

分子量分布对聚合物体系相行为影响的研究进展

李丽萍, 李强, 王琦, 杨其*

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

摘要: 聚合物合成工艺往往会使聚合物原料的分子链长短呈现出不均一的状态, 这就使得该聚合物的分子量分布呈现出多分散性。而这种多分散性的分子量分布会对不同性质的聚合物共混体系的相行为产生不同的影响。本文阐述了研究分子量分布对多相多组分聚合物体系的相行为影响的重要性, 并分别从高分子溶液体系、嵌段共聚物、聚合物-聚合物共混体系、胶体-聚合物共混体系这四个方面综述了分子量分布对多相多组分聚合物体系的相行为产生的不同影响, 同时提出了该领域今后的研究方向。

关键词: 分子量分布; 相行为; 聚合物体系

引言

聚合物共混法是提高聚合物性能最重要的方法之一^[1]。而多相多组分聚合物材料的相行为在决定聚合物共混体系的性能(例如物理机械性能^[2~5]、界面性能^[6~7]等)方面发挥着重要的作用, 因此对聚合物共混体系相行为深入清楚地认识对于设计和加工不同用处的聚合物材料有十分重要的意义^[8]。对于多相多组分聚合物体系, 有很多因素影响其相行为, 例如共混成分、比例、分子量、加工条件等。关于这些方面, 研究人员已经做了大量的研究, 并且得出了较为全面系统的结论^[5, 8~13]。

然而, 绝大多数聚合物分子链长短不一, 使得其分子量呈现出多分散性^[14]。这种多分散性会直接影响聚合物共混体系的相行为, 例如浊点曲线、旋节线的形状、位置; 相形态; 相分离动力学等^[15~18]。这些影响一般归因于在多分散性聚合物中长短分子链对相行为的影响的贡献不同^[19]。研究表明长分子链的松弛时间长于短分子链的松弛时间, 分子量分布变宽会拓宽松弛时间的分布, 进而拓宽松弛时间谱的末端区域; 同时增加聚合物中长短分子链的浓度会使最短分子链的松弛时间变长^[19~21]。因此, 掌握分子量分布对多相多组分聚合物体系相行为影响的规律, 弄清其作用机理, 就可以根据宽、窄分子量分布的聚合物试样各自的适用条件或环境, 对所用聚合物材料、成型工艺条件等进行最优选择。

1 分子量分布对高聚物共混体系相行为的影响

从上世纪 70 年代起, 人们就提出了许多用于研究分子量分布呈现出多分散性的多相多组分的聚合物体系相行为的理论方法, 而这些理论方法大多数都是基于高分子溶液体系而提出的。1970 年, Koningsveld 等^[22]利用 Flory-Huggins(FH)晶格理论模型研究了静态下二元共混物的相行为与热力学问题。他们提出, 体系的旋节线只受重均链长的影响, 而临界点同时受重均和 Z 均链长的影响。1989 年, Ratzsch 和 co-workers^[23]发展了一种函数方法, 通过使用连续的摩尔质量分布或链长分布来刻画多分散性聚合物的组成。后来, Hu 等^[24]针对多分散性高分子溶液相平衡的计算提出了一种连续热力学架构。这种函数方法用于定义热力学函数, 并潜生出了化学势、旋节线、临界点的表达式, 通过使用这种函数方法, 已经得出了不少的结论。1991 年, Sanchez 等^[25]利用体积波动理论发现多分散性的高分子溶液要比相应单分散性的高分子溶液稳定得多。1998 年, Warren 等^[26]提出了在多分散性体系中的统计热力

收稿: 2010-09-29; 修回: 2010-11-17;

基金项目: 四川大学高分子材料工程国家重点实验室专项经费资助;

作者简介: 李丽萍(1987—), 女, 硕士研究生, 主要从事聚合物共混物相行为的研究;

* 通讯联系人: E-mail: yangqi@scu.edu.cn.

(C)1994-2021 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

学问题,并且得到了精确的旋节线、临界点、浊点曲线。这些理论均为后来解决分子量分布对其它聚合物体系相行为的影响奠定了坚实的理论基础。

从 2000 年至今,基于这些早期的理论基础,关于分子量分布对聚合物体系相行为影响的研究热度有增无减。无论从研究体系的延伸,研究内容的深入;还是对于新理论的提出,对原有理论的完善等各方面来说,都取得了比较大的进步和成果。

近十多年来,分子量分布对高分子溶液体系^[15,17,27~30]相行为影响的研究依然占了主导地位,随着大分子自组装的热门及工业应用价值的需要,聚合物-聚合物共混体系^[31~36]、嵌段共聚物^[37~43]、胶体-聚合物共混体系^[44~47]的研究也逐步增多。有关分子量分布对聚合物体系相行为影响的理论方法也进一步完善,随之得出了不少有用的结论,有些结论已经很好地指导了实践并实现了较高的工业应用价值。下面将从不同的聚合物体系入手,分别综述分子量分布对这四大体系相行为影响的研究现状及研究成果。

1.1 分子量分布对高分子溶液体系相行为的影响

关于高分子溶液体系的研究是最早、最为深入和完善的。Lee 等^[15]、Koak 等^[17]、Hopkinson 等^[27]、Du 等^[28]和 Yang 等^[29]研究了分子量分布对高分子溶液体系相图的影响。

Lee 等^[15]基于 Flory-Huggins 溶液热力学理论,计算了多分散性的 *i*-PP 溶液的相图来研究分子量分布对 *i*-PP 溶液相行为的影响。结果表明,分子量分布对液固相平衡的影响比较小;当温度变化较小时,相界会朝着聚合物浓度低的区域移动。由于聚合物分子量分布的影响,当体系中液-固相达到平衡,同时又发生液-液相分离时的温度会随着所有聚合物浓度的降低而增加,这种现象会在低温、聚合物与溶液有很强的相互作用的状态下观察得到。

Koak 等^[17]在计算多分散性聚合物溶液的相界时,考察了聚合物的多分散性对相界的影响。他认为计算机模拟方法对于解决这一问题来讲是一种比较有效的方法。以 *n*-hexane/polyethylene 体系为例,通过计算机模拟,就可以知晓由于多分散性的影响,该体系会出现液-液-液的三相平衡状态。

Du 等^[28]提出了多分散性的高分子溶液的旋节线的表达式,指出聚合物的重均、数均、*Z* 均分子量及分子量分布都能影响到高分子溶液的旋节线;分子量分布越宽,相分离区域越大。但若聚合物的数均分子量很高时聚合物的多分散效应可以忽略不计。这一结论推动了后续从高分子溶液体系引申到聚合物-聚合物共混体系的研究。与之类似的, Yang 等^[29]利用多分散性聚合物体系在晶格流体的框架之下的统计热力学模型研究了分子量及其分布对高分子溶液的旋节线的影响。他认为,多分散性会使得相分离的区域增大;这种影响会随着聚合物分子量的增大而减弱。改变数均分子量或重均分子量均会影响到旋节线的形状及极值,但是改变重均分子量所产生的影响要比改变数均分子量所产生的影响要大。只有当重均分子量及数均分子量都固定的时候,旋节线位置的移动才会变得不显著。同时,他指出依赖于组成、温度、分子量及其分子量分布的体系的自由体积是导致数均分子量对旋节线产生影响的主要原因;另外他也强调到,当聚合物的数均分子量很高时,分子量分布对旋节线的影响可以忽略不计。

Paricaud 等^[30]利用自洽场理论模拟研究了连续和不连续的分子量分布对具有统计意义的流体理论的高分子溶液的相行为的影响。体系选用三元体系(两种不同链长的同一种类的高分子+溶液),该体系呈现出 LCST 行为。模拟发现,增加高分子链的链长,会拓宽相图上的不相容区域;随着链长的增加,临界点的组分会偏向重量分数低的聚合物,如图 1 所示。在相同的母链平均链长的情况下,二元分散体系和三元分散体系相比较,分散度对三元体系的流体-流体不相容区域的影响更大。

由以上研究可以看出,对于高分子溶液体系,分子量分布变宽一般会增加体系的相分离区域。而当体系的数均分子量很高时,分子量的多分散性对相行为产生的影响就可以忽略了。这是由于分子量很高时,小分子量部分所带来的效应已经几乎不能对整个体系产生显著的影响了。

1.2 分子量分布对聚合物-聚合物体系相行为的影响

有关分子量分布对聚合物-聚合物共混体系相行为的影响,多数通过数值模拟与实验验证的方法进行研究。研究的体系主要分为部分相容体系和不相容体系,其中部分相容体系有结晶型/非晶型体系,也有非晶型/非晶型体系。

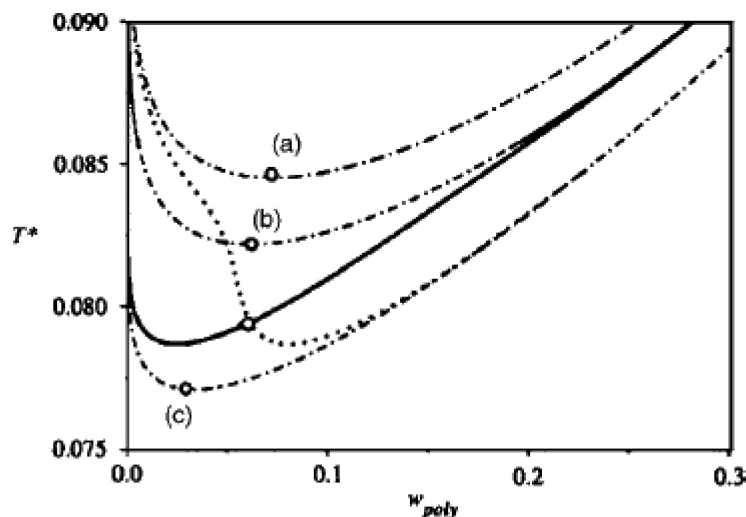


图1 粗的连续的曲线为溶剂+聚合物三元共混体系(溶剂+链长为66.7的聚合物+链长为400的聚合物)在对比压力为 $P^*=0.01$ 下利用自洽场理论模拟(Wertheim 一级热力学扰动理论)得到的浊点曲线;点线代表相应的阴影曲线。

点划线(a)、(b)、(c)为在同样的压力 $P^*=0.01$ 下,三种不同的二元共混物的双节线相图。

(a)溶剂+链长为66.7的聚合物;(b)溶剂+链长为100的聚合物;(c)溶剂+链长为400的聚合物。圆圈代表临界点。 w_{poly} 代表总的聚合物的重量分数。 T^* 为对比温度。

Figure 1 Cloud and shadow curves calculated with the SAFT (Wertheim TPT¹) approach at a reduced pressure $P^*=0.01$ for the model solvent+polymer ternary mixture (solvent+chain $m_2=66.7$ +chain $m_3=400$). The thick continuous curve represents the cloud curve, and the dotted curve represents the corresponding shadow curve. The binodal curves (dot-dashed) of three different binary mixtures at the same pressure are shown for comparison: (a) solvent+chain $m=66.7$; (b) solvent+chain $m=100$; and (c) solvent+chain $m=400$. The circles denote the critical points. w_{poly} is the total polymer weight fraction and T^* is the reduced temperature.

Du 等^[31]研究了依赖于相互作用参数的链长分布对多分散性聚合物-聚合物共混体系双节线的影响。结果表明,当其理论模型中的比例系数为一0.1时,分子量分布变宽会使相分离区域增大。反之,当比例系数为0.1时,分子量分布变宽,相分离区域反而缩小。不过,当体系中长分子链数量足够多时,分子量分布对双节线的影响可以忽略不计了。

Lo 等^[32]通过 SAXS 手段测得 PE/iPP 共混体系在不同分子量分布下的相互作用参数 χ 来考察分子量分布对分子链回转半径,分子间相互作用,共混体系相容性的影响。通过理论模拟发现分散度指数的增加,会使得分子链的回转半径及分子间相互作用参数都增大;相图中的双节线会变宽,共混体系的相容性会降低,如图2所示。

Vanhee 等^[34]研究不相容共混物的热力学稳定性时,考察了分子量分布对热力学稳定性的影响。研究表明,稍稍增大共混体系中一种组分的分子量分布,体系的浊点曲线、双节线等热力学曲线的形状都会有所变化。

Huang 与 delaCruz^[35]研究了分子量分布对单分散性聚合物 A-单分散性聚合物 B 的不相容共混体系以及多分散性聚合物 A-单分散性聚合物 B 的不相容共混体系的热力学及相分离动力学的早期阶段的影响。结果发现,当 A 是单分散性时,在各种模型下模拟分析出的体系的热力学与动力学分别是一致的。当 A 是多分散性时,体系的动力学是不能够由文中提到的分析多分散效应的标准方法来描述的。

Gerard 等^[36]利用光散射法研究了 polystyrene/poly(vinyl methyl ether)PS/PVME 体系中 PS 的分子量分布对 PS/PVME 体系的切致相分离的早期阶段的影响。结果表明,当剪切速率一定时,比起单分散的 PS 的共混体系,含有宽分子量分布的 PS 的共混体系在比较低的实验温度条件下,相分离的整体过程要快一些。这是由于 PS 的多分散性对体系的吉布斯自由能有影响,同时,小分子会起到一定的润滑作用。

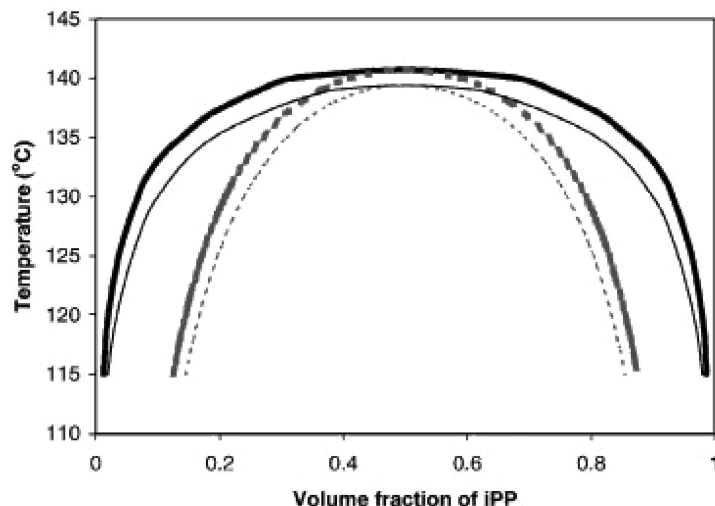


图 2 iPP/PE 共混体系在本研究中的相图(细线)与文献^[33]中提到的相图(粗线)的对比图。

实线代表双节线, 点线代表旋节线, 两共混组份的重均聚合度均为 1000

Figure 2 Comparison of phase diagrams of the iPP/PE system used in this study (thin lines) with that obtained from the literature^[33] (thick lines). Here, the solid lines represent binodals and the dashed lines are spinodals. The weight-average degree of polymerization of the two blend components is 1000.

由以上可以看出, 对于部分相容体系来讲, 分子量分布对聚合物-聚合物共混体系热力学产生的影响与分子量分布对高分子溶液的热力学产生的影响类似; 而对于不相容共混体系来讲, 分子量分布对共混体系的热力学产生的影响则比较复杂。至于分子量分布对聚合物-聚合物共混体系的动力学产生的影响, 也显得较为复杂, 体系不同则产生的效应显著不同。

1.3 分子量分布对嵌段共聚物相行为的影响

有关分子量分布对嵌段共聚物相行为影响的研究也颇多, 主要利用计算机模拟与理论分析的方法。嵌段共聚物往往因嵌段的原因而发生微相分离, 而各种嵌段的链长分布会对其相行为产生一定的影响, 因此研究分子量分布对嵌段共聚物相行为的影响, 对于控制嵌段共聚物的微相分离性质及分子自组装方面有着很好的指导作用。

Angermanl 等^[37]研究了 Schultz-Zimm 嵌段分子量分布对具有统计意义的二元多嵌段共聚物熔融共混体的相行为的影响。理论模拟得出, 增加嵌段的分子量分布, 会增加体心立方相的稳定性。

Cooke 与 Shi^[38]利用自洽场理论模型研究了分子量分布的多分散性对嵌段共聚物相行为的影响。他指出, 当嵌段共聚物的分子量分布对称时, 相图也保持着对称; 对于不对称的分子量分布, 分子量的分散度证实了体系具有弯曲界面的相结构; 增加分散度指数, 有序结构的区域会随之增加, 层状区域会增多; 比起分子量单分散体系, 分子量多分散体系对双峰分布体系的相区的结构的影响会更大, 它会导致空隙区域明显增大, 即分散度大, 拉伸能越低, 空隙越大。原因是不同的链长导致了拉伸能的降低。作者通过自由能密度的分解这一理论有效地证实了这一机理。作者同时还发现, 界面自由能对分子量分布的多分散性不灵敏, 几乎没有变化。

Jiang 等^[39]研究了分子量分布对线性 ABC 三嵌段共聚物在二维空间中相图的影响。结果表明线性 ABC 三嵌段共聚物的尾部及中部的嵌段的分子量分布的多分散性会导致相图完全的改变; 末嵌段的多分散性效应会导致三种不同的组分分相, 同时分散相的尺寸会增大; 中嵌段的多分散效应会导致在两个末嵌段对应的两相之间形成一种桥接。

Ellison 等^[40]通过理论模拟及实验的方法考察了嵌段共聚物的分子量分布的多分散性对三元共混聚合物体系——单分散均聚物 A/单分散均聚物 B/多分散二嵌段共聚物 A-B 的相行为的影响。实验和理论模拟的结果从本质上充分地肯定了分子量分布的多分散性会对体系的相图及相尺寸产生影响。同时,

实验结果还表明嵌段共聚物的分子量分布的多分散效应不会对双连续微乳液的热力学稳定性造成影响。

Sriprom 等^[41]研究了嵌段共聚物的分子量分布的多分散性对通过可逆加成-断裂链转移聚合(RAFT)的方法获得的二嵌段共聚物 poly(methyl methacrylate)/poly(butyl acrylate)(PMMA/PBA)体系的有序的微相分离的影响。其中 PMMA 为单分散性分子量分布的嵌段, PBA 为多分散性分子量分布的嵌段。研究表明, 比起单分散性的嵌段共聚物, PBA 嵌段的多分散性会使体系的相界朝着 PBA 体积分数更高的位置移动, 于此同时, PBA 嵌段的多分散性对穿孔的薄层形态具有一定的稳定作用。比起单分散性的嵌段部分, PBA 嵌段的多分散性能够稳定的每个微相区的薄膜厚度的范围要比单分散性嵌段所能稳定的范围要大。

Meuler 等^[42]针对 poly(isoprene-*b*-styrene-*b*-ethylene oxide)(ISO)三嵌段三元共聚物体系, 研究了中间嵌段和末端嵌段的分子量分布的多分散性对体系相行为的影响。结果表明, 不同嵌段的分子量分布的多分散性对 ISO 体系相行为的影响是不同的。末端嵌段 PEO 的分子量分布的多分散性在形态上会使得界面发生弯曲, 同时会使晶格的周期性呈单调递增趋势。对这方面的研究作者不仅通过了理论的 SCFT 模拟, 也通过了实验研究, 发现这两种方法得到的结果是在定性上是一致的。然而, 增加中间嵌段 PS 的分子量分布却得不到以上的增加末端嵌段 PEO 的分子量分布得到的结果。分析原因可能由于多分散性的 PS 链是通过共价键连接在焓性的不相容的两个嵌段之间, 并且被迫去适应桥接相区的构相而造成的。另外, 中间嵌段的分子量分布对整个体系相行为的影响精确依赖于链的分布函数以及相互作用参数。

Lynd 等^[43]对比了分子量分布对具有 Schulz-Zimm 分布(SZD)和具有从通过数字模拟得到的平衡聚合的动力学中获得现实分布(EPD)的嵌段聚合物熔体的相行为的影响, 结果表明, 即使多分散性指数匹配的很好, 多分散性区域的熵弹性受到影响的程度方面, 以及从界面剥离的聚合物数量上都有很大的区别。

1.4 分子量分布对胶体-聚合物体系相行为的影响

硬质胶体与无吸收的聚合物混合物会呈现出液-液相分离的状态, 而这种性质有很好的工业应用价值。例如食品、洗涤剂、油漆的形成和生产等。像这种类似的共混体系也与纳米技术领域密切相关, 例如, 可以通过直接组装附着着多面低聚硅倍半氧烷立方体的聚合物共混物来创造一些流行的装置与材料。因此研究分子量分布对胶体-聚合物体系相行为的影响对于指导生产实践很有用途。

Sear 等^[44]使用胶体-聚合物间相互作用的 Asakura-Oosawa 模型及胶体的硬球电势理论模拟了胶体粒子与多分散性的聚合物卷的悬浮液的相行为, 并将其相行为同单分散聚合物-胶体悬浮液体系的相行为进行了对比。研究表明, 如果聚合物分子链回转半径足够大, 聚合物的多分散性效应会使共混物体系的相分离程度增加。因此如果想在胶体悬浮液中加入高聚物来诱导其发生相分离, 那么使用多分散性的聚合物要比使用单分散性的聚合物效果好。

Paricaud 等^[45]利用 Wertheim 的一级热力学扰动理论研究了聚合物的分子量分布对胶体-自排斥聚合物的无热混合物的液-液相分离的影响。结果表明, 聚合物的分子量分布变宽, 会使相分离范围增大, 而这种不相容性的增加主要受最长分子链的影响; 另外, 分子量分布变宽, 临界组分相对来说不受影响, 但临界堆积分数却急剧地减小。

Lietor-Santos 等^[46]研究了聚合物分子量分布的多分散效应对胶体-聚合物共混物的相分离过程及凝胶化的影响。结果表明, 对于多分散性的聚合物来说, 大分子可以有效地增加损耗引力的范围从而引发旋节线相分离, 而不是处于完全的动态遏止的凝胶化状态。相比而言, 对于单分散性的聚合物来说旋节线相分离受到动态遏制而导致了凝胶化。另外, 通过无吸收聚合物的包含物所形成的胶体结构的稳定性强烈依赖于聚合物的分子量分布的多分散性。这些结论对于工业原料来讲是至关重要的。

Hlushak 等^[47]研究了无热的胶体组分及聚合物组分的分子量分布均为多分散性的胶体-聚合物共混物的相行为, 同时考查了分子量分布的多分散性对该共混体系相行为的影响。结果表明, 这种多分散性拓宽了相界的不稳定区域, 使得相图的临界值朝着压力和密度低的方向移动。

可以看出,分子量分布对胶体-聚合物共混物相行为的影响与对高分子溶液的影响类似,分子量分布变宽会增大相分离的范围。

2 结语

综合以上可以看出,目前分子量分布对聚合物体系相行为影响的研究主要针对以上所述的四大体系,研究的内容主要聚焦于体系的热力学,着重讨论分子量分布对相图的影响。然而,关于分子量分布对各种体系的相形态及动力学方面影响的研究还不是甚多甚广;而清楚地研究分子量分布对聚合物体系相形态及动力学方面的影响,对于人们根据影响效应选用符合分子量分布要求的原料来获得所需的共混物相形态及符合生产加工的动力学过程,进而获得符合人们要求的产品有着非常深刻的指导意义。因此,今后的研究可以朝着这一方向努力。

另外,一般来讲,聚合物的长、短分子链的解缠结程度对外力很敏感,它们的松弛时间等参数在外力作用下会呈现出更为显著的区别。因此在外力作用下,分子量分布对于聚合物体系的相行为的影响会更加显著。而目前分子量分布对聚合物体系相行为影响的研究几乎都是体系在不受外力的条件下完成的,有关在外力作用下(如受剪切或受限),分子量分布对聚合物体系的相行为影响的研究并不多见。因此,我们希望今后这一领域可以更多的被关注。

感谢国家重点实验室专项经费资助。

参考文献:

- [1] Paul D R, Barlow J W. *J Macromol Sci Rev Macromol Chem*, 1980, 18, 109~168.
- [2] Murff S R, Barlow J W, Paul D R. *J Appl Polym Sci*, 1984, 29, 3231~3240.
- [3] Bates F S. *Macromolecules*, 1984, 17, 2607~2613.
- [4] Dutta D, Fruitwala H, Kohli A, Weiss R A. *Polym Eng Sci*, 1990, 30, 1005~1018.
- [5] Fayt R, Jérôme R, Teyssié P. *J Polym Sci Part B: Polym Phys*, 1989, 27, 775~793.
- [6] Jabbari E, Peppas N A. *J Mater Sci*, 1994, 29, 3969~3978.
- [7] Gorga R, Narasimhan B. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2002, 40, 2292~2301.
- [8] Bates F S. *Science*, 1991, 251, 898~905.
- [9] Tucker P S, Barlow J W, Paul D R. *Macromolecules*, 1988, 21, 2794~2800.
- [10] Peng D Y, Robinson D B. *Ind Eng Chem Fundam*, 1976, 15, 59~64.
- [11] Tsenoglou C. *Macromolecules*, 1991, 24, 1762~1767.
- [12] Jacobson K, Papahadjopoulos D. *Biochemistry*, 1975, 14, 152~161.
- [13] Chin Y P, Aiken G, O'Loughlin E. *Environ Sci Technol*, 1994, 28, 1853~1858.
- [14] Sollich P. *J Phys: Condens Matter*, 2002, 14, R79~R117.
- [15] Lee H K, Kim S C, Levon K. *J Appl Polym Sci*, 1998, 70, 849~857.
- [16] Baschnagel J, Paul W, Tries V, Binder K. *Macromolecules*, 1998, 31, 3856~3867.
- [17] Koak N, Heidemann R A. *AIChE J*, 2001, 47, 1219~1225.
- [18] Martínez-Ratón Y, Cuesta J. *J Chem Phys*, 2003, 118, 10164~10174.
- [19] Cassagnau P, Montfort J P, Marin G, Monge P. *Rheol Acta*, 1993, 32, 156~167.
- [20] Choi K S, Chung I J, Kim H Y. *Macromolecules*, 1988, 21, 3171~3178.
- [21] Montfort J P, Marin G, Monge P. *Macromolecules*, 1986, 19, 1979~1988.
- [22] Koningsveld R, Chermin M, Gorden M. *Proc Roy Soc Lond A*, 1970, 319, 331~348.
- [23] Ratzsch M T, Kehlen H, Tschersich L T. *J Macromol Sci Part A*, 1989, 26, 921~935.
- [24] Hu Y, Ying X G, Wu D T, Prausnitz J M. *Macromolecules*, 1993, 26, 6817~6823.
- [25] Sanchez I C. *Macromolecules*, 1991, 24, 908~916.
- [26] Warren P B. *Phys Rev Lett*, 1998, 80, 1369~1372.
- [27] Hopkinson I, Myatt M, Tajbakhsh A. *Polymer*, 2004, 45, 4307~4314.
- [28] Du X Y, Sun Z Y, An L J. *J Chem Phys*, 2005, 122, 225~230.
- [29] Yang J, Sun Z Y, Jiang W, An L J. *J Chem Phys*, 2002, 116, 5892~5900.

- [30] Paricaud P, Galindo A, Jackson G. *J Chem Phys*, 2007, 127, 154906-1~154906-13.
- [31] Du X, Sun Z Y, An L J. *Macromol Theory Simul*, 2006, 15, 440~445.
- [32] Lo C, Seifert S, Thiyagarajan P, Narasimhan B. *Macromol Rapid Commun*, 2005, 26, 533~536.
- [33] Lo C T, Seifert S, Thiyagarajan P, Narasimhan B. *Polymer*, 2004, 45, 3671~3678.
- [34] Vanhee S, Koningsveld R, Berghmans H. *Macromolecules*, 2000, 33, 3924~3931.
- [35] Huang C, M Olvera de la Cruz. *Macromolecules*, 1994, 27, 4231~4241.
- [36] Gerard H, Higgins J S. *Macromolecules*, 1999, 32, 5411~5422.
- [37] Angerman H J, Brinke G, Slot J J M. *Eur Phys J B*, 1999, 12, 397~404.
- [38] Cooke D M, Shi A. *Macromolecules*, 2006, 39, 6661~6671.
- [39] Jiang Y, Yan X, Liang H, Shis A C. *J Phys Chem B*, 2005, 109, 21047~21055.
- [40] Ellison C J, Meuler A J, Qin J, Evans C M, Wolf L M, Bates F S. *J Phys Chem B*, 2009, 113, 3726~3737.
- [41] Sriprom W, James M, Perrier S, Neto C. *Macromolecules*, 2009, 42, 3138~3146.
- [42] Meuler A J, Ellison C J, Qin J, Evans C M, Hillmyer M A, Bates F S. *J Chem Phys*, 2009, 130, 234903-1~234903-17.
- [43] Lynd N A, Hillmyer M A. *Macromolecules*, 2008, 41, 4531~4533.
- [44] Sear R P, Frenkel D. *Phys Rev E*, 1997, 55, 1677~1681.
- [45] Paricaud P, Varga S, Cummings T, Jackson G. *Chem Phys Lett*, 2004, 398, 489~494.
- [46] Lietor-Santos J J, Kim C, Lynch M L, Fernandez-Nieves A, Weitz D A. *Langmuir*, 2010, 26, 3174~3178.
- [47] Hlushak S P, Kalyuzhnyi Yu V, Cummings P T. *J Chem Phys*, 2008, 128, 154907-1~154907-7.

Effect of Polydispersity on the Phase Behavior of Polymer Systems

LI Li-ping, LI Qiang, WANG Qi, YANG Qi

(College of Polymer Science and Engineering, the State Key Laboratory for Polymer Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: During the polymer material synthesizing process, polymer synthetic technologies can make polymer materials be composed of various lengths of molecular chains, which leads to the molecular weight distribution is polydisperse. However, this polydispersity will result in different influence on the phase behavior of different polymer blending systems. In this paper, the importance of researches on the effect of polydispersity on the phase behavior of polymer systems is described. The effect of polydispersity on the phase behavior of polymer solution, block copolymer, polymer-polymer blends, colloid-polymer blends are reviewed and the directions of future research in this field are proposed.

Key words: Polydispersity; Phase behavior; Polymer systems