

不同分子量的高密度聚乙烯与茂金属线型 低密度聚乙烯的相容性*

王蕊^{1,2} 杨其¹ 黄亚江¹ 李光宪^{1**} 王京辉¹ 赖仁武¹

(¹四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

(²中国热带农业科学院农产品加工研究所 农业部热带作物产品加工重点开放实验室 湛江 524001)

摘要 采用动态流变学测试和结晶动力学的方法研究了两种分子量的高密度聚乙烯(HDPE)与茂金属线型低密度聚乙烯(m-LLDPE)共混体系的相容性.流变学研究表明,HDPE/m-LLDPE共混物在低 ω 区域 $\lg G' - \lg \omega$ 关系曲线偏离线性规律,在熔融态为非均相体系.DSC分析发现HDPE/m-LLDPE共混物体系中HDPE的熔点随着m-LLDPE含量的增多而逐渐下降,说明HDPE与m-LLDPE二者具有机械相容性.当HDPE在m-LLDPE的熔体中等温结晶,分子量较高的HDPE结晶速率与纯HDPE相近,m-LLDPE的含量变化对Avrami指数 n 的影响不大;分子量较低的HDPE指数 n 和半结晶时间 $t_{1/2}$ 随m-LLDPE含量的增加逐渐增大,结晶速率随着m-LLDPE含量的增加逐渐下降,表明熔融态的m-LLDPE和HDPE存在着较强的分子间相互作用,二者具有一定的相容性.

关键词 茂金属聚乙烯, 高密度聚乙烯, 结晶动力学, 动态流变学, 相容性

茂金属线型低密度聚乙烯(m-LLDPE)作为一种新型聚乙烯,它比传统催化剂聚合的聚乙烯在光学性质、力学性质和使用性能上都有所提高.在工业应用上,茂金属线型低密度聚乙烯因分子量分布窄、支化均匀等特点在加工过程中,剪切变稀作用减弱,熔体强度降低使加工较为困难^[1],许多研究工作者通过加入聚乙烯进行熔融共混,以求改变加工性能.对结晶聚合物共混体系的研究,首先要对共混熔体的相态进行分析,以寻求熔体相态与体系结晶行为的联系,为生产加工提供理论依据.

高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)和线型低密度聚乙烯(LLDPE)由于化学结构均非常相似,使得在熔体中不能直接辨别的相分离与相行为.傅强等^[2]对m-LLDPE含量固定为80%的m-LLDPE/HDPE、m-LLDPE/LDPE和m-LLDPE/三元乙丙橡胶(EPDM)等聚烯烃共混物的结晶动力学和结晶形态进行研究,结果表明HDPE、LDPE和EPDM与m-LLDPE可能在熔体状态是相容的,结晶过程发生了相分离.Hussein等^[3-5]研究了m-LLDPE/HDPE共混体系中m-LLDPE的支化程度和支链类型对相容性的影响.

对于m-LLDPE/HDPE共混体系在190℃的熔体状态下,共混体系的相容性与m-LLDPE的支链类型无关^[5];当m-LLDPE的支化度较低($<40\text{CH}_3/1000\text{C}$)时,m-LLDPE/HDPE为相容体系;当m-LLDPE的支化度较高($\geq 40\text{CH}_3/1000\text{C}$)时,m-LLDPE/HDPE为部分相容体系,在m-LLDPE的含量 $\geq 50\%$ 时,二者是不相容的^[3].何嘉松等^[6]采用动态流变学的方法研究了茂金属高密度聚乙烯(m-HDPE)/m-LLDPE共混物和m-LLDPE/LDPE共混物在熔体状态下的相容性,结果表明m-HDPE/m-LLDPE共混物在整个组成范围内是热力学相容的,而m-LLDPE/LDPE是热力学不相容体系.李育英等^[7]用溶液共混法制备了m-LLDPE/LDPE共混体系,用结晶动力学的方法证明了聚乙烯共混体系液-液相分离的存在.本文采用动态流变学和结晶动力学的方法研究了m-LLDPE/HDPE共混体系中HDPE的分子量对共混物熔体状态相容性的影响.

1 实验部分

1.1 主要原料

HDPE与m-LLDPE的牌号及主要性能指标

* 2009-11-02 收稿,2010-01-15 修稿;国家基础研究专项经费(项目号2005CB623800)资助项目; ** 通讯联系人,E-mail: guangxianli@scu.edu.cn

列于表 1. 其中熔融指数 (MI) 和密度由生产厂家提供;重均分子量 M_w 、数均分子量 M_n 以及分子量分布 PDI(M_w/M_n) 是由 PL-GPC220 高温凝胶色

谱渗透仪测量得出,测试温度为 160℃,溶剂为 1, 2,4-三氯苯(TCB),标样为聚苯乙烯.

Table 1 Characterization data of the polymer used in this study

Characterization data	Sample		
	m-LLDPE	HDPE1	HDPE2
Grade name	Engage 8200	2200J	5200B
Supplier	DuPont Dow Elastomers	DaQing Petroleum Chemical Co. , China	YanShan Petroleum Chemical Co. , China
MI (g/10min)	5. 0	5. 5	0. 35
Density(g/m ³)	0. 87	0. 97	0. 96
$M_n \times 10^4$	9. 05	3. 52	4. 43
$M_w \times 10^5$	1. 97	2. 27	4. 55
PDI	2. 17	6. 44	10. 27

1. 2 样品的制备

将 m-LLDPE 与 HDPE1、HDPE2 以表 2 所示的质量百分比并加入复合抗氧剂(0. 1% 的抗氧剂 168 和 0. 1% 的抗氧剂 1010) 后在 RC-90 型 Haake 转矩流变仪(德国 Haake 公司)上进行熔融共混. 混合温度为 190℃, 转速均为 30 r/min, 时间为 10 min, HDPE/m-LLDPE 共混物分别用 An、Bn 来表示 (如表 2 所示).

Table 2 Sample composition and notation of HDPE/m-LLDPE blends

Sample number	Composition (wt%)		
	HDPE1	HDPE2	m-LLDPE
A10	10	—	90
A30	30	—	70
A50	50	—	50
A70	70	—	30
A90	90	—	10
B10	—	10	90
B30	—	30	70
B50	—	50	50
B70	—	70	30
B90	—	90	10

1. 3 动态流变测试

将聚烯烃共混物在熔融状态下压制成直径为 25 mm 的样品,采用 ARES 4400-94 型流变仪(TA Instrumengts Co. , USA),在平行板模式下进行测定. 实验温度为 190℃,动态频率扫描所设的频率范围为 $10^{-2} \sim 10^2 \text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$,应变为 5%,均在线性黏弹范围之内.

1. 4 非等温结晶 DSC 分析

共混物的非等温结晶行为采用 NETZSCH DSC 204 Phoenix 型示差扫描量热仪(德国 Netzsch

公司)进行研究. 取样 7 ~ 8 mg,在氮气保护下,将样品在 200℃ 恒温 5 min 消除热历史,然后以 10 K/min 的降温速率进行扫描至 - 20℃,在 - 20℃ 恒温 5 min,然后以 10 K/min 的升温速率扫描至 200℃,记录样品的结晶、熔融曲线.

1. 5 等温结晶 DSC 分析

共混体系的等温结晶行为采用 TA Q200 型示差扫描量热仪(美国 TA 公司),取样 6 ~ 7 mg,所有的测试均在氮气保护下进行. 将样品迅速升温至 190℃ 恒温 5 min,然后快速降至指定的温度进行等温结晶. 待结晶完成以后,再以 10 K/min 的升温速率至样品的熔点以上.

2 结果与讨论

2. 1 动态流变行为

通常流变技术来判断一种聚合物共混体系在熔体状态下是否相容通常有 3 种方法,一是将损耗黏度(η'')的对数对储能黏度(η')的对数作图,得到 Cole-Cole 曲线,如果曲线呈半圆形,并且位于两种纯组分之间,则共混物是相容的^[8];二是动态储能模量的对数 $\lg G'$ 对动态损耗模量的对数 $\lg G''$ 作图,如果共混物的直线斜率介于两种纯组分之间,则二者是相容的^[9];三是 $\lg G'$ 或 $\lg G''$ 对频率的对数 $\lg \omega$ 作图,相容的共混体系 $\lg G'$ - $\lg \omega$ 曲线在末端区($\omega \rightarrow 0$)呈线性^[10].

图 1 分别给出了在 190℃ 下 HDPE 分子量较低的 HDPE1/m-LLDPE 系列共混物的动态储能模量 G' 与频率 ω 的关系. 可以看出,在低 ω 区域,纯的 HDPE1 和 m-LLDPE 的曲线均呈线性,但纯的 HDPE1 的 $\lg G'$ - $\lg \omega$ 曲线的斜率小于 2,这可能是由于聚合物的多分散性造成的^[11, 12]. 随着 m-

LLDPE 含量的增多, HDPE1/m-LLDPE 共混物在低 ω 区域逐渐偏离线性关系, HDPE1/m-LLDPE (70/30) 和 HDPE1/m-LLDPE (50/50) 共混物的储能模量 G' 甚至高于纯 HDPE1. 出现这种现象可能是由于共混体系在此组成范围内出现了共连续相结构, 或者是由于 m-LLDPE 以可以形变的液滴形态存在, 可形变的液滴界面松弛将引起不相容聚合物共混物熔体在低 ω 区域内弹性的增加^[13~15].

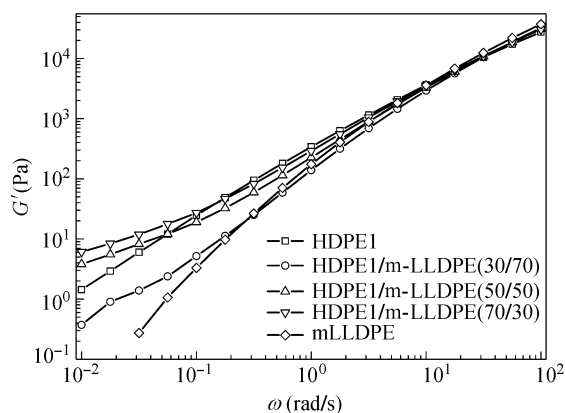


Fig. 1 The relationship of elastic modulus (G') and frequency (ω) for HDPE1/m-LLDPE blends with different m-LLDPE contents at 190°C

图2分别给出了在190°C下HDPE分子量较高的HDPE2/m-LLDPE系列共混物的动态储能模量 G' 与频率 ω 的关系. 可以看出, 在测试 ω 范围内, HDPE2/m-LLDPE共混物的 G' 随HDPE2含量的增加而增大, 在测试 ω 范围内, HDPE2/m-LLDPE共混物的 G' 介于纯HDPE2与纯m-LLDPE之间, 并随HDPE2含量的增加而增大. 在低 ω 区域, HDPE2/m-LLDPE共混物 G' - ω 关系曲线与

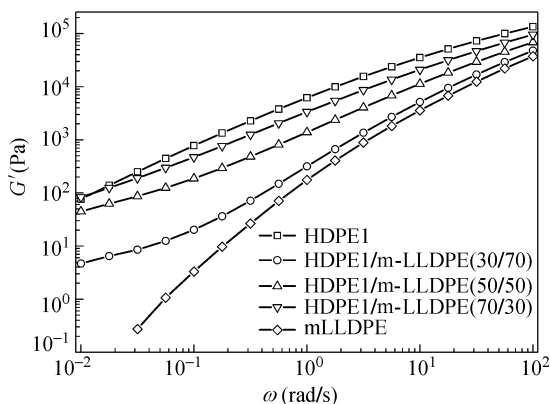


Fig. 2 The relationship of elastic modulus (G') and frequency (ω) for HDPE2/m-LLDPE blends with different m-LLDPE contents at 190°C

HDPE1/m-LLDPE共混物类似, 均偏离线性关系.

流变学的研究表明, 在所考察的共混组成范围之内, 两种不同分子量的HDPE与m-LLDPE形成的共混体系在190°C的熔体状态都为非均相体系, 体系中存在着明显的相分离现象.

2.2 非等温结晶行为

从DSC曲线获得如下非等温结晶参数, 用以表征HDPE/m-LLDPE共混物的结晶情况(表3和表4). T_{m1} 、 T_{m2} 表示升温过程中m-LLDPE、HDPE的熔融峰温度, 用于测量共混体系中各组分的熔融温度的变化. T_{c1} 、 T_{c2} 表示降温过程中m-LLDPE、HDPE的结晶峰温度. T_{onset} 表示HDPE开始结晶的温度, 即DSC谱图开始偏离基线的温度. 放热焓 ΔH_{f1} 、 ΔH_{f2} 分别表示m-LLDPE、HDPE熔融过程中所吸收的能量. 由于m-LLDPE的熔点为63.6°C, 结晶度很低(5.4%), 在DSC曲线上峰形很弱, 与HDPE熔融峰相比几乎看不到, 因此图3仅列出HDPE的熔融峰和结晶峰, 图中标识的数字是峰值所对应的温度.

如果HDPE与m-LLDPE在熔融状态下是相容的, 在熔融共混过程中, 两种相互分散、缠结的分子链在冷却结晶时就不可能完全分开. 这样, HDPE结晶时可能包含部分m-LLDPE链段, 这部分m-LLDPE链段破坏了HDPE晶区的规整性, 所以会使HDPE的熔点下降; 如果HDPE与m-LLDPE在熔融状态下是不相容的, 二者在各自的相区内分别结晶, 相互干扰较少, 那么共混物中HDPE的熔点变化不大. 由表3和表4可以看出, HDPE1的熔点随着m-LLDPE含量的增多逐渐下降, m-LLDPE的熔点并不随共混物组分的变化而改变; HDPE2/m-LLDPE共混物中, 只有在HDPE2/m-LLDPE (30/70)、HDPE2/m-LLDPE (10/90)共混物中HDPE的熔点明显下降, 当m-LLDPE的含量低于50%时, HDPE2的熔点基本不变.

HDPE2/m-LLDPE共混物中HDPE的结晶峰温度 T_{c2} 和结晶起始温度 T_{onset} 与纯的HDPE基本相同, 仅仅在HDPE2/m-LLDPE (10/90)体系中, T_{c2} 与 T_{onset} 才略有下降(下降范围在2°C以内); 而在HDPE1/m-LLDPE共混物中, 当m-LLDPE的含量高于50%时, HDPE的结晶峰温度 T_{c2} 和结晶起始温度 T_{onset} 均降低, 尤其在HDPE1/m-LLDPE (10/90)时, T_{c2} 由116.6°C下降至112.1°C, T_{onset} 由120.5°C下降至115.6°C. 这是因为HDPE1/m-

LLDPE 共混物在较高的温度(高于 m-LLDPE 的熔融温度)结晶时,m-LLDPE 的热运动会影响 HDPE 进入结晶区,使得 HDPE1 的结晶温度大幅度降低,表明二者具有一定的相容性.

由图 3 (b) 中可以看到, HDPE2/m-LLDPE (30/70) 和 HDPE2/m-LLDPE (50/50) 共混物中, HDPE2 由一个熔融峰变成了两个,并且随着 m-

LLDPE 含量的增加,位于低温的熔融峰逐渐增强,高温的熔融峰逐渐减弱. 有研究者^[6, 16, 17]认为这是由于 m-LLDPE 和 HDPE 含有相同的乙烯链段因而形成了共晶,但目前大多数的研究暂时没有发现共混物熔体的相态与共晶的生成与是否存在直接的关系.

Table 3 Thermal properties of HDPE1/m-LLDPE blends

Sample number	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_f (J/g)	ΔH_c (J/g)	T_{c1} (°C)	T_{c2} (°C)	T_{onset} (°C)
HDPE1		136.2		248.6		116.6	120.5
m-LLDPE	63.6		15.8		44.7		
HDPE1/m-LLDPE (10/90)	62.9	129.7	17.2	25.4	46.3	112.1	115.6
HDPE1/m-LLDPE (30/70)	62.3	132.3	9.0	70.0	45.9	115.0	118.0
HDPE1/m-LLDPE (50/50)	62.3	133.7	4.6	116.8	45.9	116.3	119.4
HDPE1/m-LLDPE (70/30)	—	134.4	—	166.1	45.3	116.6	120.0
HDPE1/m-LLDPE (90/10)	—	135.8	—	230.2	—	116.8	120.5

Table 4 Thermal properties of HDPE2/m-LLDPE blends

Sample number	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	ΔH_f (J/g)	ΔH_c (J/g)	T_{c1} (°C)	T_{c2} (°C)	T_{onset} (°C)
HDPE2		137.2		252.5		117.7	121.7
m-LLDPE	63.6		15.8		44.7		
HDPE2/m-LLDPE (10/90)	63.7	129.2	16.3	20.2	46.2	115.9	119.3
HDPE2/m-LLDPE (30/70)	63.9	130.0	7.6	64.2	46.7	117.9	120.8
HDPE2/m-LLDPE (50/50)	61.4	134.8	7.4	111.0	46.1	117.9	121.1
HDPE2/m-LLDPE (70/30)	—	136.9	—	167.0	44.6	117.3	121.2
HDPE2/m-LLDPE (90/10)	—	136.9	—	223.8	—	117.2	121.3

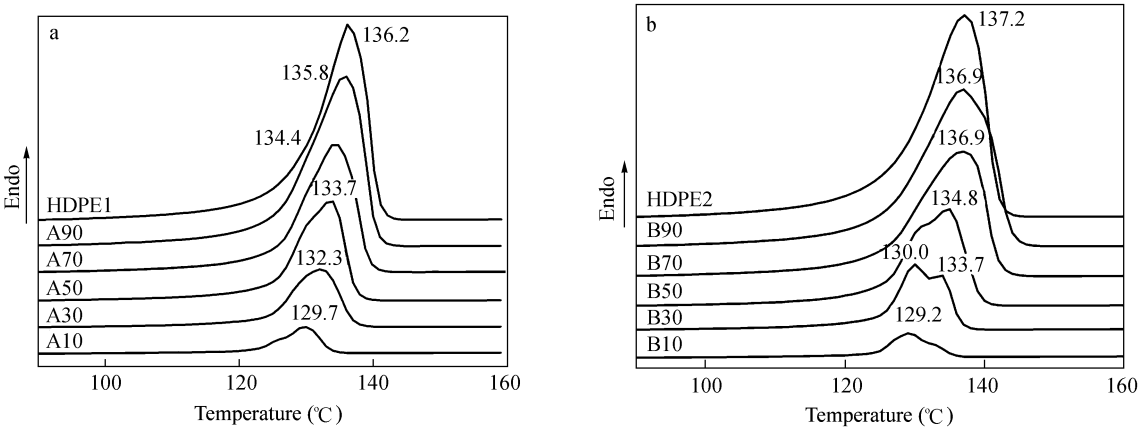


Fig. 3 DSC melting curves of pure HDPE and HDPE in the HDPE/m-LLDPE blends
a) HDPE1/m-LLDPE; b) HDPE2/m-LLDPE

2.3 等温结晶行为

近年来,一种称为“结晶动力学分析的方法”在评价聚合物共混物的相容性方面显示出它特有的优越性. 这种方法使用差示扫描量热法,通过对共混物等温结晶测定,解析成核和结晶过程,评价聚合物共混物的相容性和相互作用的大小^[18].

在进行等温结晶实验中,必须选择合适的温度进行等温结晶才能在 DSC 曲线上观察到明显的结晶峰. 因为如果结晶温度过低,结晶速率很快,从熔体状态尚未冷却到指定温度,结晶已经完成,不能得到完整的结晶峰;同样结晶温度过高,结晶过程相当缓慢,其过程的热焓变化很小,在

DSC 图上也不能观察到结晶峰. 所用的两种不同分子量的 HDPE 与 m-LLDPE 的共混物在 125℃ 以上等温结晶时, DSC 图上不能观察到结晶峰, 因此实验所选的结晶温度范围是 121 ~ 124. 5℃. 图 4 为两种 HDPE 在不同结晶温度下的 DSC 曲线, 可以看出, 随着结晶温度的提高, DSC 曲线放热峰明显右移, 说明结晶所用的时间延长, 结晶速率下降.

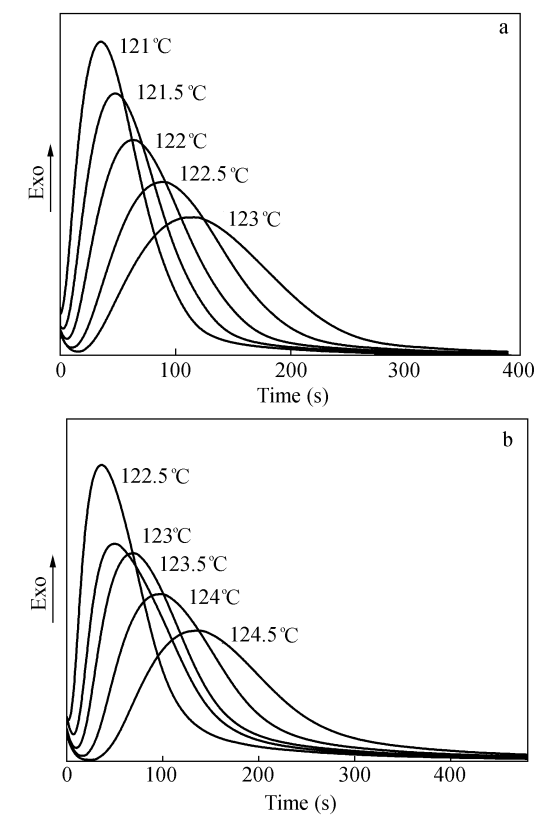


Fig. 4 DSC curves of isothermal crystallization of HDPE at different temperatures
a) HDPE1; b) HDPE2

利用 Avrami 方程可以对等温结晶动力学进行较全面的分析, Avrami 方程基本形式如下:

$$X_t = 1 - \exp(-K_n t^n)$$

(1)

式中 n 为 Avrami 指数, 决定于结晶的成核机理和生长方式; K_n 为 Avrami 结晶速率常数, 与成核速率和结晶速率有关; X_t 为相对结晶度, 定义为:

$$X_t = \frac{X_t(t)}{X_t(\infty)} = \frac{\int_0^t (dH(t)/dt) dt}{\int_0^\infty (dH(t)/dt) dt}$$

(2)

式中 dH/dt 为热流速率; $X(t)$ 和 $X_t(\infty)$ 为 t 时刻的结晶度和结晶过程完全结束后的结晶度.

方程(1)可以用如下形式表达:

$$\ln[-\ln(1 - X_t)] = n \ln t + \ln K_n$$

(3)

以 $\ln[-\ln(1 - X_t)]$ 对 $\ln t$ 作图, 可以由直线的斜率和截距分别求得 Avrami 指数 n 和结晶速率常数 $\ln K_n$. 由 Avrami 方程可得到半晶时间 $t_{1/2}$ (即结晶进行到一半所用的时间), 其表达式为:

$$t_{1/2} = [\ln(2/K_n)]^{1/n}$$

(4)

可用其倒数近似地表示结晶速率:

$$G_{1/2} = 1/t_{1/2}$$

(5)

使用 Avrami 方程可以描述聚烯烃的等温结晶动力学, 因此本文采用 Avrami 方程对 m-LLDPE/HDPE 共混物的等温结晶动力学进行分析. 在相对结晶度为 30% 到 65% 的范围内, $\lg[-\ln(1 - X_t)]$ 与 $\lg t$ 有良好的线性关系, 由图中的截距和斜率可以分别得出 Avrami 指数 n 和结晶速率常数 K_n . HDPE1 和 HDPE2 的 n 、 K_n 、 $t_{1/2}$ 分别列于表 5 和表 6 中.

Table 5 Isothermal crystallization kinetic parameters for HDPE1 and HDPE1/m-LLDPE blends

Sample	T_c (°C)	n	K_n (s ⁻ⁿ)	$t_{1/2}$ (s)
HDPE1	121	2.00	2.90×10^{-4}	49
	121.5	2.21	7.44×10^{-5}	63
	122	2.38	2.06×10^{-5}	80
	122.5	2.61	3.71×10^{-6}	104
	123	2.70	1.30×10^{-6}	132
A70	121	2.22	9.90×10^{-5}	53
	121.5	2.47	2.25×10^{-5}	65
	122	2.69	4.86×10^{-6}	83
	122.5	2.87	1.05×10^{-6}	106
	123	3.03	2.20×10^{-7}	140
A50	121	2.66	1.26×10^{-5}	61
	121.5	2.84	3.25×10^{-6}	75
	122	2.89	1.35×10^{-6}	95
	122.5	2.89	6.49×10^{-7}	123
	123	2.90	2.81×10^{-7}	161
A30	121	3.15	4.66×10^{-7}	91
	121.5	3.22	1.59×10^{-7}	115
	122	3.26	5.72×10^{-8}	147
	122.5	3.31	1.94×10^{-8}	189
	123	3.33	7.16×10^{-9}	251

根据结晶成核和生长机理, n 应该为整数, 但绝大部分样品的 n 值都不是整数. 这与 Avrami 方程导出过程所做的假设有关, 例如二次结晶、两种成核方式并存、样品密度的变化、甚至实验过程中的因素如结晶起始点的确定都会影响 n 值^[19]. 从表 5 和表 6 中可以看到纯 HDPE1 和 HDPE2 的 n 值均在 2.0 ~ 3.0 之间, 可以认为纯 HDPE 同时具有异相成核和均相成核机理. 对于二元结晶聚合

Table 6 Isothermal crystallization kinetic parameters for HDPE2 and HDPE2/m-LLDPE blends

Sample	T_c (°C)	n	K_n (s ⁻ⁿ)	$t_{1/2}$ (s)
HDPE2	122.5	2.00	2.67×10^{-4}	56
	123	2.10	7.46×10^{-5}	78
	123.5	2.45	1.14×10^{-5}	90
	124	2.71	1.70×10^{-6}	117
	124.5	3.01	1.81×10^{-7}	154
B70	122.5	2.30	7.94×10^{-5}	52
	123	2.69	6.93×10^{-6}	73
	123.5	2.80	2.69×10^{-6}	86
	124	3.13	2.04×10^{-7}	121
	124.5	3.32	3.49×10^{-8}	157
B50	122.5	2.26	1.01×10^{-4}	50
	123	2.68	6.51×10^{-6}	75
	123.5	2.75	3.13×10^{-6}	88
	124	2.99	4.08×10^{-7}	121
	124.5	3.23	5.61×10^{-8}	157
B30	122.5	2.41	3.34×10^{-5}	62
	123	2.82	2.11×10^{-6}	91
	123.5	2.79	1.28×10^{-6}	114
	124	2.86	5.42×10^{-7}	136
	124.5	3.07	7.93×10^{-8}	184

物共混体系,如果两种组分完全不相容,那么两组分在各自的相区中结晶,其结晶过程不会受到另一种组分的影响;相反,如果两种组分并非完全不相容,那么一种组分的结晶一定会受到另一组分的影响^[20].由表5的数据可以看到 HDPE1 在 m-LLDPE 的熔体中结晶,在相同的结晶温度 T_c , Avrami 指数 n 随 m-LLDPE 含量的增加逐渐增大;当 m-LLDPE 含量达到 70% 时,在实验选定的结晶温度下, n 值均大于 3.0,说明 HDPE1/m-LLDPE(30/70)共混物中 HDPE 的等温结晶属于典型的异相成核机理.与纯 HDPE2 相比,HDPE2/m-LLDPE 共混物中 HDPE 在 m-LLDPE 的熔体中等温结晶的 n 值略有提高,在 2.3 ~ 3.3 之间,但是 m-LLDPE 的含量变化对 n 值的影响不大.

图5是各个样品在不同结晶温度下的半结晶时间对结晶温度作图.对于 HDPE1/m-LLDPE 共混物,HDPE1 在 m-LLDPE 熔体中等温结晶,半结晶时间 $t_{1/2}$ 随着 m-LLDPE 含量的增加逐渐增大,当 m-LLDPE 的含量达到 70% 时,HDPE1 在 m-LLDPE 熔体中的半结晶时间为纯 HDPE1 的两倍,可见熔融态的 m-LLDPE 对 HDPE1 的结晶有一定的阻碍作用. HDPE2/m-LLDPE (70/30)、HDPE2/m-LLDPE (50/50) 共混物中 HDPE2 的半结晶时间 $t_{1/2}$ 与纯的样品相同,并不随 m-LLDPE

的含量不同而改变,只有在 HDPE2/m-LLDPE (30/70) 共混物中 HDPE2 的半结晶时间与纯 HDPE2 相比略有增长.若按照 Shanks^[21~23] 的观点,当两种聚烯烃在熔融状态相容时,其中一种组分的存在稀释了另一种组分的浓度,而且两种组分在冷却过程中要进入各自的晶格进行结晶,必须先进行分子链的解缠,这一过程使得结晶速率明显下降, $t_{1/2}$ 与纯组分的值相比,会发生数量级的跃迁;对于存在相分离的体系,共混物中的两相分别结晶,结晶速率与纯组分相近, $t_{1/2}$ 与纯的组分的值接近.所以从 Shanks 的观点来看,本文所研究的 HDPE/m-LLDPE 共混物并非完全不相容体系,但低分子量的 HDPE1 与 m-LLDPE 仍具有一定的分子间相互作用,二者的相容性好于高分子量的 HDPE2 与 m-LLDPE 体系.

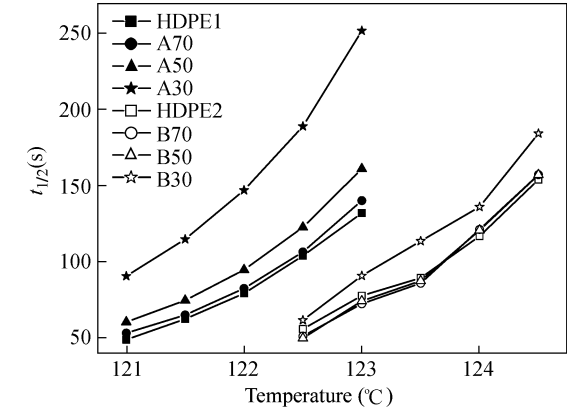


Fig. 5 HDPE crystallization half-time versus isothermal crystallisation temperature for HDPE and HDPE/m-LLDPE blends

3 结论

动态流变学研究发现两种分子量的 HDPE/m-LLDPE 共混体系在低 ω 区域 $\lg G' - \lg \omega$ 关系曲线均偏离线性,并出现第二平台,表明 HDPE/m-LLDPE 共混体系在 190℃ 的熔融状态下为非均相体系. DSC 的研究结果发现低分子量的 HDPE1/m-LLDPE 共混物中 HDPE 的熔点随着 m-LLDPE 含量的增多逐渐下降;HDPE1 在 m-LLDPE 熔体中等温结晶, Avrami 指数 n 和半结晶时间 $t_{1/2}$ 随 m-LLDPE 含量的增加逐渐增大.然而,高分子量的 HDPE2/m-LLDPE 共混物中,只有当 m-LLDPE 的含量高于 50% 时,HDPE 的熔点出现下降,半结晶时间与纯 HDPE2 相比略有提高.以上结果表明, HDPE 和 m-LLDPE 并非完全不相容体系,尤

其对于低分子量的 HDPE1/m-LLDPE 体系, m-LLDPE 的存在对 HDPE1 有一定的稀释作用, 降低了 HDPE1 的结晶速率, 二者之间存在着较强的分子间相互作用, 在熔融态具有一定的相容性。

REFERENCES

- 1 Bubeck R A. Mater Sci Eng R, 2002, 39(1): 1 ~ 28
- 2 Peng Y, Zhang Q, Du R, Fu Q. J Appl Poly Sci, 2005, 96(5): 1816 ~ 1823
- 3 Hussein I A. Macromolecules, 2003, 36(12): 4667 ~ 4667
- 4 Hussein I A, Williams M C. Polym Eng Sci, 2004, 44(4): 660 ~ 672
- 5 Ibbelwaleed A H. Polym Int, 2005, 54(9): 1330 ~ 1336
- 6 Liu C Y, Wang J, He J S. Polymer, 2002, 43(13): 3811 ~ 3818
- 7 Li Yuying(李育英), Liu Chenyang(刘琛阳), Sun Xun(孙逊), He Jiasong(何嘉松). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2000, (6): 707 ~ 710
- 8 Kwag H, Rana D, Cho K, Rhee J, Woo T, Lee B H, Choe S. Polym Eng Sci, 2000, 40(7): 1672 ~ 1681
- 9 Han C D, Kim J. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1987, 25(8): 1741 ~ 1764
- 10 Utracki L A, Kanial M R. Polym Eng Sci, 1982, 22(2): 96 ~ 114
- 11 Masuda T, Kitagawa K, Inoue T, Onogi S. Macromolecules, 1970, 3(2): 116 ~ 125
- 12 Han C D, Kim J K. Macromolecules, 1989, 22(11): 4292 ~ 4302
- 13 Friedrich C, Gleinser W, Korat E. J Rheo, 1995, 39(6): 1411 ~ 1436
- 14 Gonzalez-Nunez R, De Kee D, Favis B D. Polymer, 1996, 37(21): 4689 ~ 4693
- 15 Palierne J F. Rheology Acta, 1990, 29(2): 204 ~ 214
- 16 Ha M H, Kim B K. Polym Eng Sci, 2004, 44(10): 1858 ~ 1865
- 17 Fonseca C A, Harrison I R. Thermochimica Acta, 1998, 31(1): 37 ~ 41
- 18 Zhang Gongzheng(张公正). Polymer Bulletin(高分子通报), 2005, (5): 46 ~ 50
- 19 Xu Xiaoqi(徐晓秋), Tang Demin(唐德敏), Feng Jianxin(冯建新), Zhang Shuangnan(张爽男), Yang Hua(杨桦). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 1999, 15(2): 86 ~ 89
- 20 Jose S, Aprem A S, Francis B, Chandy M C, Werner P, Alstaedt V, Thomas S. Eur Polym J, 2004, 40(9): 2105 ~ 2115
- 21 Shanks R A, Li J, Yu L. Polymer, 2000, 41(6): 2133 ~ 2139
- 22 Li J, Shanks R A, Long Y. Polymer, 2001, 42(5): 1941 ~ 1951
- 23 Li J, Shanks R A, Olley R H, Greenway G R. Polymer, 2001, 42(18): 7685 ~ 7694

MELT COMPATIBILITY OF METALLOCENE LINEAR LOW-DENSITY POLYETHYLENE AND HIGH-DENSITY POLYETHYLENE BLENDS

WANG Rui^{1,2}, YANG Qi¹, HUANG Yajiang¹, LI Guangxian¹, WANG Jinghui¹, LAI Renwu¹

(¹ College of Polymer Science and Engineering, The State Key Laboratory for Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

(² Chinese Agricultural Ministry Key Laboratory of Tropical Crops Processing, Agricultural Product Processing Research Institute at Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Zhanjiang 524001)

Abstract The compatibility between m-LLDPE and two sorts of HDPE with different molecular weights in the melt state was investigated with rheological methods, nonisothermal and isothermal crystallization dynamics. The rheological measurements suggested that HDPE and m-LLDPE blends were heterogeneous systems at 190°C based on the relationship of $\lg G'$ and $\lg \omega$ in the low ω region that deviated the linear model. The DSC results showed that with an increase in the content of m-LLDPE, the melting peak of HDPE shifted to lower temperature, suggesting that HDPE and m-LLDPE may be partially compatible. When the blends were cooled from the melt to temperatures where HDPE could crystallize, but the m-LLDPE couldn't, the Avrami exponent n of high- M_w HDPE increased slightly compared to that of pure HDPE, and the content of m-LLDPE had little

effect on the vales of n . Meanwhile, the crystallization half-time (or crystallization rate) of high- M_w HDPE was very similar to that of pure HDPE. However, the Avrami exponent and the crystallization rate of the low- M_w HDPE decreased with an increase in the content of m-LLDPE, indicating that the m-LLDPE retarded crystallization of HDPE, possibly due to the reasons including the dilution of HDPE by m-LLDPE (m-LLDPE as a solvent in molten state), hindrance of viscous m-LLDPE to the HDPE crystallization front, and decreased supercooling degree because of the compatibility between the m-LLDPE and low- M_w HDPE. This provided further evidence that the compatibility of the low- M_w HDPE with m-LLDPE was better than that with the high- M_w HDPE.

Keywords Metallocene linear low-density polyethylene, High density polyethylene, Dynamic rheology behavior, Crystallization dynamics, Melt miscibility