

mLLDPE/LDPE 共混物相结构的研究

吴 彤 宋 亮 赵 磊 吴丝竹 吴 刚

(北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室,北京化工大学材料科学与工程学院,北京 100029)

摘 要: 采用 SAXS 方法研究了不同配比的茂金属催化聚乙烯(mLLDPE)/低密度聚乙烯(LDPE)共混物的界面层厚度 b 、Porod 指数、分散相尺寸 a_c 值、积分不变量 Q 值等相结构参数。研究结果表明,共混物中两相具有部分相容性,分散相以片状存在;当共混质量比为 80/20 和 20/80 时,显示良好的混合均匀性。

关键词: 茂金属催化聚乙烯(mLLDPE);低密度聚乙烯(LDPE);SAXS;相结构

中图分类号: TQ317.3;TQ325.12

茂金属催化聚乙烯与传统的 Ziegler-Natta 催化剂合成的聚乙烯相比,相对分子质量分布和共聚单体分布较窄,侧链的长度和支化度均受到严格控制^[1-2]。正是由于这些独特的分子结构,决定了茂金属催化聚乙烯具有优越的物理和机械性能,在医药和包装行业广泛应用。但是,这一特有结构也严重制约了该种聚乙烯在各种领域的推广应用。在改善茂金属催化聚乙烯加工性能的诸多手段^[3-5]中,与其它添加剂或聚烯烃共混是工业生产上经常采用的方法。长期以来,聚烯烃共混在研究领域和工业生产领域对材料各项性能的改进是必不可少的^[6-8]。如果两种聚烯烃组分在结构上非常相似,例如高密度聚乙烯(HDPE)-低密度聚乙烯(LDPE),则其相分离与相行为研究难度较大。而聚乙烯共混体系的相容性和液-液、液-固相分离以及随后形成的聚集态结构,不仅影响熔融加工和流变性能,而且直接影响制品的性能^[9]。因此,在微观分子水平研究描述聚合物相结构的参数具有重要意义。

采用低密度聚乙烯(LDPE)与茂金属催化聚乙烯(mLLDPE)共混的方法来改善 mLLDPE 加工性能已有大量文献报道^[3,10],多数集中在共混物流变性能、热性能、力学性能的研究,采用 SAXS 方法研究 mLLDPE/LDPE 共混体系的相结构,至今未见报道。本文以 mLLDPE 和 LDPE 按不同组成的两相共混物为对象,采用 SAXS 的方法研究界面层厚度 b 、Porod 指数、分散相尺寸 a_c 值、积分不变量 Q

值等相结构参数随共混比例变化的规律性,为共混物加工成型及性能提高提供理论依据。

1 实验部分

1.1 原料

茂金属催化聚乙烯,EXCEED350D65,EXXON CHEMICAL COMPANY;低密度聚乙烯,0274, QATAR PETROCHEMICAL CO.LTD。两种原材料的一些物理参数列于表 1。 \bar{M}_n 为数均相对分子质量, \bar{M}_w 为重均相对分子质量。

表 1 原材料的物理参数

Table 1 Characteristics of materials

| | 密度 ^{a/} (g/cm ³) | 熔融指数 ^{a/} (1 × 10 ⁻¹ g/min) | \bar{M}_n^b | \bar{M}_w^b | \bar{M}_w/\bar{M}_n^b |
|--------|--|--|---------------|---------------|-------------------------|
| mLLDPE | 0.917 | 1.0 | 43 529 | 113 030 | 2.60 |
| LDPE | 0.923 | 2.0 | 18 382 | 88 218 | 4.80 |

a. 生产厂家提供;b. PL-210 GPC 凝胶渗透色谱测试结果。

1.2 共混物的制备

实验所用共混物样品配比 m (mLLDPE)/ m (LDPE) 分别为 100/0,80/20,60/40,40/60,20/80,0/100。按此配比经转矩流变仪熔融混合。所用转矩流变仪为哈尔滨市哈斯特科技开发公司生产的 RM-200,混合器转子为 Roller 型,转速 35 r/min,各加热段温度设定为:1 区 160,2 区 160,3 区 160。熔融混炼的共混物取出后冷却备用。

经混炼后的样品放入平板硫化机(型号 XLB-D400 ×400 ×2,上海第一橡胶机械厂出产)压制成不同厚度的薄片,温度设定为 160,压力为 3 × 10⁵ N,预热 5 min,保压 10 min。将得到的薄片制备成各

收稿日期:2004-04-15

第一作者:男,1970 年生,博士后

E-mail:wutong@mail.buct.edu.cn

种标准试样,以备进行各项性能测试。

1.3 小角 X 射线散射(SAXS)

用日本理学公司 D/max 2500 VB2 + / Pc 型 X 射线小角衍射仪测量。样品厚度 1 mm, 长宽为 4 cm × 1 cm。测定条件: 40 kV, 200 mA, Cu K α 射线, 收集 $2\theta = 0.06^\circ \sim 2.0^\circ$ 的衍射数据。

2 结果与讨论

从 mLLDPE 和 LDPE 这两个聚合物来看, 由于 LDPE 的重复单元与 mLLDPE 极为相似, 故两者分子之间的相互作用是相同的。但是由于分子结构上的差异, mLLDPE/LDPE 共混体系是部分相容的。以下的研究中假设具有部分相容的两相聚合物应具有如下模型: 分散相以不同尺度分散在连续相中, 同时分散相和连续相界面处形成一定厚度的相容区, 即界面层。根据 SAXS 测试结果, 可以运用 Porod 定律^[11-12]获得两相的界面层厚度。

Porod 指出, 对于两相边界分明的理想体系, 也就是不相容的两相共混体系, 其界面间没有亲和性, 那么在散射角较大的散射曲线尾端, 其强度服从

$$\lim_{S \rightarrow \infty} S^4 I(S) = k \quad (1)$$

式中, $S = 4\pi \sin \theta / \lambda$, λ 为波长, θ 为散射角的一半; k 为 Porod 常数, 是与结构有关的重要参数; $I(S)$ 是经狭缝准直修正的散射强度函数。

若体系中两相界面不分明时, 即界面模糊或有一界面层存在, 则 Porod 定律可修正为

$$\lim_{S \rightarrow \infty} S^4 I(S) = k \exp(-\frac{1}{2} S^2 b^2) \quad (2)$$

其中 b 是两相间界面层厚度。

图 1 为 $\ln[S^4 I(S)]$ 对 S^2 作图, 在 S 较大处应获

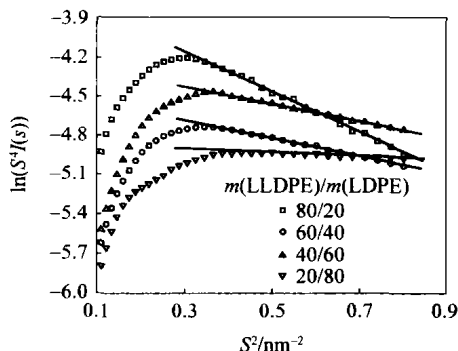


图 1 共混物的 $\ln[S^4 I(S)] \sim S^2$ 曲线

Fig. 1 Plot of $\ln[S^4 I(S)]$ vs. S^2 for mLLDPE/LDPE blends

得具有一定斜率的直线, 由直线斜率可求得 b , 由

截距可得到 k 。不同质量比 mLLDPE/LDPE 共混物的 b 见表 2。 b 大则表明两相界面间的互渗性好。结果表明, 共混物中确实存在界面层, 而且 b 与

表 2 mLLDPE/LDPE 共混物的相参数

Table 2 Parameters of phase structure for mLLDPE/LDPE blends

| m (mLLDPE) / m (LDPE) | k | b / nm | a_d / nm | Q / nm ⁻¹ | |
|------------------------------|---------|----------|------------|------------------------|----------|
| 80/ 20 | 1.363 4 | 0.025 72 | 1.26 | 9.44 | 0.023 30 |
| 60/ 40 | 1.284 8 | 0.011 52 | 0.84 | 8.92 | 0.026 65 |
| 40/ 60 | 1.309 8 | 0.014 61 | 0.81 | 8.89 | 0.030 27 |
| 20/ 80 | 1.324 5 | 0.017 62 | 0.35 | 9.21 | 0.023 09 |

共混物中 LDPE 添加比例有关, 四种配比共混物中, 以 $m(\text{mLLDPE}) / m(\text{LDPE}) = 80/20$ 时 b 最大, 对应于图 1 中直线斜率最大, 即由于界面层较厚, 界面区较均匀, 减小了由于尖锐界面引起的散射。

SAXS 数据对研究多相体系中分散相形状有很大帮助^[13-14]。若把多相体系中分散相看成是“球形颗粒”, 则可用相应颗粒散射强度函数 $I_s(h)$ 的表达式讨论颗粒形状。

$$I_s(h) = \left(\frac{4\pi}{h} \right)^2 V \frac{1}{h^4} = \left(\frac{4\pi}{h} \right)^2 \frac{8}{h^4} S \quad (3)$$

即 $I_s(h)$ 与 h^{-4} 成正比, 即球形粒子的特征, \bar{V} 为两相的密度差, \bar{l} 为平均弦程。

对于“棒状颗粒”, 颗粒散射强度函数 $I_R(h)$ 为

$$I_R(h) = L \frac{1}{h} I_c(h) \quad (4)$$

即 $I_R(h)$ 与 h^{-1} 成正比, $I_c(h)$ 为横截面函数, L 为棒状颗粒长度。

对于“片状颗粒”, 颗粒散射强度函数 $I_f(h)$ 为

$$I_f(h) = A \frac{2}{h^2} I_t(h) \quad (5)$$

$$\text{或 } I_f(h) = \left(\frac{2}{h} \right)^2 \left[\frac{\sin(hT/2)}{hT/2} \right]^2 \quad (6)$$

即 $I_f(h)$ 与 h^{-2} 成正比, $I_t(h)$ 为厚度因数函数, A 为横截面积, T 为厚度。

由以上公式得出 $I(h) \sim h^{-\alpha}$, 其中 α 为 Porod 指数。当 $\alpha = 1$ 时分散相粒子呈细棒状; $\alpha = 2$ 时为片状; $\alpha = 4$ 时为球形。以 $\ln(I(h))$ 对 $\ln(h)$ 作图, 直线部分斜率为 $-\alpha$ 。不同配比的共混物的 $\ln(I(h)) - \ln(h)$ 图见图 2, Porod 指数 α 值归纳于表 2。从表 2 可知, 共混物的 α 值均大于 1 而小于 2, 可以认为, mLLDPE/LDPE 共混物中分散相形

状在所有比例范围内都是处于从细棒状向片状过渡的状态。在共混过程中,由于分散相的黏度较小,容易在熔融黏度较大的 mLLDPE 连续相的较强切应力作用下发生变形,得到带状结构。

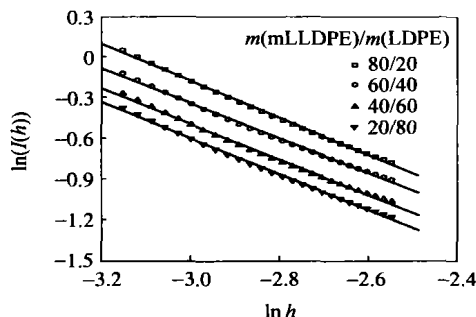


图 2 共混物 $\ln(I(h)) \sim \ln h$ 的曲线

Fig. 2 Plot of $\ln(I(h))$ vs. $\ln h$ for mLLDPE/LDPE blends by SAXS

根据 Debye 和 Bueche 的非均匀固体散射统计理论^[13],散射体系具有球形对称时,散射强度函数有

$$I_s(h) = 4 K V_s \bar{\rho}^2(r) \frac{\sin(hr)}{hr} r^2 dr \quad (7)$$

其中, V_s 为为散射单元的体积; K 为比例常数;

$\bar{\rho}(r)$ 为密度起伏相关函数; $h = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$, 为散射角; $\bar{\rho}^2$ 为电子密度均方起伏,它表示体系的均匀性,并与 $\bar{\rho}(r)$ 有关; r 是测定的两点距离。对于多数聚合物 $\bar{\rho}(r)$ 一般具有如下形式

$$\bar{\rho}(r) = \exp(-r/a_c) \quad (8)$$

a_c 为相关距离,与相分布尺寸有关。将(8)代入(7)

$$I_s(h) = 4 K V_s \bar{\rho}^2 \int_0^\infty \exp(-r/a_c) \frac{\sin(hr)}{hr} r^2 dr \quad (9)$$

对(9)积分并整理得

$$I_s(h) = \frac{4 K V_s \bar{\rho}^2 a_c^3}{(1 + h^2 a_c^2)^2} = \frac{K a_c^3}{(1 + h^2 a_c^2)^2} \quad (10)$$

$$\text{或 } I_s(h)^{-1/2} = \frac{1}{(K a_c^3)^{1/2} (1 + h^2 a_c^2)} \quad (11)$$

利用式(11)以 $I_s(h)^{-1/2}$ 对 h^2 作图可以得一直线,由直线的斜率与截距之比可以求得 a_c ,代表共混物中分散相的相关尺寸。图 3 为 $I_s(h)^{-1/2}$ 对 h^2 作图,计算得到的 a_c 值见表 2 中。从表 2 可知,随着 LDPE 添加比例的增加, a_c 值开始降低然后升高。这一现象在微观上可以理解为共混物两相始终存在着异种物质间的相分离和同种物质之间聚集的竞争过程,当 LDPE 含量较低时 $m(\text{mLLDPE})/m(\text{LDPE}) = 80/20$, LDPE 周围存在大量高黏度的

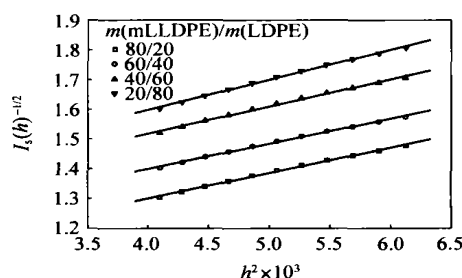


图 3 共混物的 $I_s(h)^{-1/2} \sim h^2$ 曲线

Fig. 3 Plot of $I_s(h)^{-1/2}$ vs. h^2 for mLLDPE/LDPE blends by SAXS

mLLDPE,共混时低黏度的 LDPE 被撕裂成较小的片状结构,但当降温结晶时,首先出现液液和液固相分离,由于 mLLDPE 链段含量较大,因此在出现 mLLDPE 富集区的同时强烈排斥 LDPE 链段,导致 LDPE 链段聚集趋势明显而形成较大的富集区,表现为此时分散相尺寸大;当 LDPE 含量进一步增大时,两相的比例较接近,两种聚合物的分子链段相互缠结、相互渗透,形成缠结网络结构,而当结晶相分离时,链段之间排斥作用的相互干扰,减弱了分散相的聚集趋势,导致分散相尺寸的减小;当 LDPE 含量增大到发生相反转后,原来的连续相变为分散相,而分散相变为连续相,与上述分析的过程一样,重新导致分散相的尺寸增大。因此,分散相尺寸与两相间的相分离和聚集有关。

对(7)式进行傅立叶变换,可以得

$$\bar{\rho}(r) = \frac{K}{2} \int_0^\infty I(h) \frac{\sin(hr)}{hr} h^2 dh \quad (12)$$

当 $r=0$ 时, $\bar{\rho}(r) = 1$,即 $\bar{\rho}(0) = 1$

$$\bar{\rho}(0) = \frac{K}{2} \int_0^\infty I(h) h^2 dh \quad (13)$$

$$\bar{\rho}^2 = K \int_0^\infty I(h) h^2 dh \quad (14)$$

当测量条件一定时, K 为常数,因此(14)式为

$$Q = \bar{\rho}^2 / K = \int_0^\infty I(h) h^2 dh \quad (15)$$

Q 称为积分不变量,它反映共混物之间的混合均匀程度,其值可由(15)式求得。不同配比 mLLDPE/LDPE 共混物的 Q 值列于表 2 中。与 a_c 比较,如果对应的 Q 值小,表示共混体系混合均匀性较好。表 2 数据表明,当共混比例在 80/20 和 20/80 时,体系的混合均匀性较好。

因此,利用 a_c 值、Porod 指数, a_c 值和 Q 值可以判断聚合物共混体系的相容性、分散相形状和体

系的混合均匀性。对掌握聚合物共混体系结构与性能的关系是重要的依据。

3 结论

借助 SAXS 研究了 mLLDPE/LDPE 共混物的相结构。通过对相结构参数的分析,得到如下结论:

(1) 界面层厚度 b 可知,共混物中确实存在界面层,表明共混物中两相具有部分相容性。而且 b 与共混物中 LDPE 添加比例有关,四种配比共混物中以 $m(\text{mLLDPE})/m(\text{LDPE}) = 80/20$ 时 b 最大;

(2) *porod* 指数 数据分析表明,共混物中分散相是以片状存在的;

(3) 分散相尺寸 a_c 值和积分不变量 Q 值的规律变化表明,当 mLLDPE/LDPE 共混物配比为 80/20 和 20/80 时,体系的混合均匀性较好。

参 考 文 献

- [1] Scheirs J, Kaminsky W. Metallocene-based polyolefins [M]. Chichester: Wiley, 2000
- [2] Benedikt G M, Goodall B L. Metallocene catalysed polymers materials, properties, processing and markets [M]. New York: Plastics Design Library, 1998
- [3] Liu Chenyang, Wang Jin, He Jiasong. Rheological and thermal properties of mLLDPE blends with mHDPE and LDPE[J]. Polymer, 2002, 43: 3811 - 3818
- [4] Hill M J, Barham P J. Liquid-liquid phase separation in blends containing copolymers produced using metallocene catalysts[J]. Polymer, 1997, 38(22): 5595 - 5601
- [5] Wu Tong, Li Ying, Zhang Dalun, *et al.* Study on the morphology and properties of metallocene polyethylene/EVA blends [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(2): 905 - 910
- [6] Krishnamoorti R, Graessley WW, Dee GT, *et al.* Pure component properties and mixing behavior in polyolefin blends[J]. Macromolecules, 1996, 29: 367 - 376
- [7] Economou I G. Lattice-fluid Theory prediction of high-density polyethylene-branched polyolefin blend miscibility [J]. Macromolecules, 2000, 33: 4954 - 4960
- [8] Wignall G D, Alamo R G, Ritchson E J, *et al.* SANS studies of liquid-liquid phase separation in heterogeneous and metallocene-based linear low-density polyethylene [J]. Macromolecules, 2001, 34: 8160 - 8165
- [9] 李育英,刘琛阳,孙 逊,等. 茂金属聚乙烯共混体系液-液相分离行为[J]. 高分子学报, 2000(6): 707 - 710
- [10] 刘琛阳,李育英,王 进,等. 茂金属聚乙烯和低密度聚乙烯共混物的流变行为[J]. 高等学校化学学报, 2001, 22(2): 298 - 302
- [11] 莫志深,张宏放. 晶态聚合物结构和 X 射线衍射 [M]. 北京:科学出版社, 2003, 307
- [12] 盛 京,周家敏,边栋才. 聚苯乙烯/丁苯橡胶共混物的相关关系[J]. 高分子学报, 1995(6): 738 - 743
- [13] Glatter O, Kratky O. Small angle X-ray scattering [M]. London: Academic Press. Inc. L TC, 1982
- [14] 马桂秋,原续波,盛京. 光散射研究聚丙烯/橡胶合金相结构及其结晶特征[J]. 天津大学学报, 2001, 34(6): 761 - 765

Phase structure of mLLDPE/LDPE blends

WU Tong SONG Liang ZHAO Lei WU Si-zhu WU Gang

(The Key Laboratory of Beijing City on Preparation and Processing of Novel Polymer Materials,
College of Materials Science and Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: By means of SAXS experiments, the parameters of phase structure (i. e., interface layer thickness b , *Porod* index, correlation distance a_c , integration invariant Q , etc.) were investigated for binary blends of metallocene linear low density polyethylene (mLLDPE) and low density polyethylene (LDPE) with various compositions. The changes in the parameters of phase structure (i. e. interface layer thickness b , *Porod* index, correlation distance a_c , integral invariant Q , etc.) indicated that the two phases were partial miscible and the dispersed phase existed as flakes in the blend systems.

Key words: metallocene linear low density polyethylene; low density polyethylene; small angle X-ray scattering; phase structure

(责任编辑 朱晓群)