

填料对聚合物共混物相分离行为的影响

王薇莉, 杨 其*, 孙雅杰, 匡俊杰

(四川大学高分子材料与工程学院, 高分子材料工程国家重点实验室, 成都 610065)

摘要:近年来, 由于粒子填充聚合物共混物的广泛运用, 复合材料的结构研究具有重要意义。除了研究粒子在聚合物中的分散外, 关于粒子对聚合物共混物的相分离影响也做了大量工作。研究结果表明粒子的尺寸, 粒子的表面处理以及粒子含量对聚合物共混物相分离热力学以及动力学有重要影响。由于粒子对聚合物组分的选择吸附、聚合物分子对粒子的润湿作用、填料对聚合物相区生长的阻碍导致了聚合物共混物—填料体系相行为的复杂性。本文扼要地综述了聚合物共混物—填料体系相分离的理论基础以及实验结果, 介绍了粒子对相分离的影响因素, 并展望了该领域的研究趋势和前景。

关键词: 聚合物共混物; 填料; 相分离; 增容作用; 润湿作用

引言

纯聚合物的性能存在很多缺陷, 例如其软化点低、强度不高、耐大气老化性能差等, 因此大大影响了其使用性能和加工性能。一般来说, 纯聚合物材料很少得到工业化运用。通常都需要加入各种各样的添加剂, 加入填料粒子后可以改变聚合物的加工性、模量、冲击强度、外观、导电性或阻燃性等等。

近几十年来, 由于具有热变形温度高、硬度大、气体渗透率低、价格低廉、易成形加工等优点, 粒子填充高分子共混物成为基础理论和材料应用领域中活跃的研究课题。在实际运用中聚合物材料的制备往往需要将几种大分子流体混合在一起, 而且往往也需要加入固体填料粒子。此外, 聚合物本体的性能也可以通过将两种或多种聚合物共混来调节。众所周知, 嵌段共聚物、接枝共聚物或溶剂会改变聚合物共混的相界(Phase Boundary)^[1], 那么, 填料粒子也会影响聚合物共混物的相行为。

在国外, 已经有一些学者开始注意到粒子填充对聚合物基本相形态影响的重要性, 并且从多方面角度进行了广泛的研究。首先, 在通过光散射技术测出的浊点曲线中发现粒子的加入并未影响到聚合物体系的临界相行为, 但粒子对聚合物共混体系的相分离温度有一定的影响, 这种影响与聚合物基体的组成有关; 其次, 根据玻璃化转变温度和相图, 计算出了相分离后各相的组成及组分间相互作用参数, 发现填充粒子与聚合物界面间的相互作用对聚合物共混体系相分离的影响, 本文扼要地介绍了这一研究领域的研究和发展状况, 并讨论了这一领域中的研究结果和发展动态。

1 填料对聚合物共混物相分离热力学的影响分析

1.1 填料对聚合物共混物相容性的影响

在二元聚合物共混体系中引入活性填料(经过表面处理后的填料)可能会使聚合物之间的相容性提高或者降低。对于填料提高二元聚合物共混物体系的相容性, 存在两种机理^[2]: 一是平衡增容机理, 即填料的引入增强了体系的热力学稳定性; 二是非平衡增容机理, 即填料引入后, 两种聚合物组分都和填料的表面产生相互作用, 大分子链的活动性降低, 阻碍了体系相分离。

Nesterov 等^[3]对二氧化硅(SiO_2 , $\text{BET} = 175 \text{ m}^2/\text{g}$)填充聚乙烯醇和聚甲基丙烯酸甲酯(PVA/PMMA)、氯

基金项目: 教育部科学技术研究重点项目资助(106133), 四川省应用基础研究资助项目(04JY029-071-1);

作者简介: 王薇莉(1983—), 女, 本科生, 从事聚合物共混物的相行为研究。

* **通信作者:** 通讯联系人, aaronqi418@126.com.

化聚乙烯/乙烯-醋酸乙烯共聚物(CPE/EVA)等共混体系聚合物的相分离的影响做了一系列研究,发现SiO₂使PVA/PMMA体系的相分离温度下降,特别是当PVA或者PMMA含量高时,下降更多。这说明粒子对于聚合物共混体系的相容性和相分离动力学,热力学都有影响。

Karim等^[4]用光散射法研究了二氧化硅(SiO₂, BET=250m²/g)对聚苯乙烯/聚丁二烯(PS/PB)共混体系(LCST)的相稳定性的影响,如图1所示,结果发现:如果SiO₂未经表面处理,浊点温度上移,使体系的相稳定性变差(Destabilization);如果通过对粒子表面改性,改变粒子与聚合物共混界面作用可控制填充的聚合物共混物性能,如果SiO₂表面用三氯硅烷封端的PS分子链处理,浊点温度会有所下降,而且SiO₂的含量越高,体系浊点下降越多。如果用溴甲基-二甲基氯硅处理则会使浊点有较大的下降,导致体系的相对稳定性大幅度提高(Stabilization)。但是他们没有从物理化学的本质解释所得到的实验结果。

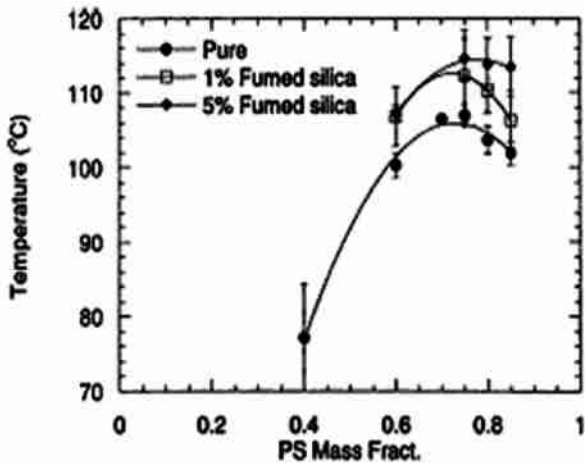


图 1 PS/PB 聚合物共混体系在未添加和添加 SiO₂ 的浊点曲线

Figure 1 Cloud point curves for the PS/PB blend unfilled and filled with untreated fumed silica

引入填料后,聚合物吸附在固体填料的表面,形成表面层或者边界层(Surface or Border Layer)。如果固体填料对某一聚合物组分存在选择性吸附作用,那么表面层的组成将会与初始的共混组成不同。这可以用图2来说明,此图示SiO₂填充PVA/PMMA体系, SiO₂可能会使PVA/PMMA体系的热力学稳定性增加或者下降;这取决于SiO₂的含量和聚合物的共混比。假定固体填料选择性吸附组分A,表面层就相当于

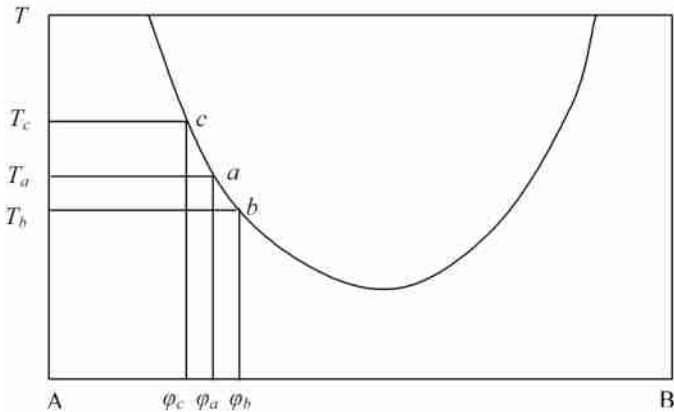


图 2 传统的相分离的图;由于选择吸附机理,使得基体和表层的组分在相分离的过程中发生了改变,也使相分离温度发生了改变

Figure 2 Conventional phase diagram showing the possibility of the redistribution of composition of the polymer blends between the bulk and surface layers on a solid by selective adsorption of component B and possible change of the temperatures of phase separation near the interface and in the bulk

于将组成为 φ_b 的 a 点沿着组成轴移动到组成为 φ_c 的 c 点,而基体则移动到组成为 φ_b 的 b 点。此时,表面层和集体将会在不同的温度下发生沿相界线的相分离,实验中就可能观察到两个相分离温度;而且,在表面层和基体中,分相后的两相组成也会不同。Nesterov 等^[5]在研究 PVA/PMMA/SiO₂ 体系的相行为时就观察到两个相分离温度,基体在较低的温度下相分离,而表面层在较高的温度下相分离。

Lipatov 等^[6]用光散射考察了二氧化硅(SiO₂, BET = 300 m²/g)对 CPE/EVA 体系(LCST)的相行为的影响,如图 3 结果发现引入 5wt% 的 SiO₂ 使得 CPE/EVA 体系的相分离速度下降,表面层和基体层共存,体系的相分离升高,并且认为是由于 SiO₂ 的选择性吸附低分子量聚合物组分形成表面层,留下高分子量级分于基体中,从而使得体系的相分离温度下降,观察到的相分离是高分子量级分的相分离;并且认为在界面上分子链的活动性降低也是使得 CPE/EVA 体系的相分离速度大幅度下降的一个原因。而引入 10wt% SiO₂ 的体系使相分离速度下降的幅度更大,当 SiO₂ 的含量为 10wt% 时,已经将所有 CPE 和 EVA 都转变成表面层,体系的相分离温度升高,认为这是该三元体系的热力学相互作用参数降低所致。当 SiO₂ 的含量已足以将所有 CPE 和 EVA 都转变成表面层时,体系的相分离温度下降。尽管低含量的 SiO₂ 使体系的相分离温度降低,但还是使体系的相分离过程减缓;当 SiO₂ 含量高时,减缓效应更加显著。Gritsenko 等^[7]研究者首先报道了用光散射法研究活性填料二氧化硅(SiO₂, BET = 175 m²/g)对 PVA/PMMA 共混体系(LCST)相分离行为的影响,结果表明:二氧化硅的引入改变了共混物浊点曲线的形状,而且向低温方向移动,从而使体系的热力学稳定性变差;他们认为浊点曲线的移动与其中一组分聚合物和填料表面之间的选择吸附量有关,而其吸附的大小取决链段吸附能力的大小。

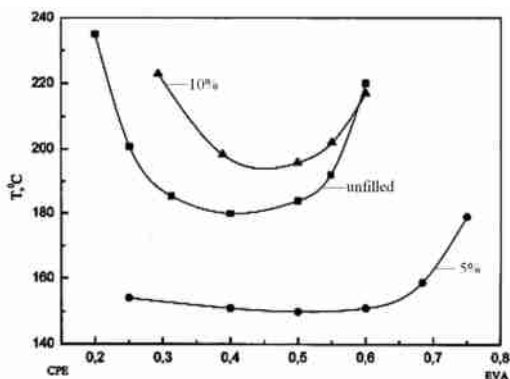


图 3 CPE/EVA 聚合物共混体系在添加和未添加 SiO₂ 的浊点曲线

Figure 3 Curves of cloud points for CPE/EVA blend unfilled and filled with aerosol

在 Flory-Huggins 平均场理论的基础上系统地推导出聚合物/填料体系的二元聚合物共混体系热力学稳定性热力学方程,并且模仿了活性填料对二元聚合物共混体系热力学稳定性的影响,结果表明:(1)活性填料的引入可能使二元聚合物共混体系热力学稳定性提高,也可能降低。这取决于二元聚合物共混体系本身的热力学稳定性,聚合物组分与填料表面功能基团之间的相互作用强度和共混组成;(2)当活性填料的含量低于某一临界值时,表面层和基体共存,活性填料的引入使不相容聚合物共混体系热力学稳定性提高,而且活性填料的含量越多越明显;如果聚合物共混体系本身就是相容的,由于选择性吸附作用导致组成再分配,使得体系的热力学稳定性下降,但仍然是相容的。这些模拟结果与已由实验结果一致;(3)当活性填料的含量高于某一临界值时,几乎所有聚合物组分均受到填料表面力场的作用,不管聚合物共混物本身是否相容,活性填料的引入都会使体系的热力学稳定性提高;而且活性填料的含量越高越明显。

1.2 浸润作用对聚合物共混物相行为的影响

如果在二元聚合物共混体系中引入固体填料粒子,那么就存在润湿现象和相分离之间的动态偶联作用,这同样会对体系相形态结构的形成与发展产生十分重要的影响。目前,有关这方面的研究报道较少,且大多是从理论上进行计算机模拟。

Wu 等^[8,9]在具有 LCST 行为的聚偏氟二氯乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯(PVDF/PMMA)体系中添加炭黑,发现基体的相分离改变了填充体系的渗流阈值。Balazs^[10]对纳米粒子与以相分离的聚合物共混物质间的相互作用作了系统的总结,认为填充的粒子可以被聚合物共混体系中的某一种成分浸润,而这种被浸润的粒子能影响流体相分离形态的发展。另外,也有一些研究者运用计算机模拟研究了粒子填充聚合物共混体系相态的演化。

Kalfoglou 等^[11]研究者用动态力学分析研究了 PVC/PU/SiO₂ 体系中组分聚合物的松弛行为,结果发现 PU 的松弛向高温移动了,而 PVC 的松弛却没有发生变化。他们用 SiO₂ 与组分聚合物之间的酸-碱(acid-base)相互作用解释了这一现象,认为二氧化硅的表面含有大量的硅醇基(-Si-OH),提供了酸性质氢原子,与 PU 分子链中的含有碱性质氧原子的羰基以氢键结合^[12],形成边界层,从而使 PU 的松弛向高温移动;而 PVC 是酸性质,不会与 SiO₂ 形成氢键。对于 PMMA/SAN/SiO₂ 体系,二氧化硅表面的硅醇基同样能和 PMMA 中的羰基形成氢键,而 SAN 分子链上的腈基(-C≡N)属于酸性质,不会与 SiO₂ 形成氢键。基于上述分析,SiO₂ 选择性吸附 PMMA 组分。此外,Feng 等^[12]发现 SAN 中的苯基(-C₆H₅)与 PMMA 中的羰基之间的电荷转移作用导致体系相容。因此,SAN⁻、SiO₂ 与 PMMA 之间的相互作用存在竞争效应。

Schuster 等^[13]研究者认为两种聚合物在填料聚合物表面(炭黑)竞争性吸附的驱动力来源于相应的溶解度参数差值;差值越小,聚合物对填料的亲和性越大。Premphet 等^[14]这种热力学方法,并且发现在不相容聚合物共混物中,CaCO₃ 填料选择性分布在与之界面张力最小的聚合物相中。Sumita 等^[15]研究者拓展了上述的定性方法,引入润湿系数(Wetting Coefficient) $\omega\alpha$ 来预测填料对聚合物组分 A 和 B 选择性吸附。 $\omega\alpha$ 可通过下式来计算:

$$\omega\alpha = \frac{\gamma_{\text{filler-B}} - \gamma_{\text{filler-A}}}{\gamma_{\text{A-B}}}$$

在上述式中, $\gamma_{\text{filler-A}}$ $\gamma_{\text{filler-B}}$ 分别表示聚合物 A 和聚合物 B 与填料之间的界面张力, $\gamma_{\text{A-B}}$ 聚合物 A 和 B 之间的界面之间的界面张力。如果 $\omega\alpha > 1$,则填料选择性的分布在聚合物 A 相内;如果 $-1 < \omega\alpha < 1$,则填料位于聚合物 A 和 B 的界面上;如果 $\omega\alpha < -1$,则填料选择性的分布在聚合物 B 的相内。

Tanaka 等^[16]研究了苯乙烯齐聚物(OS)/己内酯齐聚物(OCL)/玻璃粒子(GP)体系中相分离和润湿之间的动态偶联效应,用光学显微图像法监测了体系形态结构的形成和演化。结果表明:即使含量很少的玻璃粒子都会显著地改变体系的相分离动力学和形态。对于 OS/OCL(30/70)/GP 临界组成体系,如果不含有玻璃粒子,Spindale 相分离后形成的共连续结构;当加入可移动的玻璃粒子后,原先的共连续结构遭到破坏,与玻璃粒子润湿性好的 OCL 形成的连续相,而 OS 则形成分散相。

在聚合物共混体系中引入少量的活性填料后,基体相分离和二元聚合物共混体系相分离在动态流变行为的方式上是基本相似的,只是动态模量因填料的引入而有明显提高。其原因在于:活性填料只选择性吸附小部分聚合物组分,大部分的聚合物分子链并没有受到活性填料表面力场作用,其粘性松弛行为的温度和频率依赖性没有受到活性填料的影响。但是,当差不多所有聚合物组分都受到填料表面力场的作用时,无论存不存在选择性吸附,可以认为所有聚合物组分被吸附在填料的表面,其粘性松弛行为都要受到活性填料的影响,因而相行为的变化便可归因于此,三元组分间的热力学相互作用的变化。

2 填料对聚合物共混物相分离动力学的影响分析

近年来,有研究报道固定(Immobile)壁或者基底(substrate)与具有相分离行为流体间的相互作用,结果发现共混体系在亚稳区和不稳区的相分离的行为强烈的受到润湿现象的影响。Pierre^[17]利用光散射仪研究了密封在两石英玻璃间(间距为 1 mm)的 PI/EPR 共混体系得相分离过程,结果发现体系相分离过程呈现了两种模式:本体中微区粗化生长呈慢生长模式;而在邻近共混物与玻璃界面的区域内,相分离呈快速增长模式。孔祥明等^[18]研究者发现基板界面与共混体系中各组分之间的远程范德华作用的差异大到一定程度时,基板会导致分散相微区粗化规律的本质性的改变。Lipatov 和 Nesterov 等^[19]研究者发现二氧化硅粒子使 PVA/PMMA 体系的相分离过程减慢;且二氧化硅粒子含量越高时,减缓的效应越明显。综上所述

述,对含填料的三元共混体系相分离动力学的实验研究很少,且都是从定性的角度分析了所得到的实验结果。

当在二元聚合物共混体系中引入填料时,填料的分布主要有两种可能性:第一,如果填料对两个聚合物组分不存在选择性吸附作用,那么它在两种聚合物中分布的机会是均等的;第二:存在选择性吸附作用,那么它将几乎全部分散在于它润湿作用强的组分中。由于在实验体系 PMMA/SAN/SiO₂ 中,

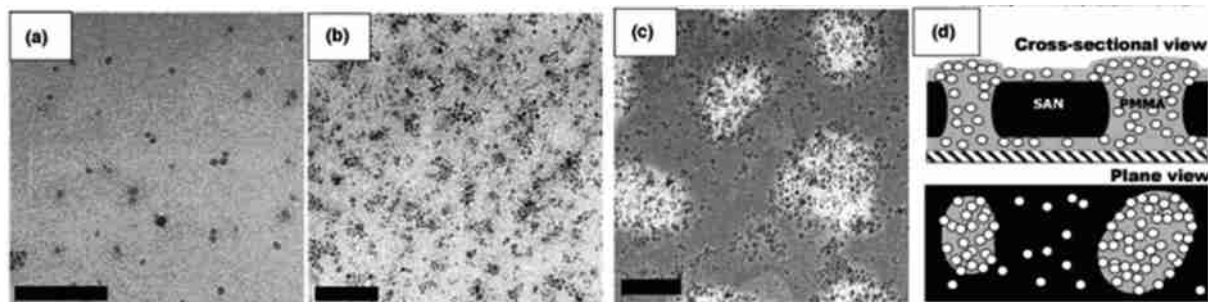


图 4 对 PMMA/SAN 薄膜透射电镜观察分别加入 0.5%(wt)和 5%(wt)的纳米填料,填料经旋转成膜均匀分散, (a, b)·经相分离后(185℃, 900 min),观察到的 PMMA(白色)和 SAN(灰色)(c)标尺为 200 nm·

在相分离的后期,其形态图,薄膜的厚度和尺寸未显示出来(d)是海岛结构的示意图。注意,薄膜厚度和微区尺寸并不是按照实际比例表示的。

Figure 4 TEM images of PMMA/SAN films with (a) 0.5wt% and (b, c) 5wt% nanoparticles. NP are uniformly dispersed after spin coating (a, b). After phase separation (185℃, 900min), PMMA (white) and SAN (gray) phase are observed (c).

Scale bars are 200 nm. The cartoon in (d) represents the morphology during the IS. Note, the film thickness and domain size are not to scale

由图 4 所示,SiO₂选择性吸附 PMMA 分子链,在这种可能性中,又可分为三种情况:(1)在临界组成的共混体系中引入填料;(2)在非临界组成的共混体系中引入填料,且填料粒子选择性吸附分散相聚合物,如 PMMA/SAN(20/80)/SiO₂-5 体系;(3)在非临界组成的共混体系中引入填料;且填料粒子选择性吸附连续相聚合物,如 PMMA/SAN(80/20)/SiO₂-5 体系。这里的分散相和连续相是针对聚合物共混体系本身相分离后形成的组成相而言的。

Ginzburg 等^[20]用计算机模拟发现在 Spinodal 相分离早期,只要硬粒子的浓度足够小,与常规的临界共混体系一样,初始的微区生长满足 Lifshitz-Slyozov 定律,即 $R(t) \sim t^{1/3}$ 。这种生长过程要一直持续到特征微区尺寸与平均粒间距相当时才改变。在相分离后期,由于硬粒子成为界面移动障碍物,分散相微区的生长被抑制,硬粒子明显地减缓了微区的生长。但是他们没有考虑填料粒子选择性吸附高分子量级分聚合物对相分离动力学的影响,没考虑到基体分子量分布的变化。Gubbels 等^[21]研究者还发现与非填充体系相比炭黑的引入使得 PE/PS 共混物形成共连续相的共混组成范围扩大,而且在 PE 熔点以上温度下退火时能够保持共连续性,他们认为这是因为选择性填充的 PE 相的熔体黏度增加使得在退火过程中其粗化速度减慢所致。研究结果在碳黑填充体系^[22~25]体系中也有相同的发现。在这里的实验体系中,复合分散相微区本体就比较大,加之因二氧化硅粒子的存在使得黏度明显增加,因此不可能通过布朗凝聚机理而粗化,从而分散相微区在后期的粗化被抑制。

Ginzburg 等^[26]将格子动态方程(Cell Dynamic Equations)和 Langevin 粒子动力学结合起来模拟了硬粒子(Hard Particles)对二元聚合物共混物体系相分离过程的影响。结果发现:在聚合物/聚合物/填料三元体系中,由于其中一组选择性润湿硬粒子,相分离在后期被抑制,达到所谓的“稳态”微区尺寸,应硬粒子的加入显著地改变了相分离的速度和相形态。在 Spinodal 相分离早期,只要硬粒子的浓度足够小(即粒间距比粒子半径大的多),与常规的临界共混体系一样,初始的微区生长满足 Lifshitz-Slyozov 定律,即 $R(t) \sim t^{1/3}$ 。这种生长过程要一直持续到特征微区尺寸与平均粒间距相当时才改变。

后来,Ginzburg 等^[26]用平均场速率方程模型(Mean-field Rate equation Model)模拟了含填料的二元聚合

物工会体系的相分离动力学, 结果发现: 由于其中一组分选择性润湿硬粒子, 相分离在后期被抑制; 所得到的稳态微区尺寸强烈的依赖与粒子的扩散系数和浓度。Balazs 等^[28]认为硬粒子通过润湿和排除体积效应对二元混合物体系施加影响, 通过模拟得出了与 Ginzburg 等^[27]相似的结论。

3 研究展望

长期以来, 人们主要关注粒子在基体中的分散、粒子与基体的界面性质, 在很大程度上忽略了基体的形态结构演化和最终的相形态这一影响性能的主要因素。而只有明确了解粒子对共混体系相行为的影响, 才能预测复合材料长时的形态稳定性及宏观性能的稳定性, 才能真正实现对复合材料性能的优化。

目前有关填料对聚合物共混体系相界和相分离动力学的影响方面的研究尚处于起步阶段, 涉及的体系少, 研究的影响因素不全面。更重要的是, 尚没有完整地建立起聚合物/聚合物/填料三元体系的热力学方程, 因此就不能从理论上预测给填料对某一聚合物共混体系相行为的影响; 更没有从实验的角度定量描述填料对二元聚合物共混体系相分离动力学的影响。研究含填料的三元、二元共混体系等这些多组分聚合物体系的相行为无疑具有十分重大的学术价值和应用价值。

参考文献:

- [1] Hales B, Bertrand G L, Hepler L G. *Phys Chem*, 1996, 70(12), 3970~3975.
- [2] Lipatov Y S. *Sci Engng Compos Mater*, 1991, 2, 69~76.
- [3] Nesterov A E, Lipatov Y S, Horichko V V, Ignatova T D. *Macromol Chem Phys*, 1998, 199, 2609~2612.
- [4] Karim A, Liu D W, Douglas J F, et al. *Polymer*, 2000, 41, 8445~8458.
- [5] Nesterov A E, Lipatov Y S, Ignatova T D. *Eur Polym*, 2001, 37, 281~285.
- [6] Lipatov Y S, Nesterov A E, Ignatova T D, et al. *Polymer*, 2002, 43, 875~880.
- [7] Gritsenko O T, Nesterov A E. *Eur Polym*, 1991, 27, 455~459.
- [8] Wu S. *Polymer Interface and Adhesion*. Vol 1, New York, Marcel Dekker, 1982.
- [9] Wu S. *Polym Eng Sci*, 1987, 27, 335~343.
- [10] Balazs A C, Ginzburg V V, Qiu F, et al. *Phys Chem B*, 2000, 104, 3411~3422.
- [11] Kalfoglou N K. *Appl Polym Sci*, 1986, 32, 5247~5259.
- [12] Feng H, Ye C, Feng Z. *Polym*, 1996, 28(8), 661~664.
- [13] Schuster R H. *Rubber Chem Technol*, 1996, 69, 769~780.
- [14] Premphet K, Horanont P. *Polymer*, 2000, 41(8), 9283~9290.
- [15] Sumita M, Sakata K, Asai S et al. *Polym Bull*, 1991, vol 25, 265~271.
- [16] Tanaka H, Lovinger A J, Daveis D D. *Phys Rev Lett*, 1994, 72, 2581~2584.
- [17] Pierre W. *Phys Rev Lett*, 1991, 66, 3000~3003.
- [18] 孔祥明, 谢绪明. *高分子学报*, 2001, (1), 124~128.
- [19] Nesterov A E, Lipatov Y S. *Polymer* 1998, 40, 1347~1349.
- [20] Ginzburg V V, Qiu F. *Phys Rev Lett*, 1999, 82, 4026~4029.
- [21] Gubbels F, Blacher S, Vanlathem, et al. *Macromolecules*, 1995, 28, 1559~1566.
- [22] Wiriya T, Balik C M, Spontak R J. *Polym Sci*, 2002, 40, 1013~1025.
- [23] Zhang C, Yi X, Yui H, et al. *Appl Polym Sci*, 1998, 69, 1813~1819.
- [24] Cheah K, Forsyth M, Simon G P. *Polym Sci, Polym Phys*, 2000, 38, 3106~3119.
- [25] Callbegg C, Blacher S, Gubbels F, et al., *Phys Appl Phys*, 1999, 32, 1517~1525.
- [26] Ginzburg V V, Peng G, Qiu F, et al. *Phys Rev E*, 1999, 60, 4352~4359.

The Effect of Fillers on the Phase Behavior of Polymer Blends

WANG Wei-li, YANG Qi, SUN Ya-jie, KUANG Jun-jie

(*College of Polymer Science and Engineering; The State Key Laboratory for Polymer
Materials Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

Abstract: In recent years, because of the extensive application of polymer blends filled with particles, the research of the structure of polymer composites is important. In addition to studying the dispersion of particles in polymeric matrix, many works focused on the effect of fillers on the phase separation in polymer blends. The results show that the size, the surface treatment and the content of particles influence the thermodynamics and dynamics of phase separation in polymer blends. However, some factors lead to the complexity of phase behavior of the polymer blend-fillers system, such as the selective adsorption of particles, the wetting of polymer components on particles and the retardance of phase domains by particles. This paper will review the foundation theories and experiment results of phase separation in polymer blend-fillers system, introduce the influencing factors of phase separation, and prospect the research trend and foreground of this realm.

Key words: Polymer blends; Fillers; Phase separation; Compatibilization; Wetting