

低密度聚乙烯/聚丙烯-聚乙烯共聚物 共混体系混溶性的研究*

吴 玮 陈 群** 杨 光

(华东师范大学分析测试中心, 上海 200062)

徐种德

(华东理工大学高分子材料系, 上海 200237)

摘 要 通过在溶液中混和, 然后采用将溶液冷冻干燥的方法, 获得低密度聚乙烯与聚丙烯-聚乙烯共聚物的共混物, 用 DSC 及洗提技术对其进行了表征, 讨论了配比及淬火条件对此共混体系混溶性的影响, 证明了通过冷冻干燥的方法可显著提高共混体系的混溶性。

关键词 低密度聚乙烯, 聚丙烯-聚乙烯共聚物, 溶液混合, 冷冻干燥, 混溶性, 示差扫描量热法, 洗提

对聚丙烯(PP)与聚乙烯(PE)共混体系的研究多年来一直受到人们的广泛关注, 其原因主要有: (1) PP 与 PE 都是有着优良价格性能比的大品种产品; (2) 两者在性能上存在一定的互补性; (3) 对该体系的研究对于高分子聚集态理论的发展有重要的意义。一般认为, PP 与 PE 是不相容的^[1,2], 所以通常工业上制备 PP-PE 共混产品时, 或加入乙丙橡胶(EPR)及类似的增容剂, 或对 PP 或 PE 进行改性, 例如通过采用嵌段或接枝共聚物代替均聚物, 以增强各组份间的相互作用。本文采用共聚改性的聚丙烯与低密度聚乙烯进行共混, 虽然这一体系经过许多学者的研究, 但所采用的共混方法多为本体熔融共混, 为了加深对这一体系的了解, 本文采用溶液混合并冷冻干燥这种特殊的共混方式, 以进一步考察不同的处理方法对该体系混溶性的影响。

对分散均匀的两种聚合物的混合溶液进行冷冻干燥, 常常可以产生具有独特性质的共混物体系。如将聚醋酸乙烯酯-聚甲基丙烯酸甲酯-苯体系冷冻干燥^[3]能产生具有单一中间玻璃化温度的亚稳态可混溶体系, 而将试样在玻璃化温度之上加热, 则发生相分离, 由此证实了冷冻干燥共混物的介稳态性质。另外, 冷冻干燥也可以增加聚甲基丙烯酸甲酯-聚苯乙烯体系(一个相容性极差的体系)的混溶性^[4]。而可混溶的聚苯醚-等规聚苯乙烯体系从稀溶液中冷冻干燥以后却产生相分离, 这种相分离可通过退火消除^[5]。最后这个例子据推测是由于大分子在稀溶液中的聚集趋势所引起。鉴于此, 我们在溶液混合时, 聚合物溶液体系选用较大浓度, 并采用了淬火并冷冻干燥的处理方法, 以便保存溶液状态下所获得的分散性并减少因后处理导致的进一步分相。

* 1997-05-05 收稿, 1998-06-22 修稿; 上海市教委曙光计划项目及国家自然科学基金项目(基金号 29504028)

** 通讯联系人

1 实验部分

1.1 样品制备

所用低密度聚乙烯(LDPE)为上海石化总厂产品,牌号 2F2B;PP 为燕山石化总公司产品,牌号 1330,为含有 30% PE 链段的共聚物,为了准确地表达样品的组成,该样品将用 PP-co-PE 表示.将不同配比的 PE、PP-co-PE 溶于 120℃ 的二甲苯中(配成约 10% 的溶液),恒温回流柔和搅拌 24h,将此溶液分别在冷水(14℃),冰盐水(-20℃),干冰甲醇(-70℃)以及液氮(-196℃)中淬火,除冷水淬火样品在室温下真空干燥外,其它淬火条件的样品均在冰盐浴(-20℃)中冷冻干燥.

1.2 DSC 测量

所用示差扫描量热仪为 METTLER TOLEDO 公司生产的 TA8000 DSC821e 型,样品用量约 10mg.测量步骤如下:对每个样品先进行升温测量,测量范围为 50~180℃,升温速率为 5℃ min⁻¹,随后进行结晶放热曲线测定,降温速率为 20℃ min⁻¹,当温度下降至 50℃ 时,重复升温测试,条件不变.

1.3 洗提

将约 100mg 粉末样品用 300 目铜网包裹,在 76.0±0.1℃ 的二甲苯(约 50mL)中回流搅拌 12h,真空干燥至恒重后称量并计算洗提量.

2 结果与讨论

图 1 为冰盐水淬火的 LDPE/PP-co-PE 共混物的 DSC 谱图.由于第一次升温后降温的过程,其效果可以认为是对样品进行了一次本体熔融共混,所以可通过对第一次升温谱图与第二次升温谱图的比较,来研究溶液共混并冷冻干燥与熔融共混对共混物混溶性影响的差异.由图 1 可以看到,在 LDPE 含量小于 25% 时,第一次升温图中的 PE 部分(包括 LDPE 与共聚物中的 PE 链段)为单峰,而第二次升温谱图中 PE 部分则有两个峰出现,分别对应了熔点较低的 LDPE 部分和熔点较高的共聚物中的 PE 链段部分.

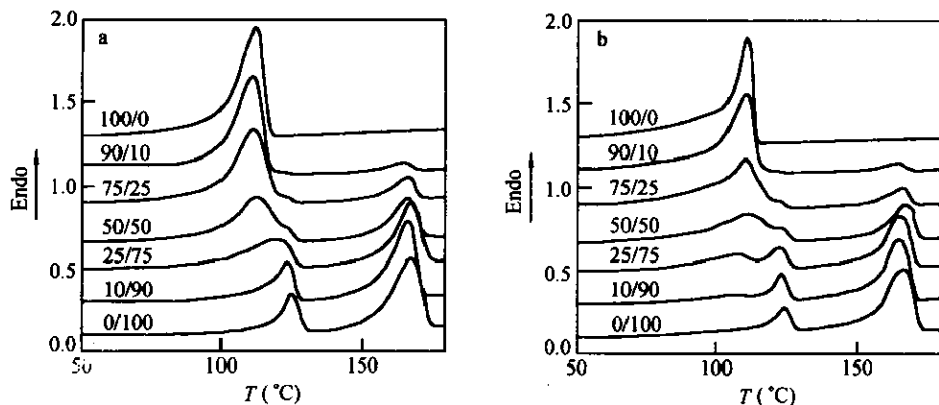


Fig.1 DSC thermograms of the -20℃ quenched LDPE/PP-co-PE blends; (a) first heating trace; (b) second heating trace. The composition ratios are indicated in the figure

第一次升温谱图中单个熔融峰的出现说明共混体系中 LDPE 与共聚物中的 PE 链段可能形成了共晶,同时也说明淬火并冷冻干燥在一定程度上保留了溶液时的均匀状态,使共混体系混溶性较好,而升温后再降温,则破坏了这种亚稳态结构,使得相分离加剧.当 LDPE 含量大于 25% 时,第一次升温谱图仍为单峰,只是在 123℃ 左右出现一个“肩膀”,而第二次升温谱图中这一“肩膀”明显突起.这说明当 LDPE 含量大于 25% 时,溶液混合并冷冻干燥仍能保留共混物一定的混溶性,但也由此可见 LDPE 与 PP-co-PE 的相互作用是有一定限度的.当 LDPE 含量较低时,它与共聚物相互作用较强^[6],容易与嵌段共聚物中的 PE 链段形成共晶;随着 LDPE 含量的增加,LDPE 自聚集的趋势增加,则会逐渐形成一个独立的相,与共聚物的相互作用逐渐减弱,形成共晶的可能性也随之降低.

图 2 为液氮淬火的不同配比的 LDPE/PP-co-PE 共混物的 DSC 谱图,谱图中 PE 部分第一次升温与第二次升温的峰型变化趋势与图 1 相同,因此我们得出:不论是冰盐水淬火还是液氮淬火,冷冻干燥方法都能使 LDPE/PP-co-PE 产生一个亚稳态的具有一定混溶性的共混体系,而这种亚稳态经过升温处理(如果不经历淬火)可转变为稳定的相分离体系.

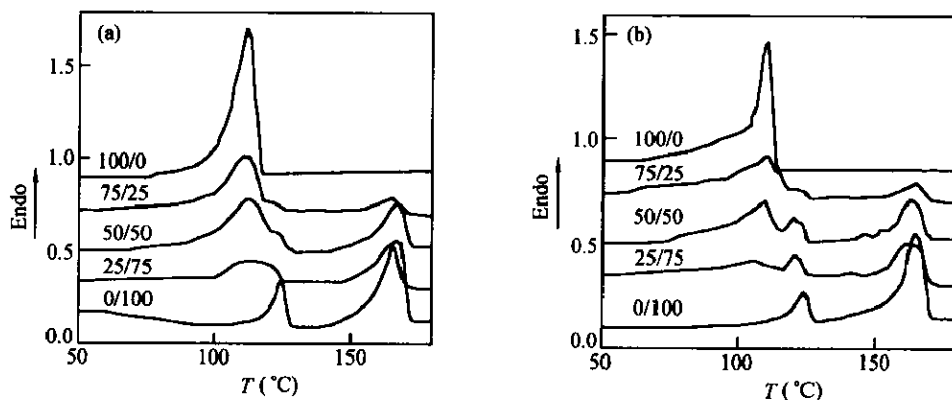


Fig. 2 DSC thermograms of the -196°C quenched LDPE/PP-co-PE blends; (a) first heating trace; (b) second heating trace. The composition ratios are indicated in the figure

汪晓东等^[7]也对类似的体系作了研究,他们用 PP1330 与超高分子量 PE(UHMWPE)挤出机共混,发现 DSC 谱图中原先 UHMWPE 仅有一个 140℃ 处的峰,在共混后又产生了一个 125℃ 的峰.他们认为 PE 部分出现的双峰是因为 UHMWPE 与长链的 PP 分子共同组成网络结构,当两种链段进入同一球晶结构生成复合共晶,使得熔点显著下降.同时他们报导的 100% PP1330 的 DSC 升温谱只有一个 165℃ 处的 PP 峰.而从图 1 我们看到,100% 的 PP1330 嵌段共聚物,其 DSC 升温谱为双峰,一个是在约 124℃ 的 PE 峰,另一个为约 166℃ 的 PP 峰.因此我们认为汪晓东等人得到的 DSC 谱图中 125℃ 处的峰其实对应的是 PP1330 中的 PE 链段部分.

为了确证由 DSC 分析所得的结论,我们用洗提方法对不同淬火条件的共混物进行了研究.当共混体系的混溶性较好时,聚合物间的相互作用较强,则要将其中一个聚合物单独洗出较为困难,反之则较为容易.由于 LDPE 的溶解温度低于 PP,因此当选定了溶剂和

洗提温度,就可通过计算 LDPE 的洗出量来定性比较淬火条件对于共混体系混溶性的影响.我们选用二甲苯作溶剂,经过多次试验,确定洗提温度为 76℃.在这种条件下洗提 12h,以冰盐水淬火的样品为例,纯的 LDPE 洗提量为 100%,纯的 PP-co-PE 洗提量约为 4%.后者产生的原因可以认为是因为共聚物 PP-co-PE 由于实际生产的原因,其实是含有 EPR, PE 等多种组分的共混物^[8].图 3 为 LDPE/PP-co-PE 配比为 1:1 的样品经不同淬火处理后洗提的结果.其中,等温结晶的样品是将样品在 120℃ 的二甲苯中恒温回流搅拌 24h 后,置于 60℃ 的烘箱中一星期后所得.可以看到,等温结晶样品的洗提量接近 LDPE 含量,而其它淬火条件的样品洗提量明显小于 50%,说明溶液混合并冷冻干燥的方法的

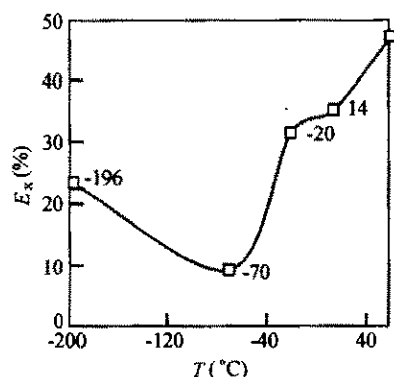


Fig. 3 The variation of extraction amount of LDPE/PP-co-PE (1:1) blends with preparing conditions, where the data marks represent the crystallization temperatures

确可以提高样品的混溶性,从而证实了 DSC 实验的结论.其中,在干冰甲醇浴(-70℃)中淬火的样品,洗出量最少.相比之下,常温结晶以及冰盐水淬火的样品洗出量较大,这说明常温结晶的样品较低温淬火的分相严重.但液氮淬火的样品洗出量介于冰盐水淬火及干冰甲醇淬火样品之间,这说明在 LDPE/PP-co-PE 配比为 1:1 时,各种淬火条件中干冰甲醇浴最有利于获得较好的混溶性.而液氮淬火样品洗出量较干冰甲醇浴淬火的大,我们认为这是由于在极低温度淬火时,聚合物产生大量的微晶,导致分相较干冰甲醇浴淬火样品严重,混溶性下降的缘故.在实验中,聚合物溶液经液氮淬火后所得到的的确是外观象蔗哩的冻凝胶.

综上所述,我们认为:(1)在应用溶液法对 LDPE 和 PP-co-PE 进行共混时,冷冻干燥可以明显地提高共混物的混溶性,并可能促使 LDPE 与共聚物中的 PE 部分产生共晶;(2)配比对共混体系混溶性有着较大的影响.在 LDPE 比例较低时,随其含量的增加,LDPE 与共聚物间的相互作用较强,容易与嵌段共聚物中的 PE 链段形成共晶;随着 LDPE 含量的进一步增加,LDPE 自聚集的趋势增加,则会逐渐形成一个独立的相,与共聚物的相互作用逐渐减弱,形成共晶的可能性也随之降低;(3)淬火温度越低,则共混体系分相程度越小,但当低到液氮温度时,则可能由于形成微晶的原因,导致混溶性降低.

REFERENCES

- 1 Rajasekaran J J, Curro J C, Honeycutt J D. *Macromolecules*, 1995, 28: 6843~6853
- 2 Miles I S, Rostami S. *Eds Multicomponent Polymer Systems*. Harlow: Longman, 1992. 17~62
- 3 Ichihara S, Komatsu A, Hata T. *Polym J*, 1970, 2: 640~643
- 4 Shultz A T, Mankin G I. *J Polym Sci, Polym Symp*, 1976, 54: 342~360
- 5 Berghmans H, Overbergh N. *J Polym Sci, Polym Phys Ed*, 1977, 15: 1757~1767
- 6 Wu Wei (吴玮), Chen Qun (陈群), Yang Guang (杨光) et al. *Proceedings of the 9th Conference of Chinese Society of Magnetic Resonance*. Chengde: 1996. 171~172
- 7 Wang Xiaodong (汪晓东), Li Hangquan (励杭泉), Jin Riguang (金日光). *Acta Polymerica Sinica (高分子学报)*, 1994,

(4):486~490

- 8 Sun Zhenhua(孙振华), Yu Fusheng(余赋生), Qi Yuchen(秦玉臣). *Acta Polymerica Sinica*(高分子学报), 1991, (2): 143~152

THE COMPATIBILITY OF LDPE/PP-*co*-PE BLEND SYSTEMS

WU Wei, CHEN Qun, YANG Guang

(*Analytical Center, East China Normal University, Shanghai 200062*)

XU Zhongde

(*Department of Polymer Science & Engineering, East China University of Science & Technology, Shanghai 200237*)

Abstract LDPE/PP-*co*-PE blends are prepared by solution blending and freeze-drying, and characterized by DSC and selective extraction. The dependence of compatibility of the blend system on composition and quench conditions is discussed. Freeze-drying is demonstrated to be a useful method to promote the compatibility of the blend system.

Key words LDPE, PP-*co*-PE, Solution blending, Freeze-drying, Compatibility, DSC, Extraction