

极低密度聚乙烯与其它聚乙烯的共混*

王建国 刘宇 黄葆同**

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 从结构角度,用 DSC, WAXD, SAXS 研究了聚乙烯(PE)家族中极低密度聚乙烯(VLDPE)与其它 PE 的互容性。HDPE/VLDPE 是共晶互容的,以其大量无规部分“溶解”了 HDPE 的结晶缺陷部分,提高了 HDPE 的 T_c , T_m , X_c , 结晶峰半高宽变窄,晶胞参数随组成而有最低值。VLDPE 与 LLDPE 结构极为相似,DSC 及 WAXD 证明其共混物是共晶相容体系。LDPE/VLDPE 的结晶度符合按组成的计算值,但晶胞参数 a , b 以及晶粒尺寸增大,DSC 上有分别相应于两组份的两个 T_m ; VLDPE 的 T_c , T_m 峰高之和高于按组份的计算值,LDPE 的 T_m , T_c 则低于计算值。认为是正如 LLDPE/LDPE, LDPE 向充满整个体积的 VLDPE 中不断填入,以 VLDPE 为晶核而结晶,形成相分离的不相容体系。

关键词 聚烯烃共混,极低密度聚乙烯

商品聚乙烯(PE)主要品种有低密度聚乙烯(LDPE),高密度聚乙烯(HDPE),线形低密度聚乙烯(LLDPE),和近年出现的极低密度聚乙烯(VLDPE)。各种 PE 结构不同,性能各异,共混使用需要从结构角度了解不同 PE 间的共混性。

在探索通用聚烯烃与各种带极性基团聚合物的共混中,常需要使用以聚烯烃为组份的嵌段共聚物为增容剂^[1],而后者是不能从嵌段共聚取得的,因而又有从聚(丁二烯-*b*-极性聚合物)加氢而得的特定结构的 PE,即氢化丁二烯(HPB)型的 PE。

九十年代中期出现茂金属(Metallocene)催化剂(共)聚乙烯(mPE),其异常链结构又产生共聚中的新问题,如以辛烯为共聚单体的 mPE^[2,3],由于支链分布均匀,在其与 HDPE 共混中的行为即不同于通常的 LLDPE^[4]。

现有商品 PE 间的共混仍有诸多基本问题在研究中。本文研究 VLDPE 与其它通用 PE 的共混,以增进对 PE 的较全面的认识。HPB 作为嵌段与其它通用 PE 间的互容性也是一个应用的基本问题^[5]。

1 实验部分

1.1 主要原料

VLDPE、HDPE、LLDPE 和 LDPE 样品来源见表 1。

1.2 共混样品制备

样品制备用溶液共混法,将 VLDPE 以 1:3, 1:1, 3:1 的比例与其它聚乙烯混合,加入至 130℃ 的二甲苯中,配成 1% 的溶液(含 0.01% 防老剂 246),搅拌均匀后倒入大量乙醇

* 1998-05-05 收稿,1998-05-20 修稿;** 通讯联系人

中沉淀,用乙醇洗涤,样品在真空烘箱中 60℃ 下干燥三天。

Table 1 Samples used in the experiments

PE	Source	MI	Branching(CH ₃ /10 ³ C)
HDPE	Gaoqiao, Shanghai	2	2
LDPE	Daqing	2-3	26
LLDPE	Union carbide	2.1	22
VLDPE ^a	This laboratory	1.9	65
VLDPE ^b	This laboratory	0.3	47

a. Used in HDPE/VLDPE blends; b. Used in LDPE/VLDPE, LLDPE/VLDPE blends

为研究热处理对共晶相互作用的影响,采用两种冷却方式:(1)样品在冰水中快速退火;(2)样品在油压机上从 170℃ 自然冷却至室温,冷却速率为 0.3~0.5℃/min。

1.3 共聚物结晶结构的表征

1.3.1 WAXD 使用 Dmax-IIb 及 RIGAGU-2028 型 X 射线衍射仪。样品采用原始颗粒及热压片两种方式作为对照研究。实验条件:Cu K_α, Ni 靶滤波,管压 35kV,管流 30mA,连续扫描速率 0.5~1°/min;精确测定晶胞参数时采用 0.02°/30s 的阶梯扫描技术,在峰形的 ±0.5° 内计谱。使用 Bragg 方程直接计算晶胞参数。

使用以下公式从 WAXD 计算结晶度:

$$X_c = (I_{110} + 1.39I_{200}) / (0.75I_a + I_{100} + 1.39I_{200})$$

1.3.2 SAXS 在 DuPont-W175 型 X 射线衍射仪上测试,使用狭缝光源。管压 40kV,管流 30mA。强度经去模糊和 Lorentz 校正测定长周期及其它结晶参数。

1.3.3 DSC 在 DSC-7 示差扫描热分析仪上进行。以测得的峰值作为聚合物的熔点。采用下公式从结晶熔融热焓计算结晶度:

$$X_c = \Delta H_m / \Delta H_m^{\circ}$$

ΔH_m° 取值 286.2J/g 为纯粹结晶聚乙烯的熔融热焓。

2 结果与讨论

2.1 HDPE/VLDPE

虽然 VLDPE 与 HDPE 的熔点相差达 12.4℃,但其共混物的 DSC 曲线上却只有一个熔融峰或结晶峰。这表明体系的宏观晶相是均一的。从峰源看,晶片厚度均一^[6,7],二者形成共晶。发现 HDPE/VLDPE 共混体系 T_m (图 1)或 T_c (图 2)均高于按组成的预测值,同时 T_m 峰的半高宽变窄(图 3)。这是其它 PE 间共混时所没有的。已知 VLDPE 中有大量非晶部分,而不同 PE 的非晶间是任意混溶的, T_c 随 VLDPE 组份增多

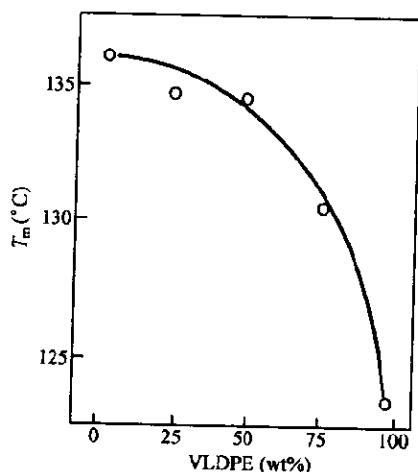


Fig. 1 T_m of HDPE/VLDPE blends

而升高,意味着结晶阻力减少,亦即 VLDPE 中的大量非晶对 HDPE 结晶起了稀释作用,将无序链段“溶解”掉,使结晶得以规整排列。

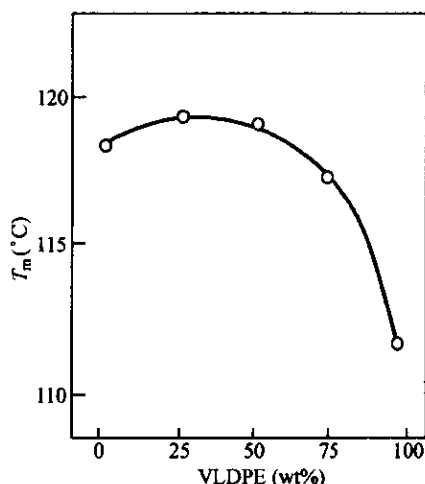


Fig. 2 T_m of HDPE/VLDPE blends

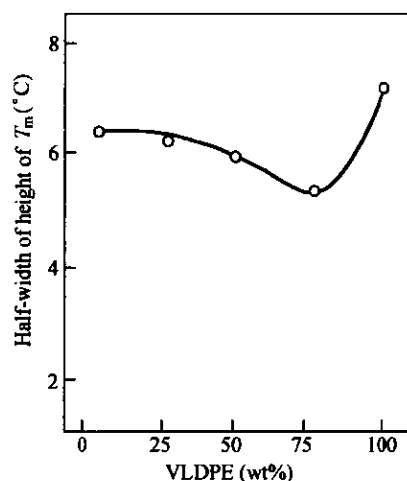


Fig. 3 Half-width of height of T_m vs. HDPE/VLDPE composition

DSC 法测共混物结晶度 (X_c) 时, 样品缓慢降温所得 X_c 值符合按组成计算值; WAXD 法则否, X_c 高于按组成的加和值. 因 DSC 法测得的 X_c 系晶相的贡献, 而 WAXD 法还包含了介晶相的贡献^[8]. 晶胞参数 a , b 随组成有最低值(图 4), 乙丙共聚物(EPR)/HDPE 共混则使晶胞参数增大^[9], 说明 EPR 中的甲基可进入晶相, 而 VLDPE 的侧基不能进入。

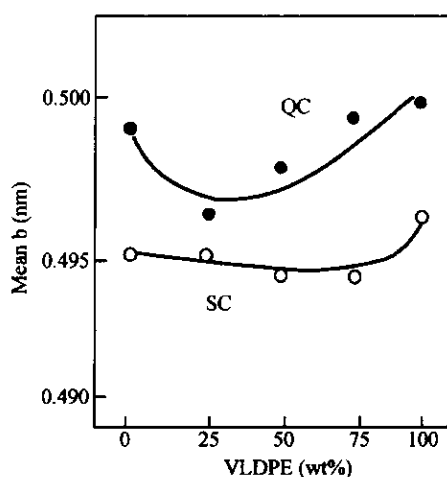
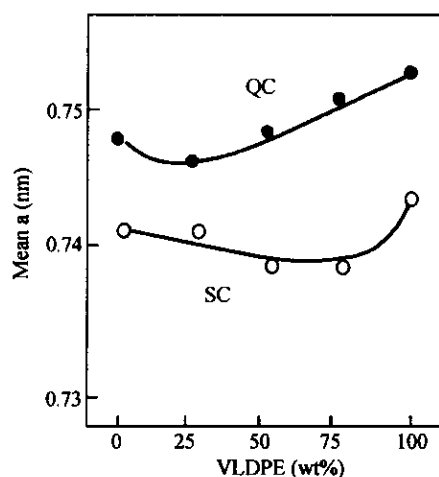


Fig. 4 Variation of lattice parameters with HDPE/VLDPE blend composition

○: SC, samples slowly cooled; ●: QC, samples quickly cooled in ice-water

Raman 光谱显示了 HDPE/VLDPE 共混中分子相互作用的共晶行为^[10], 小角 X 射线则在片晶水平上进一步拓展对共晶的认识. SAXS 散射峰形告诉我们这个共混物在片晶

水平上是一个在数十 nm 的尺寸上完全相容的体系(SAXS 其它数据从略)。

2.2 LLDPE/VLDPE

DSC 及 WAXD 研究 LLDPE/VLDPE 共混的许多结果与 HDPE/VLDPE 的极为相似。例如, WAXD 法所测 X_c 也高于按组成计算值, 缓慢冷却时晶胞参数反常减小。从分子结构的相似和对比研究, 很容易证明 LLDPE/VLDPE 是共晶相容体系。

2.3 LDPE/VLDPE

LDPE/VLDPE 共混物的结晶度和密度表现出良好的按组成计算值, 而 LLDPE/VLDPE 的密度随组成的变化高于计算值。宏观上这两个共混体系存在明显不同。WAXD 测得的晶胞参数 a, b 随组成的变化不同于前述。LLDPE/VLDPE 和 HDPE/VLDPE 共混中的晶胞参数是降低的; 相反, LDPE/VLDPE 中缓慢降温时 a, b 有微小的膨胀, 而快速降温下 a, b 大大超过各自纯聚合物的晶胞参数(图 5)。尤其是共混物的晶粒尺寸大大高于各自均聚物 VLDPE 或 LDPE(图 6)。这种现象说明晶相中两种结晶间存在着相互作用。

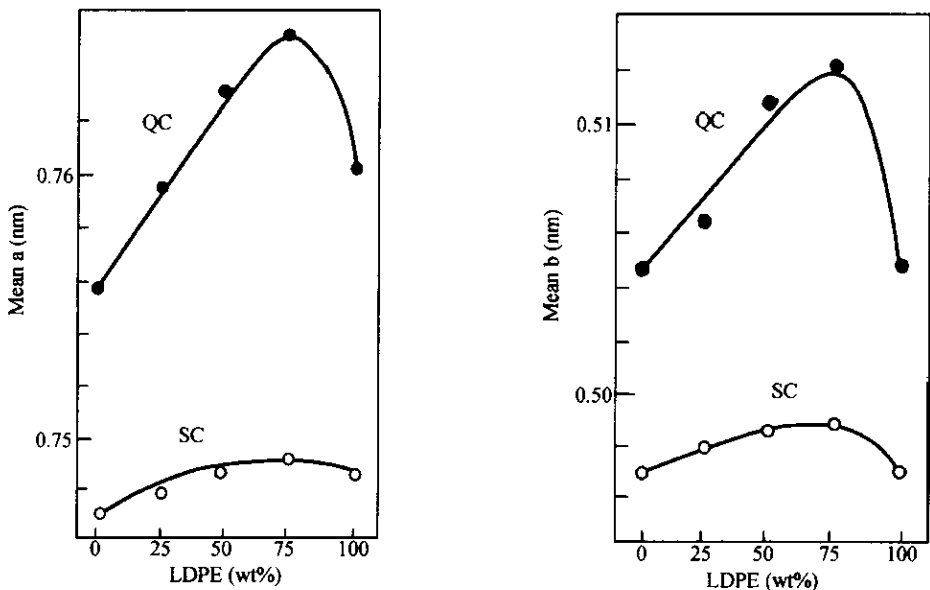


Fig. 5 Variation of lattice parameters with LDPE/VLDPE blend composition

DSC 升温曲线上可看出 LDPE/VLDPE 共混物中有分别相应于纯 VLDPE 和 LDPE 的两个熔点; 缓慢升温下二者可分离得更充分些(图 7)。因此该体系为晶相分离的不相容体系。VLDPE 熔融峰高 (T_m) 总是高于按组成的预期值(图 8), 而 LDPE 的 T_m 峰强却总是低于预期值。可以认为部分 LDPE 晶相进入至 VLDPE 的晶相中。对 DSC 降温曲线进行半定量分析, 也可以看到 VLDPE 的 T_c 峰反常增高、LDPE 的 T_c 峰降低的现象。

Stein 在用 SAXS 研究 LLDPE/LDPE 共混结晶时发现^[11], 当降温时, LLDPE 先行结晶, 充满整个体积, 而后 LDPE 以 LLDPE 为晶核, 向 LLDPE 球晶中不断进行填充、结晶。在 LDPE/VLDPE 共混中相同, 发生的应不是共晶而是叠合结晶的过程。VLDPE 的 T_c 约为 110°C , 高于 LDPE 的 T_c (96°C), 前者结晶后对 LDPE 起异相成核作用, 填充于 VLDPE

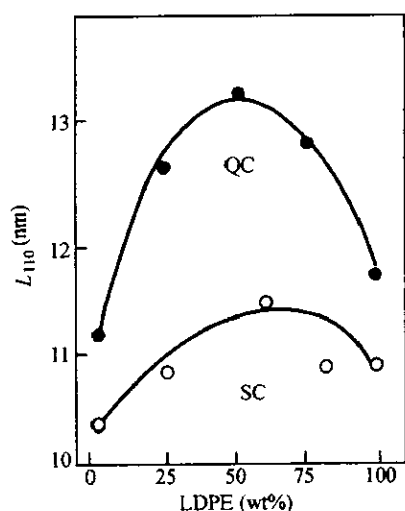
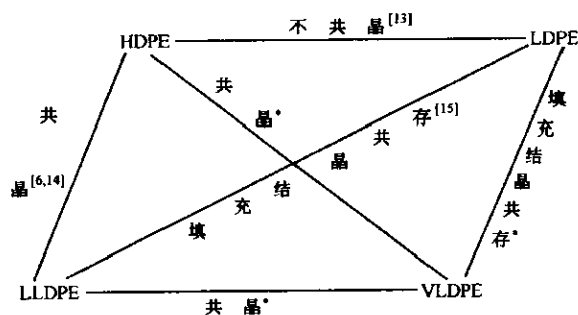


Fig. 6 Lamellar size vs. LDPE/VLDPE blend composition.

晶相之中, 于是 VLDPE 晶片丰度增大, 而 LDPE 本身晶片丰度减小. 这种结晶成核作用在 HDPE/LDPE 共混中也有报道^[12]. LDPE/VLDPE 的 T_m 随组成的变化中, LDPE 的 T_m 随 VLDPE 的增加而下降. 显然, 结晶能力强的部分首先进行上述填充结晶后, 剩余 LDPE 结晶能力较差, 相应 T_m 也就下降了.

以上对 DSC 数据的半定量分析, 说明 DSC 也能准确地描述 LDPE/VLDPE 共混物的结晶过程, 不失为一种了解聚烯烃结晶过程的简易方法.

现将几个商品聚乙烯间的互容性归纳如下:



(* 本文工作)

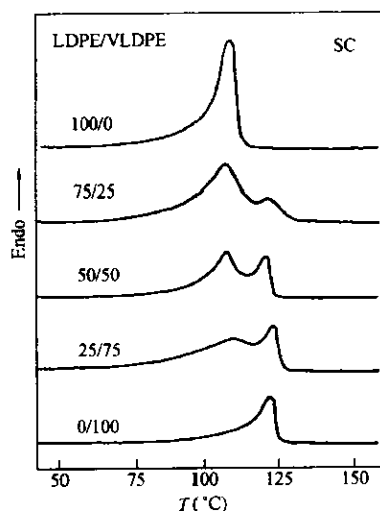


Fig. 7 DSC thermograms of LDPE/VLDPE blends

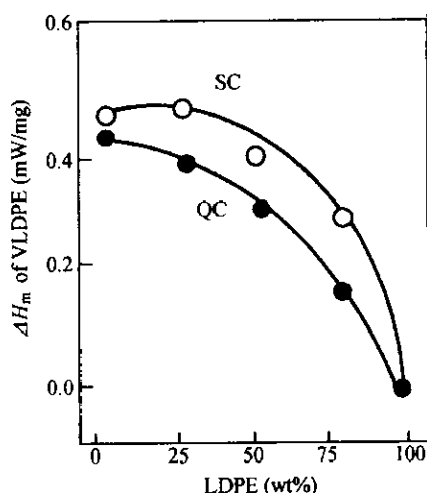


Fig. 8 ΔH_m of VLDPE in LDPE/VLDPE blends

REFERENCES

- 1 Tang T, Li H Y, Huang B T. *Macromol Chem Phys*, 1994, 195:2931~2945
- 2 Liu Shengsheng(刘胜生), Yu Guangqian(于广谦), Huang Baotong(黄葆同), *Chinese J Appl Chemistry(应用化学)*, 1995, 12:1~4
- 3 Liu Shengsheng(刘胜生), Yu Guangqian(于广谦), Huang Baotong(黄葆同), *Chinese J Appl Chemistry(应用化学)*, 1996, 13(4):110~112
- 4 Zhao Y, Liu S S, Yang D C. *Macromol Chem Phys*, 1997, 198:1427~1436
- 5 Liu Weidong(刘卫东). Postdoctoral work, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, 1997
- 6 Edward G H. *Brit Polym J*, 1986, 18:88~93
- 7 Alamo R, Mandelkern L. *J Polym Sci, Part B, Polym Phys*, 1986, 24:2087~2105
- 8 Glotin M, Mandelkern L. *Colloid Polym Sci*, 1982, 260:182~192
- 9 Luu D V, Carmon L, Lapeyre. *J Raman Spectrosc*, 1980, 9:172~175
- 10 Wang J G, Huang B T. *Polym Bull*, 1990, 24:241~246
- 11 Ree M H, Thein K, Stein R. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1987, 25:106~126
- 12 Wendt U. *J Mater Sci Lett*, 1988, 7:643~645
- 13 Donatelli A A. *J Appl Polym Sci*, 1979, 23:3071~3076
- 14 Hu S R, Kyu T, Stein R S. *J Polym Sci, Poly Phys Ed*, 1987, 25:71~78
- 15 Kyu T, Hu S R, Stein R S. *J Polym Sci, Poly Phys Ed*, 1987, 25:89~103

BLENDS OF VERY-LOW DENSITY POLYETHYLENE WITH
OTHER POLYETHYLENES

WANG Jianguo, LIU Yu, HUANG Baotong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

Abstract Compatibility of very low density polyethylene (VLDPE) with other commercial polyethylenes is studied by DSC, WAXD and SAXS. HDPE/VLDPE blends are compatible through cocrystallization. Copious amorphous part in VLDPE 'dissolves' the crystallite defects of HDPE, improving the latter's T_c , T_m and X_c . Half-width of HDPE's WAXD crystallite peaks becomes narrower, and unit-cell parameters show minimum values with composition. VLDPE and LLDPE are similar in structure, and they are cocrystalline compatible. Mutual interaction between LDPE/VLDPE is evidenced by the increase in unit-cell parameters and crystallite dimension, the appearance of two individual T_m 's, and the constantly higher T_c , T_m values of VLDPE and lower T_c , T_m of LDPE than expected of their composition. This is due to the continuous filling of LDPE into VLDPE occupying the space, forming separate incompatible system.

Key words HDPE/VLDPE blends, Very-low density polyethylene