

低密度聚乙烯/乙丙烯三元共聚 (LDPE/EPO) 共混体系的相容性及其结晶结构*

高 焕 莫 志 深**

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

摘 要

DDV、DSC、WAXD、萃取和 Raman 光谱实验表明, 在所有组成下, LDPE/EPO 共混体系共晶相容。WAXD 法测定表明, LDPE/EPO 共混体系的结晶度随 EPO 组分含量的增加而降低, EPO 未能进入 LDPE 晶胞中。

关键词 低密度聚乙烯、乙烯-丙烯-辛烯共聚物、相容性、广角 X-射线衍射、示差扫描量热法、提取分离、激光 Raman 光谱

热塑弹性共混物实现了有用性质和加工条件的结合, 因此它的相容性的研究具有相当的重要性。在这些共混物中聚烯烃由于它的廉价的原料^[1]和有利的性质^[2]而变得尤其重要。EPO 三元共聚物中同时含有烯烃长支链和短支链, 可望在聚乙烯及聚丙烯的共混增容及增塑方面得到一些实际应用, 笔者等^[3]已对 PP/EPO 共混体系作了研究, 表明此共混体系是不相容的。本文拟对 LDPE/EPO 共混体系的结晶结构和相容性进行研究。

实 验 部 分

低密度聚乙烯 (LDPE) 为北京燕山化工厂产品。密度 0.9192, 分子量 1.4×10^4 。EPO 由本所合成, 乙丙重量比为 PE/PP = 66/34 并与少量辛烯 (含量为 0.5%) 共聚形成的三元共聚物, $\bar{M}_n = 1.51 \times 10^4$ 。

溶液沉淀法制得共混样品。

WAXD 用 D/max-IIIc 自动 X-射线衍射仪测定。CuK α_1 X-射线源、管压 40KV, 管流 20 mA。DSC 测试用 Perkin-Elmer DSC-2C 示差扫描量热计, 以钢标定温度和热量, 灵敏度 2—5mcal/s, 动态粘弹谱 (DDV) 的测定用 Rheovibron DDV-II-EA 型自动粘弹谱仪, 频率 3.5Hz, 升温速度 3°/min, 提取分离实验采用索氏提取器。拉曼光谱使用 Dilor Z-24 型激光拉曼光谱仪, Ar 离子激光器, 按 Strobl^[4] 方法计算。

结 果 与 讨 论

LDPE/EPO 共混体系的 DDV-II 粘弹谱仪测得的谱图 (图 1) 如下, 从图中可看出存

* 1990年10月9日收到; 国家自然科学基金资助项目; ** 通讯联系人。

在三个转变, 由高温到低温分别为 α 、 β 、 γ 转变, 在 $20-80^{\circ}\text{C}$ 之间的 α 转变一般认为是由平均片晶厚度决定的^[4], 其强度随结晶度的增加而增加, 由于共混物结晶度较低, 因此 α -转变峰几乎没有表现出来, 对发生在 $-20-70^{\circ}\text{C}$ 之间的 β 转变则有许多争议, 焦点是 β 转变是否是聚乙烯的玻璃化转变, β 转变在支化聚乙烯中非常明显, 在分子量的线性聚乙烯中也能看到一个弱的 β 转变。因而 β 转变还不能简单地认为与支链的运动有关, Mandelkern^[5] 指出 β 转变与结晶-非晶过渡层表面相关联的那部分非晶相的运动有关。对发生在 $-120^{\circ}\text{C}-90^{\circ}\text{C}$ 之间的 γ 转变一般认为是来自 CH_2 链段无序区的局部运动^[6]。

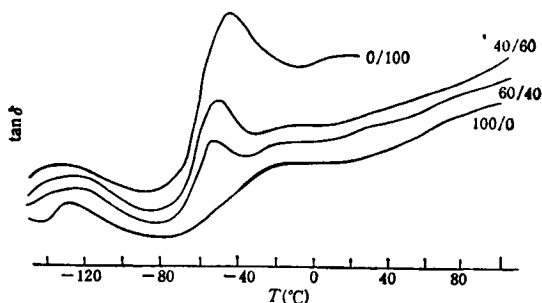


图1 LDPE/EPO 共混体系的 DDV 谱图

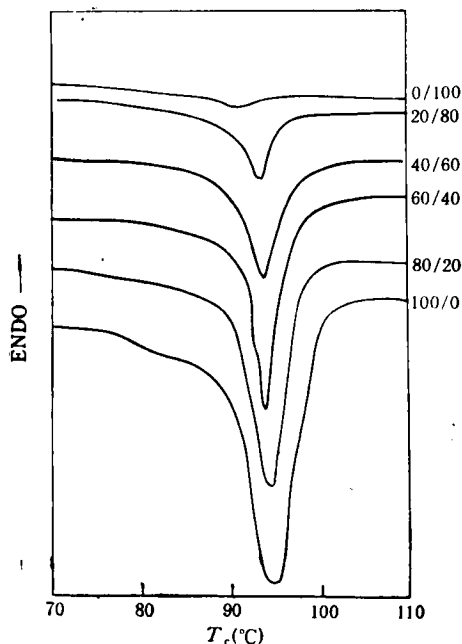


图2 LDPE/EPO 共混体系的 DSC 结晶曲线

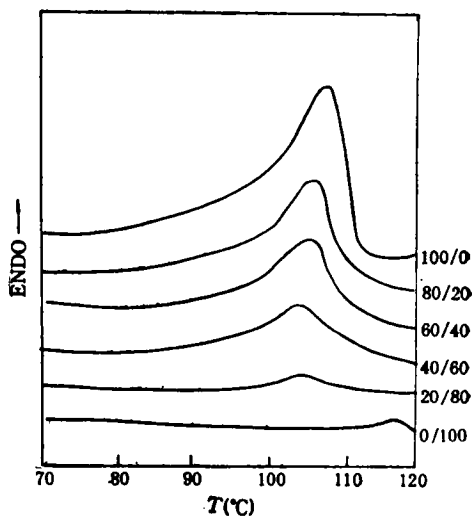


图3 LDPE/EPO 共混体系的 DSC 熔融曲线

从图1中可看到共混物的 β 转变向低温方向移动, 这可能是由于渗透到 LDPE 非晶中的 EPO 非晶部分影响了 LDPE 非晶链段运动所致。

LDPE/EPO 共混体系的 DSC 图谱如图2、3所示, 熔融温度 T_m 、结晶温度 T_c 列在

表 1 中,从表中可知随 EPO 组份的增加,熔点下降,同时随 EPO 组份增加,结晶温度 T_c 下降,这是由于由大部分非晶相组成的 EPO 对 LDPE 的结晶有阻碍作用的结果,纯 EPO 显示出高的 T_m 是由于在 EPO 中存在着少量长序列 PE 表现出来的,这从 EPO 的 WAXD (图 4)中得到证实。从 DSC 谱图(图 2、3)可看出, T_m 、 T_c 都只表现出一个单峰,这说明很有可能 LDPE 与 EPO 形成了共晶^[7],从表 1 中 T_m 、 T_c 值可看出 LDPE 的过冷度很小,因此结晶能力较强,而 EPO 过冷度较大,则其结晶能力较弱,所以在共混物中 EPO 单独结晶很困难而常常是与 LDPE 一起结晶形成共晶。文献[3]报道了 PP/EPO 共混体系 DSC 图出现 EPO 的小的肩峰,可以排除 EPO 在共混物中不结晶的可能性。而在

表 1 LDPE/EPO 共混物的 T_m 及 T_c

LDPE/EPO	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
$T_m(^{\circ}\text{C})$	107.1	105.5	105.3	104.5	102.8	115.5
$T_c(^{\circ}\text{C})$	94.3	93.5	92.8	92.7	92.2	90.8

LDPE/EPO 共混物的 DSC 图中则没有出现肩峰,表现出 T_m 、 T_c 单峰,可能是共晶结果。

为了进一步证实 EPO 与 LDPE 形成了共晶,我们使用索氏抽提器作了萃取实验^[8]。对共混物依次用戊烷、正己烷萃取后,所剩组分的 DSC 图表明剩余组分为结晶相,以所剩结晶组分对组成作图(图 5),可看出共混物中结晶组分含量高于 LDPE 和 EPO 中结晶组分线性加合的含量,这进一步证明了共晶的存在。

为证明此共混体系共晶相容,进一步用 Raman 光谱对 LDPE/EPO 共混体系的相容性进行了研究。近年来,Raman 光谱已大量应用在共混体系相容性研究中,Strobl^[11]和 Glotin^[10]先后根据关联比率及内模法用 Raman 光谱测定了聚乙烯的晶相、中间层及无定形相的含量;根据他们的方法计算了晶区含量 α_c 、非晶区含量 α_a 及介晶相含量 α_s ,计算结果列于图 6 中,从图 6 可明显看出介晶相的膨胀,有力地支持了 LDPE/EPO 共混体系为共晶相容体系的观点。

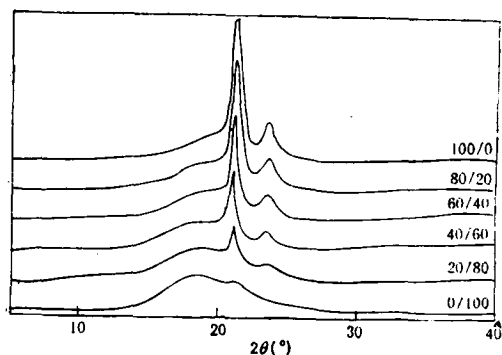


图 4 LDPE/EPO 共混体系的 WAXD 图

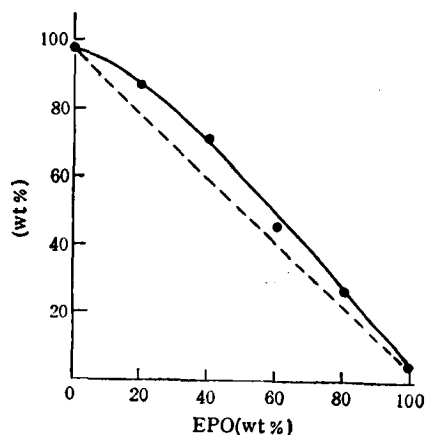


图 5 LDPE/EPO 共混物抽提后剩余重量与组成的关系

由 Ruland 法^[9] 计算的结晶度 ($W_{c,x}$) 和由 DSC 中得到的结晶度绘在图 7 中。Ruland 法计算公式如下^[9]:

$$W_{c,x} = \frac{\int_{q_1}^{q_2} q^2 I_{cr}(q) dq}{\int_{q_1}^{q_2} q^2 I(q) dq} \cdot K(q_1, q_2, D, \bar{f}) \dots \quad (1)$$

式中: $|q| = 4\pi \cdot \sin \theta / \lambda$ 散射矢量, K 校正因子, D 晶格无序度函数, $\bar{f}$ 重均原子散射因子。

样品由熔体缓慢冷却时, 由 Ruland 方法计算的结晶度值随组成变化几乎是线性的, 同样的样品使用 DSC 方法测得的结晶度值比 WAXD 法测得的值低很多 (图 7), 这是因为 WAXD 法测得的结晶度是晶相和介晶相的加和^[10], 而 DSC 测得的熔融热焓仅是晶相贡献的, 故结晶度比 WAXD 法测得的值要低。

根据正交晶系晶面间距计算公式计算得到的晶胞参数值列在表 2 中, 可看出晶胞参数的变化在仪器测量误差范围之内, 几乎可认为不变, 这说明 EPO 分子链不能进入到 LDPE 晶胞中, 说明 LDPE 与 EPO 是在片晶水平上共晶, 因此没有引起 LDPE 晶胞参数的改变。

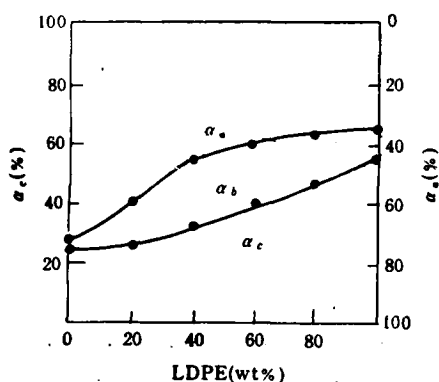


图 6 LDPE/EPO 共混体系相图

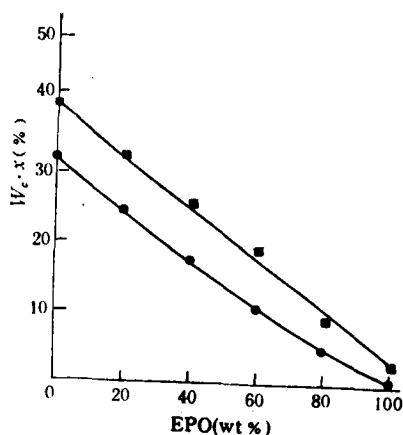


图 7 LDPE/EPO 共混体系结晶度随组成变化图
■: WAXD; ●: DSC

表 2 LDPE/EPO 共混物的晶胞参数 a 及 b

LDPE/EPO	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80
a (nm)	0.757	0.753	0.754	0.752	0.755
b (nm)	0.502	0.500	0.501	0.499	0.500

根据 Scherrer 方程, 使用 LDPE/EPO 共混体系的 110, 200 晶面, 求出了共混物各个组成下沿这两晶面法向平均微晶大小 (L_{hkl}) 值 (表 3)。 L_{hkl} 值随 EPO 组分的增加开始略有增加, 而后又呈下降趋势, 这是由于少量 EPO 的加入对 LDPE 起稀释作用使其结晶更加完善, 故 L_{hkl} 略有增加, 随 EPO 组分的大量加入, 则对 LDPE 的结晶起阻

碍作用使其 L_{hk1} 减小。

表 3 LDPE/EPO 共混物的微晶大小

LDPE/EPO	100/0	80/20	60/40	40/60	20/80	0/100
$L_{110}(\text{nm})$	15.10	15.19	15.28	15.55	15.34	12.83
$L_{200}(\text{nm})$	9.20	8.45	8.46	7.89	5.06	

参 考 文 献

- [1] Weissmerl, *Pure Appl. Chem.*, 1980, 52, 265.
- [2] Dunn, J. R., *Rubber Chem. Technol.*, 1976, 49, 978
- [3] 高焕、莫志深、张宏放、薛小芙、李涵, 应用化学, 1990, 7(2), 35
- [4] Kajiyama, T., Okada, T., Sakoda, A. Takayanagi, M., *J. Macromol. Sci. Phys.*, 1973, B7, 583
- [5] Popli R., Mandelkern L., *Polym. Bull.*, 1983, 9, 260
- [6] Cesca, S., *Macromolecular Reviews*, 1975, 10, 1
- [7] Datta, N. K., Birley, A. W., *Plastics and Rubber Processing and Applications*, 1982, 2, 237
- [8] Alamo R. G., Glaser R. H., Mandelkern L., *J. Polym. Sci., Part B, Polym. Phys.*, 1988, 26, 2169
- [9] Ruland, W., *Polymer*, 1964a, 5, 89; 莫志深、张宏放, 高分子材料科学与工程, 1983, 3, 9
- [10] Glotin, M., Mandelkern, L., *Colloid Polym. Sci.*, 1982, 260, 182
- [11] Strobl, G. R., Hagedorn, W., *J. Polym. Sci., Polymer Phys. Ed.*, 1978, 16, 1181

MISCIBILITY AND COCRYSTALLIZATION OF LDPE/EPO BLENDS

GAO Huan, MO Zhishen

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

ABSTRACT

The miscibility and the crystal structure of LDPE/EPO blends have been investigated by DDV, DSC, WAXD, Laser Raman spectroscopy and extraction separation. It indicates that LDPE/EPO are of good cocrystallization and miscible blend system at all the compositions. The degree of crystallinity and crystallite sizes of LDPE/EPO blends decrease with increasing content of EPO and the unit cell parameters are independent of the blend compositions.

Key words LDPE, Ethylene-propylene-oxide copolymer, Miscibility, WAXD, DSC, Laser Raman spectroscopy, Extraction separation