

茂金属聚乙烯共混体系液-液相分离行为*

李育英 刘琛阳 孙 逊 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 研究了茂金属催化的高密度聚乙烯(mPEO)和传统工艺生产的低密度聚乙烯(LDPE)共混体系液-液相分离行为.用 DSC 测试了共混体系在两种聚乙烯熔点之间的等温结晶动力学,发现共混体系经过 150℃ 培养,其等温结晶速率明显增快.在排除成核作用和共结晶的影响后,表明上述结果是由于聚乙烯共混体系在熔融态发生了液-液相分离引起的.从而为聚乙烯共混体系液-液相分离的存在提供了新证据.

关键词 茂金属聚乙烯, 共混体系, 液-液相分离

聚合物共混体系之间的相容性和相分离,是决定其形态结构和性能的关键.而过去液-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转变^[1,2].聚乙烯是结晶聚合物,且无论是高密度聚乙烯、低密度聚乙烯、还是线性低密度聚乙烯,其结构和性质均非常相似.由于缺乏有效的研究手段和研究方法,直到本世纪 80 年代,聚乙烯共混体系液-液相分离的研究基本还是空白.

1988 年, Keller 和 Hill 等^[3]在研究 HDPE/LDPE 共混体系相结构时,用淬冷样品的形态代表熔融态的相结构,通过 DSC 和电镜研究淬火样品的热行为和形貌,发现对 HDPE 含量较低的样品, DSC 升温曲线上出现双重熔融峰;其形貌出现球状分散区.因而,提出了聚乙烯共混物液-液相分离(Liquid-liquid phase separation)的概念. Keller 等^[4]认为,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和组份区间.初步研究表明,聚乙烯共混体系的相分离与其重均分子量、分子量分布、支链密度、支链种类等有关,但影响趋势和作用原因等还需进一步研究.但在 Hill 等人的实验过程中,无论如何提高淬冷速度,固-液相分离在其中均无法避免.因此,淬冷样品能否代表真实熔融态的情况是 Hill 等人理论中一个尚待解决的疑问.

1994 年, Wignall 等^[5]用小角中子散射技术,利用同位素效应,直接观察熔融态的聚乙烯共混

体系相分离情况,得到与 Hill 等明显不同的结果.对 Hill 等的研究体系,在所有组成和温度区间内,熔融态均表现为均相;只有当支链含量较高时(典型:每 100 主链 C 上的支链数目超过 6),共混体系才会表现出液-液相分离.但在 Wignall 等的实验中如何排除其中同位素效应引起的相分离,仍有待进一步的研究.

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,目前双方虽均无法否定对方的实验结果,且在双方实验过程中均存在尚待改进之处.但相关研究工作已吸引着更多的研究人员投入到这一前沿的研究领域^[6].

本文选择茂金属催化高密度聚乙烯 mPEO 和传统低密度聚乙烯 1F7B 的共混体系.样品在 180℃ (均相区)消除热历史后,利用 DSC 在 HDPE 和 LDPE 熔点之间进行等温结晶,以避免液-固相分离的影响.并通过研究茂金属聚乙烯共混体系在液-液相分离区热处理时间对其等温结晶动力学的影响,为聚乙烯共混体系液-液相分离的存在寻找新的证据.

1 实验部分

1.1 原料

所用原料中茂金属催化高密度聚乙烯为中石化总公司石科院中试产品,编号 mPEO;低密度聚乙烯为燕山石化产品,牌号 1F7B.材料特性见

* 1999-09-08 收稿, 1999-11-06 修稿; ** 通讯联系人

表 1.

Table 1 Characteristics of materials used					
Code	Density (g/cm ³)	M_w^*	M_n^*	Branch degree	Melt point (°C)
				-CH ₃ /100C	
mPEO	0.947	8.31×10^4	4.16×10^4	0.65	136
LDPE	0.923	1.01×10^5	1.50×10^4	5.49	108

* Measured by PL210 GPC

1.2 溶液共混制备样品^[4]

按 5/95 的比例称量高密度聚乙烯 mPEO 与低密度聚乙烯 1F7B 共 2g, 另外加入抗氧剂 7910 约 0.25g. 将混合物和 200mL 对二甲苯(AR)一起装入 500mL 锥形瓶中, 在恒温磁力搅拌器加热回流 2h. 将溶液迅速倒入 400mL 液氮饱和的丙酮(AR)中沉淀. 再在室温下放置 12h, 使其逐渐升至室温. 用玻璃砂漏斗真空抽滤出共混物. 再用丙酮清洗三次, 尽量除去溶剂. 最后放入 60℃ 烘箱中真空干燥保持 24h 以上.

1.3 DSC 测试

用 Perkin-Elmer DSC7 型差示扫描量热仪, 先将共混样品在 180℃ (均相区) 均温 5min, 消除热历史, 再按以下方法进行等温结晶测试: 分别降至 116℃ 和 119℃ 进行等温结晶, 测定样品的热焓随时间的变化; 降温到 150℃ 培养 5min, 然后分别降至 116℃ 和 119℃ 进行等温结晶; 降温到 150℃ 培养 15min, 然后分别降至 116℃ 进行等温结晶.

作为对比, 将已消除热历史的纯 mPEO, 降到 150℃ 培养 5min, 然后降到 119℃ 等温结晶. 重新消除热历史后, 再直接降到 119℃ 等温结晶.

样品的结晶度等于其等温结晶的热焓值与完全结晶的聚乙烯的热焓值之比. 其中, 完全结晶的聚乙烯的热焓值为 279J/g^[5].

2 结果与讨论

按照 Hill 等理论^[3,4], 淬冷后的样品可以直接反映真实熔融态的相结构. 但无论淬冷过程中的冷却速度多快, 聚乙烯共混体系在降温过程中都会产生结晶, 而由于结晶过程比较复杂, 在 HDPE 结晶时, LDPE 还处于熔融态, 所以淬冷过程中液-固相分离是不可避免的. 因此, 对于 DSC 升温曲线上双峰是否由液-液相分离引起, 还有不同观点. 按照 Stein 等人理论^[6], DSC 双峰是由于共混体系中各组份的结晶速率不同引起的.

为了避免液-固相分离的影响, 我们在两种聚乙烯熔点之间(mPEO 熔点为 136℃, LDPE 熔点

为 108℃) 的温度范围内(116℃ 和 119℃), 用 DSC 测试共混体系中高密度聚乙烯的等温结晶动力学.

聚合物等温结晶动力学理论是由小分子物质结晶动力学发展而来的, 通常根据 Avrami 方程:

$$1 - X_t = \exp(-kt^n) \tag{1}$$

对所得 DSC 量热曲线进行分析, 式(1)中 X_t 是在时间 t 时的相对结晶度, k 是结晶速率常数, n 是 Avrami 指数. 由式(1)可知, 由 $\lg[-\ln(1 - X_t)]$ 对 $\lg t$ 作图可得一条直线, 斜率是 n , 截距是 $\lg k$, 由 n 、 k 的值可以得到关于结晶过程的成核机理和生长速率的信息. 当 $\theta = 1/2$ 时, 可得到:

$$t_{1/2} = (\ln 2/k)^{1/n} \tag{2}$$

$t_{1/2}$ 称为半结晶期. 图 1 和表 2 为茂金属聚乙烯共混体系在 116℃、119℃ 的等温结晶动力学结果.

Table 2 Kinetic parameters of isothermally crystallized PE blends and HDPE

Sample	$T_c(^{\circ}\text{C})$	Annealing condition	n	k	$t_{1/2}(\text{s})$
mPEO/LDPE 5/95	116	no	3.68	2.94×10^{-9}	188.1
		150℃, 5min	3.24	4.43×10^{-8}	166.3
		150℃, 15min	3.24	4.43×10^{-8}	166.3
	119	no	3.02	2.01×10^{-8}	315.7
		150℃, 5min	2.72	1.24×10^{-7}	302.0
		150℃, 15min	2.72	1.24×10^{-7}	302.0
mPEO	119	no	2.54	7.53×10^{-6}	90.0
		150℃, 5min	2.54	7.53×10^{-6}	90.0

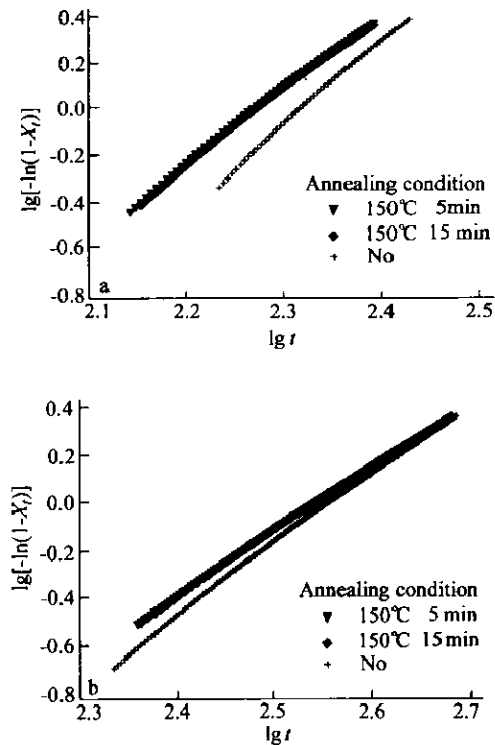


Fig. 1 Plots of $\lg[-\ln(1 - X_t)]$ versus $\lg t$ for PE blends
a) 116℃; b) 119℃

由图 1 和表 2 可知,共混体系在 15℃ 培养,其等温结晶动力学明显改变.对比不经过培养的样品,在 150℃ 培养的样品的 $t_{1/2}$ 明显减小,即结晶速率显著增快.而引起聚乙烯共混体系结晶速率随培养条件变化的原因,可能有三个:(1) 共混体系在 150℃ 培养过程中有晶核生成,结晶速率因而增快;(2) 共混体系经 150℃ 培养,两组份产生共结晶,从而使体系的结晶动力学发生变化;(3) 共混体系经 150℃ (液-液相分离温度区间内) 培养,发生液-液相分离,其结晶速率受到影响.

首先,如果认为茂金属聚乙烯共混体系结晶速率随培养条件变化的原因是由于在 150℃ 培养过程中有晶核生成,则与以下实验结果矛盾:(1) 聚乙烯的平衡熔点为 146℃,在高于平衡熔点的 150℃ 下进行培养,按照 Hoffman 理论^[7],共混体系不可能生成晶核;(2) 若认为 150℃ 培养过程中有晶核生成,则随培养时间延长,共混体系结晶动力学会进一步变化.而我们将共混体系培养时间由 5min 延长到 15min,其等温结晶动力学并未改变(表 2);(3) 纯 mPEO 在 150℃ 培养 5min 的等温结晶动力学与它不经培养得到的等温结晶动力学完全相同(表 2).以上三点均说明,共混体系结晶动力学的变化,并不是由于在 150℃ 培养过程中有晶核生成.

其次,如果认为共混体系经 150℃ 培养,两组份产生共结晶,从而使体系的结晶动力学发生变化,则也与以下实验结果矛盾:(1) 若共混体系经 150℃ 培养产生共结晶,则不同培养条件样品的结晶度应有明显差异.而实际上,无论培养条件如何变化,在相同结晶温度下,体系的结晶热焓值和结晶度基本不变(表 3);(2) 共混体系中 LDPE 的支

化度较高(每 100 个碳链上的支链数目为 5.49),Stein 等人的研究结果表明,支化度较高的 HDPE/LDPE 共混体系很难产生共结晶^[6].所以,共混体系在 150℃ 培养前后结晶动力学的变化,不是由共结晶引起的.

因此,聚乙烯共混体系在 150℃ 培养前后结晶动力学的变化.只可能由于在熔融态发生了液-液相分离.由于共混体系在 180℃ 处于均相区,直接降温到 116、119℃ 等温结晶,mPEO 在结晶过程中需排除在此温度下不能结晶的 LDPE,因此结晶速率较慢.经过 150℃ 培养,共混体系发生液-液相分离,两组份形成各自富集区.所以,等温结晶时结晶速率变快.而且,在我们考察的时间范围内(15min),这种分离带来的两组份向各自富集区的迁移与时间无关.

Table 3 Results of isothermal crystallization of PE blends

Sample	$T_c(^{\circ}\text{C})$	Annealing condition	ΔH (J/g)	Crystallinity (%)
mPEO/LDPE 5/95	116	no	64.7	2.7
		150℃, 5min	65.8	2.8
		150℃, 15min	66.4	2.8
	119	no	62.6	2.6
		150℃, 5min	63.3	2.7
		150℃, 15min	63.0	2.6

总之,茂金属聚乙烯共混体系在 150℃ 培养前后,等温结晶动力学明显改变.这进一步证明对支链含量较高的聚乙烯共混体系,在一定的组成和温度范围内,确实存在液-液相分离.而且,在我们考察的时间范围内(15min),随培养时间的延长,聚乙烯共混体系的液-液相分离基本没有变化.

REFERENCES

1 Utracki L A. Polymer alloys and blends. In: Thermodynamic and Rheology. New York: Hanser publishers, 1989. 62~65
2 Fried J R, Karasz F E, Macknight W J. Macromolecules, 1978, 11: 150~158
3 Barham P J, Hill M J, Keller A, Rosney C C A. J Mater Sci Lett, 1988, 7: 1271~1275
4 Hill M J, Barham P J. Polymer, 1997, 38: 5595~5601
5 Alamo R G, Graessley W W, Krishnamoorti R, Lohse D J, London J D, Mandelkern L, Stehlin F C, Wignall G D. Macromolecules, 1997, 30: 561~566
6 Tashiro K, Stein R S, Hsu S L. Macromolecules, 1992, 25: 1801~1808
7 Hoffman J D, Davis G T, Lauritzen J I, Treatise on solid state chemistry. Hannay N B, Ed. New York: Plenum Press, 1976. Chapter 7

STUDY ON LIQUID-LIQUID PHASE SEPARATION OF METALLOCENE POLYETHYLENE BLENDS

LI Yuying, LIU Chenyang, SUN Xun, HE Jiasong

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

Abstract The crystallization kinetics of polyethylene blends (metallocene based HDPE and commercial LDPE) were investigated for studying liquid-liquid phase separation in these blends. All the quenched blend samples were first melt at 180°C for 5min. Isothermal crystallization was taken at appropriate temperature (a temperature low enough for the HDPE to crystallize but high enough that the LDPE would remain molten) using differential scanning calorimetry (DSC). In contrast, when the melt was held for 5min or 15min at 150°C (in the region of liquid-liquid phase segregation), the kinetics of the isothermal crystallization of the annealed samples had a distinctly faster tendency than the samples without annealing and there were no difference when extending the annealing time. Based on Hoffman theory and further experimental data, the possibility of nucleation and co-crystallization at being kept at 150°C for 5min or 15min was eliminated. So it is strongly indicative of the existence of liquid-liquid phase segregation in the melt of polyethylene blends. If the annealed samples did not undergo phase separation between two components, their crystallization kinetics should be the same as those observed for the unannealed samples. Now in the present case, phase separation occurs, then the crystallization kinetics becomes faster in order to approach that of the pure HDPE. This conclusion is based on a widely accepted assumption. It says that when both components are miscible and one of them is crystallizable, the crystallization rate of their blend is slower, compared to that of its pure components due to the rejection of the noncrystallizable component from the pristine fraction in the crystallization process. Annealing blends of HDPE and LDPE at 150°C induced phase separation in the melt. HDPE enriched in these blends brought about an accelerated kinetics for the annealed samples.

Key words Metallocene polyethylene, Blends, Liquid-liquid phase segregation