

## 线性低密度聚乙烯/橡胶共混体系的相容性研究\*

卢琰 秦川 景遐斌\*\* 黄葆同

(中国科学院长春应用化学研究所高分子物理联合开放实验室, 长春, 邮政编码: 130022)

### 摘 要

本文用 FTIR-ATR 方法考察了线性低密度聚乙烯与天然橡胶 (NR) 及丁苯橡胶 (SBR) 两个共混体系, 发现 NR 的  $835\text{cm}^{-1}$  和 SBR 的  $964\text{cm}^{-1}$  两个吸收峰因与聚乙烯共混而增高变窄, 说明聚乙烯的非晶链段和橡胶分子之间存在一定程度的相互作用。

**关键词** 聚乙烯/橡胶共混、线性低密度聚乙烯、天然橡胶、丁苯橡胶、红外光谱

傅里叶变换红外光谱法研究带羰基、酯基、酰胺基等的高聚物共混体系的相容性, 近年来已有许多报道, Coleman 等人对此做了专门的综述<sup>[1]</sup>, 但对没有这类基团的烯类和双烯类聚合物共混体系, 研究其相容性的工作不多, 用红外方法研究的更少。

本文主要采用 FTIR-ATR 方法, 考察了线性低密度聚乙烯 (LLDPE) 与天然橡胶 (NR) 及丁苯橡胶 (SBR) 两个共混体系, 用红外光谱的变化揭示了两组份间一定程度的互相作用。动态力学的实验结果, 部分地支持红外光谱法得出的结论。

### 实 验 部 分

本文所用的 LLDPE 样品为美国联合碳化物公司的产品,  $[\eta]_{\text{甲苯}}^{35^\circ\text{C}} = 17.08\text{dl/g}$ 。NR 为进口二号烟片,  $ML_{1+4}^{100^\circ\text{C}} = 83$ ,  $[\eta]_{\text{甲苯}}^{25^\circ\text{C}} = 55.3\text{dl/g}$ 。SBR 由吉林化学工业公司提供。

LLDPE 与 NR 或 SBR 的共混在密炼机中进行。先将 LLDPE 在  $135^\circ\text{C}$  预热至熔融, 然后加入 NR 或 SBR 以及防老剂等, 充分混和至均匀, 挤出冷却。共混样品在  $145^\circ\text{C}$  油压机中预热 10 分钟, 表压  $100\text{kg/cm}^2$  下模压 5 分钟, 取出后在室温下冷却, 所得薄片状样品供红外和动态力学测量。该样品在  $140^\circ\text{C}$  烘箱中加热至聚乙烯熔化, 然后在液氮中淬火或在烘箱中缓慢冷却至室温, 供红外或 DSC 测量用。变温红外光谱样品用溶液浇铸法制备, 即将热共混样品溶在十氢萘 ( $120^\circ\text{C}$ ) 中, 涂在 KBr 晶片上, 再加热抽真空除去溶剂。

红外光谱测量在 DIGILAB FTS-20E 红外光谱仪上进行, 使用 ATR 附件, 全反射晶片材质是 KRS-5, 尺寸是  $45 \times 20 \times 2\text{mm}$ , 斜面夹角  $45^\circ$ 。记谱分辨率  $4\text{cm}^{-1}$ , 扫描

\* 1988年11月15日收到, 1990年1月修改完毕; 国家自然科学基金资助项目; \*\* 通讯联系人。

累加 20 次。变温红外实验记录透射光谱,在 PERKIN-ELMER 的 580B 上进行,分辨率约  $2\text{cm}^{-1}$ ,扫描速度约  $100\text{cm}^{-1}/\text{min}$ 。使用可变温样品池,温度控制在  $140 \pm 1^\circ\text{C}$ 。

NR 态力学测量分别在自制扭摆仪和 DDV-II-EA 粘弹谱仪上进行。用 PERKIN-ELMER 的 DSC-2C 仪器测量样品中聚乙烯的结晶度  $\chi_c$ , 计算公式是  $\chi_c = \Delta H_m / (\Delta H_m^\circ \times \text{PE}\%)$ , 其中纯 PE 单晶的熔融热  $\Delta H_m^\circ$  取  $70.03$  卡/克,  $\Delta H_m$  是实测熔融热,  $\text{PE}\%$  是样品中 LLDPE 的重量分数。

## 结果与讨论

图 1 给出了纯 LLDPE、NR 和 PE/NR = 80/20 样品的 FTIR-ATR 光谱。共混物光谱 B 和纯 NR 光谱 C 相比, NR 的  $835\text{cm}^{-1}$  带 (NR 中  $=\text{CH}$ -红外变角振动) 的强度(以  $1375\text{cm}^{-1}$  为内标的相对峰高)及半高宽度发生有规律的变化,见表 1 和图 2。

聚乙烯在  $1375\text{cm}^{-1}$  处也有吸收 ( $\text{CH}_2$  对称变形), 计算参比峰高时必须给予扣除,  $A_{1375} = A'_{1375} - \beta A_{720}$ , 其中  $A'_{1375}$  是共混样品  $1375\text{cm}^{-1}$  表观峰高,  $A_{720}$  是  $720\text{cm}^{-1}$  峰高,  $\beta$  是纯 LLDPE 样品在这两个频率的吸光度之比, 由实验测定, 在不同热历史条件下, 稍有差别。图 1 中画出的基线表示有关谱带的基线取法。

为了考察以上光谱变化的原因, 我们改变样品的热历史, 同样观测  $835\text{cm}^{-1}$  带相对峰高的变化, 结果也列在表 1 中。如前所述, 表 1 中的结晶度  $\chi_c$  已折算成 LLDPE 的相对结晶度。

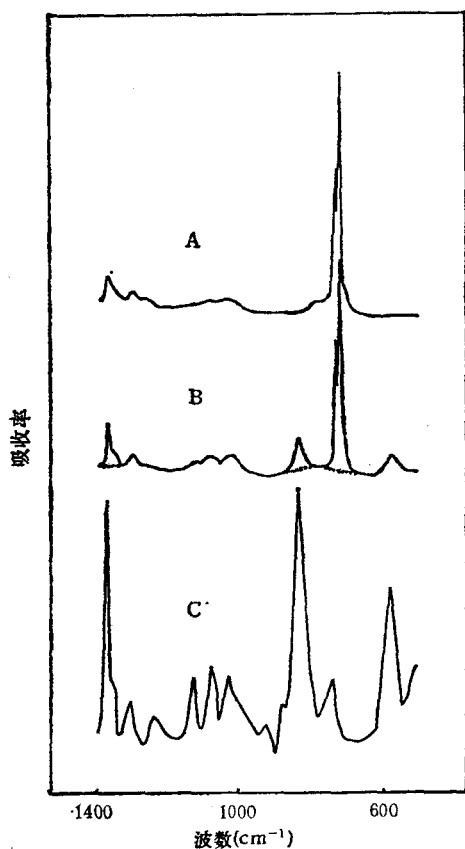


图 1 液氮淬火样品在  $1400-500\text{cm}^{-1}$  的 FTIR-ATR 谱 (A) LLDPE, (B) LLDPE/NR = 80/20, (C) NR

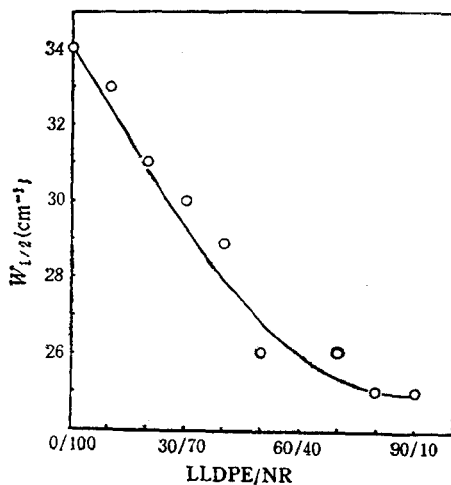


图 2 室温淬火样品  $835\text{cm}^{-1}$  峰半高宽度随共混组成的变化

表 1 不同热历史及组成的样品的  $\chi_c$  及  $A_{835}/A_{1375}$  数值

热历史	LLDPE/NR	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90	0/100
室温淬火	$A_{835}/A_{1375}$	/	1.47	1.28	1.27	1.23	1.20	1.20	1.05	1.02	0.99	0.92
	$\chi_c(\%)$	32.9	33.2	33.7	33.6	33.0	34.8	33.5	31.1	29.1	34.4	/
缓慢冷却	$A_{835}/A_{1375}$	/	1.45	1.19	1.12	1.16	1.11	1.12	1.08	0.93	0.94	0.92
	$\chi_c(\%)$	35.7	33.1	35.1	38.7	37.4	34.6	33.8	33.9	31.9	30.4	/
液氮淬火	$A_{835}/A_{1375}$	/	4.27	1.67	1.72	1.45	1.14	1.15	/	1.02	0.98	0.92
	$\chi_c(\%)$	28.5	29.4	31.9	29.9	29.7	30.8	28.5	/	24.0	26.0	/

由表 1 和图 2 不难看出,在同种热历史条件下,共混物中 LLDPE 含量越高,  $A_{835}/A_{1375}$  比值越大,峰宽越小。对于相同共混比例的样品,该比值液氮淬火时最大,室温冷却次之,缓慢冷却时最小,而且样品中 LLDPE 含量越高,热历史的影响越显著。这种变化趋势和结晶度正相反,如表 1 所示,对同一组成的样品,液氮淬火时  $\chi_c$  最低,缓慢冷却时最高。因而  $835\text{cm}^{-1}$  带相对峰高与宽度的变化与聚乙烯的非晶部分可能有某种联系。为了证实这一点,我们测定了 LLDPE/NR=50/50 样品的变温透过红外光谱。如图 3 所示,当样品温度为  $140^\circ\text{C}$  时,聚乙烯结晶熔化,整个样品处于非晶态,对应的 B 谱与室温谱(A)相比,  $835\text{cm}^{-1}$  峰明显升高。

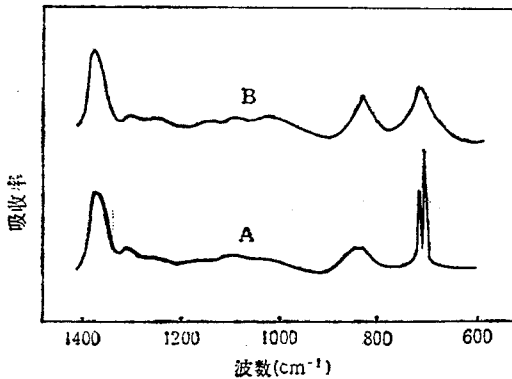
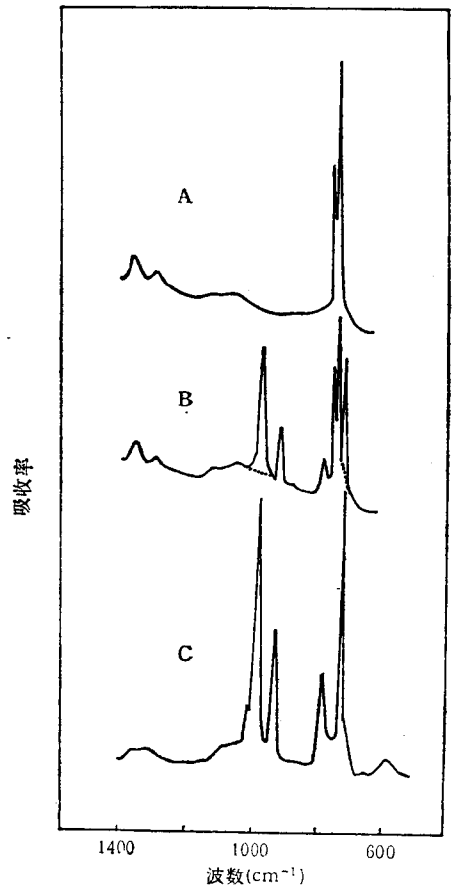
图 3 LLDPE/NR = 50/50 共混样品的红外光谱 (A) 室温; (B)  $140^\circ\text{C}$ 。

图 4 LLDPE/SBR 在室温下的红外光谱 (A) LLDPE, (B) LLDPE/SBR = 70/30, (C) SBR。

以上数据处理中包含一个假定,即在共混样品和纯样品中,LLDPE 的  $\beta = A_{1375}/A_{720}$  不变。我们不能用实验来证明本假定正确与否,但可以肯定,体系中 LLDPE 含量越高,本假定越接近于正确,因而参比峰扣除引起的误差越小。而实测数据表明 LLDPE 含量越高,  $835\text{cm}^{-1}$  相对峰高变化越显著,可见  $A_{835}/A_{1375}$  对共混组成的依赖性,是组份之间相互作用的表现,而不是内标峰强度扣除的结果。

同样地,我们考察了 LLDPE/SBR 体系,如图 4 所示, SBR 的  $964\text{cm}^{-1}$  峰的峰高(以  $698\text{cm}^{-1}$  为厚度内标)和峰宽都随共混而变化,表 2 给出了相应的数据。

表 2 LLDPE/SBR 的 IR 和 DSC 数据

LLDPE/SBR	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70	20/80	10/90	0/100
$A_{964}/A_{698}$	/	1.31	1.17	1.15	1.06	1.08	0.98	0.99	0.98	1.03	0.93
$964\text{cm}^{-1}$ 半高宽	/	6.0	6.1	6.1	6.2	6.2	6.5	7.0	7.0	7.5	7.5
表观 $X_c, \%$	35.4	34.8	30.2	26.1	21.0	20.5	15.2	11.1	6.8	2.6	/
PE 中 $X_c, \%$	35.4	38.7	37.8	37.3	35.0	41.0	38.4	37.2	34.0	25.9	/

由于聚乙烯在  $698\text{cm}^{-1}$  处没有吸收,不需作强度校正,但如表 2 所示,我们观察到与 LLDPE/NR 体系类似的结果,随 LLDPE 含量增加,  $964\text{cm}^{-1}$  峰高逐渐增加,峰宽逐渐减小。

综上所述,由于聚乙烯的加入,两种橡胶的双键上的 CH 红外变角振动都发生了变化,这种变化显然是两组份之间相互作用的结果,严格地说,是聚乙烯中的非晶链段与橡胶分子相互作用的结果。说明聚乙烯非晶链段与橡胶分子链并不是完全的“相分离”,而是有一定程度的相互接触、渗透或混溶。由于双烯类聚合物中 CH 红外变角振动对双链邻近的  $\sigma$  键的内旋转比较敏感<sup>[2]</sup>,不同的内旋转角对应不同的振动频率,多个不同频率的子峰加和,产生观测到的  $835\text{cm}^{-1}$  或  $964\text{cm}^{-1}$  谱带。引入 LLDPE 后,谱峰变高变窄,说明内旋转角的分布相对集中,集中在从能量角度来说最有利的状态。

一般认为,聚乙烯和双烯类橡胶是完全不相容的体系,但它们共混之后,力学性能又确实得到一定程度的改善,这种现象一直令人费解。以上 FTIR-ATR 结果表明,这类体系中聚乙烯的非晶链段与橡胶分子之间确实存在一定形式的相互作用,这就从分子水平上揭示了这类体系力学性能有所改变的原因,也说明红外光谱对于揭示分子和准分子水平上的相互作用,确实是一种有力的工具。

我们用扭摆法和粘弹谱仪 ( $3.5\text{Hz}$ ) 分别测定了 LLDPE/NR 和 LLDPE/SBR 体系的玻璃化转变温度  $T_g$ ,结果列于表 3 中,可见整个说来,橡胶相的  $T_g$  变化不大,但确实有所变化,说明聚乙烯与橡胶之间,存在一定程度的相互作用,这与前述红外光谱结果是一致的。

表 3 LLDPE/NR 和 LLDPE/SBR 样品的  $T_g$  值( $^{\circ}\text{C}$ )

LLDPE 含量, %	0	10	20	30	40	50	60
LLDPE/NR	-74	-71	-66	-65	-64	-63	
LLDPE/SBR	-41	-41	-41	-44	-44	-47	-47

很有意思的是随着 LLDPE 含量的增加, NR 体系的  $T_g$  升高而 SBR 的  $T_g$  降低。一般说来, 两个非晶聚合物共混, 它们的  $T_g$  变化有三种情况<sup>[3]</sup>: 不变(完全不相容)、互相靠拢(部分相容)或合并成一个  $T_g$  (完全相容)。我们的体系, 根据红外和  $T_g$  的移动判断, 属于很差的部分相容, 因而橡胶相的  $T_g$  应向着聚乙烯的  $T_g$  移动。由此看来, 在两个共混体系中, LLDPE 的  $T_g$  可能在  $-70^\circ\text{C}$  和  $-40^\circ\text{C}$  之间。这一推论同钱保功等人<sup>[4]</sup>对聚乙烯  $T_g$  的认定基本是一致的。

### 参 考 文 献

- [1] Coleman, M.M., and Painter, P.C., *Appl. Spectros. Rev.*, **1984**, 24,255.
- [2] 何永钜、景遐斌、王佛松, *应用化学*, **1988**, 5(6), 53.
- [3] Paul, D.R., and Barlou, J.W., *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, **1980**, C18(1), 109.
- [4] 钱保功、许观藩、余赋生等, *高聚物的转变与松弛*, 科学出版社, 北京, **1986**, p346.

## IR STUDY ON THE COMPATIBILITY IN LINEAR LOW DENSITY POLYETHYLENE/RUBBER BLENDS

LU Yan, QIN Chuan, JING Xiabin and HUANG Baotong

(Polymer Physics Laboratory, Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

### Abstract

Two polyethylene/rubber blends, LLDPE/NR and LLDPE/SBR, were examined by FTIR-ATR spectroscopy and dynamic  $T_g$  measurements. It was found that the  $835\text{ cm}^{-1}$  band of the NR and the  $964\text{ cm}^{-1}$  band of the SBR became higher and narrower as a result of blending with LLDPE, indicating certain extent of interaction between the amorphous molecular segments of PE and the rubber molecules. The  $T_g$  changes determined by dynamic techniques supported the result obtained by IR spectroscopy.

**Key words** Polyethylene/rubber blends, LLDPE, Natural rubber, SBR, FTIR-ATR