

IPP/HDPE/EPDM 三元共混体系的组分分布、 相容性和结晶行为*

汪道明** 张志平 应圣康

(华东化工学院材料科学研究所,上海,邮政编码: 200237)

摘 要

用 DSC、 ^{13}C -NMR、SEM 和 WAXD 等方法研究了 IPP/HDPE/EPDM 三元共混体系的组分分布、相容性和结晶行为。实验结果表明, EPDM 与 PE 组分的相容性优于与 PP 组分的相容性, 多数 EPDM 分子链段能够分布在 PE 组分中; EPDM 含量为 15% 时, 共混物相容性最好, SEM 照片呈现晶体微区的互连或网络状结构; 随 EPDM 含量增加, 总结晶度 X_C 减小, 其中 PE 组分结晶度 X_{CE} 有较大幅度地降低, PP 组分结晶度 X_{CP} 基本没有变化, 这可以根据 EPDM 和 PE、PP 之间相容性的差异以及 PE、PP 两组分在冷却过程中不同的结晶行为来解释。

关键词 三元共混物、组分分布、相容性、结晶行为

共混是聚合物改性的一种重要方法, 其实质是靠大分子自身运动和在外力作用下各组分互相渗透、互相分散、互相粘接的物理混合过程。多数情况下, 两种聚合物共混在热力学上是不相容的, 这就排除了形成完全均相共混物的可能性。实际上, 共混物具有一定微相大小的两相结构区是我们所需要的。然而, 两相间的界面状况对共混物性能影响很大, 比如界面张力大, 两相之间粘附力就差。这种界面张力加上高粘度, 不但影响共混体系的相容性和组分之间的相互分布, 而且影响结晶性聚合物组分的结晶行为, 导致在后加工或使用中稳定性不好, 产生相分离或分层现象。

聚烯烃是一类用途广泛的高分子材料, 近年来国内外十分重视其共混改性工作, 以扩大聚烯烃的应用范围。在聚烯烃共混物中加入起相容剂作用的第三组份——乙丙共聚物, 旨在改善共混物的某些性能。尽管 Nolliey 等^[1-9]对聚丙烯、不同类型聚乙烯和乙丙共聚物的共混体系进行了研究, 但都未涉及乙丙共聚物在共混体系中分布情况所起到的相容剂作用。本工作的目的是用 DSC、 ^{13}C -NMR、SEM 和 WAXD 等方法, 对引入三元乙丙橡胶 (EPDM) 后它在等规聚丙烯 (IPP)、高密度聚乙烯 (HDPE) 组分中的分布进行了研究, 同时还探讨了 IPP/HDPE/EPDM 三元共混体系的相容性和结晶行为。

* 1989年12月10日收到; ** 现在安徽省安庆石化总厂研究院工作。

实 验 部 分

1. **原料** IPP, 扬子石化公司生产, 牌号 F300, 密度 0.91g/cm^3 , MI 为 1.5; HDPE, 高桥石化公司产品, 牌号 J-2, 密度 0.94g/cm^3 , MI 为 0.6; EPDM 为日本三井公司产品, $C_3=35.0\text{mol}\%$ 。

2. **样品制备** 共混样品在 Haake Buehler System 40 混合器中制备, 其组成按重量百分数计算。共混温度 180°C , 转速 60rpm, 共混时间 12min。

3. **DSC 试样和实验仪器** 试样用 $150 \times 150 \times 1\text{mm}$ 的模具模压得到, 模压温度 185°C , 模压时间 10min, 取出后冷压至室温。DSC 测试仪器为 Du Pont 1090 热分析仪, 称取试样约 8mg, 测试温度范围 -150°C — 260°C , 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

4. **^{13}C -NMR 测定** ^{13}C -NMR 测定用 WP-100SY NMR 仪, 质子宽带去偶, 采用反门控技术。观察频率 25.2MHz, 谱宽 4000Hz, 脉宽 7MS (约 30°)。为了消除 NOE 效应, 考虑了纵向弛豫时间 (T_1)。溶剂: CCl_4 , 试样浓度约 7%, 用氘代氯仿试剂锁场, 室温测定。

5. **SEM 试样及仪器** 模压试样用二甲苯蒸汽或溶液刻蚀, 表面真空镀金, 备电镜观察、拍照。测试仪器为日本 JEM-200CX 型电子显微镜的 ASID 扫描系统, 加速电压 40kV, 低放模式。

6. **WAXD** 用 YS-1 X-射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 辐射, Ni 滤波, 工作电压 35kV, 工作电流 15mA, 扫描范围 $6-35^\circ(2\theta)$, 扫描速率 $2^\circ/\text{min}$ 。试样与 DSC 试样相同。

结 果 与 讨 论

图 1 是 IPP、HDPE 和三元共混物的 DSC 曲线。所有共混物均有两个明显的熔融峰, 对应于 PE 和 PP 组分的熔点, 这意味着共混物为非均相体系, 存在相分离。比较不同 EPDM 含量共混物中 PE、PP 组分的熔融温度和纯 PE、PP 的熔融温度, 发现共混使 PE 组分峰温 T_m 下降得较多, 达 10°C 左右, 而 PP 组分熔融峰温度 T_m 降低较少(表 1)。对于起始熔融温度 T'_m (由峰的前部斜率最大处作切线与基线延长线交点所对应的温度作为 T'_m), PE 组分与 PP 组分表现出相反的结果, 共混使前者温度降低, 而使后者温度提高。我们认为这与共混试样结晶过程有关。当试样冷却时, 一般 PP 组分先结晶, 而

表 1 PP、PE 及共混物的熔融温度

共混物组成(wt%) PP/HDPE/EPDM	PE		PP		温差	
	$T'_m(^\circ\text{C})$	$T_m(^\circ\text{C})$	$T'_m(^\circ\text{C})$	$T_m(^\circ\text{C})$	$\Delta T'_m(^\circ\text{C})$	$\Delta T_m(^\circ\text{C})$
0/100/0	130.6	150.2				
100/0/0			156.9	172.3		
50/50/0	126.8	139.9	160.8	171.5	34.0	31.6
45/45/10	128.3	141.5	161.6	171.2	33.3	29.7
42.5/42.5/15	128.1	141.5	160.9	170.1	32.8	28.6
35/35/30	127.1	140.4	164.7	173.8	37.6	33.4

注: T'_m 为熔融峰的起始温度, $\Delta T'_m$ 为 PP、PE 两组分 T'_m 之差值;

T_m 为峰顶温度, ΔT_m 为 PP、PE 两组分 T_m 之差值。

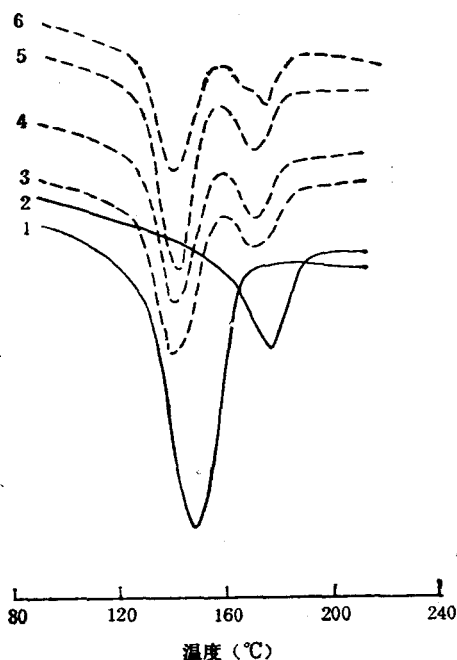


图1 PP、PE 和三元共混物的 DSC 曲线
PP/HDPE/EPPM
(1)0/100/0; (2)100/0/0;
(3)50/50/0; (4)45/45/10;
(5)42.5/42.5/15; (6)35/35/30.

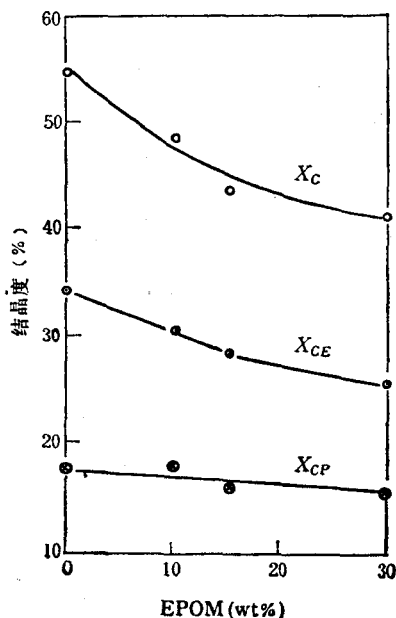


图2 共混物的结晶度随组成变化

此时 PE 组分仍处于熔融状态,其热量使得 PP 组分一方面比较充分地结晶,另一方面在比纯 PPT_m 稍高的温度时便完成结晶;当 PP 组分结晶完成后,其晶体分布在 PE 组分中间,阻碍了 PE 结晶,同时使其结晶速度缓慢,导致在比纯 PE T_m 稍低的温度下完成结晶。从表 1 还可以看出,在 15% EPDM 时,共混物的 $\Delta T'_m$ 和 ΔT_m 均有极小值,似乎可以作为该组成共混物相容性较好的一个依据。图 2 所示的共混体系结晶度与组成的关系,是通过 DSC 测定的熔融热计算得到。 X_{CE} 、 X_{CP} 分别代表共混物中 PE、PP 组分的结晶度,两者之和为总结晶度 X_C 。随 EPDM 含量增加, X_C 呈下降趋势,起始随 EPDM 含量增加, X_C 降低较多,随后趋于缓慢。考察两个组分 X_{CE} 、 X_{CP} 的变化,共混以后 X_{CE} 下降较多,当 EPDM 从 0 增加到 30% 时, X_{CE} 降低 10% 左右;而 X_{CP} 基本没有变化,说明引入 EPDM 对 PE 组分结晶度影响大。这种结果可以从以下两个方面来考虑。首先,EPDM 和 PE、PP 的相容性问题。就 PP/PE/EPDM 共混体系,PP、PE 为半晶性高聚物,EPDM 为非晶高聚物,用 χ_{AB} 可以判断 PP、PE 的非晶部分和 EPDM 相容性的大小。本文根据 Krause 方法^[10]计算 PE、PP 和 EPDM 的 δ 值,分别为 8.83、7.82 和 8.36 (cal/cm³)^{1/2}, $\chi_{PE-EPDM}$ 和 $\chi_{PP-EPDM}$ 分别为 0.0368 和 0.0486,这表明一方面 PP、PE 和 EPDM 存在着部分互溶,另一方面,PE 与 EPDM 之间的相容性比 PP 与 EPDM 之间相容性要好。本实验使用乙烯含量为 65mol% 的 EPDM,用

^{13}C -NMR 研究了它的序列分布, 得到表 2 所示的结果。几种序列分布的定义参见文献 [11, 12]。从表中能够看出, EPDM 分子中的大部分乙烯单体实际上是以长度不等的嵌

表 2 EPDM 的序列分布

项目	连续 i 个乙烯单体分布 (E_i)			连续亚甲基数均序列长度		
	E_1	E_2	$E \geq 3$	\bar{n}_0	\bar{n}_1	
EPDM	0.11	0.15	0.74	4.6	5.6	
项目	连续亚甲基序列分布 (X_i)					
	X_1	X_2	X_3	X_4	X_5	$X \geq 6$
EPDM	0.21	0.10	0.18	0.10	0.13	0.28

段排列, 一旦与 PE、PP 共混, 这部分乙烯单体与 PE 组分具有较好的相容性; 同时, 对于等量 PE、PP 共混物, 可以认为 EPDM 分子链段多半分布在 PE 组分中, 因而 PE 分子链的集结和排列受到了 EPDM 分子链的阻碍, 致使结晶缺陷增加, 结晶度显著降低。其次, 共混样品冷却过程的影响, 已如前所述。因此, EPDM 的加入对 X'_{CE} 影响较大。若扣除共混物中 EPDM 部分来看 X'_{CE} (PE 组分的结晶部分占 PE 组分的百分数) 和 X'_{CP} (PP 组分的结晶部分占 PP 组分的百分数) 的变化 (图 3), 发现在 EPDM 为 15% 时, X'_{CE} 和 X'_{CP} 均有极小值, 说明该组成时, EPDM 对 PE 和 PP 影响最大, 不难用相容性的差异来解释这种现象。

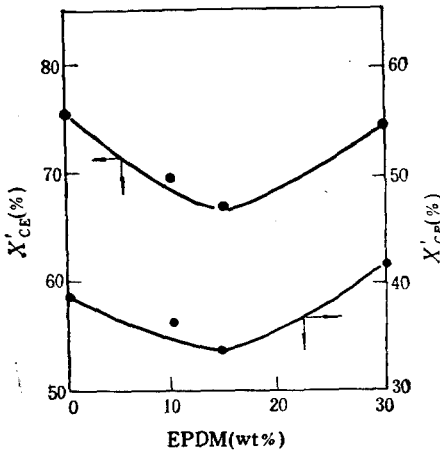


图 3 X'_{CE} 、 X'_{CP} 随组成变化

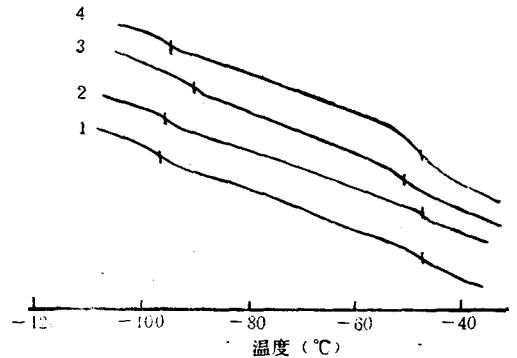


图 4 不同 EPDM 含量的共混物玻璃化温度 T_g 变化
1. 50/50/0; 2. 45/45/0;
3. 42.5/42.5/15; 4. 35/35/30.

图 4 为共混物组成改变时的两个 T_g 变化情况。由于 EPDM 和 PP 的 T_g 接近, 在图中仅反映出一个 T_g 。可以看出, 引入 EPDM 到共混体系中, ΔT_g 减小, EPDM 在共混体系中充当了一种相容剂, 改善了体系的相容性。当然, EPDM 和 PP 或 PE 之间相容性或链段溶解度不同, 它取决于分子参数, 如乙烯含量, 分子量, EPDM 中第三单体类型及含量, 乙烯和丙烯链段的立构嵌段长度^[9]。EPDM 为 15% 时, 共混物 ΔT_g 最小, 与 X'_{CP} 、 X'_{CE} 结果一致, 说明相容性最好。可以认为这是 EPDM 对该共混体系的临界含量。

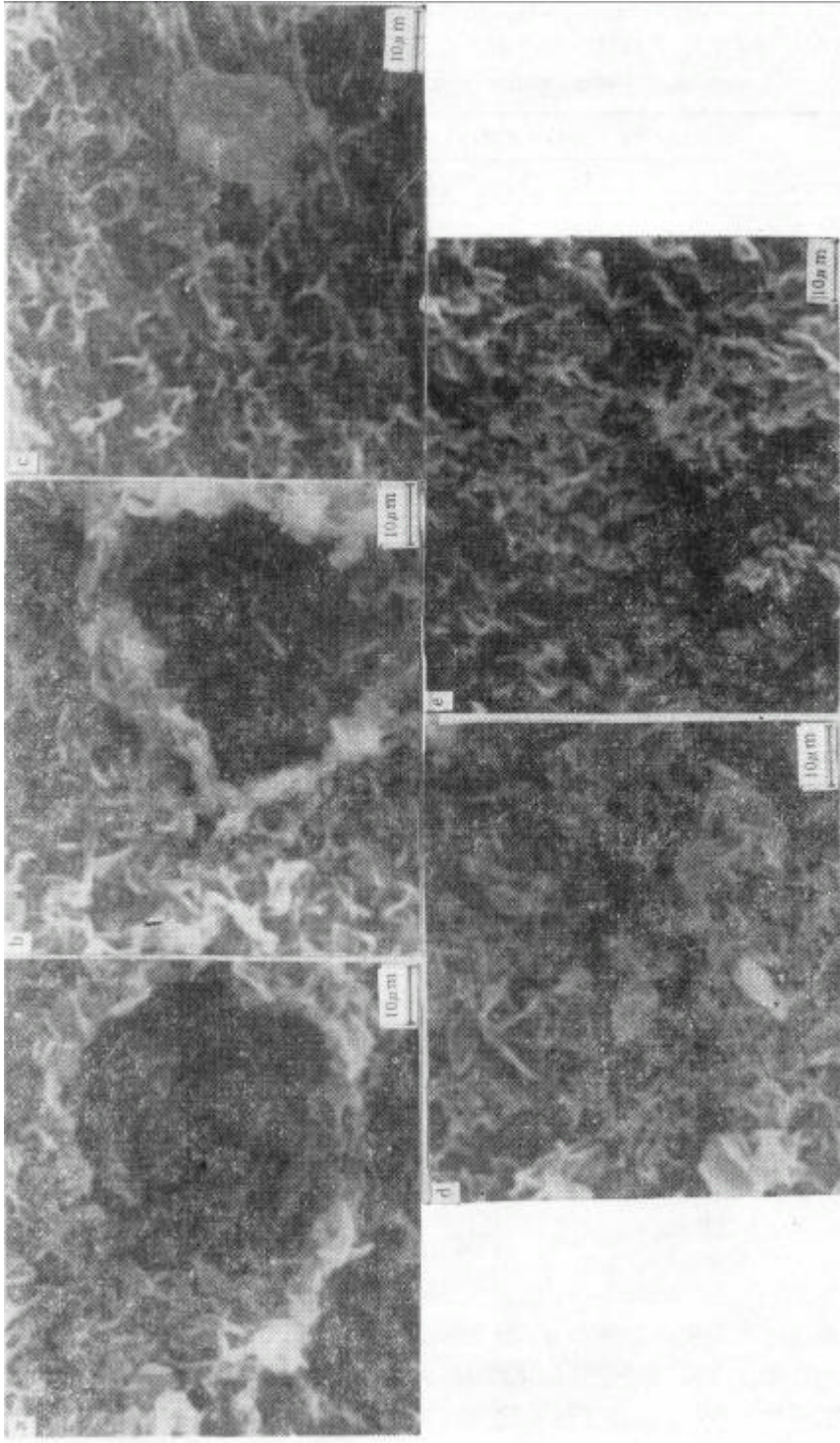


图 5 PP/PE/EPDM 共混物的 SEM 照片

PP/PE/EPDM (wt%)

a: 50/50/0; b: 47.5/47.5/5; c: 45/45/10; d: 42.5/42.5/15; e: 35/35/30.

低于这个值, EPDM 不足以使 PE、PP 组分全部界面增容, 界面层厚度变薄, 此时 PE、PP 两相之间不具有较好的粘合力。当超过临界含量时, EPDM 的一部分作为相容剂起

到增容效果,多出部分以独立相存在于体系中,其结果导致相分离程度增加。由于 EPDM 为 15% 的共混物相容性最好,从而解释了前面提出的在该组成时 X'_{CE} 和 X'_{CP} 有极小值。

等量 PE、PP 的不同组成三元共混物的扫描电镜结果见图 5、图 6。图 5-a 为 PP/PE 共混物,存在较大的空洞,小棒状 PE、球晶 PP 分布不均匀,晶区上下呈现层状重叠结构; EPDM 为 5% 时(图 5-b)情况有所改善,但不明显; EPDM 为 10% (图 5-c),仍可看到小棒状 PE 及大块 PP 结晶,且层次仍重叠。15% EPDM (图 5-d)时,形态发生明显变化,单独的小棒状结晶和晶区层次基本消失, PE、PP 晶体分布较均匀,体系呈现晶体微区的互连或网络状结构,这以不同放大倍数的 SEM 照片看得更清楚(图 6), PE 晶体构成一个网状结构, PP 晶体较均匀分布在网状结构中间,表明在该组成时共混物的相容性最好。当 EPDM 达到 30% 时(图 5-e), PE、PP 晶体以富集的方式分布在无定形区,晶体分布的均匀性变差。

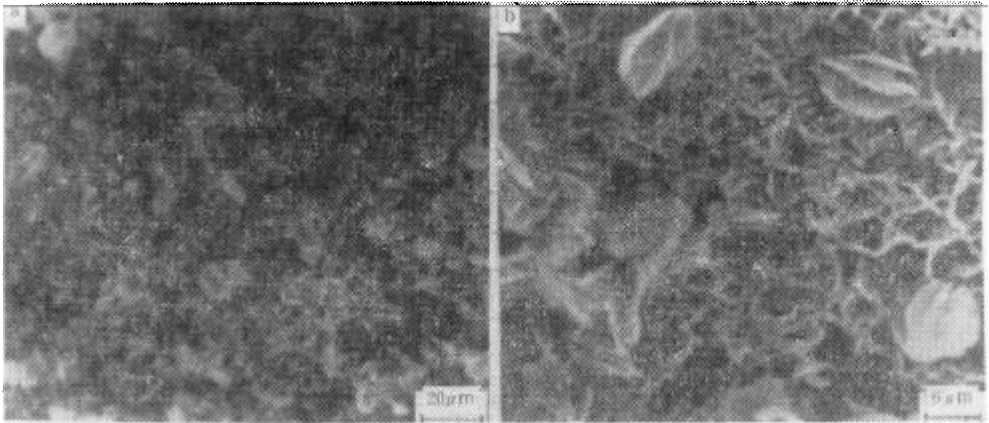


图 6 42.5/42.5/15 的 SEM 照片

图 7 是等含量 PE、PP 的三元共混物 WAXD 谱图。从峰的位置可以确定衍射峰的归属,衍射峰在 17° 附近为 PP 的(040)晶面,在 23.5° 左右为 PE 的(200)晶面, 21.5° 左右的衍射峰为 PP 的(111)、(041)、(131)晶面和 PE 的(110)晶面重叠的结果。考虑到 WAXD 实验中样品厚度和照射面积没有差别,采用由每个衍射峰顶点到峰的两侧最低值的连线中点的距离作为晶面衍射强度的量度,然后与 PP/PE/EPDM = 50/50/0 共混物晶面衍射强度之比值,来反映不同共混物几种晶面衍射强度的变化,结果见表 3。对重叠峰,其强度随 EPDM 增加而减小,表明三元共混不利于这些晶面的生长;而 PE (200) 峰和 PP(040) 峰分别在 EPDM 为 5%、10% 时出现极大值,然后下降,说明在低 EPDM 含量时,不利于重叠峰晶面生长,相反却加速了(200)和(040)晶面生长,当 EPDM 含量较高时($\geq 15\%$),对所有晶面生长均有抑制作用。可能的解释是,对于 PE (200) 晶面,PE 晶体中存在有 EPDM 的乙烯链段,这样穿过 PE 晶体的 EPDM 分子起到串联棒的作用^[13],使 PE 分子排列更趋规整性,因而(200)晶面强度增大。随着 EPDM 含量增加,尽管也存在上述效应,但 PE 组分含量降低占主导因素,体系中结晶部分减少,空间更多地被 EPDM 占据,因此(200)晶面强度降低。同样,对 PP(040) 晶面,由于 EPDM 中丙烯链段的作用,存在着与 PE(200) 晶面相似的结果。当然,EPDM 中

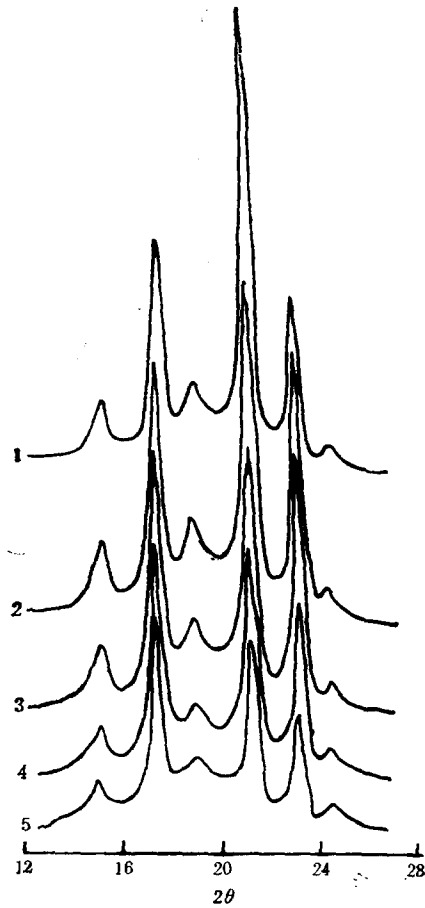


图7 共混物的 WAXD 谱图

PP/PS/EPDM

1.50/50/0; 2.47.5/47.5/5; 3.45/45/0; 3.42.5/42.5/15; 5.35/35/30.

单体含量的差别,导致在不同 EPDM 含量出现峰强度的极大值。值得注意的是,虽然不同 EPDM 含量对三元共混物各个晶面产生不同的影响,但随 EPDM 含量增加,结晶部分减少, X-衍射图中非晶部分衍射强度增加,其结果使结晶度降低,这与 DSC 结果相符合。从表 3 还可以看出, PE(200) 晶面强度变化较大,最大比值与最小比值之差达到 1.03,而 PP(040) 晶面仅为 0.21,因此, WAXD 也说明了 EPDM 对共混物中 PE 组分结晶行为的影响比 PP 组分大得多。

表3 共混物不同晶面 X-射线衍射峰高比值

共混物组成 (wt%) (PP/PE/EPDM)	PP (040)	PP + PE (111,041,131) + (110)	PE (200)
50/50/0	1.00	1.00	1.00
47.5/47.5/5	1.12	0.71	1.74
45/45/10	1.16	0.53	1.59
42.5/42.5/15	1.05	0.46	1.05
35/35/30	0.95	0.38	0.71

致谢 高永祺、徐德文和万雨南等同志为本工作的顺利进行提供了帮助。

参 考 文 献

- [1] Nolley, E., Barlow, J. W., and Paul, D. R., *Polym. Eng. Sci.*, **1980**, 20, 364.
- [2] Stehling, F. C., Huff, T., Speed, C. S., and Wissler, G., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1981**, 26, 2693.
- [3] Bartlett, D. W., Barlow, J. W., and Paul, D. R., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1982**, 27, 2351.
- [4] D'Orazio, L., Greco, R., Mancarella, C., Martuscelli, E., Ragosta, G., and Silvestre, C., *Polym. Eng. Sci.*, **1982**, 22, 536.
- [5] D'Orazio, L., Greco, R., Martuscelli, E., and Ragosta, G., *Polym. Eng. Sci.*, **1983**, 23, 489.
- [6] Dumoulin, M. M., Fraha, C., and Utracki, L. A., *Polym. Eng. Sci.*, **1984**, 24, 1319.
- [7] Chiu, W. Y. and Fang, S. J., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1985**, 30, 1473.
- [8] Ha, C. S. and Kim, S. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1988**, 35, 2211.
- [9] Ha, C. S. and Kim, S. C., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1989**, 37, 317.
- [10] Krause, S., *J. Macromol. Sci., -Rev. Macromol. Chem.*, **1972**, 7, 251.
- [11] 罗广荣等, 科学通报, **1981**(2), 97.
- [12] Randall, J. C., *Macromol.*, **1978**, 11, 33.
- [13] 徐德、董孝理、蔡瞭原、刘光琳, 高分子学报, **1987**(5), 337.

THE COMPONENT DISTRIBUTION, COMPATIBILITY AND CRYSTALLIZATION BEHAVIOR OF IPP/HDPE/EPDM TERNARY BLENDS

WANG Daoming, ZHANG Zhiping and YING Shengkang

(Institute of Materials Science and Engineering, East China University of Chemical Technology, Shanghai Post code: 200237)

ABSTRACT

The component distribution, compatibility and crystallization behavior of the polyolefin blends of isotactic polypropylene (IPP), high density polyethylene (HDPE) and ethylene-propylene-diene terpolymer (EPDM) were investigated by means of differential scanning calorimetry (DSC), ^{13}C -nuclear magnetic resonance (^{13}C -NMR), scanning electron microscopy (SEM) and wide-angle X-ray diffraction (WAXD). EPDM with high ethylene content was more compatible with PE component than PP component in the blends and its molecular segments mostly distributed in PE component. The ternary blend containing 15% of EPDM had best compatibility, exhibiting a interconnecting structure of domains of crystals in the SEM micrograph. The overall crystallinity (X_c) decreased with increasing EPDM content, which was ascribed to the facts that the crystallinity of PE component (X_{cE}) decreased significantly and that of PP component (X_{cP}) was almost unchanged. The results were explained on the basis of the difference in compatibility of EPDM with PE and PP as well as the different crystallization behavior of semicrystalline components in the course of cooling.

Key words Ternary blends, Component distribution, Compatibility, Crystallization behavior