

研究简报

“半稀溶液”中超高分子量聚乙烯链缠绕结构的演变行为

徐 杰, 厉 伟*, 赵传壮, 关 超, 陈忠仁*

(宁波大学材料科学与化学工程学院, 宁波市特种高分子材料制备与应用技术重点实验室, 宁波 315211)

摘要:通过熔融共混法制备超高分子量聚乙烯/线性低密度聚乙烯(UHMWPE/LLDPE)和超高分子量聚乙烯/聚乙烯蜡(UHMWPE/PE-wax)共混物,以振荡剪切流变测试和脆断截面 SEM 研究不同浓度 UHMWPE 对共混物流变行为和材料微观形貌变化的影响,尤其是 UHMWPE 在共混物中达到一定浓度开始形成缠结结构时的行为变化。UHMWPE/LLDPE 共混物在流变测试中相容性良好,当 UHMWPE 浓度大于 0.84%(wt),即临界交叠浓度(孤立高分子链团逐渐靠近开始成为线团密堆积时的浓度)的 4 倍,频率扫描曲线在低频区显示为与频率无关的类固态凝胶行为,网络结构开始形成;时间扫描曲线表明 UHMWPE 的浓度在大于 0.84%(wt)时储能模量逐渐增大,UHMWPE 的缠结有所体现。采用分子量低于缠结分子量 M_e 的聚乙烯蜡为基体,UHMWPE/PE-wax 共混物的时间扫描在浓度 0.84%(wt)(临界交叠浓度的 4 倍)时储能模量增加明显。通过 SEM 观察 UHMWPE/PE-wax 共混物脆断面,发现该浓度下开始出现丝状物结构,表明了缠结和网络结构的形成。

关键词:超高分子量聚乙烯;链缠结;共混;流变学

超高分子量聚乙烯(分子量高于 100 万的高密度聚乙烯,UHMWPE)以其超长的分子链和较低支化度可以保证晶区的规整折叠,使其具有材料无可比拟的耐冲、耐磨和自润滑等特性。然而,超长的分子链也使聚合物存在许多拓扑限制点(topological constraint)或缠结点(entanglement),固态下,缠结点沿分子链分布呈现高度不均一,熔融时增加了材料熔体粘度,大大抑制了加工性能^[1, 2]。因此,调节加工性能和使用性能的平衡成为了近年工业加工 UHMWPE 亟待解决的难题。Smith 和 Lemstra^[3]曾尝试将 UHMWPE 溶解到良溶剂(蔡烷或二甲苯)中,浓度小于 5%(wt),结果降低了 UHMWPE 缠结浓度,提高了 UHMWPE 加工性能,从而获得了高模量、高强度纤维。如果在合成的过程中抑制初生粒子缠结点的形成,那么锁定晶区的各单链就可相互分离,每根链的缠结点数减少,链段蠕动时间缩短,熔体运动性增强,加工就可得到改善^[4]。Rastogi 等^[5]在这方面做了大量工作,他们采用低温低催化剂浓度的条件成功合成了无缠结 UHMWPE。另外,Rastogi^[4]还将这种无缠结单链结晶聚合物熔融,发现长时间存在的非均相熔体具有的较低熔体粘度强化了晶体拉伸。最近,Kornfield 等^[6]报道了在乙烯均相聚合反应中加入 LLDPE,抑制了初生粒子絮凝而获得胶状 UHMWPE,同时共结晶作用使聚合物呈现出 200~500nm 厚度的领结状结构,并指出低缠结度的 UHMWPE 纳米晶体可用于研究其从非晶态到完全缠结态过渡的基本过程。

UHMWPE 与较低分子量聚乙烯共混可实现 UHMWPE 加工性能的改善,低分子量聚乙烯的加入能够增塑长链的活动空间,降低 UHMWPE 的缠结密度。同时对于低分子量聚乙烯而言,其性能也将得

10.14028/j.cnki.1003-3726.2015.07.006

收稿:2014-10-31;修回:2015-02-04;

基金项目:国家自然科学基金(21206078),浙江省自然科学基金项目(LQ12B06003),浙江省教育厅基金(Y201223797),宁波市自然科学基金(2013A610026),浙江省重点科技创新团队-新材料的绿色制造和应用科技创新团队(2011R50001),宁波市特种高分子重点实验室(2014A22001),宁波大学王宽诚幸福基金和王宽诚教育基金会的资助;

作者简介:徐杰(1988—),男,硕士研究生,从事超高分子量聚乙烯(UHMWPE)缠结行为的研究;

* 通讯联系人:E-mail: liwei@nbu.edu.cn;E-mail: chenzhongren@nbu.edu.cn.

到强化,长链改变了短链的聚集态结构,扩大了晶区的范围。然而熔融状态下 UHMWPE 如何形成缠结? 缠结过程的研究仍然较少,这一问题没有明确的答案。上世纪 50 年代,Flory^[3, 7, 8]借助似晶格模型运用统计学法阐述高分子链在稀溶液中的形态分布,提出了 θ 条件无扰状态,指出稀溶液分子链间相互分离,呈无规线团分布。de Gennes^[9, 10]基于标度理论,提出了临界交叠浓度(overlap concentration),即孤立高分子线团逐渐靠近开始成为线团密堆积时的浓度,这也是稀溶液与亚浓溶液的分界浓度。聚合物熔体链动力学是一个复杂的过程。流变学方法基于高分子物理经典模型通过施加应变研究聚合物界面分子链的扩散,这为研究分子链缠结提供了依据^[10]。Kroger 等^[11]根据非平衡分子动力学(NEMD)模拟研究无缠结聚合物熔体的线性粘弹行为,利用时温叠加原理扩大了频率范围,证明了 Cox-Merz 规则。张军等^[12]研究网络结构对多层聚乙烯共混物界面扩散行为的影响,结果发现,UHMWPE 在浓度 1.0% (wt)以上可在 LLDPE 基体中形成网络结构,UHMWPE 在基体中形成网络结构后偏离菲克扩散性。这也为进一步了解 UHMWPE 在基体中缠结提供了依据。最近,Bailly、Rastogi 等^[5, 13, 14]报道了表征 UHMWPE 缠结过程的方法,即通过动态扫描法观察 UHMWPE 本体的剪切模量随时间的变化过程,发现熔融状态下长分子链通过扩散相互混合、蠕动达到热力学稳定而使模量经历快速增长,缓增和平台三个基本过程。然而,现有的关于稀溶液状态下 UHMWPE 链缠绕行为的研究报道多为溶液状态下的无定形体系,样品本身不能成型,致使表征链缠绕状态的方法有限。

受到高分子溶液的启示,本文首次尝试将小分子量聚乙烯蜡基体(matrix)视为高分子溶液中的“溶剂”(solvent)来研究高分子熔体中 UHMWPE 的缠结行为,以期望低分子量聚合物能定格 UHMWPE 的链缠绕过程。同时,UHMWPE 与聚乙烯蜡具有相同的化学结构,具有互溶性。通过熔融共混法制备超高分子量聚乙烯/线性低密度聚乙烯(UHMWPE/LLDPE)和超高分子量聚乙烯/聚乙烯蜡(UHMWPE/PE-wax)共混物,以振荡剪切流变测试和脆断截面 SEM 研究不同浓度 UHMWPE 对共混物流变行为和材料内部形貌变化过程的影响,揭示 UHMWPE 在“半稀溶液”下的链缠绕结构演变行为。

1 实验部分

1.1 主要原料

实验样品采用三种不同型号的聚乙烯制备。线性低密度聚乙烯(LLDPE),牌号 HSE-1003,DOW 产品, $M_w = 2 \times 10^5$ g/mol。 $T_m = 124^\circ\text{C}$ 。聚乙烯蜡(PE wax),牌号 110P,Mitsui 产品 $M_w = 1000$ g/mol, $T_m = 109^\circ\text{C}$ 。超高分子量聚乙烯(UHMWPE),牌号 429015MSDS,Sigma-Aldrich 产品, M_w 为 4.5×10^6 g/mol。LLDPE 和 PE-wax 作为两种基体(matrix)分别用于分散 UHMWPE。

1.2 样品制备

采用熔融法制备不同 UHMWPE 浓度的共混物样品。表 3 中,ULE 为 UHMWPE/LLDPE 共混物,UEW 为 UHMWPE/PE-wax 共混物。UHMWPE/LLDPE 共混物制备如下:调节 20mL 转矩流变仪(哈尔滨哈普电气产品,型号 RM-200A) I、II、III 区温度 175°C ,转子转速 60rpm,采用稀释方法加料混合均匀,即首先将 8g 基体(LLDPE 或 PE-wax)和 UHMWPE 加入转子流变仪中进行密炼 5min,再加入 7g 基体(LLDPE 或 PE-wax)继续密炼 10min 后取料。为防止物料氧化,加入抗氧剂 1010 予以稳定^[15]。

De Gennes^[9, 16]首次提出亚浓溶液(semi-dilute)的概念,在稀溶液过渡到亚浓溶液时单分子链线团在溶液中紧密堆砌,即临界交叠浓度(overlap concentration, C^*)。表 1 中,UHMWPE 长链在基体中含量根据临界交叠浓度(overlap concentration, C^*)设计:

$$C^* = \frac{3M_w}{4\pi(R_g^2)^{3/2} N_a} \quad (1)$$

R_g 为均方回转半径, N_a 为阿伏伽德罗常数,文献^[17]中对聚乙烯的 $(\langle R_g^2 \rangle)^{1/2} / (M_w^{1/2}) = 0.46 \text{ \AA} / (\text{g/mol})^{1/2}$ 。UHMWPE 分子量 $M_w = 4.5 \times 10^6$ g/mol,计算得到 $C^* = 1.92 \text{ mg/cm}^3$ 。

表 1 超高分子量聚乙烯分别与两种基体密炼共混配比

Table 1 Characteristics of the bimodal blends of UHMWPE long chains in matrix chains via internal mixing ^a						
样品	C/(mg·cm ⁻³)	C/C*	ρ/(g·cm ⁻³)	长链/g	基体链/g	%(wt)
ULE-0	0	0	0.913	0	15	0.00%
ULE-1	1.92	1	0.913	0.0315	15	0.21%
ULE-2	3.84	2	0.913	0.0631	15	0.42%
ULE-4	7.68	4	0.913	0.1262	15	0.84%
ULE-8	15.36	8	0.913	0.2524	15	1.68%
ULE-16	30.72	16	0.913	0.5047	15	3.36%
ULE-32	61.44	32	0.913	1.0094	15	6.73%
UEW-0	0	0	0.920	0	15	0.00%
UEW-1	1.92	1	0.920	0.0313	15	0.21%
UEW-2	3.84	2	0.920	0.0626	15	0.42%
UEW-4	7.68	4	0.920	0.1252	15	0.84%
UEW-6	11.52	6	0.920	0.1878	15	1.25%
UEW-8	15.36	8	0.920	0.2504	15	1.67%
UEW-10	19.2	10	0.920	0.3130	15	2.09%

^aC 为长分子链的浓度,C* 为共混物溶液临界交叠浓度。

1.3 动态流变测试

制备厚度 1.5mm,直径 25mm 的圆片,采用 YM-C37 型硫化机(台湾利拿生产)熔融压制成膜获得。ULE 体系,上下模板温度 160℃,压力 20MPa。UHMWPE 纯样,上下模板温度 160℃,压力 20MPa。UEW 体系,上下模板温度 120℃,压力 6MPa。

采用旋转流变仪(HAAKE MARS III),在平行板模式下测试,平行板直径 25mm,实验温度 160℃。动态频率扫描与动态时间扫描,应变为 1.0%(线性粘弹区内),动态频率扫描频率范围 10²~10⁻²rad/s,顺序为高频到低频扫描。时间扫描频率 1.0rad/s,此频率远低于样品 G' 和 G'' 的交叉频率并高于 UHMWPE 的 G' 和 G'' 的交叉频率。测试过程快速放样,以相同的升温速度达到测试温度,以保证同一体系各样具有相同的热历史。氮气保护测试,防止样品老化或交联。

1.4 扫描电镜 SEM 测试

将 ULE 体系各样品的圆片脆断,借助 SU-70 型扫描电子显微镜(HITACHI 公司生产),对圆片断面在真空喷镀金膜 35s,后观察断面微观形貌变化。

2 结果与讨论

2.1 流变表征 UHMWPE/LLDPE 体系扩散缠结行为

图 1a 显示了含不同 UHMWPE 浓度的 UHMWPE/LLDPE 共混物在 160℃ 储能模量随扫描频率变化的关系。曲线低频部分反映了共混物中较高分子量组分的流变行为。当 UHMWPE 浓度增加时,共混物储能模量 G' 表现出低频状态下的频率依赖性显著降低的类固态凝胶行为,而这种行为常常发生在储能模量大于损耗模量且材料具有较长松弛时间的情况下。具体来看 ULE-8(1.68%(wt))及更高的浓度下,共混物低频下(ω<0.1rad/s)储能模量 G' 对频率曲线的斜率减小,低频区有较大缓和,表现出非末端行为^[18]。lgG'-lgω 曲线在低频末端区(ω→0)呈现出良好的线性关系,表现为与频率无关的类固态凝胶行为,共混物熔融态下具有单一的链端松弛行为,表明 UHMWPE 与基体 LLDPE 在实验浓度范围内具有较好的相容性(melt compatibility)^[19]。这可能是 UHMWPE 分子量远高于 LLDPE 分子量,

UHMWPE 所具有的长链在共混物中分散成网络结构,而在高于熔点几十度的熔体中,LLDPE 短链的作用类似于“溶剂”。当长链达一定浓度后,在熔体中形成稳定的物理网状结构,获得了较长的链段松弛时间^[3]。这与文献^[14]报道网络结构对聚乙烯共混物界面扩散行为的结果是一致的。

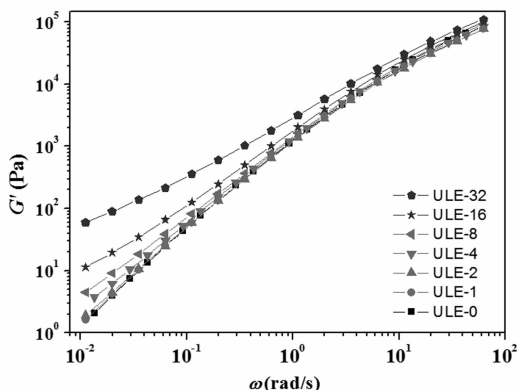


图 1 UHMWPE/LLDPE 不同浓度共混物的储能模量 G' 与对频率的关系,
固定上下板距 gap 值 1.0mm,应变值 1.0%,160℃ 条件测试

Figure 1 Changes of storage modulus, G' , as functions of frequency for UHMWPE/LLDPE blends with different UHMWPE concentrations, fixed gap of 1.0mm and strain of 1.0% at 160℃

缠结分子量 (Average molecular weight between entanglements), $\langle M_e \rangle$, 反比于缠结密度 (entanglement density)。温度一定的熔体中弹性模量的增加代表缠结密度的增大。对于热力学稳定态聚合物熔体,平台区的弹性模量(平台模量, plateau modulus)与缠结分子量存在以下关系:

$$G_N^0 = g_N \rho R T / \langle M_e \rangle \quad (2)$$

G_N^0 表示平台模量, g_N 表示数量因子(1 或 4/5), ρ 密度, R 气体常数, T 绝对温度^[20, 21]。图 2 为共混物不同浓度时间扫描图。随着 UHMWPE 浓度的增加,各样储能模量 G' 随之增加。低浓度下的三种共混物 (ULE-0 至 ULE-2) 储能模量随时间曲线变化不大,这可能是由于较少的 UHMWPE 链使其在熔体中的扩散行为不明显,表明 UHMWPE 长链缠结不会大范围发生。而浓度较大的二种共混物 (ULE-16 至 ULE-32) 储能模量 G' 明显增大,且呈现为初始阶段曲线略有上升之后到达平台的趋势,表征了长链缠结较大范围发生的可能。各曲线呈现较为稳定的储能模量,这是 LLDPE 的分子量远高于缠结分子量 M_e ^[22] (1200g/mol) 造成的,共混物在退火后存在三种稳定的网络结构:LLDPE 分子短链间的缠结网络, UHMWPE 分子长链间的缠结网络以及 LLDPE 分子短链和 UHMWPE 分子长链间的缠结网络。而 LLDPE 纯样 (ULE-0) 曲线表现为较好的稳定性,模量保持在 1190Pa 左右,这种稳定现象随着长链浓度的增加一直保持,表明 LLDPE 也参与了缠结网络的形成。UHMWPE 在开始扩散前,LLDPE 短分子链已经形成了一定的缠结网络结构,在 $G'-t$ 曲线中,这将对 UHMWPE 分子链的扩散活动行为产生不同程度的影响。

图 3 为不同浓度 UHMWPE 在 LLDPE 中的脆断截面 SEM 图。其中, A、B 图只反映出了基体 LLDPE 的断面形貌,而 UHMWPE 浓度较大的 C、D、E 图有明显的颗粒状物(直径在 30nm 左右),且随着之密度增大。这些颗粒物是由 UHMWPE 与 LLDPE 在共混过程中产生的,LLDPE 基体占大部分而且具有一定链长,原本基体的分子链已经形成了一定程度的缠结稳定结构, UHMWPE 分子链的加入使这些长链分子不能均匀地形成各自的缠结,因而不可避免的有 LLDPE 与 UHMWPE 分子链的相互缠结。脆断面呈现相分离状态,颗粒部分(浅色)主要为 UHMWPE,平坦部分(深色)主要为 LLDPE 基体,这反映了两部分分子链扩散过程中呈现的缠结状态,也表明 LLDPE 对 UHMWPE 自身的缠结具有干扰作用。

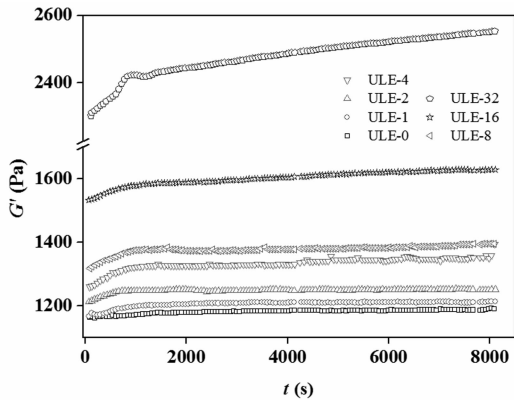


图 2 UHMWPE/LLDPE 不同浓度共混物的储能模量 G' 对时间 t 的关系,固定 gap 值 1.0mm, 频率值 1.0rad/,应变值 1.0%,160℃条件测试

Figure 2 Changes of storage modulus, G' , with time for UHMWPE/LLDPE blends of different UHMWPE concentrations during time sweeps with fixed gap of 1.0mm,frequency of 1.0rad/s and strain of 1.0% at 160℃

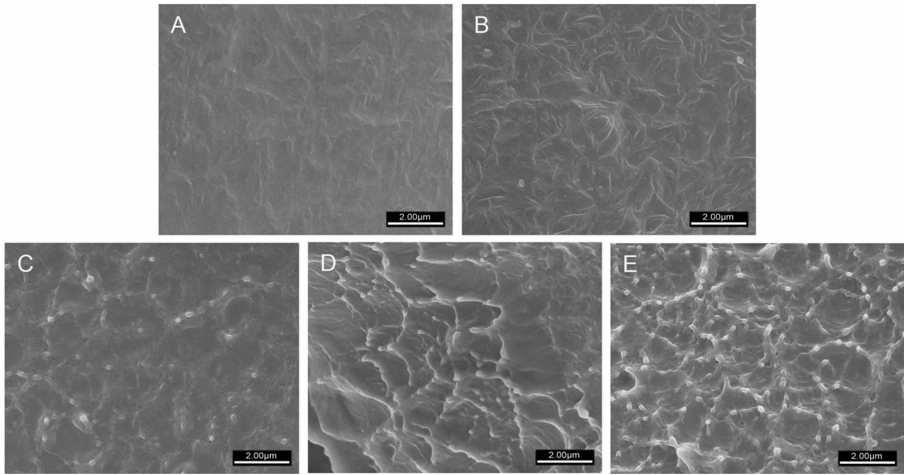


图 3 UHMWPE/LLDPE 不同浓度共混物脆断截面 SEM 图
(A) ULE-0;(B) ULE-1;(C) ULE-2;(D) ULE-8;(E) ULE-32

Figure 3 SEM images of Brittle fracture surface of UHMWPE/LLDPE blends of different UHMWPE concentrations
(A) ULE-0; (B) ULE-1; (C) ULE-2; (D) ULE-8; (E) ULE-32

2.2 流变学表征 UHMWPE 体系扩散缠结行为

由于 LLDPE 较大的分子量对 UHMWPE 扩散有部分影响,我们尝试采用 $M_w=1000\text{g/mol}$ 的聚乙烯蜡 PE-wax(低于缠结分子量 $M_e=1200\text{g/mol}$)为基体来研究 UHMWPE 缠结行为,从理论上排除基体参与的缠结对 UHMWPE 长链间缠结的影响。UHMWPE 和 PE-wax 分子量的巨大差异可以使二者本体的流变行为有较大差别。图 4 为所使用的 UHMWPE 纯样和 PE-wax 纯样时间扫描图,可见二曲线分离明显,从模量上看,160℃下 PE-wax 在退火过程中模量保持不变,且接近 0,分子链间没有发生缠结。UHMWPE 退火时间 2700s 之后,储能模量 G' 达到平台。随着时间的增加,扩散链在外界剪切力的作用下相互之间发生缠结,随缠结的发生,剪切所需要的扭矩就会加大,使模量增加,最后缠结稳定,模量自然达到平台。

2.3 流变表征 UEW 体系扩散缠结行为

图 5 为不同 UHMWPE 浓度下,PE-wax 体系的扫描频率图。对于 PE-wax 纯样,扫频曲线在实验频

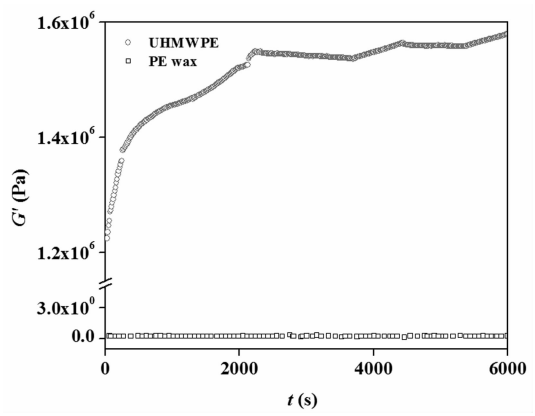


图 4 UHMWPE 与 wax 分别储能模量 G' 对时间 t 的关系,固定 gap 值 1.0mm,频率值 1.0rad/s,应变值 1.0%,160℃条件测试

Figure 4 Changes of storage modulus, G' , with time for UHMWPE and PE wax during time sweeps with fixed gap of 1.0mm,frequency of 1.0rad/s and strain of 1.0% at 160℃

率范围内表现为典型的线性行为。UHMWPE 的链尺寸远大于 PE-wax 的链尺寸,大分子链的运动需要较长的松弛时间,因而低频下反映的是 UHMWPE 的分子链运动行为。由图可知,该体系在低频下的类固态行为更明显,达到了平台区(plateau regime), $G' \sim \omega^{0.7}$ ($\omega < 1\text{rad/s}$),这与 Zimm 模型中双链(coupled chains)协同运动的尺寸相符。平台区在缠结体系中普遍存在。与此同时,尽管受到体系长链分布非均匀性的限制,随着 UHMWPE 浓度的增加,各曲线转变点(transition zone)对应的频率随之增大,长链的缠结网络形成随其浓度的增加加速建立。

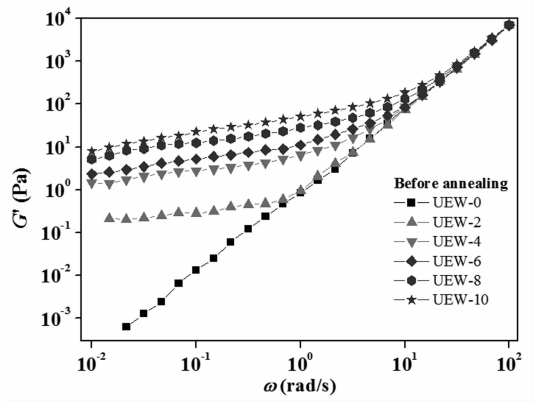


图 5 UHMWPE/PE-wax 不同浓度共混物的储能模量 G' 与对频率的关系,固定上下板距 gap 值 1.0mm,应变值 1.0%,160℃条件测试

Figure 5 Changes of storage modulus, G' , with time for UHMWPE/PE wax blends of different UHMWPE concentrations during time sweeps with fixed gap of 1.0mm,frequency of 1.0rad/s and strain of 1.0% at 160℃

图 6 为 UHMWPE/PE-wax 共混物不同浓度时间扫描图。UEW-0 和 UEW-2 的长链浓度较小,在图中显示为直线且几乎重合,表明此时长链浓度不足以形成网状结构。而 UEW-4 模量开始有增加,曲线在最初 3000s 上升后趋于稳定,热力学稳定状态已经能观察到。共混物在熔融状态下将很快通过链扩散过程调整无规线团的构象,同时分子链间相互接触,较低的缠结密度下,长链趋于混合并形成网络结构。这一浓度下,长链在基体中已经具备形成网络结构的能力,即缠结开始形成。浓度较大的 UEW-10 上升趋势更明显,形成稳定网络结构所需的缠结点较多,达到热力学稳定状态的时间也就越大,在 Ra 区储能模量增长较快,仅用 25%的时间就使 G' 相比初始增加到了 150%,此时分子链将快速扩散而发生相

互缠绕,Rb 区缠结的形成较 Ra 区渐平缓,剩余的 50%的时间中 G' 仅增加了 10%,这时分子链蠕动将占主导而扩散削弱,分子链基本达到了热力学稳定状态,储能模量也达到稳定。此时 UHMWPE 分子链拓扑限制点已达到均相(homogeneity),即缠结点沿着分子链均匀分布^[4]。混合物的初始储能模量随浓度的增加而逐渐增大,在相同的热历史条件下,浓度差异使长链在熔体中扩散和分布不同,较高长链含量使网络结构紧密。

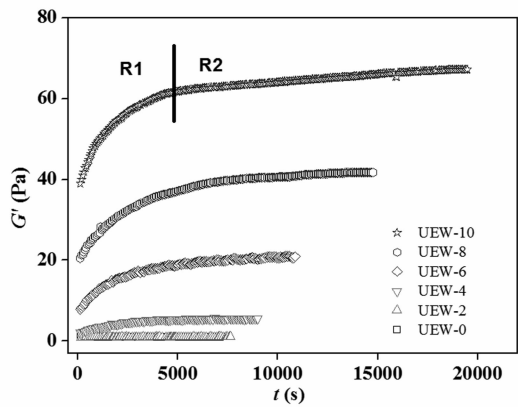


图 6 UHMWPE/LLDPE 不同浓度共混物的储能模量 G' 对时间 t 的关系,固定 gap 值 1.0mm,频率值 1.0rad/s,应变值 1.0%,160℃ 条件测试

Figure 6 Storage modulus, G' , versus time for UHMWPE/PE-wax blends of different UHMWPE concentrations during time sweeps with fixed frequency of 1.0rad/s and strain of 1.0% at 160℃

2.4 SEM 表征 UEW 体系扩散缠结行为

图 7 为 UHMWPE/PE-wax 共混物不同含量的脆断面扫描电镜图。其中,A、B(UEW-0 和 UEW-2)只呈现聚乙烯蜡基体的断层面,UHMWPE 分子链在共混物中能还不能充分接触使其不具备网络结构的强度。而 C 图(UEW-4) UHMWPE 长链的聚集态结构在微观形貌上有所体现,开始出现丝状物,每根细丝的长度为几微米,直径几十纳米。UHMWPE 在共混物中的含量愈大丝状物愈多,而且呈现微观网状结构,F 图(UEW-10)较明显。这种现象与 UHMWPE 分子在聚乙烯蜡基体中开始线团密堆积,链间相互穿插交叠形成各处链段大致均匀的缠结网络结构有直接关联。这与图 5 流变时间扫描所表征的达到 4 倍于临界交叠浓度时开始出现缠结网络结构的结果是一致的。

稀溶液和半稀溶液中研究链缠结过程,样品长链结构无法实现定格,本研究首次实现以小分子为基体锁定长链分子链缠绕结构演变过程,用电镜直接观察到了链缠结对共混物中长链的结构变化,同时流变学法又记忆了长链在"溶剂"中链缠绕演变的过程。这可能成为一种研究链缠绕的方法,后续工作将对 UHMWPE 扩散与蠕动展开研究,试图探寻这两种链活动对链缠结和解缠结过程的贡献。

3 结论

以超高分子量聚乙烯/乙烯己烯共聚物(UHMWPE/LLDPE)和超高分子量聚乙烯/聚乙烯蜡(UHMWPE/PE-wax)为研究对象,采用动态剪切流变学方法和电镜扫描 SEM 对共混物的扩散缠结行为进行了初步表征。研究发现,对于 ULE 体系,UHMWPE 浓度增加至 1.68%(wt)以上,共混物在低频下储能模量 G' 的频率依赖性显著降低,表现出类固态凝胶行为;各 $G'-t$ 曲线在此浓度以上开始分离且开始出现上升至平台的趋势,而 LLDPE 参与的缠结使曲线呈现波动现象;在 UHMWPE 含量超过 1.68%(wt)后,共混物中 UHMWPE 开始扩散至形成稳定的物理网络结构,这为缠结提供了条件;对于 UEW 体系, $G'-t$ 曲线在 UHMWPE 浓度达到 0.84%以上出现曲线上升趋势,脆断面电镜扫描图中也显示在该浓度下开始出现丝状结构,表明 UHMWPE 的网络结构将从这一浓度开始形成。实验表明,

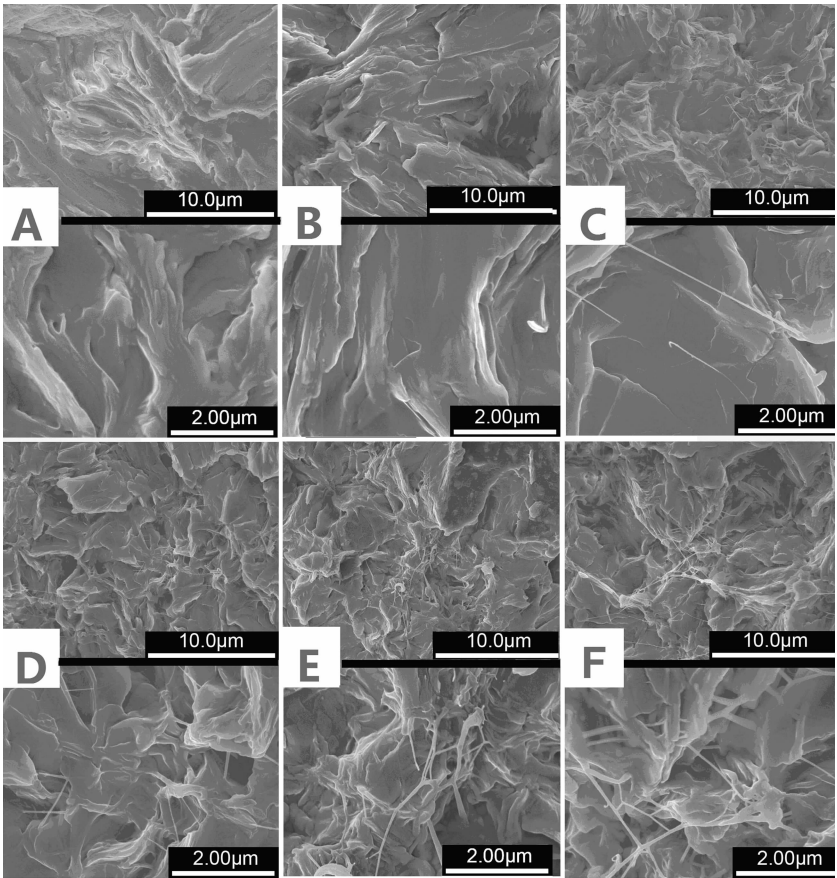


图 7 UHMWPE/wax 不同浓度共混物脆断截面 SEM 图

(A) UEW-0;(B) UEW-2;(C) UEW-4;(D) UEW-6;(E) UEW-8;(F) UEW-10

Figure 7 SEM images of Brittle fracture surface of UHMWPE/PE-wax blends of different UHMWPE concentrations
(A) UEW-0; (B) UEW-2; (C) UEW-4; (D) UEW-6; (E) UEW-8; (F) UEW-10

UHMWPE 缠结开始的浓度要高于理论的临界交叠浓度 C^* ，UHMWPE 分子链间缠结发生要在其 4 倍浓度以上。

参考文献：

[1] Bueche F. J Chem Phys, 1968, 48(10): 4781~4784.
[2] Bueche F, Coven C J, Kinzig B J. J Chem Phys, 1963, 39(1): 128~133.
[3] Flory P J. J Am Chem Soc, 1965, 87(9): 1833~1838.
[4] Rastogi S, Lippits D R, Peters G W M, Graf R, Yao Y, Spiess H W. Nat Mater, 2005, 4(8): 635~641.
[5] Pandey A, Champouret Y, Rastogi S. Macromolecules, 2011, 44(12): 4952~4960.
[6] Ronca S, Forte G, Ailianou A, Kornfield J A, Rastogi S. ACS Macro Letters, 2012, 1(9): 1116~1120.
[7] Flory P, Volkenstein M. Statistical mechanics of chain molecules. Wiley Online Library: 1969.
[8] Flory P J. Principles of polymer chemistry. Cornell University Press: 1953.
[9] de Gennes P G. J Chem Phys, 1971, 55(2): 572~579.
[10] de Gennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics. New York: Cornell University Press: 1979.
[11] Cifre J G H, Hess S, Kroger M. Macromol Theory Simul, 2004, 13(9): 748~753.
[12] 李文林; 牛艳华; 王志刚; 张军. 高分子学报, 2012, 0(9):1007~1014.
[13] Ronca S, Forte G, Tjaden H, Yao Y. Rastogi S. Polymer, 2012, 53(14): 2897~2907.
[14] Lippits D R, Rastogi S, Talebi S, Bailly C. Macromolecules, 2006, 39: 8882~8885.
[15] Aguilar M, Martín S, Vega J F, Muñoz-Escalona A, Martínez-Salazar J. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2005, 43(21): 2963~

2971.

- [16] de Gennes P G. J Chem Phys, 1971, 55(2): 572~579.
- [17] Keum J K, Zuo F, Hsiao B S. Macromolecules, 2008, 41: 4766~4776.
- [18] Du F, Scogna R C, Zhou W, Brand S, Fischer J E, Winey K I. Macromolecules, 2004, 37: 9048~9055.
- [19] Utracki L, Kanial M. Polyme Eng Sci, 1982, 22(2): 96~114.
- [20] Liu C, He J, Ruymbeke E v, Keunings R, Bailly C. Polymer, 2006, 47(13): 4461~4479.
- [21] Lin Y H, Juang J H. Macromolecules, 1999, 32: 181~185.

Emergence of Chain Entanglement of UHMWPE in “Semi-Dilute Solution”

XU Jie, LI Wei*, ZHAO Chuan-zhuang, GUAN Chao, CHEN Zhong-ren*

(*Department of Polymer Science and Engineering, Key Laboratory of Specialty Polymers, Faculty of Materials Science and Chemical Engineering, Ningbo University, Ningbo 315211, China*)

Abstract: Ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE), linear low density polyethylene (LLDPE) and polyethylene wax (PE-wax) were used to prepare UHMWPE /LLDPE and UHMWPE /PE-wax blends with relatively low UHMWPE concentrations. The influence of different concentrations of UHMWPE on the formed structure of UHMWPE chain entanglement in two blends, especially the critical concentration of onset of entanglement, was investigated by applying small oscillatory shear rheology and scanning electron microscope. The compatibility of UHMWPE/LLDPE blends was good according to rheological tests. It is suggested that when the concentration of UHMWPE in UHMWPE/LLDPE blends is higher than 1.68% (wt), the blends perform as solid gel independent of frequency at region of low frequency in frequency sweep curves, at the same time, the storage modulus begins to increase in time sweep curves. And with PE wax as a lower molecular weight matrix, the storage modulus of UHMWPE/PE-wax blends increase significantly, when the concentration of UHMWPE in UHMWPE/PE-wax blends is higher than 0.84% (wt). Furthermore, the emergence of filaments in images of brittle fracture surface of UHMWPE/PE-wax blends coincidentally begins at the concentration of 0.84% (wt). In conclusion, UHMWPE forms entanglement structure in the blends with UHMWPE concentrations above a critical value of $c=0.84\%$ (wt), four times the critical overlap concentration.

Key words: UHMWPE; Chain entanglement; Blends; Rheology