

聚合物共混物的相容性及相分离

赵孝彬¹, 杜磊², 张小平¹, 郑剑¹

(1. 中国航天科技集团公司四院四十二研究所, 湖北襄樊 441003;

2. 上海航天局科技委, 上海 200233)

摘要:综述了聚合物共混物相容性和相分离的研究现状。介绍了聚合物共混物的相容性理论、影响相容性的因素及改善相容性的方法和表征相容性的手段。聚合物共混物的相分离机制制约着材料的性能, 旋节分离和成核-增长相分离分别形成不同的形态结构。旋节分离和成核-增长相分离所对应的动力学过程是不同的, 散射光强与相分离时间分别满足指数和幂指数关系。

关键词:聚合物共混物; 相容性; 热力学; 相分离; 动力学

前言

聚合物的共混改性是高分子材料科学与工程领域中的一个重要分支。将不同类型的聚合物采用物理或化学的方法共混, 不仅可以显著改善原聚合物的性能, 形成具有优异综合性能的聚合物体系, 而且可以极大地降低聚合物材料开发和研制过程中的费用, 降低成本^[1]。目前, 开发性能优异的单体已经愈来愈困难, 一种工业化的新型聚合物从研制到生产需高达两亿美元的投资; 而研制并工业化生产一种新型聚合物共混物则只需数百万美元^[2]。因此聚合物的共混改性对于获得综合性能较为理想的高分子材料, 提高材料的使用性能、改善加工性能、制备新型材料满足某种特殊的需求、降低生产成本都具有非常重要的意义。自从本世纪40年代丁氰橡胶改性聚氯乙烯和橡胶增韧聚苯乙烯的开发成功并且工业化生产, 已经有上百种重要的聚合物共混物相继问世。近年来国内外对聚合物共混改性的理论和实验研究十分活跃, 并且取得了一些重要的进展^[3~5]。聚合物共混物的相容性是选择合适共混方法的重要依据, 也是决定共混物形态结构和性能的关键因素。有效地控制聚合物共混物的相分离程度, 可以赋予材料以特殊的性能, 满足特定的要求。因此研究聚合物共混体系的相容性及相分离结构对于改善和提高材料的性能具有重要意义。

1 聚合物共混物的制备方法分类

聚合物共混物的制备方法主要有机械共混法、共溶剂法、乳液共混法、共聚-共混法和互穿聚合物网络技术。聚合物共混根据所应用聚合物的种类可以分为橡胶共混、塑料共混及橡胶和塑料并用; 根据所形成聚合物共混物的相态可以分为均相共混物和多相共混物; 根据制备工艺的不同可以分为物理共混、共聚共混、交联聚合及复合等。交联聚合技术包括形成互穿网络聚合物(IPN)和AB交联聚合物(ABCP)^[6], 交联聚合形成的是一种特殊的聚合物共混物。

由于聚合物共混物具有优越的性能, 因此聚合物共混改性的研究工作引起广泛的重视。聚碳

作者简介:赵孝彬(1973—), 男, 山东定陶人, 工程师、博士生。1998年毕业于中国航天科技集团公司四院四十二研究所, 获火箭发动机专业硕士学位。主要从事复合固体推进剂性能研究, 已在国内外学术期刊发表论文十余篇。

酸酯(PC)是聚合物共混改性中应用较多的一种聚合物,目前世界上已有数十种聚碳酸酯的改性产品实现商业化。应用较多的如聚碳酸酯增韧聚乙烯(PC/PE)^[7]、聚碳酸酯增韧橡胶弹性体(PC/Elastomer)^[8]、聚碳酸酯与聚砜(PC/PSF)共混改善聚砜的加工流动性和聚碳酸酯的耐应力开裂性能^[9]、聚碳酸酯与聚醚砜(PC/PES)共混改善其加工性能、增强其韧性等^[10]。此外,研究较多的共混体系还有聚氯乙烯/聚乙烯(PVC/PE)、聚氯乙烯/聚丙烯酸酯类弹性体(PVC/ACR)、羧化聚苯醚/聚苯乙烯(PPO/PS)等。

2 聚合物共混物的相容性

由于聚合物共混体系中各组分间的相容性是影响聚合物共混体系形态结构和性能的重要因素,所以在设计和开发新型共混材料的过程中,首先要考虑共混体系的相容性问题^[4]。现代的相容性概念通常指聚合物在链段水平或分子水平上的相容,因此一般从热力学角度讨论其相容性。如果两种聚合物在热力学上是完全不相容的,那么共混时就会发生宏观的相分离,聚合物界面间的粘结力很低,没有实用价值;如果两种聚合物在热力学上完全相容,共混物为均相体系,其最终性能一般为原始聚合物性能的加和。实践中发现这种均相体系并不利于提高材料的力学性能,而某些具有相分离结构的聚合物共混体系则具有优异的性能。根据聚合物共混理论,对于性能优异的聚合物共混物,应具有宏观均匀而微观相分离的形态结构,即形成具有较强界面作用的部分相容体系^[11]。

2.1 聚合物共混物相容性理论的研究现状

聚合物共混物之间的相容性直接关系到共混体系的加工性能、形态结构和使用性能。因此自从聚合物共混物问世以来,相容性问题一直是聚合物共混研究的一个重要组成部分。目前已经发展了很多关于聚合物共混相容性的理论,如Flory-Huggins理论^[12]、状态方程理论^[13]、气体晶格模型理论^[1]、强相互作用模型理论^[2]、混合热理论^[2]等。上述各种理论都还存在着各自的不足,有待于进一步发展和完善。

根据热力学理论,两种聚合物共混时,体系相容的必要条件是混合自由能小于零,充分条件则是其二阶导数大于零^[14]。

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad (1)$$

$$\left[\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial \Phi_i^2} \right]_{T,P} > 0 \quad (2)$$

式中 ΔG_m —混合自由能; ΔH_m —混合热; T —温度; ΔS_m —混合熵; P —压力; Φ_i —体系组成。

如果体系只满足(1)式而不满足(2)式,体系为部分相容;如果(1)、(2)式均不满足,则为非相容体系。

聚合物共混体系的自由能 ΔG_m 随组成 Φ_i 的变化曲线如图1所示,共混体系的相容性与组成存在三种情况^[15]。图中曲线A表示两组分不相容

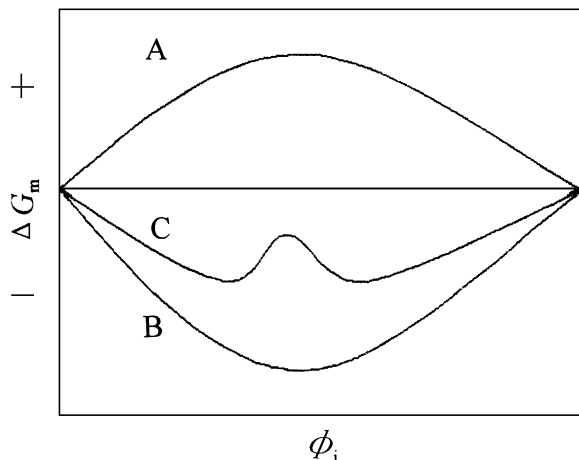


图1 聚合物共混体系的 $\Delta G_m - \Phi_i$ 曲线

($\Delta G_m > 0$); 曲线 B 表示两组分完全相容; 而曲线 C 则表示体系为部分相容, 最低点为相分离所形成两相的组成。曲线 C 的情况对于聚合物共混物是最普遍的, 也是最复杂的, 而且直接关系到聚合物共混物的性能。对于部分相容的聚合物共混体系, $\Delta G_m - \Phi$ 曲线与温度存在复杂的关系。一般有如下几种类型: (1) 存在最高临界相容温度(UCST); (2) 存在最低临界相容温度(LCST); (3) 同时存在最高临界相容温度(UCST) 和最低临界相容温度(LCST); (4) 表现出多重临界相容温度行为。研究表明大多数聚合物共混物仅表现出 LCST 行为, 这类体系在低温下具有相容性, 高温下则发生相分离; 而 UCST 行为一般发生在低分子聚合物的共混或聚合物溶解的情况^[16]。

2.2 聚合物共混物相容性的影响因素及改善相容性的途径

影响聚合物共混物相容性的主要因素包括分子间作用力、分子量、温度和界面性质。对于聚合物共混物 $\Delta S_m \approx 0$, 根据热力学方程 $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$, 如果体系存在强烈的相互作用使 $\Delta H_m < 0$, 导致 $\Delta G_m < 0$, 使得体系相容。根据 Scott 理论^[3], 体系发生相分离的临界相互作用参数和临界组成均与聚合物组分的分子量有关。聚合物分子量越高, 其相容的临界相互作用参数及临界组成越小。大多数聚合物共混体系具有低临界相容温度(LCST), 因此温度升高体系会发生相分离; 对于具有 UCST 行为的体系则相反^[17]。界面性质在很大程度上影响聚合物共混体系的相容性, 合适的界面张力可以使聚合物具有足够小的相尺寸, 形成宏观“均匀”的体系。

为了改善聚合物共混物的相容性、提高其力学性能, 可以采取如下方法改善聚合物共混物的相容性。

2.2.1 增加基团之间的相互作用 在聚合物共混体系中引入特定的相互作用基团, 使不同的聚合物分子之间发生强烈的相互作用, 如氢键、偶极-偶极、 π -氢键、离子-离子、离子-偶极等^[4]。

2.2.2 加入增容剂 增容剂的作用在于能够降低表面张力, 使聚合物达到足够的分散程度, 提高界面的粘结力, 使不同相界面之间能更好地传递应力^[18], 从而改善聚合物共混体系的相容性, 提高力学性能。增容剂一般选用与共混体系含有相同链段的嵌段、接枝或无规共聚物, 嵌段共聚物比接枝共聚物具有更好的效果。

2.2.3 形成交联聚合物 对于不相容的聚合物共混物, 可以采取化学交联的方法改善其相容性, 阻止体系发生相分离, 减小相区尺寸, 提高分散程度和混合均匀性^[19], 如形成互穿聚合物网络(IPN)和 AB 交联聚合物(ABCP)。

2.3 聚合物共混物相容性的研究手段及表征方法

表征聚合物共混物相容性的方法可以分为形态学、固体物性和热力学三类^[20]。形态学研究主要基于共混物的相态结构评价相容性的优劣, 研究手段主要有显微镜(光学显微镜、相差显微镜、电子显微镜)、散射法(光散射、中子散射、X 射线散射和激光散射)。固体物性表征主要通过聚合物的性能(如玻璃化转变温度)研究共混体系的相容性, 主要包括热分析法(DSC)、膨胀计法、动态力学分析法(DMA)等。热力学表征主要采用一些特定的方法测定共混体系的热力学参数, 如混合热 ΔH_m 、混合熵 ΔS_m 、溶解度参数 δ 及相互作用参数 χ_{12} 等来表征体系的相容性, 常用的方法有熔点降低法、吸附探针法和反气相色谱法等^[21]。

目前多采用玻璃化温度、溶解度参数和相互作用参数来评价聚合物共混物的相容性。通过测定聚合物共混物的玻璃化温度来判断体系的相容性是一种简单可靠的方法^[17]。如果聚合物共混物完全相容, 体系只有一个玻璃化温度, 并且处于两组分的玻璃化温度之间; 如果体系完全不相容, 则表现出多个与纯组分对应的玻璃化温度; 如果体系部分相容, 由于组分间的相互扩散作用使不同

组分的玻璃化温度相互靠近。相容性越好,靠近的程度越大。单一的玻璃化温度可以作为相容的充分证据,但并不意味着是分子水平的相容。

溶解度参数能表征聚合物分子间内聚力的大小,因而可以用来评价聚合物共混物的相容性^[21]。对于非极性无定形聚合物共混物,如果溶解度参数的差值 $\Delta\delta$ 小于 0.5,体系就有很好的相容性^[2]。对于含有结晶聚合物的共混体系或者聚合物分子具有很强的极性及能形成氢键时,上述规律不再适用。这是由于溶解度参数理论只考虑到分子间色散力的影响,而忽略了偶极力和氢键作用。鉴于这种情况,可以采用二维或三维溶解度参数来判断体系的相容性^[22]。此外,还可以采用相互作用参数来评价聚合物共混物的相容性。

3 聚合物共混物的相分离

相分离的研究始于 60 年代,首先在金属合金中做了大量的工作,并取得显著的经济效益^[23]。开展聚合物共混体系相分离规律的理论研究,对于研制开发新型的高分子材料,拓宽高分子共混体系的分子设计理论具有重要意义^[24]。

聚合物共混物的相分离动力学已经进行了广泛的研究,并且取得了大量的研究成果^[25,26]。由于聚合物共混物的相分离过程比小分子体系慢得多,因此可以考察相分离不同阶段的动力学行为。研究表明,不同的相分离机理具有不同的相分离动力学。旋节分离研究的较多,相分离过程可以分为初期、中期和后期三个阶段^[27]。

3.1 初期

聚合物共混物相分离的初期阶段已经研究的比较清楚,其动力学过程可以用 Cahn 理论来描述^[28]。此阶段相分离引起的光散射强度与相分离时间满足指数关系

$$\begin{aligned} I(q, t) &= I(q, 0) \exp[2R(q)t] \\ R(q) &= -Dq^2 [\partial^2 f / \partial c^2 + 2kc^2] \end{aligned}$$

式中: $R(q)$ 为相分离增长速率; D 为扩散系数; f 为体系的自由能密度; c 为浓度; k 为常数; q 为波矢, $q = 2\pi/\lambda$; λ 为相应的波长。

大量研究工作证实 Cahn 理论能很好描述相分离的初期阶段,宋默等人首次利用光散射技术证实了有争议的相分离速率极大值的存在^[27]。

3.2 中期

相分离中期,体系的浓度涨落增大,相区形成。散射光强及相应波矢的极大值 $I_m(t)$ 、 $q_m(t)$ 与相分离时间满足指数关系^[24],即

$$\begin{aligned} I_m(t) &\sim t^\beta \\ q_m(t) &\sim t^{-\alpha} \end{aligned}$$

在相分离中期,浓度均方涨落及相关长度均发生变化并且对散射光强产生贡献,使得 $\beta > 3\alpha$ 。

3.3 后期

相分离后期,浓度涨落达到平衡值,不随时间而变化^[27]。波矢 $q_m(t)$ 随时间增加继续减小,相区增大。散射光强及相应波矢 $I_m(t)$ 、 $q_m(t)$ 与相分离时间存在和中期相同的函数关系,但与相分离中期不同, $\beta = 3\alpha$ 。

当聚合物共混物的相分离按照成核-增长机理进行时,散射光强与相分离时间满足幂指数关系^[29]

$$I(q, t) = I(q, 0)t^n$$

因而可以通过测定散射光强随时间的变化规律来判断体系的相分离机理。散射光强由指数增长到幂指数增长的转变温度为旋节分离温度,或称为旋节分离点,该点处的相分离增长速率为0;散射光强幂指数增长速率为0的温度称为双节点温度^[30]。

4 聚合物共混物的形态结构

相分离机理决定了聚合物共混物的形态结构,而形态结构与其性能又是密切相关的。因而有必要深入研究相分离机理对聚合物共混物形态结构的影响,从而更好地控制聚合物共混物的形态结构,提高材料的性能^[31,32]。聚合物共混物的相分离存在成核-增长和旋节分离两种机理,两种机理分别形成不同的形态结构。

成核-增长机理可以得到在母体相中分散的岛相结构,即形成所谓珠滴/基体型或海岛状结构,这一过程称为成核增长或“Ostwald 熟化”。在成核-增长相分离过程中,成核活化能与形成一个核所需的界面能有关,即依赖于界面张力系数和核的表面积。成核之后,大分子向成核微区扩散,使珠滴增大。珠滴的增长分为扩散和凝聚粗化两个阶段,每一阶段都决定于界面能的平衡。因此由成核-增长机理所形成的形态结构主要为珠滴/基体型,即一相为连续相,另一相以球形颗粒的形式分散在其中,尺寸较小,相区之间不互相连接。在成核-增长相分离过程中,成核的原因是局部涨落。这种涨落可以是能量或浓度波,波的幅度依赖于到达临界条件的距离。当接近旋节线时,相分离机理既可按成核-增长机理亦可按旋节分离机理进行^[2]。

旋节分离机理形成相区彼此连接的双连续相结构。在旋节相分离过程中,相区尺寸的增长可以分为三个阶段,扩散、液体流动和粗化。一般而言,旋节分离机理可形成三维共连续的形态结构,这种形态结构赋予聚合物共混物优异的力学性能和化学稳定性,是材料强化的新途径,称为旋节强化^[33]。很多情况下,当一种聚合物含量很少时,旋节分离亦可形成珠滴/基体形结构,但分散相的精细结构与成核-增长机理的情况往往不同。由于旋节分离的自发性,所以共混体系分相速度快,沉淀相间相互连接,相区非常均匀地形成相互交错的结构,即旋节分离结构。在旋节分离的后期阶段,相区尺寸继续增大但仍保持连续性,直到最后才发生折断形成球状或液珠状的结构。旋节分离倾向于产生两相交错的形态结构,相区较小,相界面较为模糊,这有利于共混物性能的提高。

在完全不相容聚合物混合物中,随着组成的变化可以发生相反转,即一相从分散相变为连续相或从连续相变为分散相^[34]。相反转虽然也可以形成双连续相的结构,但是相反转和旋节分离是不同的:(1)旋节分离起始于均相混容体系,经过冷却进入旋节区而发生相分离;而相反转是在不混容共混体系中形态结构的变化;(2)旋节分离可发生于任意浓度,而相反转仅限于较高的浓度范围;(3)旋节分离产生的相区尺寸微细,最初阶段为纳米级,而相反转导致较粗大的相区,尺寸一般为 $0.1\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ 。

5 结束语

聚合物的共混改性已经成为高分子材料科学与工程研究的一个重要组成部分,性能优异的聚合物共混物将更加广泛地应用于国民经济的各个领域。今后聚合物的共混改性工作将向精细化、高性能化、多功能化和高附加值化的方向发展。

随着计算机科学和模拟技术的发展及分形理论、标度理论在高分子研究中的广泛应用,必将有

力地推动聚合物共混物的研究,使聚合物的共混理论日臻完善,从而在理论上更好地指导聚合物的共混改性工作。

参考文献:

- [1] 沈家瑞,等编著·聚合物共混物与合金·广州:华南理工大学出版社,1999.
- [2] 吴培熙,等编著·聚合物共混改性·北京:中国轻工业出版社,1996.
- [3] 李伟生,等·高分子材料科学与工程,1988,3,1.
- [4] 杜仕国·现代化工,1994,5,20.
- [5] 谢东,等·现代化工,1988,4,19~23.
- [6] 刘文忠·高分子学报,1990,3,314.
- [7] Yee A F·J Mater Sci,1977,12,757.
- [8] 冯继云,等·中国塑料,1992,6(2),25.
- [9] 姜振华,等·应用化学,1995,12(2),115.
- [10] 贺飞峰,等·高分子材料,1987,2,8.
- [11] 杨宏·北京化工学院学报,1987,14(1),72.
- [12] 何曼君,等编·高分子物理·上海:复旦大学出版社,1990.
- [13] 唐萍,等·高等学校化学学报,1998,19(3),477.
- [14] 刘凤歧,等编著·高分子物理·高等教育出版社,1995.
- [15] 卓启疆·聚合物的自由体积·成都:成都科技大学出版社,1987.
- [16] McMaster L P·Macromolecules,1973,16,760.
- [17] 耿奎士·材料科学学报,1990,8(3),29.
- [18] 黄光琳,等·高分子材料,1993,(3),32.
- [19] 王静媛,等·塑料工业,1991,1,17.
- [20] Meier D J·Polym·Prepr,1974,15,171.
- [21] David C B·J Macromol Sci—Revs Macromol Chem,1975,C13(2),263.
- [22] Shaw M T·J Appl Polym Sci,1974,18,449.
- [23] 黄玉惠,等·高分子学报,1991,6,678.
- [24] 宋默,等·高分子学报,1992,3(4),419.
- [25] Kyu T, et al·Macromoleccules,1988,21,1021.
- [26] Hasimoto T, et al·Macromolecules,1983,16,641.
- [27] 宋默,等·高分子材料科学与工程,1991,2,13.
- [28] Cahn J W·J Chem Phys,1965,42,93.
- [29] Hashimoto T, et al·J Chem Phys,1986,61,18.
- [30] Hashimoto T, et al·Macromolecules,1983,16,641.
- [31] 左架,等·高分子材料科学与工程,1996,12(3),80.
- [32] 曾一兵,等·复合材料学报,1991,8(1),7.
- [33] 左架,等·高分子材料科学与工程,1993,6,43.
- [34] 唐涛,等·高分子材料科学与工程,1995,11(1),60.

Compatibility and Phase Separation of Polymer Blends

ZHAO Xiao-bin¹, DU Lei², ZHANG Xiao-ping¹, ZHENG Jian¹

(1. The 42th Institute of the Fourth Academy of the CASC, Xiangfan, 441003, China;

2. Shanghai Space Bureau, Shanghai 200233, China)

Abstract: Research progress of polymer blends are reviewed, including compatibility and phase separation. The theory of polymer compatibility, influence factors on the compatibility, methods of improving and evaluating the compatibility are elucidated. The phase separation mechanisms of polymer blends control the properties, different morphology and structure are formed according to the spinodal decomposition and nucleation and growth mechanism. The kinetic process for the two phase separation mechanism is obvious different. The scatter intensity is increased exponentially with the phase separation time for the spinodal decomposition, however, it is power-law increase for the nucleation and growth phase separation.

Key words: Polymer blends; Compatibility; Thermodynamics of compatibility; Phase separation; Kinetics of phase separation

(上接第 68 页)

- [35] 张子勇. 高分子材料科学与工程, 2000, 16(4):96.
- [36] Zhang Z Y. J Polym Sci. Part B: Polym Phys, 2000, 38: 1833.
- [37] 孙群辉, 林尚安. 高分子学报, 1995, (5):554.
- [38] Quinn R, Appleby J B, Pez G P. J Membr Sci, 1995, 104(1~2): 139.
- [39] Ruiz-Trevino F A, Paul D R. J Appl Polym Sci, 1998, 68:403.
- [40] Le Roux J D, Van Schalkwyk O G. J Appl Polym Sci, 1999, 71:163.

Advance on Polymer Gas Separation Membrane Containing Low Molecular Weight Additives

LIU Zong-hua, ZHANG Zi-yong

(Department of Chemistry, Institute of Life Science and Technology, Jinan University, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Advances on polymer gas separation membranes containing low molecular weight additives were reviewed. Especially, improvements of cobalt complexes and liquid crystals on the permeaselectivity of the gas separation membranes were introduced.

Key words: Gas separation membrane; Cobalt complex; Liquid crystal