S, KUROSE T, et al. Structural formation of UHMWPE film tracked by real-time retardation measurements during uniaxial/biaxial stretching[J]. *Materials*, 2018, 11(11). DOI:10.3390/ma11112292.
- [14] DENG B, CHEN L, LI X K, et al. Influence of prereserved shish crystals on the structural evolution of ultrahigh-molecular weight polyethylene films during the hot stretching process[J]. *Macromolecules*, 2022, 55(11):4 600–4 613.
- [15] GAO J, CHEN L, ZHAONG Y, et al. Structural evolution of low-

- entangled UHMWPE films with reserved shish crystals and different molecular weights during hot stretching[J]. *Polymer*, 2024, 312. DOI:10.1016/j.polymer.2024.127657.
- [16] DENG B, CHEN L, ZHONG Y S, et al. The effect of temperature on the structural evolution of ultra-high molecular weight polyethylene films with pre-reserved shish crystals during the stretching process[J]. *Polymer*, 2023, 267. DOI: 10.1016/j.polymer.2023.125690.
- [17] ZHONG Y S, CHEN L, GAO J W, et al. Structural evolution of high-entanglement ultrahigh molecular weight polyethylene films with reserved shish crystals during the hot stretching process[J]. *Macromolecules*, 2024, 57(5):2 176–2 190.
- [18] MOENS M T R, GOVAERT L E, PETERS G W M, et al. The thickness profile of ultra - high molecular weight polyethylene films during sequential biaxial drawing[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2003, 43(1):1–13.
- [19] 毛旭升, 刘小超, 李景波, 等. 生物基 PA56/PA11 的力学、结晶和流变性能研究[J]. *包装学报*, 2024, 16(2):15–23.
MAO Xusheng, LIU Xiaochao, LI Jingbo, et al. Mechanical, crystalline and rheological properties of bio-based PA56/PA11 blends [J]. *Packaging Journal*, 2024, 16(2):15–23.
- [20] RIEKEL C, CEDOLA A, HEIDELBACH F, et al. Microdiffraction experiments on single polymeric fibers by synchrotron radiation[J]. *Macromolecules*, 1997, 30(4):1 033–1 037.
- [21] ZHANG H, FENG L K, GUO Y H, et al. Stress-stabilized crystalline phases of ultrahigh molecular weight polyethylene under tensile stress[J]. *ACS Macro Letters*, 2023, 12(10):1 379–1 383.
- [22] ALEXANDER L E. X-ray diffraction methods in polymer science [J]. *Journal of Materials Science*, 1971, 6(1):93.
- [23] WEI Q Y, HUANG J Z, JIA D Z, et al. Integration of stiffness, ductility, heat resistance, and transparency for polylactide films by manipulation of amorphous chain networks and oriented nanocrystals[J]. *Macromolecules*, 2024, 57(8):3 706–3 718.
- [24] UEHARA H, YOSHIDA R, KAKIAGE M, et al. Continuous film processing from ultrahigh-molecular-weight polyethylene reactor powder and mechanical property development by melt drawing[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006, 45(23): 7 801–7 806.
- [25] LIU X C, MO Z X, CUI L N, et al. Effect of biaxial stretching on the microstructure evolution, optical, mechanical and oxygen barrier properties of biodegradable poly(lactic acid) (PLA)/poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) films[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2023, 253. DOI:10.1016/j.ijbiomac.2023.126976.
- [26] LIN Y Y, BILOTTI E, BASTIAANSEN C W M, et al. Transparent semi-crystalline polymeric materials and their nanocomposites: A review[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2020, 60(10):2 351–2 376.
- [27] 董玥, 崔玲娜, 丁诗娟, 等. 聚烯烃消光膜的消光机理及其光学性能影响因素[J]. *塑料科技*, 2023, 51(12):108–112.
DONG Yue, CUI Lingna, DING Shijuan, et al. Matting mechanism of polyolefin matting films and influencing factors of its optical properties[J]. *Plastics Science and Technology*, 2023, 51 (12):108–112.
- ~~~~~
- (上接第 71 页)
- [17] 李发勇, 陈明周, 刘海露, 等. 复配增塑剂改性聚乙烯醇的热塑加工性能研究[J]. *塑料科技*, 2020, 48(6):109–113.
LI Fayong, CHEN Mingzhou, LIU Hailu, et al. Study on thermal processing properties of the modified polyvinyl alcohol with complex plasticizer[J]. *Plastics Science and Technology*, 2020, 48 (6):109–113.
- [18] WANG C, ZOU L M, WANG H J, et al. Influence of complex plasticizer on plasticizing effects and rheological properties of plasticized poly(vinyl alcohol) [J]. *ChemistrySelect*, 2024, 9(14). DOI:10.1002/slct.202304820.
- [19] 石伊康. 聚乙烯醇的增塑改性及其可纺性研究[D]. 天津: 天津科技大学, 2023.
SHI Yikang. Study on plasticizing modification and spinnability of polyvinyl alcohol[D]. Tianjin: Tianjin University of Science and Technology, 2023.
- [20] SANYANG M L, SAPUAN S M, JAWAID M, et al. Effect of plasticizer type and concentration on physical properties of biodegradable films based on sugar palm (arenga pinnata) starch for food packaging[J]. *Journal of Food Science and Technology*, 2016, 53 (1):326–336.
- [21] ZEHR A K, NAWAB A, ALAM F, et al. Development of novel biodegradable water chestnut starch/PVA composite film. Evaluation of plasticizer effect over physical, barrier, and mechanical properties[J]. *Journal of Food Processing and Preservation*, 2022, 46(3). DOI:10.1111/jfpp.16334.
- [22] 代晓东, 刘江波, 党丽, 等. 国内外油气管道清管技术现状[J]. *石油工程建设*, 2017, 43(1):1–5, 17.
DAI Xiaodong, LIU Jiangbo, DANG Li, et al. An overview on current status of oil and gas pipeline pigging technology at home and abroad[J]. *Petroleum Engineering Construction*, 2017, 43(1): 1–5, 17.
- [23] 罗宇冬, 陈飞平, 罗政, 等. 改性剂对聚乙烯醇薄膜力学性能的影响[J]. *塑料*, 2023, 52(2):24–27.
LUO Yudong, CHEN Feiping, LUO Zheng, et al. Effect of modifier on mechanical properties of polyvinyl alcohol film[J]. *Plastics*, 2023, 52(2):24–27.
- [24] 李奎. PVA/淀粉全降解复合材料的制备、结构与性能[D]. 株洲: 湖南工业大学, 2013.
LI Kui. The preparation, structure and properties of poly(vinyl alcohol)/starch biodegradable composite materials[D]. Zhuzhou: Hunan University of Technology, 2013.