

## 表征聚合物共混体系相容性的流变学方法

王艳色, 唐 萍, 李战胜\*, 李健丰

(大连理工大学化工学院高分子材料系, 国家级化工综合实验教学示范中心, 大连 116024)

**摘要:** 聚合物共混体系的相容性直接决定材料的相态结构和性能, 相容性的研究是聚合物共混改性的基础。本文介绍了流变学方法表征聚合物共混体系相容性的五种常用方法: 玻璃化转变温度法、低频末端区斜率法、Cole-Cole 曲线法、时温等效法和蠕变-回复法。流变学表征方法具有适用范围广、制样简单、测试影响小和灵敏度高等优点, 是表征聚合物共混体系相容性的有力手段。

**关键词:** 流变; 相容性; 共混体系

### 引言

多相组分聚合物共混体系的相容性直接影响材料的相态结构和宏观性能, 考察共混体系的相容性至关重要<sup>[1, 2]</sup>。聚合物共混体系的相容性可以分为完全相容、部分相容和完全不相容。完全相容是指在热力学上达到分子级混溶, 如聚苯乙烯(PS)/聚苯醚(PPO)共混体系; 部分相容指的是只有在某个温度或组成配比范围内才能够相容, 如苯乙烯-马来酸酐共聚物(PSMA)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)共混体系<sup>[3]</sup>; 完全不相容指的是在任何温度或组成配比下均不能形成分子级混溶, 只能以分相的状态存在。部分相容体系是聚合物共混体系的大多数, 其不同温度和组成配比下表现出不同的相容性。

聚合物共混体系相容性的表征方法和手段很多, 如相差显微镜、热分析法(DSC)、溶解度参数法等。聚合物共混体系的流变响应与组分间的相互作用、相态结构密切相关, 通过表征共混体系的流变响应能够准确地反映相容性<sup>[1]</sup>。采用流变学方法表征聚合物共混体系, 依据流变响应判断其相容性受到越来越多的关注<sup>[3-8]</sup>。与其它的相容性表征方法相比, 流变学表征方法的优势主要体现在: (1) 适用范围广: 不受聚合物本身化学结构和特性的限制, 对大多数聚合物共混体系都能进行稳定可靠的研究; (2) 制样简单: 不会破坏聚合物的结构; (3) 测试影响小: 测试在小振幅震荡条件下进行, 测试过程对聚合物结构几乎无影响; (4) 灵敏度高: 流变响应能敏锐感知聚合物内部结构的变化。

研究表征材料流变行为的常用流变仪有旋转流变仪、毛细管流变仪、转矩流变仪和动态热机械分析仪。其中, 旋转流变仪可应用于牛顿流体或非牛顿流体的分析表征, 具有制样简单、操作方便、测试模式多样和灵敏度高等优点, 应用最为广泛。本文综述了使用旋转流变仪表征聚合物共混体系相容性的流变学方法, 并简要评述了各方法表征相容性的优缺点。

### 1 玻璃化转变温度法

聚合物的玻璃化转变对应的微观运动单元是分子链段, 玻璃化转变温度( $T_g$ )不仅与分子链本身的结构有关, 还受到链段所处微观环境的影响。聚合物共混体系的相容性越好, 其玻璃化转变温度与各单一组分的玻璃化转变温度差异越大。对于相容的聚合物共混体系, 可用不同的理论和经验方程描述共混

10.14028/j.cnki.1003-3726.2021.10.010

收稿: 2020-08-26; 修回: 2021-07-19;

作者简介: 王艳色(1985-), 女, 高级工程师, 博士, 主要研究方向为聚合物共混改性;

\* 通讯联系人: 李战胜, 男, 副教授。E-mail: lizs@dlut.edu.cn.

体系的玻璃化转变温度与组成的关系,经典的经验方程有 Fox 方程、Gordon-Taylor 方程、Couchman 方程和 Kwei 方程<sup>[9]</sup>。其中,Gordon-Taylor 方程应用的较为普遍:

$$T_{g,m} = \frac{w_1 T_{g,1} + k w_2 T_{g,2}}{w_1 + k w_2}$$

式中  $T_{g,m}$ 、 $T_{g,1}$  和  $T_{g,2}$  分别为共混体系、组分 1 和组分 2 的玻璃化转变温度, $w_1$  和  $w_2$  分别为共混体系中组分 1 和组分 2 的质量分数, $k$  为拟合系数。

对于二元共混体系来说,如果存在两个分别与各组分玻璃化转变温度相同的玻璃化转变温度,则认为该体系完全不相容,若只有一个介于两组分玻璃化转变温度之间的玻璃化转变温度,则认为该体系完全相容;如果存在两个(或者三个)分别介于两组分玻璃化转变温度之间的玻璃化转变温度,则认为该体系部分相容。

采用流变学方法测定玻璃化转变温度的过程为:在动态模式下进行温度扫描获得材料的储能模量、损耗模量、损耗因子  $\tan\delta$  与温度的关系曲线,根据  $\tan\delta$  的峰值确定玻璃化转变温度。实验中需要设置的参数主要有:温度范围、变温速率( $\leq 5^\circ\text{C}/\text{min}$ )、频率、采样模式(通常为线性取点)等,此外,还需要设置一个较低的应力值或应变值,以保证测试在线性黏弹区进行。

采用传统的差示扫描量热仪(DSC)表征聚合物共混体系的相容性,当体系中某一组分的含量较低( $\leq 20\%$ (wt))时,很难检测到低含量组分的玻璃化转变过程。热机械分析法(TMA)或动态热机械分析法(DMA)也可用于玻璃化转变温度的测量,以及聚合物共混体系相容性的表征<sup>[10]</sup>。虽然 TMA 和 DMA 的灵敏度高于 DSC,但需要把待测样品预先制备成形状规则的样条。流变学方法测定玻璃化转变温度不仅灵敏度更高,而且无需预先制备规则形状样条,操作也更加简便。需要注意的是,玻璃化转变温度法只适用于共混前各组分间玻璃化转变温度相差较大的体系,当各组分间的玻璃化转变温度差值较小时( $\leq 20^\circ\text{C}$ ),仅由玻璃化转变温度来判定聚合物共混体系的相容性是不可取的,需要结合其它方法进行判断<sup>[9]</sup>。

## 2 低频末端区斜率法

多相多组分聚合物共混体系的黏弹性响应研究表明,相分离体系在低频末端区,即当频率很低时,表现出复杂的、完全不同于均相体系的流变行为。根据经典线性黏弹理论,在低频末端区,单一组分体系的动态模量与频率的关系满足式(1)和式(2)。

$$G'(\omega) \big|_{\omega \rightarrow 0} = J_e^0 \eta_0^2 \omega^2 \quad (1)$$

$$G''(\omega) \big|_{\omega \rightarrow 0} = \eta_0 \omega \quad (2)$$

式中, $J_e^0$  为稳态剪切柔量, $\text{Pa}^{-1}$ ;  $\eta_0$  为零剪切黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$ ;  $\omega$  为频率, $\text{rad/s}$ ;  $G'$  为储能模量, $\text{Pa}$ ;  $G''$  为损耗模量, $\text{Pa}$ 。储能模量  $G'$  和损耗模量  $G''$  在低频末端区遵循经典的标度规则: $G' \propto \omega^2$  和  $G'' \propto \omega$ ,即  $G'$  和  $G''$  与  $\omega$  的双对数关系曲线在低频末端区的斜率分别为 2 和 1。经典标度规则仅适用于单分散单组分体系,对于均相体系来说,该标度规则是近似的。对于相容性较差的相分离体系,由于多相结构的存在,其动态模量偏离经典的低频末端区标度规则。一般认为,共混体系与经典标度规则的吻合程度越高,其越接近均相体系,即共混体系的相容性越好。研究表明,储能模量对相分离的响应更为敏感<sup>[11]</sup>。通常由储能模量在低频末端区偏离  $G' \propto \omega^2$  的程度判断聚合物共混体系的相容性。

采用流变学方法在动态模式下进行频率扫描,可获得聚合物共混体系的储能模量、损耗模量与频率的双对数关系曲线。实验过程中需要设置的参数主要有频率范围、温度、取点模式(通常为对数取点)、应力值或应变值。如图 1 所示,氘代聚苯乙烯/聚乙烯基甲醚(50/50)共混体系在不同温度下的储能模量和损耗模量与频率间的关系曲线。当温度低于  $100^\circ\text{C}$  时,储能模量和损耗模量遵循经典的标度规则,说明体系的相容性较好;当温度高于  $100^\circ\text{C}$  时,储能模量在低频末端区的斜率明显偏离 2,这正是由于相分离

造成的<sup>[5]</sup>。

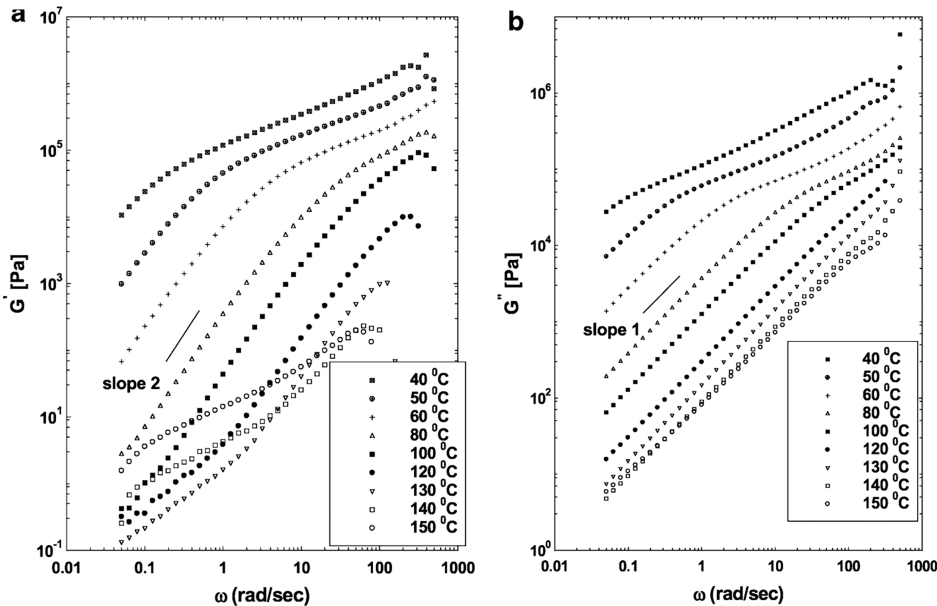


图 1 氘代聚苯乙烯/聚乙烯基甲醚(50/50)共混体系在不同温度下的动态模量<sup>[5]</sup>  
Figure 1 Dynamic moduli of the 50/50 (wt./wt.) deuterated polystyrene/poly(vinyl Methyl Ether) blend at different temperatures<sup>[5]</sup>

3 Cole-Cole 曲线法

根据经典线性黏弹理论,  $\eta' = \frac{G''}{\omega}$ , 而  $\eta'' = \frac{G'}{\omega}$ ,  $\eta''$  对  $\eta'$  作图即为 Cole-Cole 曲线, 该曲线能够提供松弛谱方面的信息。由于聚合物共混体系中相分离的同时伴随有松弛现象, 因此 Cole-Cole 曲线常用来表征聚合物共混体系的相容性<sup>[12, 13]</sup>。对于分子量呈单峰分布的单组分聚合物体系, Cole-Cole 曲线呈现为一个半圆弧, 只有一种松弛过程。而对于有相分离的聚合物共混体系, Cole-Cole 曲线在圆弧末端出现一个小弧或是“尾巴”, 表明体系中出现了另一种松弛过程。研究表明, Cole-Cole 曲线法表征聚合物共混体系的相容性具有较高的灵敏度<sup>[11, 14]</sup>。

采用流变学方法在动态模式下进行频率扫描, 可得到共混体系的  $\eta''$  与  $\eta'$  的关系曲线。实验中需要设置的参数主要有: 频率范围、温度、取点模式(通常为对数取点)、应力值或应变值。

图 2 展示了聚乳酸(PLA)/环氧化聚丁二烯(EPB)(90/10, % (wt)) 共混体系的 Cole-Cole 曲线。当 EPB 的环氧度小于 20.9% (wt) 时, Cole-Cole 曲线均不是完美的圆弧, 在圆弧末端出现了一个对应于两相结构的小“尾巴”, 其中以 PLA/PB(90/10) 最为明显, 该实验现象说明 PB 与 PLA 的相容性非常差, 出现了明显的相分离。当 EPB 的环氧度大于 20.9% (wt) 时, 共混材料的 Cole-Cole 曲线均为较完美的圆弧, 说明此时 EPB 和 PLA 的相容性较好, 没有出现宏观相分离。

4 时温等效法

对于聚合物的黏弹行为来说, 升高温度与延长时间是等效的, 称为“时温等效”。根据时温等效原理, 将不同温度下聚合物的动态模量曲线通过移动因子平移叠加到某一参考温度上, 可以获得聚合物在参考温度下较宽频率(或时间)范围内的动态模量主曲线, 即“时温叠加”(Time-temperature superposition, TTS):

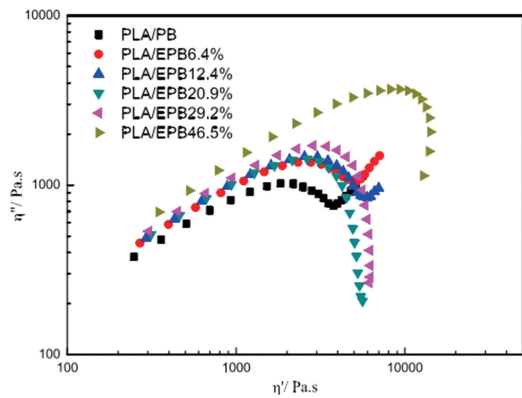


图 2 聚乳酸(PLA)/环氧化聚丁二烯(EPB)共混材料的 Cole-Cole 曲线<sup>[14]</sup>

Figure 2 Cole-Cole plot of PLA/EPB blends<sup>[14]</sup>

$$G^*(\omega,T)=b_TG^*(\alpha_T\omega_0,T_0)$$

(3)

式中,  $\alpha_T$  为频率移动因子,  $b_T$  为模量移动因子,  $T_0$  为参考温度。

通过验证时温叠加原理的有效性也可以判断聚合物共混体系的相容性。对于单一组分或均相共混体系,利用时温等效原理,不同温度下的动态模量通过水平位移就可以很好地叠加在一起,即“TTS 有效”。对于共混体系,当曲线不能很好叠加时,即“TTS 失效”,表明出现了相分离,共混体系的相容性较差<sup>[15]</sup>。研究表明,大多数均相共混体系可以应用时温等效原理进行叠加,但也有不适用的情况<sup>[1,2]</sup>。因此,建议结合其它方法进行印证。

图 3 为甘蔗渣超微粉(BP)/瓜尔胶共混体系的时温叠加曲线图<sup>[16]</sup>。样品 BP/瓜尔胶(50/100)在不同温度下的动态模量均能较好地重合,说明该样品中两种组分的相容性较好。而随着 BP 含量的增加或减少,时温叠加原理不再适用,且偏差越来越大,其中 BP/瓜尔胶(70/100)样品的动态模量曲线通过移动因子移动后偏差最为明显,说明此时瓜尔胶与 BP 之间的相互作用最小,相分离现象较为明显。

5 蠕变-回复法

蠕变-回复(creep-recovery)法导入了“响应时间”参数,用以描述材料的黏性和弹性行为与应力的之间的关系,区分样品的黏性响应和弹性响应。柔量  $J$  是一个与时间相关的材料参数,其定义为:

$$J(t)=\gamma(t)/\tau\text{ (Pa}^{-1}\text{)}$$

(4)

式中,  $J$  为柔量,  $\text{Pa}^{-1}$ ;  $\gamma$  为应变;  $\tau$  为应力,  $\text{Pa}$ 。

图 4 是聚苯乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯(PS/PMMA)在蠕变-回复模式下测得的柔量-时间关系曲线。对于 PS/PMMA(50/50),回复柔量曲线呈现一个反转现象,而对于其它组成比例的 PS/PMMA,回复柔量曲线呈现了两个反转现象,说明其它组成比例的共混材料出现了相分离<sup>[17]</sup>。

采用流变学方法在蠕变-回复模式下进行时间扫描,可得到共混体系的柔量  $J$  与时间  $t$  的关系曲线。实验中需要设置的参数主要有:蠕变时间、应力、回复时间、温度、取点模式(通常为线性取点)。测试应确保应力/应变关系处于线性黏弹性区域,柔量与所施加的应力无关。

6 其它方法

除了上述五种表征聚合物共混体系相容性的流变学方法之外,还可以通过 Han 曲线或 vGP 曲线来判断聚合物共混体系的相容性<sup>[15,18]</sup>。Han 曲线即  $G'$  与  $G''$  的双对数坐标曲线,均相共混体系的 Han 曲线是一条斜率为 2 的直线,并且不同温度下的 Han 曲线能够相互重合。vGP 曲线是相位角( $\delta$ )与复数模量的绝对值( $|G^*|$ )的关系曲线,当不同温度下的 vGP 曲线可以叠加在一起时,说明共混体系的相容性

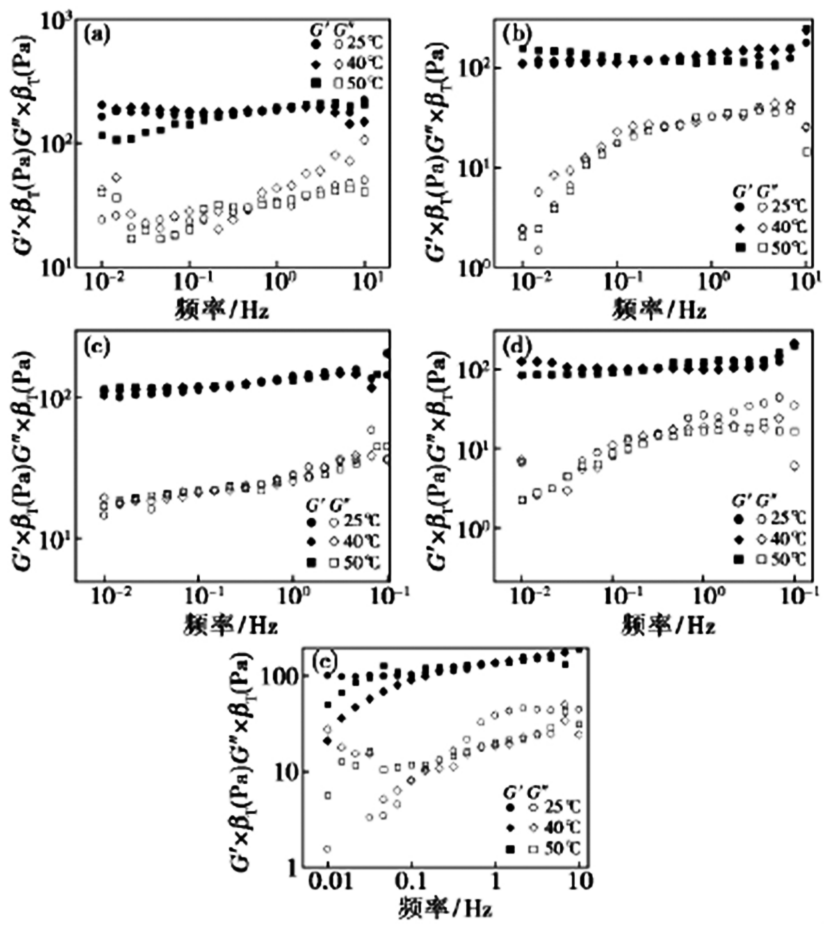


图 3 甘蔗渣超微粉(BP)/瓜尔胶共混体系的时温叠加曲线图<sup>[16]</sup>

Figure 3 Master curves of bagasse ultrafine powder/guar gum blends<sup>[16]</sup>

(a) 30/100; (b) 40/100; (c) 50/100; (d) 60/100; (e) 70/100

较好,反之则说明共混体系的相容性较差。

采用 Han 曲线或 vGP 曲线标准聚合物共混体系的相容性,需要动态模式下进行频率扫描,获得共混体系的储能模量与频率的双对数关系曲线。实验中需要设置的参数主要有:频率范围、温度、取点模式(通常为对数取点)、小应力值或应变值。需要注意的是,采用这种方法判断相分离有一个假设,即共混体系在均相状态下是热流变简单流体。

此外,大幅振荡剪切(LAOS, large amplitude oscillatory shear)是流变学领域的新兴表征方法,该方法可检测到很多传统小幅震荡剪切无法检测的结构特征<sup>[19]</sup>。Filipe 等采用大幅剪切振荡实验,测定了一种液晶聚合物/聚丙烯共混体系在挤出机不同部位的流变响应。结果发现,与线性震荡剪切相比,大幅非线性震荡剪切在表征共混体系在挤出机不同部位的形貌演变方面更加灵敏<sup>[20]</sup>。

### 7 总结

本文综述了表征聚合物共混体系相容性的常用流变学方法:玻璃化转变温度法、低频末端区斜率法、Cole-Cole 曲线法、时温等效法和蠕变-回复法等。流变学表征方法具有适用范围广、制样简单、灵敏度高、测试对样品结构影响小等优点。对于其中某一组分含量较低的共混体系来说,采用玻璃化转变温度法来判断共混体系相容性的方法非常直接和有效。低频末端区斜率法和 Cole-Cole 曲线法对判断共混体

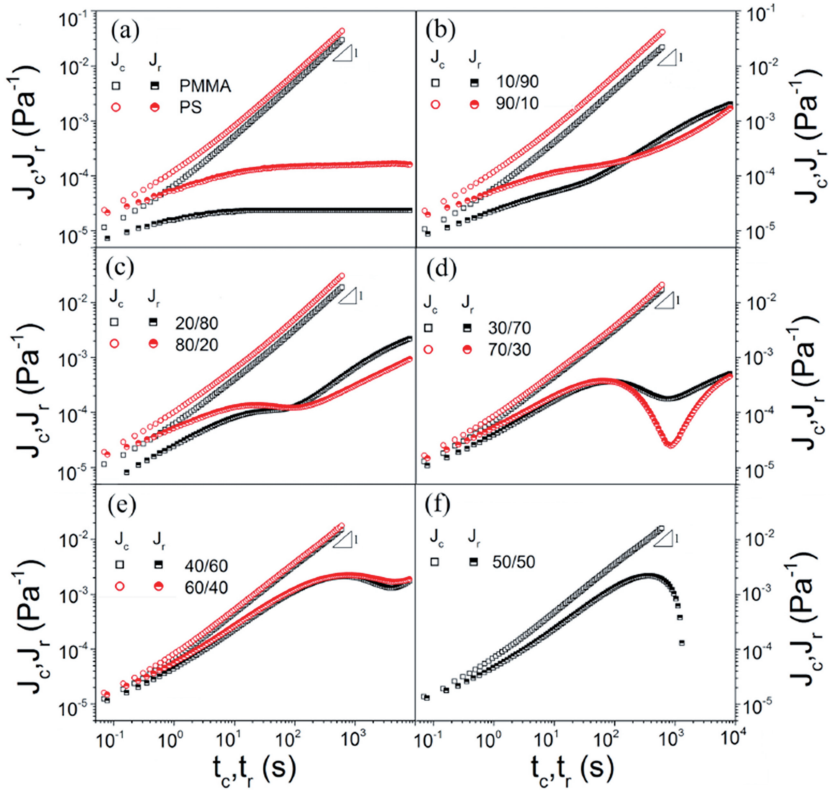


图 4 聚苯乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯(PS/PMMA)蠕变与回复柔量-时间关系曲线<sup>[17]</sup>

Figure 4 Creep and recoverable compliances vs time for PS/PMMA blends<sup>[17]</sup>

系相分离具有较高的灵敏度。多相多组分聚合物共混体系的流变行为十分复杂,需要多种方法互相印证以获得更为准确的结论。

参考文献:

[1] 郑强, 赵铁军. 材料研究学报, 1998, 3: 3~5.

[2] 徐鸿升, 李忠明, 杨鸣波. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(6): 24~28.

[3] Li R, Yu W, Zhou C. J Macromol Sci, Part B: Phys, 2007, 46(5): 1051~1062.

[4] 郑强, 左敏. 中国科学(B辑:化学), 2007, 6: 515~524.

[5] Sharma J, Clarke N. J Phys Chem B, 2004, 108(35): 13220~13230.

[6] Niu Y, Wang Z. Macromol, 2006, 39(12): 4175~4183.

[7] Zhang Z L, Zhang H D, Yang Y L, Vinckier I, Laun H M. Macromol, 2001, 34(5): 1416~1429.

[8] Yu W, Li R, Zhou C. Polym, 2011, 52(12): 2693~2700.

[9] 朱诚身. 聚合物结构分析(第二版). 北京: 科学出版社, 2010, 188~189.

[10] Isayev A I. Encyclopedia Poly Blends, Volume 3: Structure. Wiley-VCH, 2016, 301~302.

[11] 李润明. 部分相容聚合物共混体系的流变学研究. 上海: 上海交通大学, 2007.

[12] 李润明, 俞炜, 周持兴. 高等学校化学学报, 2006, 1: 166~169.

[13] Qiang Z, Du Miao, Bibo Y, Gang W. Polym, 2001, 42(13): 5743~5747.

[14] Wang Y, Wei Z, Leng X, Shen K, Li Y. Polym, 2016, 92: 74~83.

[15] Macaubas P H P, Demarquette N R. Polym Eng Sci, 2002, 42(7): 1509~1519.

[16] 魏晓奕, 陈艳阳, 李积华, 常刚. 化工新型材料, 2018, 46(S1): 76~80.

[17] Pan Y, Liu X, Kaschta J, Liu C, Schubert D W. J Rheol, 2017, 61(4): 759~767.

[18] Kim J K, Lee H H, Son H W. Macromol, 1998, 31(24): 8566~8578.

[19] Hyun K, Wilhelm M, Klein C O, Cho K S, Nam J G, Ahn K H, Lee S J, Ewoldt R H, McKinley G H. Prog Polym Sci, 2011,

36(12): 1697~1753.

[20] Filipe S, Cidade M T, Wilhelm M, Maia J M. J Appl Polym Sci, 2006, 99(1): 347~359.

# Rheological Method for Characterizing the Compatibility of Polymer Blends

WANG Yan-shai, TANG Ping, LI Zhan-sheng<sup>\*</sup>, LI Jian-feng

(Department of Polymer Science and Engineering, School of Chemical Engineering, Center of National Chemical Experimental Teaching, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China)

**Abstract:** The compatibility of polymer blends directly determines the phase structure and properties of the composites. The study of compatibility is the basis of polymer blending modification. In this paper, five common rheological methods for characterizing the compatibility of polymer blends are introduced, i. e. , the glass transition temperature method, the low-frequency slope method, the Cole-Cole curve method, the time-temperature equivalence principle method and the creep-recovery method. The rheological methods have many advantages, such as convenience sample preparation, less impact on samples, good applicability and high sensitivity, which are powerful means to characterize the compatibility of polymer blends.

**Key words:** Rheological; Compatibility; Blends