

HDPE/LDPE 共混体系的晶性研究

于 旻* 杨连军 莫志深

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春130022)

李三喜 古利新

(沈阳化工学院高分子材料系, 沈阳)

摘 要 用DSC和WAXD方法考察了高密度聚乙烯和低密度聚乙烯共混体系(HDPE/LDPE)的结晶性能。结果表明,在共混物中 HDPE含量大于50%时,共混物只出现HDPE的熔融峰,且熔融温度随HDPE含量减小而降低; LDPE含量大于50%时, DSC图上只出现熔点介于HDPE和 LDPE之间的新熔融峰。DSC和WAXD法所测结晶度均偏离共混物的线性加和值,而晶胞参数则随共混物组成变化出现最小值,表明HDPE和LDPE可以形成共晶相容体系。Raman 光谱测得介晶相 α 值的膨胀,支持这一观点。

关键词 HDPE, LDPE, 共混, 共晶, DSC, WAXD

对高密度和低密度聚乙烯共混体系的熔融热行为,一种观点认为两者各自形成不相容的晶相, DSC 曲线呈两个熔融吸热峰^[1~5]; 另一观点认为除形成各自晶相,还可形成“共晶相”, DSC 曲线呈现介于 HDPE 和 LDPE 之间的新的熔融吸热峰^[6~9]。两种观点均认为 HDPE和LDPE形成不相容或部分相容共混体系。本工作发现HDPE和LDPE共混体系有可能形成两类不同的共晶相容体系。

实 验 部 分

高密度聚乙烯(日本三井油化公司, 牌号7000F), 低密度聚乙烯(燕山石化公司, 牌号1F7B)的共混试样用Brabender PLE 330机熔融共混制备。

Perkin-Elmer DSC-2C热分析仪, 试样用量5mg, 升温、降温速率10k/min。x-射线衍射试样制备是将共混物置于20mm×15mm×15mm的样品槽中, 在150℃, 9.8MPa下预热15分钟, 压10分钟后, 自然冷却至室温。WAXD测试用 D/max-Ⅱ B型 x-射线衍射仪, Cu K α 辐射源, 管压40kV, 管流30mA, 石墨晶体单色器, 连续扫描记谱。拉曼光谱使用 DilorZ-24型激光拉曼光谱仪, Ar离子激光器。按Strobl^[13]的方法计算各相组成。

结 果 与 讨 论

不同 HDPE/LDPE组成共混物的升、降温DSC曲线示于图1。从图可以看到, 共混物中HDPE含量大于50%时, DSC 图上只出现一峰温接近 HDPE 熔点的熔融吸热峰; 共混物

中HDPE含量 $\leq 50\%$ ，共混物中除了在 120°C 附近出现一极小的熔融吸热峰外，只出现一峰温介于HDPE和LDPE熔点之间的新熔融吸热峰。本实验所用HDPE和LDPE的熔点分别为 133.8°C 和 90.08°C ，相差近 43° 。若HDPE和LDPE互不相容或不共晶，一定在DSC图上有反映。上述在HDPE含量大于 50% 和小于 50% 时DSC图上均只有一个单一熔融峰或主要为一介于两者之间的熔融峰，显示两者之间存在着较强的共晶相容性。

由熔点(T_m)、结晶温度(T_c)、结晶度等结果(表1及图1~2)。可以看出，共混物中HDPE的熔融峰温(T_{m2})随HDPE含量下降而降低，这与结晶/非晶共混体系中存在二者之间

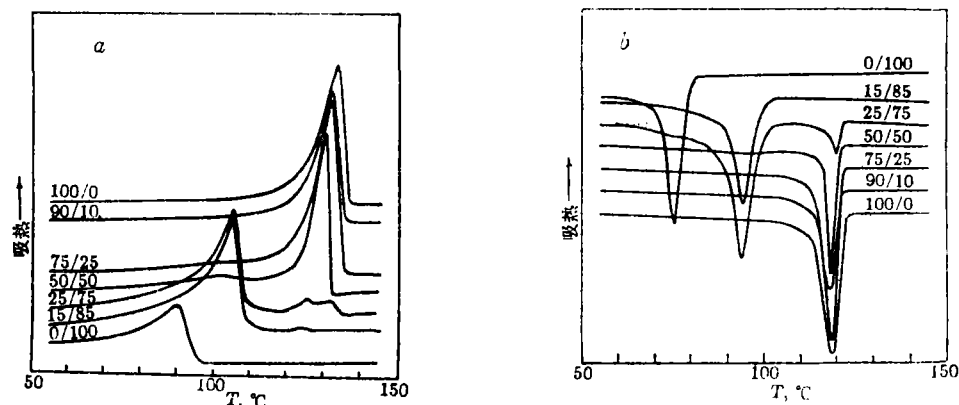


图1 HDPE/LDPE共混体系的DSC曲线

a——升温曲线， b——冷却曲线

表1 HDPE/LDPE共混体系的DSC数据

组成 (HDPE/ LDPE)	$T_m, ^\circ\text{C}$		$T_c, ^\circ\text{C}$		$W_c, h\%$	
	T_{m1}	T_{m2}	T_{c1}	T_{c2}	h_1	h_2
100/0		133.80		118.92		65.85
90/10		132.47		118.91		61.04
75/25		132.24		118.02		56.56
50/50	103.50	130.36	95.67	118.58		
25/75	104.96	125.71	93.23	119.80	23.14	2.51
15/85	105.23	124.00	94.00		25.85	0.02
0/100	90.08		75.18		13.63	

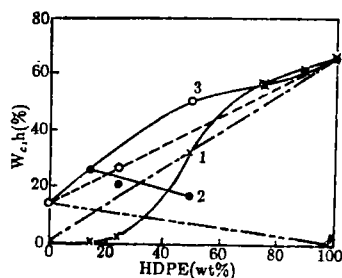


图2 HDPE/LDPE共混体系
结晶度随组成的变化

HDPE: 1——实验值, ----理论值;
LDPE: 2——实验值, ----理论值;
总结晶度: 3——实验值, ----理论值

相容性的情况是一致的^[10,11]，也进一步说明在HDPE和LDPE之间存在相容性。另一方面，在LDPE中加入少量的HDPE即可使其结晶温度和熔点提高很大，如对LDPE和HDPE 15%的HDPE/LDPE共混物，其 T_{c1} 和 T_{m1} 分别为 75.18 和 94.00 及 90.08 和 105.23°C ，这与HDPE和LDPE间因共晶而具有相容性的结论一致。

但是，由于HDPE和LDPE分别是由两种不同聚合机理得到的产物，二者之间结构上具有本质差异，前者是线型分子链，只有极少的短支链，而后者则是自由基聚合产物，在分子中具有长短不同的许多支链存在。二者结构上的差异决定了其结晶能力等方面的不同。仔细考察图(1~2)和表1的结果发现，随共混物中HDPE含量不同，HDPE/LDPE共混体系可以呈现出两种完全不同的共晶形式。

在HDPE含量大于50%时,由于HDPE结晶能力很强,LDPE对其结晶影响不大。共混物中结晶能力强的HDPE占主导地位,LDPE不能单独形成结晶,只是LDPE中结晶能力较强的部分与HDPE形成共晶。因此,在HDPE含量大于50%时,共混物中只出现HDPE为主要结晶组分的结晶峰,且熔融温度随LDPE加入而降低,而由于HDPE、LDPE之间晶相的相互作用,其结晶度则大大高于理论加和值,形成以HDPE为主的HDPE/LDPE共晶。

但HDPE含量小于50%时,却大大限制了HDPE的结晶,结晶度明显降低。在少量HDPE存在下,首先结晶的HDPE分子链诱使LDPE分子链在HDPE晶相上规整排列而结晶。所以LDPE结晶能力增强,结晶温度提高近20℃。晶体的稳定性(T_{m1})和总结晶度也大大增加(图2及表1)。因此可以认为在LDPE含量大于50%时,形成以LDPE为主要结晶组分的HDPE/LDPE共晶。

对不同组成HDPE/LDPE共混物的WAXD研究结果进一步支持上述结论。WAXD虽然不能像DSC一样将不同晶相分开,但由于WAXD测得的总结晶度高于理论加和值这一事实,与前述DSC结果是一致的(图3)。

从WAXD计算得到晶胞参数 a 、 b 随共混物组成的变化示如图4。可见共混物的晶胞参数 a 、 b 均出现最小值。在HDPE含量小于50%时,随HDPE含量增大,晶胞参数 a 、 b 均逐渐减小,在50%时 a 、 b 为最小,随HDPE含量大于50%后,晶胞参数又逐渐增大。

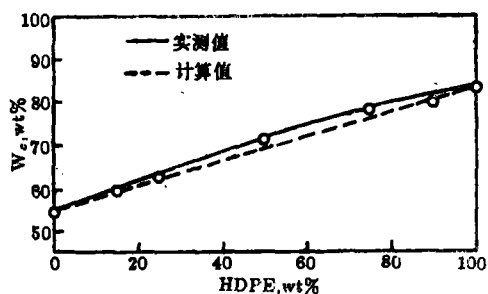


图3 HDPE/LDPE共混体系
结晶度随组成变化
(WAXD)

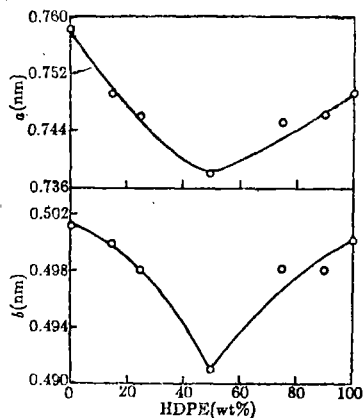


图4 HDPE共混体系晶胞参数
随组成的变化

晶胞参数的变化是晶体完善程度的标志^[11],晶胞参数越小表明晶体越完善。因此在

在HDPE含量小于50%时,由于形成共晶,晶胞参数 a 、 b 均随共混物中HDPE含量增大而减少。

当HDPE含量等于50%时,晶参数出现极小值,表明在HDPE/LDPE共混体系中还存在着另一种影响因素,即溶剂效应。由于聚乙烯的非晶相之间是任意混溶的,LDPE中存在大量非晶相链段,对HDPE结晶起着稀释作用,使得HDPE分子中的规整链段可以有效地排列,并将HDPE无序链段溶解掉,因而结晶完善程度提高。此时HDPE/LDPE不仅共晶相容,而晶胞参数呈最小值。HDPE结晶度与理论值相符(图2),随之增加HDPE含量出现HDPE占主导的结晶并晶胞参数增大。

为了进一步确证HDPE/LDPE共混体系共晶的形成,还进行了Raman光谱的测定。按Stroble方法^[13]计算晶区含量 α_c 、非晶区含量 α_a 及介晶相含量 α_b (见图5),可见介晶相明显膨胀,说明HDPE/LDPE体系形成共晶相。

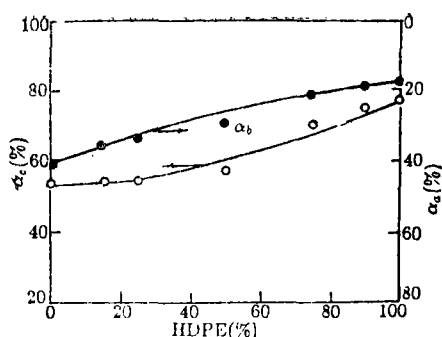


图 5 HDPE/LDPE共混体系
 α_c , α_a , α_b 与组成关系

参考文献

- 1 Gray A P, Casey K. *J Polym Sci Polym Lett*, 1964, 2:389
- 2 Stafford B B. *J Appl Polym Sci*, 1965, 9:729
- 3 Donatelli A A. *J Appl Polym Sci*, 1979, 23:3071
- 4 Koenig J L, Carrano A J. *Polymer*, 1968, 9:401
- 5 Holden H W. *J Polym Sci Part C*, 1964, 6:53
- 6 Clampitt B W. *Anal Chem*, 1963, 35(4):577
- 7 Clampitt B W. *J Polym Sci Part A*, 1965, 3:671
- 8 Sato T, Takahashi M. *J Appl Polym Sci*, 1969, 13:2655
- 9 Farr M P, Harrison I R. *Polym Prepr*, 1990, 31(1):257
- 10 Wang T T, Nishi T. *Macromolecules*, 1977, 10:421
- 11 Edward G H. *Brit Polym J*, 1986, 18:88
- 12 Tadokoro H. "Structure of Crystalline Polymers", New York: Wiley-Interscience, John Wiley & Sons, 1979; 353
- 13 Strobl G R, Hagedorn W. *J Polym Sci Polym Phys Ed*, 1978, 16:1181

(收稿: 1990年12月22日, 修改稿: 1991年5月21日)

CRYSTALLIZATION BEHAVIOUR OF HDPE/LDPE BLENDS

Yu Min*, Yang Lianjun, Mo Zhishen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

Li Sanxi, Gu Lixin

(Polymer Science Department, Shenyang Institute of Chemical Technology, Shenyang)

The crystallization behaviour of HDPE/LDPE blend have been studied by using DSC and WAXD techniques. The formation of two types of cocrystallite in blend system depends on the composition of the blend. When the content of HDPE is more than 50%, a HDPE cocrystallite is formed as a result of the entering of LDPE crystallite into HDPE crystalline regions. When the content of LDPE is more than 50%, a LDPE cocrystallite is formed. The changes in T_c , T_m , degree of crystallinity, and parameters of unit cell, observed by DSC and WAXD, showed the presence of HDPE/LDPE cocrystallite. The expansion of interfacial regions, was observed from the value of α_c , α_a , and α_b obtained by Raman spectra.

Keywords: HDPE, LDPE, blend, cocrystallization, DSC, WAXD, Raman spectra, interfacial region