

LDPE与 HDPE共晶问题的研究

IV 熔融共混物的热行为^{*}

杨始堃 陈玉君 刘晓华
(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘 要 应用差示扫描量热法,考察了几种不同牌号的 LDPE与 HDPE配伍的熔融共混物的热行为.发现熔融共混物的热行为特征与溶液共混共沉物的不同,表明不同品种 PE共混物的晶相能否形成共晶与其共混方法有关,并且进一步证明了形成共晶与否确与共混组分的支化程度和支链类型有关.

关键词 低密度聚乙烯, 高密度聚乙烯, 共混, 共晶, 支化, 差示扫描量热

分类号 O 631.1

聚乙烯是当今合成树脂中产量最大的品种之一,以其支链长短和分布不同可分为高密度聚乙烯 (HDPE)、低密度聚乙烯 (LDPE) 和超低密度聚乙烯 (ULDPE) 等.加工应用中,越来越多地使用不同品种的 PE共混来相互弥补彼此的不足.但对 LDPE/HDPE共混体系结晶行为的研究中有两者没有形成共晶^[1,2]和两者能产生部分共晶^[3]的不同结论.前文^[4]报道了溶液共混方法的结果.本工作发现在熔融的热共混条件下,不同品牌的 PE配伍共混物形成不同的晶相结构.

1 实验部分

1.1 原料树脂和共混试样制备

原料树脂的牌号及其结构和物理参数见文献 [5] 和表 1.

表 1 不同牌号 PE的结构和物理参数

Tab. 1 The structure and physical properties of PE of commercial grades

名称	生产厂和牌号	M I/ (g° min ⁻¹)	d/ (g° cm ⁻³)	支化度 ¹⁾
LDPE-G	南韩石化 BF110	0.025	0.926	30
LDPE-B	巴西	0.4	0.934	26.2
LDPE-F	法国 COPLN3			
LLDPE	中国大庆 DAFDA7042	0.2	0.918	28.7
HDPE-G	南韩 FH375			
HDPE-Y	中国扬子 5000S	0.09	0.040	8.8

1) 支化度为每 1 000个 C原子链长中支链的数目 (以端甲基数目表示)

^{*} 收稿日期: 1997-04-14 杨始堃,男,62岁,教授

将上列的 LDPE和 HDPE按比例组合后溶于四氢萘,用沉淀剂 (正丙醇) 沉析,过滤,用乙醇洗涤 3次,干燥. 将干燥好的试样于 160℃搅拌下恒温熔融 5 min,自然冷却.

1.2 差示扫描量热 (DSC) 测定

取样品约 5 mg,用 PE公司产 DSC-7型热分析仪器测定,升温速度 10℃ /min.

2 结果和讨论

2.1 共混方法对共混物晶相行为的影响

关于 LDPE和 HDPE共混的研究,以往几乎都采用熔融共混的方法制备试样. 由于考虑到制样造成的样品热历史影响结晶行为,本文分别采用溶液共混和熔融共混,并对这 2种方法制得的试样的热行为加以对比考察,结果发现对于同 1个共混物试样,不同共混方法得到的结晶行为有所不同 (图 1).

从图 1可看到: 熔融共混试样的熔融吸热峰对应的温度 (θ),比溶液共混的低;半峰宽明显减小. 这可用熔融行为与结晶尺寸大小关系来说明,它表明熔融共混后自然冷却结晶的试样,其结晶晶粒尺寸较小,结晶完整性较差,故熔点较低,但其结晶的晶粒尺寸分布较窄,故熔融半峰宽较小. 而溶液共混 共沉试样,由于在共沉时还有冷却过程,一方面因分子链在溶液中较舒展自由,较易排入晶格,结晶较大,故熔点高,另一方面共沉过程存在分级沉淀作用,晶粒尺寸分布宽,故熔融半峰宽较大.

其他系列的结果如表 2,均循同一规律,溶液共混 共沉的熔点 (θ_{mp}) 均高于熔融共混的. 相对于 HDPE的熔点来说,随 LDPE组分的增加,其熔点下降,下降的幅度是熔融共混的大于溶液共混的,这是由于熔融共混时体系的粘度大,分子间的相互缠绕来不及像溶液中那样较易于解缠而分离和形成各自的结晶,即结晶相分离较为困难,在表现上显示出比溶液共混 共沉试样形成了较多的共结晶并熔点相应下降.

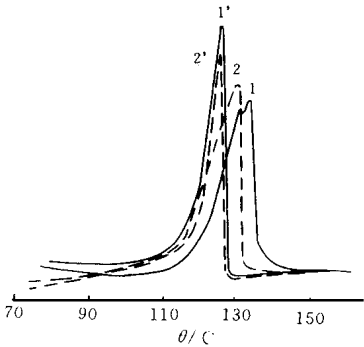


图 1 LDPE-B/HDPE-Y 共混体系的 DSC

Fig. 1 DSC of LDPE-B/HDPE-Y blends
1, 2 溶液共混; 1', 2' 熔融共混

表 2 不同系列 PE 共混物组成与峰温关系

Tab. 2 The relation between ratio of component melting peak temperature in defferent series of PE blends °C

共混系列	w (HDPE) %									
	0	20		40		60		80		100
		溶液	熔融	溶液	熔融	溶液	熔融	溶液	熔融	
LDPE-/HDPE-Y	107.9	123.8	119.9	126.1	119.7	129.0	123.1	126.7	124.3	127.2
LDPE-F/HDPE-Y	108.4		120.5	122.9	121.3	124.7	122.3	126.7	123.3	127.2
LDPE-G/HDPE-G	107.9	126.5	120.4	129.4	121.3	131.2	124.0	129.8	129.8	124.2
LLDPE/HDPE-Y	113.5	123.3	119.6	125.9	120.6	131.4	122.7	126.5	124.6	127.2

2.2 组成比、支化度与共晶形成关系

文献中以 DSC 曲线仅有 1 个熔融峰或出现第 3 个熔融峰作为共晶形成的判据. 在不同 LDPE 与不同 HDPE 配伍体系的 DSC 图 (图 2). 当共混物中 $w(\text{HDPE})$ 大于 80% 时, 只

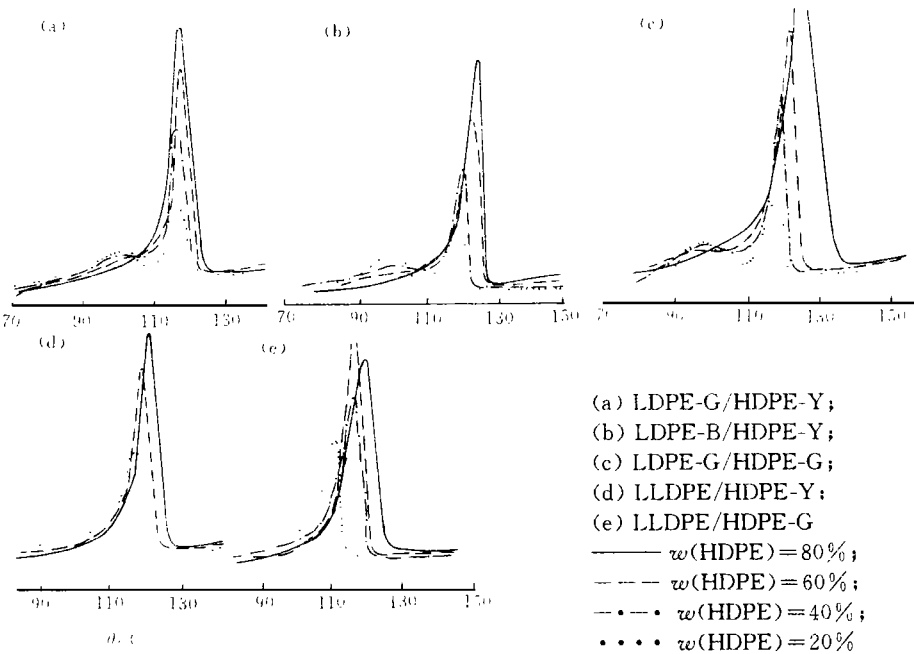


图 2 LDPE 与 HDPE 熔融共混体系的 DSC 图
Fig. 2 DSC of blends of LDPE-HDPE treated by melt mixing method

有 1 个吸热峰, 而 $w(\text{HDPE})$ 介于 60% ~ 20% 时则有 2 个吸热峰, 而且随着 HDPE 含量减少, 主要的吸热峰 (即峰温较高的吸热峰) 峰温逐渐降低, 峰面积减小, 尤其是当 $w(\text{HDPE})$ 为 20% 时, 第 2 峰已相当明显. 若按上述文献的判据, 无第 3 峰出现是表明不形成共晶. 然而如文献 [4], 无第 3 峰不一定就是不形成共晶, 因为 LDPE 中序列结构与 HDPE 较相近的部分, 可以与 HDPE 一同结晶, 即形成共晶并表现出熔点的变化. 从图 2 结果表明, LDPE 的链结构的不同, 在形成部分共晶的范围和共晶熔点变化大小不同. LDPE-B 比 LDPE-G 的支链较少, 主峰的峰温下降也较小. LDPE-G 与不同 HDPE 共混, 峰温下降的规律基本一样 (图 2a, b, c).

用 LLDPE 代替 LDPE 与 HDPE 共混后 (图 2d, e), 仅有 1 个熔融峰, 峰温也随加入的 LLDPE 的量增加而下降, 除表明它们形成共晶外, 还同样证明了 LDPE 能否与 HDPE

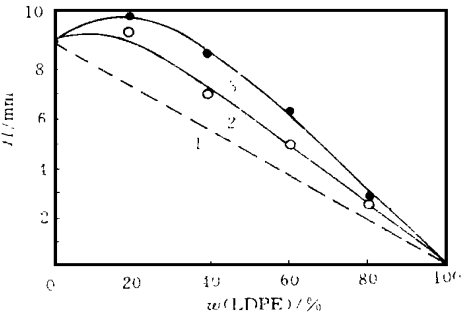


图 3 不同 PE 共混系列的熔融峰高与组成比
Fig. 3 The relation between ratio of component and melting peak height of LDPE/HDPE blends
(1) 不形成共晶时, 按 HDPE 的计算结果;
(2) LDPE-B/HDPE-Y; (3) LDPE-G/HDPE-Y

形成共晶, 决定于 LDPE 的链结构, 包括支链多少及分布和支链类型等. 从图 2a, b, c 中还观察到低温的熔融峰, 只是表明 LDPE 中有部分分子链支链较多、支链间链长较短和支链较长, 它们不能与 HDPE 形成共晶, 因此在结晶相分离后形成了相应的熔点较低的结晶.

图 3 给出了相应于 HDPE 的熔融峰高与组分比关系. 因半高峰宽基本相同, 所以峰高的变化相当于结晶程度的变化. 如果假设两组分没有形成共晶, HDPE 又基本保持它的结晶行为, 则峰高将按曲线 1 变化. 但是实际所测得的数据却高于曲线 1, 尤其是 w (HDPE) 为 80% 时其峰高甚至比纯 HDPE 的还高, 它不仅说明此峰是共晶形成的结果, 而且表明共混的结果不仅 HDPE 使 LDPE 加强了结晶, 而且也使其自己更好地结晶, 形成了较高的结晶度, 出现超加和现象.

参 考 文 献

- 1 Barham P J, Hill M J, Keller A, et al. Phase separation in polyethylene melts. *J Mater Sci Lett*, 1988, 7 (12): 1271
- 2 Norton D R, Keller A. On the morphology of blends of linear and branched polyethylene. *J Mater Sci*, 1984, 19 (2): 447
- 3 Clampitt B H. Differential thermal analysis of the co-crystal peak in linear-high pressure polyethylene blends. *J Polm Sci (A)*, 1965 (3): 671
- 4 Yang S H, Liu X H, Chen Y J, et al. Study on the co-crystallization of LDPE/HDPE blends (III). In: Mimi Y K. The 11th Congress on Thermal Analysis and Colorimetry. USA: Program Book, 1996. 24
- 5 刘晓华, 陈玉君, 杨始堃. LDPE/HDPE 共晶问题的研究. *塑料加工应用*, 1994 (4): 1

Study on the Co-Crystallization of LDPE/HDPE Blends

IV. Thermal Behavior of LDPE/HDPE Prepared by Melt Mixing

Yang Shikun* Chen Yujun Liu Xiaohua

Abstract The thermal behavior of LDPE/HDPE blends prepared by melt mixing is investigated by DSC. It has been found that the characteristics of the thermal behavior of those LDPE/HDPE blends is different from that prepared by co-dissolving-precipitating procedure, and in the LDPE/HDPE blends, whether co-crystal of LDPE and HDPE is able to form is related to the mixing method. It has been further proved that formation of co-crystal is related to chemical structure of these PEs (branching degree and kind of branched chain etc.)

Keywords low density polyethylene (LDPE), high density polyethylene (HDPE), blend, co-crystal, branched, differential scanning calorimetry

* Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou, 510275