

双组份共混聚合物的中间相

刘佑习 童玉华

(中山大学高分子研究所, 广州, 510275)

摘要 本文综述了双组份共混聚合物的中间相研究进展, 重点介绍了结晶-非晶中间相的晶格理论模型及由此而得出的结论, 并对中间相的实验证明作了探讨。

关键词 结晶-非晶中间相, 晶格理论, 介电弛豫谱, 小角X射线散射

70年代, 共混聚合物复合材料的出现, 引起了材料科学工作者的极大兴趣。共混聚合物的相结构是优质材料合成设计的基础, 决定着其加工和应用, 这也是近年来高分子科学发展最为活跃的领域之一。双组份聚合物共混可分为3种类型^[1], 即非晶态-非晶态共混高聚物、晶态-非晶态共混高聚物和晶态-晶态共混高聚物。两组份的相容性决定着共混聚合物的结构与性能。长期以来, 人们认为共混聚合物是由晶相和非晶相组成的, 然而, 大量实验结果表明^[2~6], 在共混体系中, 还存在结晶-非晶中间相(Crystal-amorphous interphase), 这种中间相的存在, 对共混聚合物的物理性质有重要的影响。

1 共混聚合物的形态结构

研究共混聚合物的形态结构, 可以了解共混组份之间是否具有相容性。例如聚己内酯(PCL)含量小于30%的PCL/PVC共混体系^[7], 属于非晶/非晶共混类型, X射线小角散射实验结果说明: PCL呈分子分散, 当PVC含量为70%时, 共混体系散射能力的均方电子密度涨落为 $1.28 \times 10^{-3} (\text{moles, electrons/cm}^3)^2$, 而按边界分明的两相结构计算得到的值为 $3.18 \times 10^{-3} (\text{moles, electrons/cm}^3)^2$, 这两者之差说明了PCL和PVC分子间是部分缠结的, 它们之间存在一个过渡区, 因而体系不会产生宏观相分离, PCL/PVC体系的非晶态为部分混容。

一组份为结晶性, 另一组份为非结晶性的晶态-非晶态共混高聚物体系, 其形态结构可分为4种类型, 如图1。

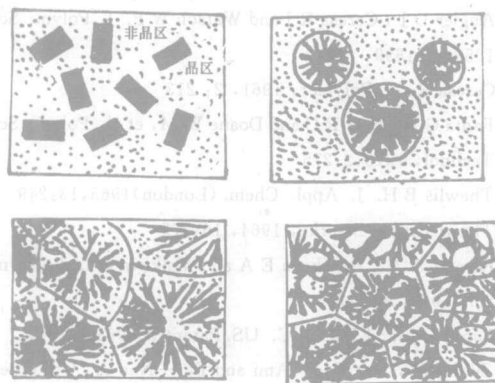


图1 晶态-非晶态共混物的形态结构示意图

从图1中可以看到, 晶区和非晶区是相互分散的, 但这两相之间的变化不是突然的, 它们之间有一个结晶-非晶中间相。对于PEO/PMMA(聚氧化乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯)体系, Russell^[8]用实验证实这种中间相厚度为2.0 nm, 且中间相中只有PEO分子链, PEO/PMMA^[9~12]体系也有相似结果。

两组份均为结晶性的晶态-晶态共混高聚物, 最具有代表性的是PBT/PET共混体系。Stein^[13]用X射线衍射及红外光谱证明在共混体系中, PBT、PET的非晶相是混容的, 但它们又是分别结晶的, 这类共混物的形态结构如图2。Stein同时指出, 能生成混晶的两种高聚物, 其

结晶学参数应相匹配,或在一定的摩尔比中两种重复结构单元能有正常键接的新结晶结构形成,一般情况下这种共混体系是极少的。

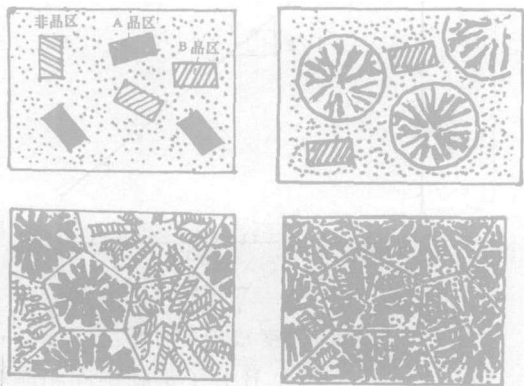


图2 晶态-晶态共混物的形态结构示意图

2 结晶-非晶中间相的晶格模型

前面描述的3种共混体系,研究得最多且最有实用价值的是非晶/结晶共混体系。Yoon^[3,11]、Wendorff^[2,3]、Alfonso^[13]等人先后用实验证明了这种共混体系中结晶-非晶中间相的存在以及它对共混物热行为影响的重要性。自 Flory^[14]1962年提出单组份半结晶性聚合物的中间相以来,人们已对单组份体系中间相有较深的了解。但对相容的非晶/半结晶共混体系的中间相结构尚不清楚。下面就介绍 Yoon^[15]等人提出的晶格理论模型及由此而得出的几个结论。

中间相是部分有序的,我们开始考虑中间相中配位数为 N 的晶格(立方晶格中 $N=6$),每个晶格层中有 N_0 个晶格点且它们大小相等。晶格层从完善晶区表面($i=0$)开始计算起。假设:a. 共混物 A、B 组份的分子链无限长且均为柔顺性链,分子链能满足晶格要求呈现任意构型而不改变能量;b. 不同分子链结构单元的相互作用能用 Flory-Huggins 相互作用能参数 $X_{A,B}$ 表示;c. 只有 A 组份为结晶性。在晶区中, A 的链轴与晶层表面垂直,晶格中空孔,呈密堆积。这样得到结晶-非晶中间相晶格模型示意于图3。图中 $P_{Ai(-)}$ 、 $P_{Ai(+)}$ 、 $P_{Ai(0)}$ 、 $P_{Bi(-)}$ 、 $P_{Bi(+)}$ 、

$P_{Bi(0)}$ 分别为 A、B 分子中连结相邻两晶格层键方向的几率。第 i 晶格层中 A、B 的体积分数分别用 Φ_{Ai} 、 Φ_{Bi} 表示。根据边界条件及分子链的连续性,可得到下面几个有用方程。

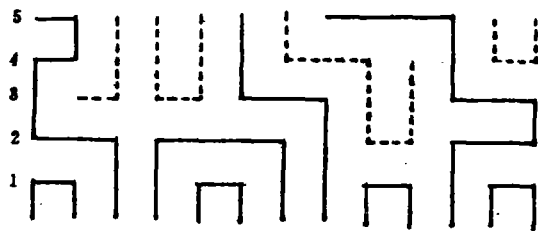


图3结晶-非晶中间相示意图

——半结晶聚合物 A; 非晶聚合物 B

$$P_{Ai(-)} + P_{Ai(+)} + P_{Ai(0)} \cdot (z-2) = 1 \quad (1)$$

$$P_{Bi(-)} + P_{Bi(+)} + P_{Bi(0)} \cdot (z-2) = 1 \quad (2)$$

$$\Phi_{Ai} + \Phi_{Bi} = 1 \quad (3)$$

$$P_{Ai(-)} = 0.5 \quad P_{Ai} = 1 \quad \Phi_{Bi} = 0 \quad (4)$$

$$P_{Ki(-)} \Phi_{Ki} = P_{K(i-1)(+)} \cdot \Phi_{K(i-1)} \quad (5)$$

式中 K 表示 A、B 分子。

根据 Bragg-William 近似,中间相的链段熵可表示为:

$$-\frac{S}{K_{B}N_0} = \sum \{ \Phi_{Ai} [P_{Ai(+)} \ln P_{Ai(+)} + P_{Ai(-)} \ln P_{Ai(-)} + (z-2) P_{Ai(0)} \ln P_{Ai(0)}] + \Phi_{Bi} [P_{Bi(+)} \ln P_{Bi(+)} + (z-2) P_{Bi(0)} \ln P_{Bi(0)}] \} \quad (6)$$

中间相的内能可表示为:

$$\frac{U}{K_B T} = \sum \frac{X_{AB} \Phi_{Bi}}{z} [\Phi_{A(i-1)} + (z-2) \Phi_{Ai} + \Phi_{A(i+1)}] \quad (7)$$

这样就能得到中间相的 Helmholtz 自由能为:

$$A = U - T \cdot S \quad (8)$$

利用条件方程(1)~(5),把 Helmholtz 自由能对各参数求极小值,就可求得晶格层间键方向平衡分布的几率。由此可得如下结论。

第一,中间相的第一晶格层内,近邻折叠与 A、B 分子相互作用能参数 X_{AB} 的关系如表1。

表1 近邻折叠链分数与相互作用能参数 X_{AB} 的关系

X_{AB}	0	-0.003	-0.01	-0.05	-0.1	-0.5	-1.0
近邻折叠链分数	0.744	0.745	0.747	0.756	0.764	0.798	0.812

从表中可看到 X_{AB} 对有规折叠链分数影响不大,这意味着非晶组份的存在对晶层附近的中间相没有多大影响。每一晶格层中 A 的体积分数变化如图4。当 $X_m = -1.0$ 时,中间相只有3层,厚度约1.5 nm;当 X_{AB} 逐渐变为零时,中间相变宽,这说明熵条件比混合焓对中间相影响更重要。把中间相厚度对相互作用能参数 X_{AB} 作图得到图5。图中直线斜率为-0.5,因而可得到中间相厚度方程:

$$l_{int} = 3/(-X_{AB})^{1/2} \quad (9)$$

这同 Helfand^[16]在不相容的共混体系中得到的结果相一致。相容和不相容共混物的中间相显然性质不同,但相互作用能对中间相厚度影响都一致。这一出乎意料的结果还有待进一步探讨。且当 $X_{AB} = 0$ 时, $l_{int} \rightarrow \infty$,这说明相容双组份体系此时的中间相不含非晶组份。这一结果得到了 Warner^[17]等人实验的支持。

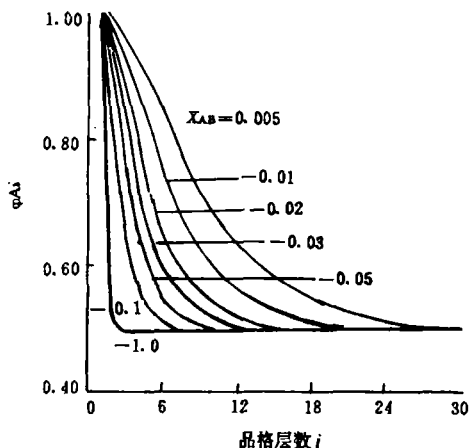


图4 X_{AB} 对聚合物 A 在晶格层中体积分数的影响

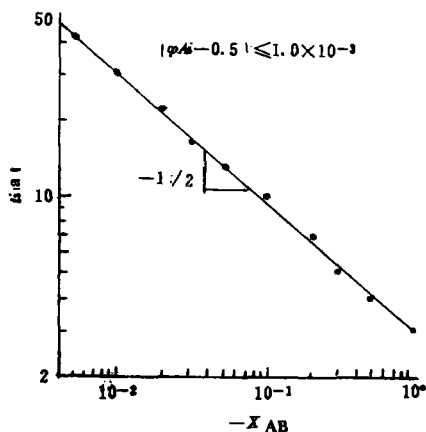


图5 中间相厚度 l_{int} 与 X_{AB} 的关系

第二,为了讨论 A、B 分子链在中间相晶格层中的取向,取向参数表示为:

$$S_{Ki} = (3\langle \cos^2 \theta \rangle_{Ki} - 1)/2 \quad (10)$$

式中 θ 为分子链段与晶面法向的夹角;K 为 A、B 分子,如图6及图7。中间相只在前二层是部分有序的,到第三层接近各向同性。

对于真实分子链中间相厚度约为1.5 nm。从以上各图,很明显地可得到如下结论,即中间相中,分子链的有序分散比 A、B 分子的相互掺混更为重要,而要获得各相同性的区域则很大程度上依赖于 X_{AB} 。

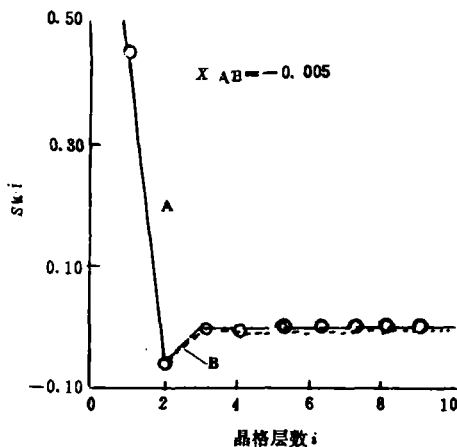
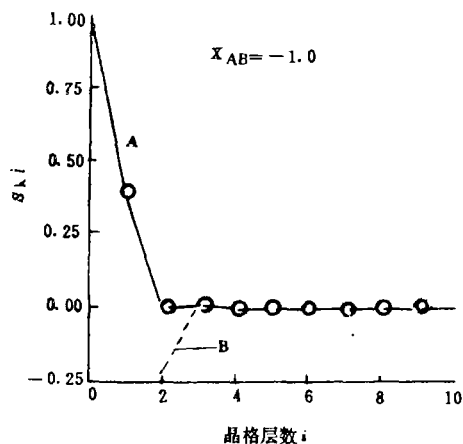


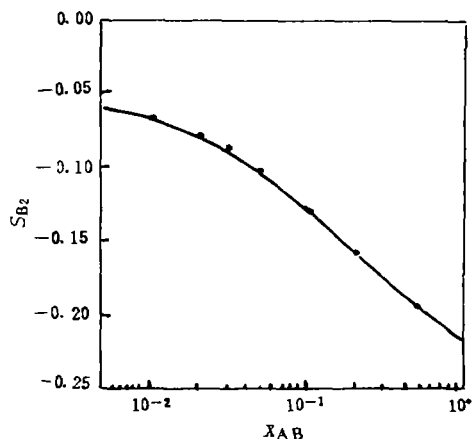
图6 不同晶格层中分子链段有序参数 S_{Ki} 的变化
($X_{AB} = -0.005$)
—— A; B

第三,相互作用参数 X_{AB} 对前二晶格层中

图7 不同晶格层中分子链段有序参数 S_{K_i} 的变化(X_{AB} = -1.0)

--- A; B

取向参数影响如图8。随着 X_{AB} 值减小, S_{B2} 趋近于 -0.05, 这同单组份聚合物的结晶-非晶中间相一致^[2,3]。随着 X_{AB} 增大, S_{B2} 趋近于 -0.22, 这与 Helfand^[18] 从熔融聚合物与器壁之间得到的结论相同。这也同时说明了非晶组份 B 分子链决不会渗透到第一晶格层。我们还可以预言, 分子链的构象能对中间相厚度有决定性作用。

图8 第二晶格层中非晶聚合物 B 的有序参数与 X_{AB} 的关系

3 中间相的实验证明

从上面我们可以看到, 在晶格模型的理论推导中, 作了许多简化。尤其是对分子链构象的要求, 分子链柔顺性能满足晶格的要求而无需

能量变化, 这是十分不合理的。现在我们看看 James 等人探讨中间相时的一些实验结果^[8]。

熔融共混的 PEO/PMMA 体系的介电松弛如图9。在图中, PEO 表现出两个松弛转变峰, PEO 作为柔性分子链, 有一个由紧密折叠链组成的很小的中间相, 这是因为从图中我们看到: 这些松弛峰与纯 PEO 相同。且由峰高测得的中间相大小与样品结晶度成正比。在 230 K 处的松弛峰与中间相有关, 因而可以判定中间相中没有 PMMA 组份, 这与 Russel^[8] 等人用 SAXS 和 SANS 研究 PMMA/PVDF (polyvinylidene fluoride) 得到的结果相同。

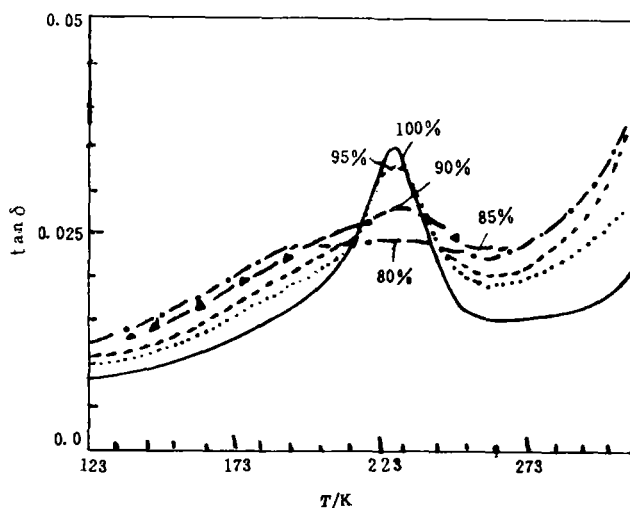


图9 PEO/PMMA 共混体系的介电松弛谱(40kHz)

图中百分数为 PEO 的含量

PCL/PVC 共混体系介电松弛谱如图10。纯 PCL 在 220 K 显示出一个 β -转变峰。当 PVC 含量为 10% 时, 有两个非晶转变峰, 低温转变峰与中间相有关, 高温转变峰是 PCL/PVC 混合非晶相的反映。当 PVC 含量大于 15% 时, 中间相峰消失。这与 PVDF/PMMA、PEO/PMMA 共混体系不同。但 SAXS 对 PCL/PVL 研究说明共混体系无组成变化, 中间相为 1.5 nm^[6]。出现这种现象的原因是, 相对于 PEO、PVDF 而言, PCL 为硬性分子链, 因而中间相厚度会变宽。中间相变厚会改变非晶相的转变峰。另一原因可能是由于该体系的相互作用参数较小, 这

会导致非晶组份更易渗透到结晶性质聚合物的中间相中。

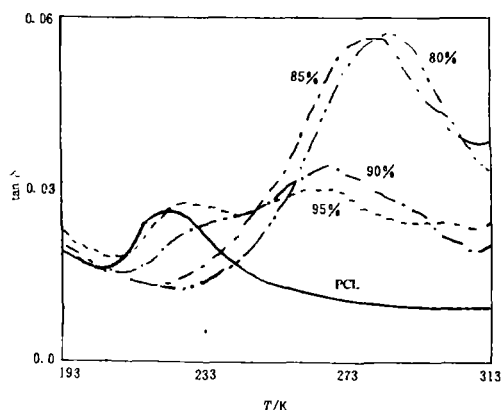


图10 PCL/PVC 共混体系的介电松弛谱(2kHz)
图中百分数为 PCL 含量

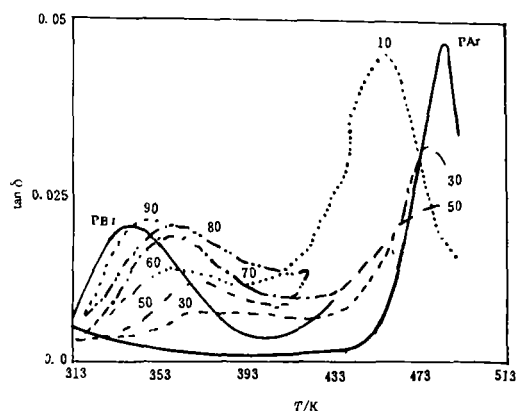


图11 PBL/PAr 共混体系的介电松弛谱(2kHz)
图中百分数为 PBT 含量

PBT/PAr [poly (butylene terephthalate)/ polyacrylate rubber] 共混体系介电松弛谱如图 11。它与 PCL/PVC 共混体系相同, 却与 PEO/

PMMA 很不相同。PBT 也可以看成一个硬链结晶性聚合物, 这就说明了 PCL/PVC 体系中中间相松弛峰消失现象不是孤立的。同时也意味着中间相的结构比理论推导的结果要复杂得多, 还值得进一步地去完善理论。

4 参考文献

- 1 Stein R S. 高分子通讯. 1979, (3):185~192
- 2 Hahn B R, Herman - Schonher O., Wendorff J H. Polymer, 1987, 28:210
- 3 Hahn B R, Wendorff J H. Yoon D Y. Macromolecules, 1985, 18:718
- 4 Silvestre C, Cimmino S, Martuscell E. Polymer, 1987, 28:1190
- 5 莫志深, 陈宜宜. 高分子通报. 1990(3):178~283
- 6 Russell T P, Stein R S. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 1983, 21:999~1010
- 7 Khanbatta F B, Warner F, Russell T, Stein R S. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed, 1976, 14:1391
- 8 Russell T P, Ito H, Wignall G D. Macromolecules, 1988, 21:1703
- 9 Paul D R, Altamirano J O. Adv. Chem. Sci, 1975, 142:371
- 10 Hirata Y, Kotaka T. Polym. J, 1981, 13:23
- 11 Ando Y, Yoon D Y. Polym. Prepr, 1987, 28:26
- 12 Ando Y, Yoon D Y. Polym. Prepr, 1988, 29:381
- 13 Alfonso G C, Turtuno A, Pizzoli M, Scandola M, Ceunrull G. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed, 1989, 27:1195
- 14 Hory P J. J. Am. Chem. Sci, 1962, 84:285
- 15 Sanat K Kumar, Yoon D Y. Macromolecules, 1989, 22:4098~4101; Yoon D. Y., Yutaka Ando, Sanat K Kumar. Polym. Prepr, 1989, 30(2):280~281
- 16 Helfand E, J. Chem. Phys, 1975, 63:2192
- 17 Warner F T, Macknight W J, Stein R S. J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed, 1977, 15:2113
- 18 Helfand E. Macromolecules, 1976, 9:307

Crystal - Amorphous Interphases in Binary Polymer Blends

Liu Youxi, Tong Yuhua

(Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275)

Summary The recent progress in crystal - amorphous interphases in binary polymer blends has been reviewed. A lattice theory that describes the structure and composition of the crystal - amorphous interphases in binary blends were presented. The evidence for existence of the interphase has been delineated.

Key words Crystal - Amorphous Interphases, Lattice Theory, Dielectric Spectra, Small - Angle X - Ray Scattering