

聚乙烯共混物的相容性及液-液相分离

李育英, 刘琛阳, 何嘉松*

(中国科学院化学研究所, 分子科学中心, 工程塑料国家重点实验室, 北京 100080)

摘要:综述了聚乙烯共混物的相容性及液-液相分离行为, 介绍了关于液-液相分离研究两派不同观点的实验条件、实验现象和主要结论。

关键词:聚乙烯共混物; 相容性; 液-液相分离

为获得综合性能优良的聚合物材料, 共混改性已成为一条重要的途径。聚合物之间的相容性, 特别是两相聚合物之间的相容性, 是决定共混体系形态结构和性能的关键。而相容性和相分离是一个事物的两个方面。因此, 有关聚合物共混体系相容性及相分离的研究, 一直是聚合物材料科学的热点。

1 聚合物共混体系相容性研究的基础与现状

传统的聚合物相容性判断依据是以 Flory-Huggins 理论的相互作用参数 χ 为基础, 强调共混体系中各相组成的化学差异^[1]。按照这一理论体系, 化学结构几乎完全相同的两相共混体系(如: 分子量不同的同一种聚合物)在液-液状态下的相容性是不容置疑的。在过去流变学研究过程中, 就曾用分子量不同的同一种聚合物的共混物, 研究分子量分布的多分散对聚物流变性能的影响^[2]。但实际上, 许多共混体系根据官能团计算所得相互作用参数 χ 的理论值与实验所测往往并不相符^[3,4]。为此, 在对上述理论进行改进的同时(可参阅文献 5), 又发展了状态方程、气体晶格等一系列新理论^[6]。但以上理论也都存在各自的不足, 正处于不断完善阶段。

最近的研究成果表明, 某些聚烯烃共混物的相容性和相分离与其单个链节的构象、堆砌等物理性质明确相关^[3,4]。但上述现象的解释, 目前尚无明确结论^[4,7]。Fredrickson 等认为^[8]这是由于不同物理结构(如: 支化度等)的两相组分混合时带来的自由能的变化所致。根据等容、绝热模型, 从理论上研究了物理结构对聚烯烃共混物相容性的影响, 给出相应的判断依据^[9,10]。并认为对化学结构相同的两相共混体系(如: 聚烯烃共混物), 物理结构、构象、堆砌方式等的差别对共混物相容性的影响远大于化学结构不同所起的作用^[10]。

2 聚合物共混体系的液-液相分离理论

聚合物共混体系的相分离既包括由于结晶引起的相分离^[11,12], 也包括液-液状态下的相分离。过去液-液相分离的研究局限于非晶聚合物, 主要方法是研究淬火的非晶聚合物共混体系的玻璃化

作者简介:李育英(1968—), 1991 年北京航空航天大学材料科学与工程系毕业, 1997 年中国科学院化学研究所毕业, 获理学硕士学位。1991 年起, 在中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室工作至今。目前主要从事茂金属聚乙烯和间规聚苯乙烯的研究。

* 通讯联系人。

转变^[13~16]。其机理是基于冶金学上的平均场理论发展而成^[17]。

按照平均场理论^[17],从均相冷却产生相分离,主要有以下两种方式:(1)冷却导致各相浓度(或密度)的局部升降引起的相分离,其机理是成核和增长机理;(2)冷却导致的浓度(或密度)的升降是非定域的,造成大范围的自动相分离,称为亚稳相分离机理。

2.1 成核和增长机理^[17]

在冷却过程中,由于局部浓度升降产生类似成核的作用,其成核活化能与界面张力和核的表面积有关。成核后,其增长过程分扩散和凝聚两个阶段。相分离微区的组成不变,仅成核液滴的直径和分布随时间而改变。由成核和增长机理进行的相分离,形成的形态结构主要为液滴-基体型,即一相为连续相,另一相以球状液滴的形式分散其中。

2.2 亚稳相分离^[17]

按亚稳相分离机理进行的相分离,相分离微区的组成和尺寸均随时间而改变,其增长可分为扩散、液体流动和粗化三个阶段。一般而言,亚稳相分离可形成共连续结构。但当其中一相含量较少(10%左右)时,亚稳相分离也可形成液滴-基体状的形态结构。不过,其分散相的精细结构与成核和增长机理形成的情况往往不同^[5]。

3 聚乙烯共混体系的液-液相分离

3.1 聚乙烯共混物体系液-液相分离的提出

聚乙烯是结晶聚合物,无论是高密度聚乙烯(HDPE)、低密度聚乙烯(LDPE)或线性低密度聚乙烯(LLDPE),其化学结构均非常相似。由于缺乏有效的研究手段和研究方法,直到本世纪80年代,聚乙烯共混物液-液态相容性的研究还基本上是空白。1988年,Keller等^[18]在研究HDPE/LDPE共混体系相结构时,首先提出了聚乙烯共混物液-液相分离(liquid-liquid phase separation)的概念。并指出HDPE含量较高时($>50\%$),熔融态的聚乙烯共混物为均相,而HDPE含量小于40%时,熔融态的聚乙烯共混物为非均相,存在液-液相分离现象。

为研究HDPE/LDPE共混体系的相结构,Bristol大学的Norton等^[12]将聚乙烯共混物熔融、淬冷后再用DSC作升温扫描,仅得到一个熔融吸热峰(位于HDPE和LDPE的熔融吸热峰之间);作为对比,将聚乙烯共混物熔融后,在适当的温度(HDPE能够结晶,LDPE仍保持熔融态)保持较长时间,再淬冷,由于液-固相分离的作用,再次升温时表现为两个熔融吸热结晶峰(HDPE和LDPE各自的熔融吸热峰)。但其后的研究结果^[18,19]表明,并非所有的聚乙烯共混物在所有的共混组成下,都表现出上述现象。Keller等^[18]将两种聚乙烯:HDPE(BP PN 220, $M_w = 208000$, $M_n = 25300$)和LDPE(Sclair 2907, $M_w = 98000$, $M_n = 28200$)按不同比例用溶液共混,将共混物在160℃保持一定的时间以消除热历史,淬火后再用DSC作升温扫描。另外,利用高锰酸刻蚀复型技术^[20],从电子显微镜可以观察样品形貌。

在DSC谱图中,HDPE含量较高(50%~100%)的样品,均只有一个熔融吸热峰;而当HDPE的含量小于40%时,则表现为双重熔融吸热峰,且双重熔融吸热峰并不因为冷却速率的加快而消失。

从电镜可以看到,50%HDPE的样品从160℃淬火,其形貌为均一的细纹织物状;而HDPE含量较低时,其形貌出现球状分散区。

Keller等^[18]认为这些差异均与聚乙烯共混物在熔融态(液态)的相容性有关:HDPE含量较高时($>50\%$),熔融态的聚乙烯共混物为均相,淬冷后仍保持均相;HDPE含量小于40%时,熔融态

的聚乙烯共混物为非均相,存在液-液相分离,淬冷后保持了液态下的相分离。

3.2 有关聚乙烯共混体系液-液相分离现象的两派观点

有关聚乙烯共混体系液-液相分离的概念一经提出,就引起学术界的很大争论。虽然 Nesarikar 等人^[21]通过模拟计算,说明了聚乙烯共混体系液-液相分离的可能性,但到目前为止,相关研究人员还存在相当大的分歧。以 Keller 和 Hill 为代表的部分研究者肯定聚乙烯共混物中液-液相分离的存在,并认为液-液相分离是聚乙烯共混体系普遍存在的现象^[22];而以 Wignall 和 Mandelkern 为代表的研究人员对 Hill 等人实验样品中是否存在液-液相分离持否定态度^[23]。

3.2.1 肯定派的观点 主要观点:自从提出聚乙烯共混物液-液相分离的概念,Hill 等人在十年左右的时间内,先后发表了十几篇^[18,19,22,24~38]有关线性聚乙烯和轻度支化聚乙烯共混物液-液相分离的文章。并根据上述 DSC 和电镜结果判定聚乙烯共混体系中液-液相分离的存在与否,其主要结论是^[22,35~38]除个别分子量很低($\sim 2 \times 10^3$)的聚乙烯外,液-液相分离是聚乙烯共混体系普遍存在的现象,其机理与亚稳相分离类似。所有聚乙烯共混体系的液-液相分离均发生在线性聚乙烯含量较低的一端,并有一定的温度区间。如果用相图表示,液-液相分离的区域可近似地看作一个封闭的圆形区域。相分离可在很大的空间尺度内发生,但典型的相分离区域直径较小、大小相似。相分离区域的大小与线性聚乙烯的重均分子量有关,但当分子量超过 5×10^5 ,这种影响就会显著减弱^[25,26]。线性聚乙烯的分子量分布(多分散系数)在 1.1 到 7.0 之间时,对聚乙烯共混物液-液相分离的影响很不显著。但是,共混体系相分离区域的尺度随支链密度的增加而减小^[29,31,32,37],并且支链的数目比支链的种类对相分离行为的影响更大^[32,37,38]。当两种不同支链密度的轻度支化的聚乙烯共混,其相分离现象与线性聚乙烯和轻度支化的聚乙烯共混物的液-液相分离的现象相似^[31,32,35,37]。

主要研究方法:肯定派认为由于共混体系各组分的性质过于相似,无法在熔融态直接观察到相分离,所以,普遍采用了淬冷技术,并认为淬冷样品的形态可代表熔融态的相结构。该派的主要实验手段为 DSC、电镜和偏光显微镜,以从熔融态淬火的样品为研究对象,间接研究聚乙烯共混体系的液-液相分离。持此种观点的研究人员过去主要集中在 Bristol 大学,其研究结果基本上发表在 Polymer 上。

实验条件:Hill 等人先后研究了近 70 个线性聚乙烯(LPE)和轻度支化聚乙烯(BPE)的共混体系,样品中线性聚乙烯的重均分子量的范围为 $2 \times 10^3 \sim 2 \times 10^6$ ^[25,26],支化聚乙烯接近于乙烯-丁烯共聚物或乙烯-己烯共聚物^[29,31,32,35,37,38],支化度一般未准确测定^[24~28,34]。其实验步骤是先将不同比例的两种聚乙烯在 1%(w/v)的对二甲苯中溶液共混,共混物经处于冰点的丙酮淬冷后干燥,除去溶剂;共混物分为若干样品,分别升温至研究所需的温度(高于两种聚乙烯的结晶温度),保持一段时间(保持时间越长,则相分离现象越显著),再经处于冰点的丙酮淬冷后进行 DSC 和电镜测试。其复型技术参考了 Mirabella 等人^[39,40]的工作。

随着茂金属聚乙烯的迅速发展,Hill 等人也开展了茂金属聚乙烯共混体系液-液相分离的研究工作^[22]。结果发现茂金属聚乙烯共混体系的液-液相分离现象与传统聚乙烯共混体系相似。只是茂金属聚乙烯共混体系中的残留溶剂难以清除,需要更加严格的干燥条件。另外,有关三元聚乙烯共混物液-液相分离的研究也已经展开^[37]。

由于 Hill 等人的研究手段较普通,已有其它研究人员^[40~43]进行了类似工作,甚至有人已开始研究聚乙烯和聚丙烯共混物熔融态的相容性^[44]。

3.2.2 否定派的观点 主要观点:1994 年,Wignall 等^[45]首次发表了用小角中子散射研究线性聚乙烯和支链聚乙烯共混物固态和熔融态下相行为的结果,对 Hill 等人有关聚乙烯共混体系液-液相

分离的观点持明显异议,认为任意组成比的线性聚乙烯和支链聚乙烯共混物,在熔融态均表现为均相。甚至当支链聚乙烯的含量大于 50% 时(在 Hill 等人的理论中会产生液-液相分离),也未观察到液-液相分离的情况。而固态的相分离,则和降温过程中两相的各自分别结晶有关。但否定派并非完全否认聚乙烯共混体系的液-液相分离现象,而是认为液-液相分离的发生需要一定的条件^[23]。对重均分子量在 10^5 左右的聚乙烯的共混体系,在保证总的同位素效应 $N \chi_{\text{hd}} < 2$ 的情况下,当支链含量较低时(每 100 主链 C 上的支链数目小于 4),任意组成比的共混物均表现为均相;而当支链含量较高时(每 100 主链 C 上的支链数目大于 8),共混体系会表现出液-液相分离的现象。

研究方法:否定派的主要研究手段为小角中子散射技术,利用同位素效应,可直接观察熔融态的聚乙烯共混物的相分离情况。持这派观点的包括 Florida State, Princeton, Cornell 等多个大学及 Exxon Chemical 等多个公司的研究人员,其研究结果主要发表在 Macromolecules 上。

主要论据:将氘代线性聚乙烯和普通的支化聚乙烯共混,利用小角中子散射直接研究熔融态的聚乙烯共混体系的相分离。其原理为均相体系^[46,47]和相分离体系^[48,49]的散射强度不同。小角中子散射的理论基础为无规相近似理论(random phase approximation, RPA)^[50,51],假定聚合物分子可被看作理想的 Gaussian 线团,各链节间弱的相互作用可忽略不计。

小角中子散射实验中的同位素效应,一方面为聚乙烯共混体系液-液相分离的研究提供了直接的方法;但另一方面,由于一个组分进行了氘代,另一个组分未进行氘代,两组分间过强的同位素效应,也可使聚乙烯共混体系产生液-液相分离现象^[45]。在以前的实验中,对 50/50 的 HDPE/LDPE 共混体系,如果其中的 HDPE 仅被部分氘代,体系显示均相特征;而如果其中的 HDPE 全部被氘代,则体系表现出明显的相分离。后来,随着对聚合物体系中同位素效应研究的加深^[46~49],已经可以测定单个被标记链节(C_2D_2)和未标记链节(C_2H_2)间的同位素相互作用参数 χ_{hd} (χ_{hd} 约为 4×10^{-4})。上述实验中,由于所用 HDPE 的聚合度 N 较大(M_w 超过 2×10^5),全部被氘代后,总的同位素效应已超过分相的临界条件($N \chi_{\text{hd}} = 2$)。所以,上述实验中,氘代程度较高时发生的相分离是由同位素效应造成的,与聚乙烯共混体系的相容性无关。降低 HDPE 的重均分子量($< 1.5 \times 10^5$)或降低氘代程度,可使总的同位素效应 $N \chi_{\text{hd}} < 2$,则可避免由同位素效应产生的液-液相分离。

实验条件:为避免同位素效应造成的相分离,否定派所用聚乙烯的重均分子量一般控制在 10^5 左右。其样品制备过程是先将总共约 300 mg 的氘代聚乙烯和普通聚乙烯在 177°C 的对二氯苯中搅拌 15 min,用处于冰点的甲醇淬火(-60°C);经过滤、干燥后,在 190°C 压成约 1 mm 厚的片,再经冰水淬火即可。

Stein 等^[52~59]在研究聚乙烯共混体系共结晶和相分离时,同样使用了小角中子散射,其实验结果与 Wignall 等的相似。即对于支链含量较低(每 100 主链 C 上的支链数目小于 4)的 LDPE 或 LLDPE,其与全部氘代的 HDPE 的共混物在熔融态是完全相容的。虽然相分离与共混体系组成比及热历史密切相关,但固态下的相分离更多的是由于共混物中各组分降温时结晶动力学的差异引起的,而与熔融态时是否存在液-液相分离无关^[59]。

3.3.3 两派观点的发展 在 Hill 等人早期的文章中,一般并不提及小角中子散射的研究结果。在 Wignall 等人的文章中,虽每篇都先提到 Hill 等人的工作,但仅作为对立的观点提出,并不做任何评论。在 Wignall 等人的结果讨论中,虽没有明确表示,但对淬火后的样品能否代表真实熔融态的情况,明显持保留态度。为了解释两种截然相反的研究结果,1996 年 Hill 等人^[36]将两派的研究手段结合在一起,力图找到直接观察法的漏洞。其实验原料为线性聚乙烯和轻度支化的聚乙烯(每 1000 主链 C 上的支链数目大约为 50)。对过去认为不会产生液-液相分离的 50/50 的共混体系, Hill

等人用小角中子散射观察到了尺度约为 40 nm 的相分离区,并且分离区的尺寸不随样品在熔融态保持时间的延长而增大(Wignall 等认为是由于同位素效应造成的液-液相分离)。而对过去认为属液-液相分离区的 10%线性聚乙烯和 90%支化聚乙烯的共混体系,虽然淬火样品的结果与过去结果完全一致,但在小角中子散射仪下,仍观察不到液-液相分离的现象。Hill 等人认为,根据淬火样品的研究结果,聚乙烯共混体系液-液相分离所产生分相区域的尺度可达几个微米,而小角中子散射对如此大尺度上的相分离可能无能为力。针对上述观点,Wignall 等人在其后的文章中^[23]从动量传递的角度^[45,60]阐明,小角中子散射完全可以分辨微米级的相分离区域。而且,在分离相的边界,可借助一种叫做中子云点(neutron cloud point)的装置观察到相分离^[60,61]。

聚乙烯共混体系由于其极强的应用背景,已得到越来越广泛的应用。而聚乙烯共混体系的相容性和液-液相分离,不仅对其熔融加工、流变性能有影响,而且可直接影响制品的性能。因此,尽管目前两派都没有直接的证据来否定对方的实验结果,但双方的研究工作还在紧张地进行着。而且,由于其中包含着许多至今尚未有明确结论的问题,正吸引着更多的研究人员投入到这一前沿的研究领域。

参考文献:

- [1] Flory P J. J Chem Phys, 1942, 10, 51.
- [2] Dealy J M, Wissbrun K F. Melt Rheology and Its Role in Plastics Processing. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990, 374.
- [3] Krishnamoorti R, Graessley W W, Balsara N P, et al. Macromolecules, 1994, 27, 3073.
- [4] Bates F S, Schulz M F, Rosedale, et al. Macromolecules, 1992, 25, 5547.
- [5] 吴培熙, 张留城. 聚合物共混改性. 北京: 中国轻工业出版社, 1996, 14.
- [6] Utracki L A. Polymer Alloys and Blends, Thermodynamic and Rheology. New York: Hanser Publishers, 1989, 34.
- [7] Bates F S, Fredrickson G H. Macromolecules, 1994, 27, 1065.
- [8] Fredrickson G H, Liu A J, Bates F S. Macromolecules, 1994, 27, 2503.
- [9] Liu A J, Fredrickson G H. Macromolecules, 1992, 25, 5551.
- [10] Fredrickson G H, Liu A J. J Polym Sci, Polym Phys, 1995, 33, 1203.
- [11] Stein R S, Hu S R, Kyu T J. J Polym Sci, Polym Phys, 1987, 25, 27.
- [12] Norton D, Keller A. J Mater Sci, 1984, 19, 447.
- [13] Utracki L A. Polymer Alloys and Blends, Thermodynamic and Rheology. New York: Hanser Publishers, 1989, 62.
- [14] Fried J R, Karasz F E, Macknight W J. Macromolecules, 1978, 11, 150.
- [15] Schultz A R, Young A L. Macromolecules, 1998, 13, 663.
- [16] Inaba N R. Macromolecules, 1986, 19, 1960.
- [17] Schichtel T E, Binder K. Macromolecules, 1987, 20, 1671.
- [18] Barham P J, Hill M J, Keller A, et al. J Mater Sci Lett, 1988, 7, 1271.
- [19] Debliek R A, Mathon B F. J Mater Sci Lett, 1988, 7, 1276.
- [20] Bassett D C, Hodge R M. Proc Roy Soc, 1978, 359, 121.
- [21] Nesarikar A, Crist B, Davidovich A. J Polym Sci, Polym Phys, 1994, 32, 641.
- [22] Hill M J, Barham P J. Polymer, 1997, 38, 5595.
- [23] Alamo R G, Graessley W W, Krishnamoorti R, et al. Macromolecules, 1997, 30, 561.
- [24] Hill M J, Barham P J, Keller A, et al. Polymer, 1991, 32, 1384.
- [25] Hill M J, Barham P J, Keller A. Polymer, 1992, 33, 2530.
- [26] Hill M J. Polymer, 1994, 35, 1991.
- [27] Hill M J, Barham P J. Polymer, 1992, 33, 4099.
- [28] Hill M J, Barham P J. Polymer, 1992, 33, 4891.

- [29] Hill M J, Barham P J, van Ruiten. *Polymer*, 1993, 34, 2975.
- [30] Barham P J, Hill M J, Goldbeck E G, et al. *Polymer*, 1993, 34, 2981.
- [31] Thomas D, Williamson J, Hill M J, et al. *Polymer*, 1993, 34, 4919.
- [32] Hill M J, Barham P J. *Polymer*, 1994, 35, 1802.
- [33] Hill M J, Organ S J, Barham P J. *Thermochimica Acta*, 1994, 238, 17.
- [34] Puig C C, Odell J A, Hill M J, et al. *Polymer*, 1994, 35, 2452.
- [35] Hill M J, Barham P J. *Polymer*, 1995, 36, 3369.
- [36] Schipp C, Hill M J, Barham P J, et al. *Polymer*, 1996, 37, 2291.
- [37] Morgan R, Hill M J, Barham P J, et al. *Polymer*, 1997, 38, 1903.
- [38] Hill M J, Barham P J, Morgan R. *Polymer*, 1997, 38, 3003.
- [39] Mirabella F M. *J Polym Sci, Polym Phys*, 1994, 32, 1205.
- [40] Mirabella F M, Barley J S. *J Polym Sci, Polym Phys*, 1994, 32, 2187.
- [41] Rana D, Choe S. Preprints of 37th International Symposium on Macromolecules, IUPAC, Australia, 1998, 529.
- [42] Rana D, Choe S. Preprints of 37th International Symposium on Macromolecules, IUPAC, Australia, 1998, 619.
- [43] Shanks R A. Preprints of 37th International Symposium on Macromolecules, IUPAC, Australia, 1998, 533.
- [44] Li J, Shanks R A, Yu L. Preprints of 37th International Symposium on Macromolecules, IUPAC, Australia, 1998, 536.
- [45] Alamo R G, Londono J D, Mandelkern L, et al. *Macromolecules*, 1994, 27, 411.
- [46] Bates F S, Wignall G D, Koehler W C. *Phys Rev Lett*, 1985, 55, 2425.
- [47] Wignall G D, Bates F S. *Makromol Chem*, 1988, 15, 105.
- [48] Bates F S, Dierker S B, Wignall G D. *Macromolecules*, 1986, 19, 1938.
- [49] Bates F S, Dierker S B, Wignall G D. *Macromolecules*, 1986, 19, 932.
- [50] Warner M, Higgins J S, Caarter A J. *Macromolecules*, 1983, 16, 1936.
- [51] Hadzioannou G, Stein R S. *Macromolecules*, 1984, 17, 567.
- [52] Tashiro K, Stein R S, Hsu S L. *Macromolecules*, 1992, 25, 1801.
- [53] Tashiro K, Satkowski M M, Stein R S, et al. *Macromolecules*, 1992, 25, 1809.
- [54] Tashiro K, Izuchi M, Kobayashi M, et al. *Macromolecules*, 1994, 27, 1221.
- [55] Tashiro K, Izuchi M, Kobayashi M, et al. *Macromolecules*, 1994, 27, 1228.
- [56] Tashiro K, Izuchi M, Kaneuchi F, et al. *Macromolecules*, 1994, 27, 1234.
- [57] Tashiro K, Imanishi K, Izuchi M, et al. *Macromolecules*, 1994, 27, 1240.
- [58] Tashiro K, Imanishi K, Izumi Y, et al. *Macromolecules*, 1995, 28, 8477.
- [59] Tashiro K, Imanishi K, Izuchi M, et al. *Macromolecules*, 1995, 28, 8484.
- [60] Londono J D, Narten A H, Wignall G D, et al. *Macromolecules*, 1994, 27, 2864.
- [61] Yang H, Shibayama M, Stein R S, et al. *Polym Bull*, 1984, 12, 7.

Miscibility and Liquid-liquid Phase Separation of Polyethylene Blends

LI Yu-ying, LIU Chen-yang, HE Jia-song

(State Key Laboratory of Engineering Plastics, Center for Molecular Science, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences Beijing 100080, China)

Abstract: The miscibility and liquid-liquid phase separation of polyethylene blends have been reviewed. The different results and opinions between two main research groups studying on liquid-liquid phase separation of polyethylene blends are discussed.

Key words: Polyethylene blends; Miscibility; Liquid-liquid phase separation