

知识介绍

聚合物溶液体系玻璃化转变温度与组成之间的关系

关 岚, 黄定海^{*}, 盛 京

(天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

摘要:大量的文献报道了聚合物溶液体系中聚合物玻璃化转变温度(T_g)与组成之间的关系, 这些理论公式大多是基于经典热力学理论, 自由体积等理论得到的, 这些结果在一些聚合物溶液体系中与实验结果是符合的。在一些聚合物-溶剂体系中, T_g 与组成的关系之间出现了反常的“cusp”点, 两个玻璃化温度等现象, 部分理论值与预测值出现较大偏差, 可以用自由体积理论和自聚集理论加以定性的解释。但是依然缺乏普遍的理论来解释和预测上面现象的发生, 需要进一步完善和发展聚合物溶液体系中玻璃化转变温度与组成之间的关系。

关键词: 聚合物溶液; 组成; 玻璃化转变温度(T_g)

人们对聚合物混合物体系, 特别是聚合物/溶剂混合体系的玻璃化转变温度 T_g 已经研究了许多年, 对相容混合物的玻璃化转变温度的研究引起科学界和技术界的兴趣。高分子与小分子溶剂的混合体系在工业生产以及基础研究中的应用都非常广泛, 对混合体系的热力学及动力学性质随着组成变化情况的研究无论是对基础研究还是对工业生产都具有十分重要的意义。玻璃化转变现象作为高分子材料中一种十分重要的热力学性质, 在聚合物与小分子溶剂混合体系中的研究显得举足轻重。但是对混合体系中玻璃化转变随组成的转变仍然没有彻底的认识。

二元聚合物混合物或者聚合物溶液体系的相容性可以通过测量它们的玻璃化转变温度来确定。过去很多年, 许多作者建立了大量的数学公式来表达 T_g 与聚合物混合物特别是二元混合物体系组成之间的关系, 这些公式大多从所谓的自由体积假设或者是混合物在 T_g 处的熵的连续性的热力学假设得到的, 通过这些方程得到的 T_g 与组成的关系大多是单调的, 在一些体系中, 实验值与理论的预测值有较大偏差。

1 经验公式

Fox^[1]于 1956 年提出的关于相容性聚合物混合体系中玻璃化转变温度随组成变化的著名的经验公式:

$$1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2} \quad (1)$$

式中 w_1, w_2 分别为组分 1, 2 的质量百分数, T_{g1}, T_{g2} 分别是组分 1, 2 的玻璃化转变温度, T_g 是聚合物混合物的玻璃化转变温度。

关于共聚物的 T_g -组成的关系, Gordon 和 Taylor^[2]提出了一个带有可调参数的更加准确的经验公式:

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + k w_2 T_{g2}}{w_1 + k w_2} \quad (2)$$

作者简介: 关岚(1981-), 男, 硕士研究生, 研究方向为聚合物溶液的玻璃化转变温度与组成的关系, 以及高分子溶液中由于分子尺寸的不对称性导致的微相分离。

*** 通讯联系人:** Email: dhuang@tju.edu.cn

式中, k 是一个拟合参数。

随后 Wood^[3] 推导出无规共聚物的 T_g 与组成之间的关系:

$$T_g = \frac{w_1 \Delta C_{p1} T_{g1} + w_2 \Delta C_{p2} T_{g2}}{w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2}} \quad (3)$$

然后, Pochan 等^[4] 考虑了对数关系的动力学应用, 提出了:

$$\ln T_g = w_1 \ln T_{g1} + w_2 \ln T_{g2} \quad (4)$$

Utracki^[5] 提出的:

$$\ln T_g = \frac{w_1 \ln T_{g1} + kw_2 \ln T_{g2}}{w_1 + kw_2} \quad (5)$$

在研究 T_g 随着组成变化时, Kwei^[6] 把一个二次项 $qw_1 w_2$ 引入到 Gordon-Taylor 公式中来表示混合体系中的特殊相互作用:

$$T_g = (w_1 T_{g1} + kw_2 T_{g2}) / (w_1 + kw_2) + qw_1 w_2 \quad (6)$$

公式中前一项表示共混物的体积或者熵的加和规则对混合的贡献, 而引入后一项是补偿聚合物组分链段之间的二元特殊相互作用。

2 经典热力学理论

Couchman 和 Karasz^[7] 运用经典热力学理论考察了混合组成对玻璃化转变的影响。他们把聚合物混合体系当作是“理想”或者“规则”溶液, 就是体系中不存在特殊的相互作用并且混合熵与理想溶液的近似相同。为了简便, 他们考察了二元组分的体系。混合体系的摩尔熵 S_{tot} 为:

$$S_{\text{tot}} = x_1 S_1 + x_2 S_2 + \Delta S_{\text{mix}} \quad (7)$$

式中 x_1, x_2 分别为两个组分的摩尔分数, S_1, S_2 分别为两个组分的摩尔熵。 ΔS_{mix} 包括所有与混合两个组分有关的过量熵变(构型的, 热力学的等)。他们首先考虑了最简单的情况, 即过量熵只是构型熵的情况。由于体系的组成是固定的, 所以在 T_g 时 ΔS_{mix} 是连续的。 S_1^0 和 S_2^0 分别表示纯组分在各自的 T_{g1} 和 T_{g2} 的摩尔熵, C_{p1} 和 C_{p2} 表示组分的摩尔比热。除去 ΔS_{mix} 的总摩尔熵的部分用 S_{mix} 表示:

$$S_{\text{mix}} = x_1 \left\{ S_1^0 + \int_{T_{g1}}^{T_g} \frac{C_{p1}}{T} dT \right\} + x_2 \left\{ S_2^0 + \int_{T_{g2}}^{T_g} \frac{C_{p2}}{T} dT \right\} \quad (8)$$

Couchman 认为由于 S_1^0 和 S_2^0 在组分各自的 T_{g1} 和 T_{g2} 是连续的, 所以 S_{mix} 在 T_g 是连续的, 并且近似的认为转变的等压比热增量 ΔC_{p1} 和 ΔC_{p2} 与温度无关, 得到表达式:

$$\ln \frac{T_g}{T_{g1}} = \frac{x_2 \Delta C_{p2} \ln (T_{g2} / T_{g1})}{x_1 \Delta C_{p1} + x_2 \Delta C_{p2}} \quad (9)$$

这与 Gordon 等推导出的公式在形式上是相同的, 是一个关于组成与 T_g 关系的很著名的经验表达式。

在相容的聚合物混合物中, 例如存在特殊的相互作用, ΔS_m 与混合的紧密程度有关, 使得关于过量混合熵的问题要复杂的多。 Couchman 认为当两个组分是相容的, 高分子量聚合物的分子的长链特性对混合熵具有明显的影响。他认为对于紧密混合的柔性聚合物, 过量混合熵是可以被忽略的。此时, 在这些混合物中玻璃化转变温度不受 ΔS_m 和它在 T_g 时的行为明显影响的。当存在特殊的相互作用, 非随机混合和其它的影响, 使得过量混合熵在 T_g 时不可能连续, 这时假设过量混合熵可以忽略的是非常方便的。为了后面运算简便, x_i 用质量分数 w_i 替换:

$$\ln T_g = \frac{w_1 \Delta C_{p1} \ln T_{g1} + w_1 \Delta C_{p2} \ln T_{g2}}{w_1 \Delta C_{p1} + w_2 \Delta C_{p2}} \quad (10)$$

最后, 假如 T_{g2} / T_{g1} 非常接近 1, 公式可以简化为:

$$T_g = \frac{w_1 T_{g1} + kw_2 T_{g2}}{w_1 + kw_2} \quad (11)$$

这里 $k = \Delta C_{p1} / \Delta C_{p2}$ 。这个公式最初是用来描述共聚物的 T_g 的。通常取 k 为一个可以调节的参数,用它来拟合实验数据。相容共混物的 k 值与 1 相差不大,而太大或者太小的 k 值都表明混合物是有限的相容。

几年后, Couchman^[8] 又进一步发展了他的关于聚合物混合体系组成与 T_g 之间关系的经典热力学理论。Couchman 通过近似的方法分别从熵关系, 体积关系和焓关系推导新的表达式。Couchman 通过近似的方法分别从熵关系, 体积关系和焓关系推导新的表达式。后来, Couchman^[9] 考虑了相互作用强度, 非随机混合的影响, 把 T_g 与混合物组成的热力学关系推广到更一般情况。Lu 和 Weiss^[10] 发展了 Couchman 的理论, 通过使用 Flory-Huggins 相互作用参数 χ , 把 T_g 与分子间相互作用联系起来。

Brinke 等^[11] 通过使用 Couchman 的热力学的方法, 研究了聚合物/溶剂体系 T_g 与组成的关系, 特别是溶剂对交联合聚合物的 T_g 的影响。他们认为把交联引入到一个聚合物体系不会对溶剂的纯组分性质有明显的影响。Brinke 等认为热力学理论得到的关系式对于一些交联聚合物/溶剂体系是比较适用的。

3 自由体积理论

溶剂使聚合物玻璃化转变温度 T_g 下降可以通过自由体积理论进行很好的解释。聚合物在大多数情况下具有较高的 T_g , 对溶液的自由体积贡献较小, 这阻碍了溶剂分子的运动。溶剂则在大多数情况下具有较小的 T_g , 对溶液的自由体积贡献较大, 使得聚合物运动更加自由。这使得聚合物共混物的 T_g 位于纯组分的 T_g 中间某一温度。

一个普遍接受的理论是由 Kelly 和 Bueche^[12] 基于溶液的自由体积建立的。他们认为溶液自由体积是聚合物和溶剂的自由体积之和, 于是得到公式:

$$f_{\text{sys}} = \frac{V_f}{V} = f_p \phi_p + f_s \phi_s \quad (12)$$

式中, V_f 是体系的自由体积, V 是比体积, f_p 和 f_s 分别是聚合物和增塑剂自由体积, ϕ_p 和 ϕ_s 分别是聚合物和增塑剂的体积分数。

按照 Williams 等^[13] 的观点, 相对自由体积从低温直到 T_g 一直是常数, 而在 T_g 之上随着温度升高正比例增加。所以在温度 T 时:

$$f = \frac{V_f}{V} = f_g + \alpha_f (T - T_g) \quad (13)$$

式中, f_g 是在温度 T 时的相对自由体积, α_f 是 T_g 上下无规状态的热膨胀系数之差。在 T_g 时相对自由体积几乎是常数, 大多数聚合物是 0.025 ± 0.003 。在 T_g 时体系的相对自由体积是 0.025, 于是得到公式:

$$T_{g, \text{theor}} = \frac{\alpha_p T_{gp} (1 - \phi_s) + \alpha_s T_{gs} \phi_s}{\alpha_p (1 - \phi_s) + \alpha_s \phi_s} \quad (14)$$

它把体系的 $T_{g, \text{theor}}$ 与组分的 T_g 联系在一起。Kelly 和 Bueche 的公式具有很多优点。首先, 它不含有特殊的常数。其次, 公式不考虑聚合物和增塑剂之间不同相互作用, 避免了错误的 $T_{g, \text{theor}}$ 值。

Czekaj 和 Kapko^[14] 认为自由体积与聚合物中未取向的区域有关, 所有有利于分子运动的过程都会减少自由体积。从化学的观点出发, 他们认为不考虑溶剂对链构型的影响而简单的加和相对自由体积是不对的。与自由体积有关的无规相具有比结晶相更高的化学潜能。很明显, 当把溶剂加入到聚合物中, 它提高了分子的运动能力, 使链进一步取向成为可能, 减少了聚合物组分的自由体积。与实验结果相比较发现 Kelly 和 Bueche 公式仅适用于溶剂浓度不大于 0.1~0.2 的情况, Czekaj 和 Kapko 把计算值与几种溶液体系的实验值相比较发现它们符合的很好。他们认为这与增塑作用直到相容极限, 即直到溶剂溶解在聚合物中的最大浓度实验事实相一致。所以, 他们认为 Kelly 和 Bueche 公式需要修改。Chee^[15] 把自由体积理论的公式进行了半经验的推导, 考虑了分子间相互作用, 预测了相容聚合物共混物的玻璃化转变温度。

4 聚合物混合物体系中 T_g 与组成关系的“cusp”点

前面提到的公式都是给出了玻璃化转变温度与组成之间的单调的关系,但是许多实验结果都表明在聚合物-溶剂的体系中, T_g 与组成的关系曲线上常会出现“反常”的现象^[16],在 T_g 与组成的曲线上出现“cusp”点,就是在中间组成范围内曲线的曲率发生改变。体系的 T_g 与混合物组成之间的关系是非单调的, T_g -组成曲线表现出非连续性,好像体系是由两组不同的共混物组成的。在整个浓度范围内它有两个单调的组成关系,曲线上的交叉点叫做“cusp”点。

这种现象最早是由 Braun 和 Kovacs^[17] 在聚苯乙烯/甲苯体系中发现的。他们通过等自由体积理论对这一现象加以解释。在聚合物浓度较高时,加入溶剂只是简单的向聚合物中填加自由体积。由于这些不同的组成关系,在某个临界组成, T_g -组成曲线上曲率会发生改变。Kovacs 还给出相应的公式来计算临界温度和组成。按照自由体积理论,假如两个均聚物之间(T_{g1} - T_{g2})的差值大于 50deg,聚合物 2 的自由体积在临界温度 T_c 会变为零,那么基于自由体积的推导出的公式在 T_c 以下得出一个负的自由体积,这是不可能的。假如 $T_{g2} > T_{g1}$,Kovacs 计算出了临界温度和相对应的体积分数 φ_c :

$$T_c = T_{g2} - (f_{g2}/\Delta\alpha_2) \quad (15)$$

$$\phi_c = f_{g2}/[\Delta\alpha_1(T_{g2} - T_{g1}) + f_{g2}(1 - \Delta\alpha_1/\Delta\alpha_2)] \quad (16)$$

式中 $\Delta\alpha_2$ 在玻璃态和液体状态体积膨胀系数的差。在 $T > T_c$, T_g 的表达式为:

$$T_g = \frac{\phi_2 \alpha_2 T_{g2} + \phi_1 \alpha_1 T_{g1}}{\phi_2 \alpha_2 + \phi_1 \alpha_1} \quad (17)$$

在 T_c 以下,Kovacs 给出了 T_g 的表达式:

$$T_g = T_{g1} + (f_{g2}/\Delta\alpha_1)(\phi_2/\phi_1) \quad (18)$$

按照这个公式,假如 f_{g2} 取通常的值 0.025, T_g 只取决于聚合物 1 的参数(T_{g1} , $\Delta\alpha_1$ 和 φ_1)。

随后有大量的文献报道了混合物体系中“cusp”的出现。Ceccorulli 等^[18] 考察了整个组成范围内六种聚氯乙烯(PVC)-增塑剂体系的 T_g 与组成的关系。他们认为溶剂浓度较少时,聚合物玻璃化转变温度的下降是由增塑剂的加入产生的,而溶剂浓度较高时稀释剂玻璃化转变是由溶解的聚合物分子影响的。他们还发现只有在聚氯乙烯-丁基乙酸酯(PVC-BuAc)体系中间浓度时存在两个 T_g , 是真正的不连续,可能是因为聚合物与稀释剂的 T_g 相差很大,而其余的体系由于 T_g 相近,在中间组成时发生了重叠现象。他们认为动态力学分析(DMA)测量重叠转变,PVC 比起聚苯乙烯(PS)更困难。因为 PS 和 PVC 具有明显不同的形态特性,前者是一个完全的无规聚合物,而后者是一个部分结晶聚合物,它是一个形态复杂的聚合物。由于微晶的出现,PVC 的松弛峰与 PS 相比更宽。当 PVC 与溶剂混合时,松弛时间的分布会保持这个宽度,结果产生一个尖的转变,所以很难分别检测到受溶解聚合物阻碍的溶剂的运动和由溶剂促进的聚合物链段的协同运动。

Scandola 等^[19] 研究认为 Braun 和 Kovacs 的理论不能够很好的描述他们所考察的七种聚合物-稀释剂体系的 T_g 与组成的关系。他们采用了一个归一化过程,它的重要作用是表明所有聚合物-稀释剂体系的 T_g -组成的关系都是由两个分支组成的。由此他们得到结论:在聚合物-溶剂混合物体系,有两个不同的运动现象共存,并且是以两个不同的玻璃化转变的形式表现出来的。在较高温度的转变是由于大分子由玻璃态到橡胶态的转变,稀释剂的运动使高分子的转变变得容易。这种现象就是稀释剂对聚合物玻璃化转变的“增塑”作用,可以用自由体积理论解释。在较低温度下发生的转变与受溶解的聚合物分子阻碍的稀释剂的运动有关。Scandola 等认为仍必须把聚合物-稀释剂体系当作均一的溶液,在宏观的水平下,不存在可以观察到的典型的相分离。对于聚合物-稀释剂混合物,发现两个转变现象的能力理论上与一些重要参数有关,比如与聚合物玻璃化转变有关的分子单元的松弛时间的窄分布^[17], T_{g1} 和 T_{g2} 之间足够大的差值,和实验所采用的技术^[20]。

Fried 等^[21] 使用 DSC 考察了己二酸二(2-乙基苯基)酯(DOA)和偏苯三酸三(2-乙基己酯)(TOTM)增塑

， (12) $\cdots \blacktriangleright \equiv$ ， $\equiv \text{—}$ (七) T_g |

“cusp”， v $\forall T_g$ (七) ∞ サ (12) 。

， m α^- $\int$ (七) $\blacktriangleright$ α^- $\int$ $\blacktriangleright$ K (七) —

^[29]， $\blacktriangleright$ T_g (七) α^- $\int$ ナ (七) Fox $[Z \text{ ②}]$ ， Z

ナ ② 70% (wt)， ② Fox ， “cusp”， Z も 』 $\blacktriangleright$ (5) ② — ⑤

$\equiv$ ， $Z \equiv$ $\curvearrowright \equiv$ ， 19， $\blacktriangleright$ K $\equiv \equiv \equiv$ ② Couchman $\equiv$ $\parallel$

$\forall$ サ ， 』 も 』 ② - (5) ② $\curvearrowright \equiv$ ， 19。 チ ， $\approx$ 19。 (12) $\parallel$ - $\cdots \blacktriangleright$

， — 』 ブ $\blacktriangleright$ バ — τ $\parallel$ $\cdots T_g$ (七) — ギ

。

ノ ， L ， m ② ， ， $\equiv$

$/\equiv$ $\blacktriangleright$ — K (七) — ギ ∞ 。 も ∞Z 』 $\blacktriangleright$ バ (七) —

- Z $\equiv \text{』}$ $\blacktriangleright$ バ ， K (七) — ギ ， $\equiv$

， “cusp”， Z バ — $*$ ， T_g 。 $\blacktriangleright \equiv$ (12) — $\parallel$ $\forall$ も

， $\cdots$ ， $- \pm \equiv \equiv$ $\bigcirc$ $\parallel$ $\cdots \forall Z$ $\equiv \text{』}$ $\blacktriangleright$ バ

， — $\parallel$ 』 $|$ す $\equiv \text{』}$ $\blacktriangleright$ バ K (七) ギ 。

$\Rightarrow$ ；

[1] ⊖Fox T G· Bull Am Phys Soc， 1952， 1； 123。

[2] ⊖Gordon M· Taylor J S· J Appl Chem， 1952， 2； 493～500。

[3] ⊖Wood L A· J Polym Sci， 1958， 28； 319～330。

[4] ⊖Pochan J M， Beatty C L， Pochan D F· Polymer， 1979， 20； 879～886。

[5] ⊖Utracki L A· Adv Polym Technol， 1985， 5； 33～39。

[6] ⊖Kwei T K· J Polym Sci Lett， 1984， 22； 307～313。

[7] ⊖Couchman P R， Karasz F E· Macromolecules， 1978， 11； 117～119。

[8] ⊖Couchman P R· Macromolecules， 1987， 20； 1712～1717。

[9] ⊖Couchman P R· Macromolecules， 1991， 24； 5772～5774。

[10] ⊖Lu X， Weiss R A· Macromolecules， 1992， 25； 3242～3246。

[11] ⊖Brinke G T， Karasz F E， Ellis T S· Macromolecules， 1983， 16； 244～249。

[12] ⊖Kelly F N， Bueche F· J Polym Sci， 1961， 50； 549～556。

[13] ⊖Ferry J D· Viscoelastic Properties of Polymers， New York； Wiley， 1961。

[14] ⊖Czekaj T， Kapko J· Eur Polym J， 1981， 17； 1227～1229。

[15] ⊖Chee K K· Eur Polym J， 1985， 21； 29～31。

[16] ⊖Villics T， Schneider H A， Manovicu V· Polymer， 1997， 38； 1865～1870。

[17] ⊖Braun G， Kovacs A J· Phys Non-Cryst Solids Proc Int Conf， 1965， 1964； 303～318。

[18] ⊖Ceccorulli G， Pizzoli M， Scandola M· Polymer， 1987， 28； 2077～2080。

[19] ⊖Scandola M， Ceccorulli G， Pizzoli M· Polymer， 1981， 28； 2081～2084。

[20] ⊖Pizzoli M， Scandola M， Ceccorulli G· Eur Polym J， 1987， 23； 843～846。

[21] ⊖Fried J R， Lai S Y· J Appl Polym Sci， 1982， 27； 2869～2883。

[22] ⊖Beirnes K J， Burns C M· J Appl Polym Sci， 1986， 31； 2561～2567。

[23] ⊖Aubin M， Prud ’homme R E· Macromolecules， 1988， 21； 2945～2949。

[24] ⊖Lodge T P， McLeish T C B· Macromolecules， 2000， 33； 5278～5284。

[25] ⊖Savin D A， Larson A M， Lodge T P· J Polym Sci， Part B； Polym Phys， 2004， 42； 1155～1163。

[26] ⊖Leroy E， Alegria A， Colmenero J· Macromolecules， 2002， 35； 5587～5590。

[27] ⊖Miwa Y， Usami K， Yamamoto K· Macromolecules， 2005， 38； 2355～2361。

[28] ⊖Lutz T R， He Y Y， Ediger M D· Macromolecules， 2005， 38； 9826～9835。

[29] ⊖Huang D H， Simon S L， McKenna G B· J Chem Phys， 2003， 119； 3590～3593。

GUAN Lan, HUANG Ding-hai^{*}, SHENG Jing

(*School of Material Science & Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China*)

Abstract : Many literatures have reported the relationship between glass transition temperature and composition in polymer solutions. These equations are mostly based on classical thermodynamic theory, free volume theory, and the results derived from these equations are fit well in some polymer solution systems. In the curve of T_g vs. composition, anomalous "cusp" and double T_g s have been observed in some polymer-solvent systems, and these anomaly could be explained through free volume theory and self-concentration theory qualitatively, but the experimental results were quite different from the results derived from the equations, and these theories failed in some polymer solutions. So in order to account for and expect the occurrence of anomalous phenomena, general theories are needed to develop the relationship between T_g and composition and explain the "cusp".

Key words : Polymer solution; Composition; Glass transition temperature; Cusp