

结晶聚合物晶相相容性的研究*

许承威 方征平 鲍诗杰 乐启发

(杭州大学化学系 杭州 310028)

摘 要 通过DSC、X-射线衍射、红外光谱及拉伸试验研究了HDPE与LLDPE、HDPE与LDPE之间的晶相相容性。结果表明,链结构相近的HDPE和LLDPE的晶相相容性好,能形成共晶;而链结构差异较大的HDPE和LDPE的晶相相容性较差,倾向于分别结晶,但有部分链段被对方的晶区夹持。不论是支化度大的LDPE链段插入以HDPE为主的晶区,还是支化度小的HDPE链段插入以LDPE为主的晶区,都可破坏晶区的规整性。共晶的形成使共混物的熔点、结晶度、晶粒体积等低于两组份的线性加和,而力学性能,尤其是断裂伸长率,则显著提高,呈协同效应。

关键词 结晶聚合物, 聚乙烯, 晶相, 链结构, 相容性, 共混物

相容性是聚合物共混中的基本问题,非晶聚合物间的相容性已有较多研究。然而,由于结晶聚合物聚集态结构的复杂性,其共混物的形态、性能及其相互关系的深层次问题表述很困难,所以结晶聚合物间相容性的研究仍很粗浅,近年来成为国内外学者研究的热点。关于不同类型聚乙烯间的相容性研究报道颇多^[1~9],但迄今对链结构-晶相结构-共混物性能之间的相互关系尚无系统的认识,尤其是对于各组份的晶相相容性的实质的认识还很模糊。本文选用化学组成相同而链结构不同的三种类型的聚乙烯,通过对共混物结晶行为的考察,研究了链结构对聚合物晶相相容性的影响。

1 实验部分

1.1 原料

选择了高密度聚乙烯(HDPE)、线型低密度聚乙烯(LLDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)三种,其牌号、来源及主要特征见表1。

Tab.1 The main parameters of HDPE, LLDPE and LDPE

Type	Designation	Source	MFR (g/10min)	d (g/cm ³)
HDPE	3300F	Yangzi Petrochem. Co., China	1.0	0.933
LLDPE	2049AC	Dow Chem. Co., Canada	0.3	0.934
LDPE	2F2B	Shanghai Petrochem. General Works, China	2.0	0.922

1.2 共混物的制备

原料按配方称量后,在双辊混炼机(前辊140~145℃,后辊130~135℃)上混炼

* 1993-01-07 收稿;国家重点化学工程联合实验室聚合反应工程实验室资助项目

10min 出片, 转至模具中放入 170 °C 压机先预热 5min, 然后在 20MPa 压力下热压 10min, 最后转至冷压机在 15MPa 压力下冷却至室温。

1.3 分析测试

红外光谱 (IR) 在 Perkin-Elmer 683 红 外 光 谱 仪 上 进 行。示 差 扫 描 量 热 (DSC) 测试在 CDR-1 型差动热分析仪上进行, N_2 气氛, 升温速率 10 °C/min。广角 X-射线衍射 (WAXD) 在 Rigaku D/MAX-III B 型 X-射线衍射仪上进行, 实验方法参见文献[4]。根据所测 [2, 0, 0], [0, 1, 0], [0, 0, 1] 三个晶面方向的平均尺寸 a、b、c, 算得晶粒体积 $V=abc$ 。

2 结果和讨论

2.1 三种聚乙烯的链结构

三种聚乙烯的化学组成虽然相同, 但链结构差异很大, 图 1 示意了这种差异。HDPE 是线型结构, 很少有支链; LLDPE 虽也是线型, 但聚合时加入少量丁烯、己烯或辛烯等共聚单体, 故带有一些短支链; 而 LDPE 则有许多长短不一的支链。

红外光谱可比较不同类型聚乙烯的支化度的差异^[10]。图 2 中, 1378cm^{-1} 的吸收峰是一 CH_3 对称变形振动谱带, 此峰越强, 甲基数越多, 支化度越大。可见在本文所用的三种聚乙烯中, HDPE 的支化度最小, LLDPE 居中, 而 LDPE 的支化度则比前两者大得多。

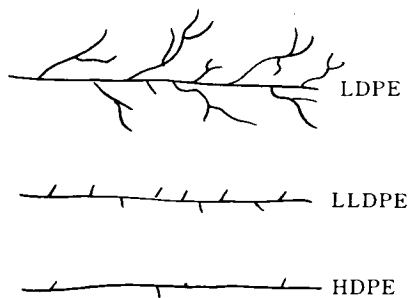


Fig.1 Chain structures of three polyethylenes

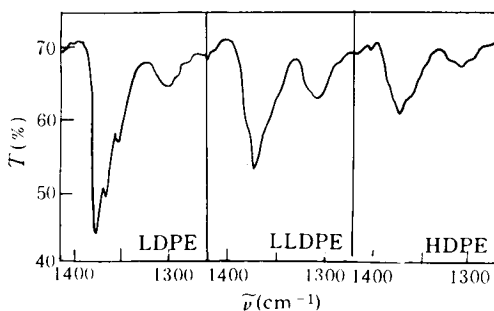


Fig.2 Infrared spectra of three polyethylenes

2.2 HDPE 与 LLDPE 的晶相相容性

图 3 是 HDPE/LLDPE 共混物的 DSC 曲线, 可见 HDPE 和 LLDPE 都有一个熔融峰, 峰的位置分别在 131 °C 和 140 °C, 其共混物也只有一个熔融峰, 且峰位置介于 131 °C 和 140 °C 之间, 这表明链结构相似的 HDPE 和 LLDPE 晶相相容, 共混物中两组份形成了共晶。

由于两组份的链结构存在一定的差异, 所以尽管两种链段能形成共晶, 但进入同一晶区时难以规整排列, 容易产生晶格缺陷, 这样, HDPE/LLDPE 共混物的熔点 (T_m)、结晶度 (X_c) 和晶粒体积 (V) 均低于两组份的线性加和, 见图 4。

2.3 HDPE 与 LDPE 的晶相相容性

HDPE/LDPE 共混物的 DSC 曲线与前者明显不同, 见图 5。我们认为, LDPE 的支

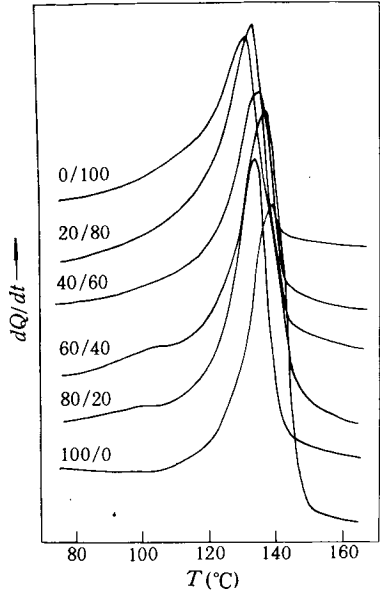


Fig.3 DSC curves of HDPE/LLDPE blends, data upon the curves are the mass ratios of the components

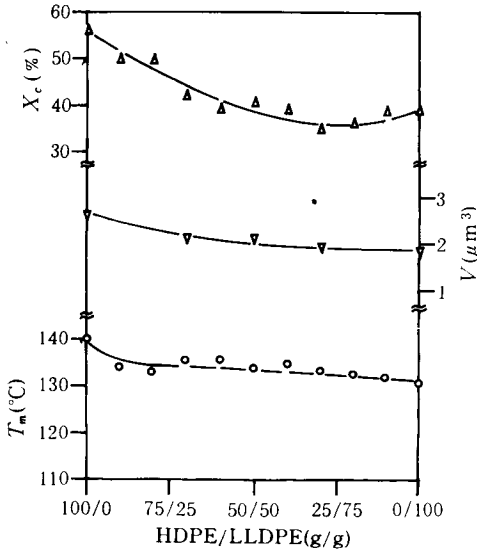


Fig.4 Melting points (T_m), Crystallinities (X_c) and crystal volumes (V) as functions of the composition of HDPE/LLDPE blends

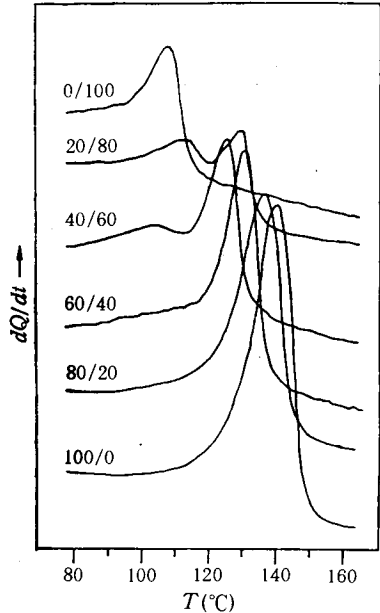


Fig.5 DSC curves of HDPE/LDPE blends, data upon the curves are the mass ratios of the components

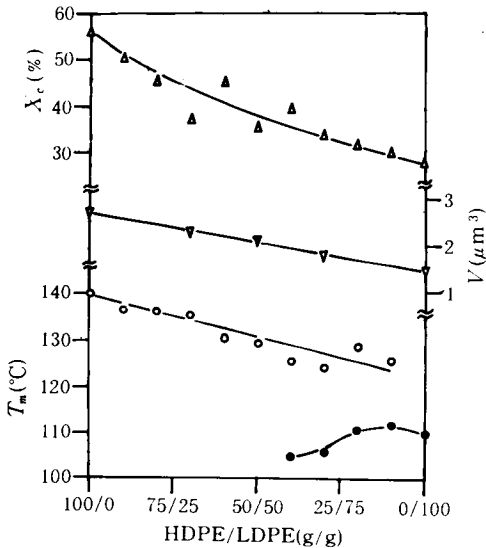


Fig.6 Melting points (T_m), Crystallinities (X_c) and crystal volumes (V) as functions of the composition of HDPE/LDPE blends

化度比 HDPE 大得多, 且支链长短不一, 两者共混时难以形成完整的共晶, 而倾向于分别结晶, 所以共混物的 DSC 曲线上有两个熔融峰. 其中高温峰对应于以 HDPE 为主的晶区, 而低温峰对应于以 LDPE 为主的晶区.

当然, 由于动力学因素, 两组份结晶时相互间有一定的干扰. HDPE 与 LDPE 在熔融态下是相容的, 在熔融共混过程中, 两种链相互分散、缠结, 冷却结晶时不可能完全分开. 这样, HDPE 结晶时不可避免地要夹持部分 LDPE 链段, 而 LDPE 结晶时也会夹持部分 HDPE 链段. 在前一种情况下, 由于 LDPE 的支化度大, 被夹持的 LDPE 链段破坏了 HDPE 晶区的规整性, 所以使 HDPE 的熔点下降, 见图 6; 而在后一种情况下, HDPE 链段虽然支化度较小, 但并不一定使 LDPE 晶区的规整性提高, 从图 6 看, 当其含量少时可使 LDPE 的熔点略微上升, 而含量较多时反而使熔点下降, 至其含量超过 50% 时, LDPE 已难以形成独立的晶区, 低温峰消失.

由于 HDPE 和 LDPE 分别结晶, 相互干扰较少, 故其共混物的结晶度和晶粒体积比 HDPE/LLDPE 共混物更接近于两组份的线性加和, 测试结果证实了这一点.

2.4 共混物的力学性能

图 7、8 分别是 HDPE/LLDPE、HDPE/LDPE 共混物的拉伸性能. 从图 7 看, HDPE 的断裂点强度低于其屈服强度, 故其拉伸强度即等于屈服强度. 而 LLDPE 的断裂点强度则高于其屈服强度, 故其拉伸强度高于屈服强度, 与 HDPE 相比, LLDPE 的屈服强度较低而拉伸强度较高, 两者共混后, 屈服强度随 LLDPE 含量的增加而减小, 而拉伸强度则逐渐增加.

从图 8 看, LDPE 的断裂点强度虽也大于其屈服强度, 但仍低于 HDPE 的拉伸强度, 故 HDPE/LDPE 共混物当 LDPE 含量小于 70% 时的断裂点强度均小于屈服强度. 只有当 LDPE 含量大于 80%, 共混物的屈服强度低于纯 LDPE 的拉伸强度时, 其断裂点强度才高于屈服强度.

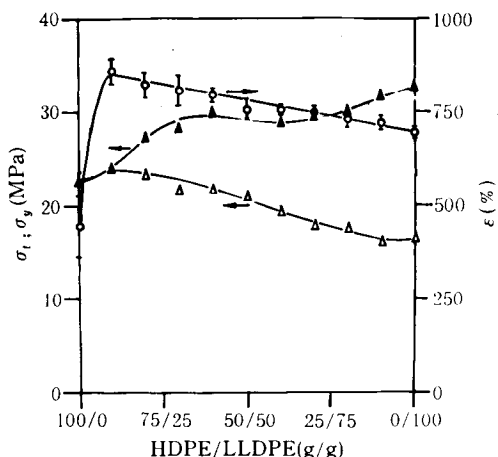


Fig.7 Tensile strengths (▲), yielding strengths (△) and elongation at break (○) of HDPE/LLDPE blends

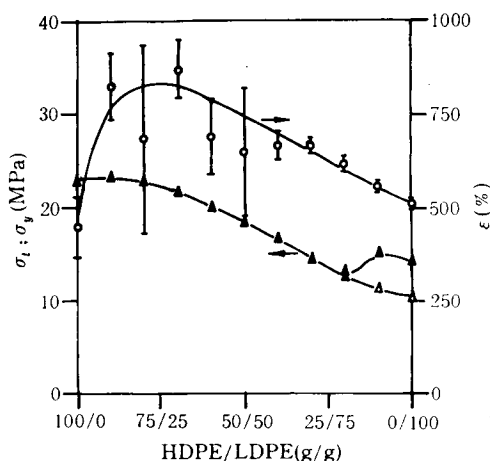


Fig.8 Tensile strengths (▲), yielding strengths (△) and elongation at break (○) of HDPE/LDPE blends

至于断裂伸长率, 两种共混体系均有良好的协同作用, 这表明两种链段在晶区的相互穿插有利于提高共混物的力学性能。当 HDPE 的含量为 90% 时, 共混物的断裂伸长率均比 HDPE 提高近一倍, 此后则随 LLDPE 或 LDPE 含量的增加而逐渐减小。不同的是, HDPE/LDPE 体系的数据离散度很大 (尤其是以 HDPE 为主时)。我们认为, 这是因为两者晶相相容性较差, 两种链段的相互穿插 (夹持) 受动力学因素的影响较大, 即与样品的制备历史有关, 故数据难以稳定。而 HDPE 与 LLDPE 由于晶相相容性好, 形成共晶, 链段的相互穿插比较容易, 故数据离散度小。

参 考 文 献

- [1] Donatelli A A. *J Appl Polym Sci*, 1979, 23: 3071
- [2] Shishesaz M R, Donatelli A A. *Polym Eng Sci*, 1981, 21: 969
- [3] 徐定宇, 陈 炎, 陈 萍, 等. 塑料, 1985, (5): 7
- [4] Hu S R, Kyu T, Stein R S. *J Polym Sci, Part B*, 1987, 25: 71
- [5] Kyu T, Hu S R, Stein R S. *J Polym Sci, Part B*, 1987, 25: 89
- [6] Ree M, Kyu T, Stein R S. *J Polym Sci, Part B*, 1987, 25: 105
- [7] 傅铁垣, 李锦春. 现代塑料加工应用, 1989, (2): 16
- [8] 李东明, 漆宗能. 高分子材料科学与工程, 1991, (2): 52
- [9] 于 旻, 杨连军, 莫志深, 等. 应用化学, 1992, 9(2): 38
- [10] 沈德言. 红外光谱法在分子研究中的应用, 科学出版社, 北京, 1982, 167

STUDY ON THE CRYSTALLINE PHASE COMPATIBILITY OF POLYMERS

XU Chengwei, FANG Zhengping, BAO Shijie, LE Qifa

(Department of Chemistry, Hangzhou University, Hangzhou 310028)

Abstract Crystalline phase compatibilities between HDPE and LLDPE, HDPE and LDPE was studied through DSC, WAXD, IR and tensile test. It is found that LLDPE, which has similar chain structure as HDPE, is compatible with HDPE in crystalline state. While LDPE, which has more different chain structure, has poor compatibility with HDPE. HDPE and LDPE chains are inclined to crystallize separately in the existence of partial chain interpenetration. Not only LDPE chains, which have larger number of branches, penetrating into HDPE crystal, but also HDPE chains, which have smaller number of branches, penetrating into LDPE crystal, can destroy the regularity of the crystal. The formation of cocrystal make the melting points, crystallinities and crystal dimensions of the blends to be smaller than the linear sum of the two components. Whereas the mechanical properties, especially in elongational characteristics, improve dramatically.

Key words Crystalline polymers, Polyethylene, Crystalline phase, Chain structure, Compatibility, Blends