

共聚物在聚合物共混体系中的增容作用

I. 嵌段共聚物

张国颖*, 吴强, 汪伟志

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥, 230026)

摘要:随着高分子合金领域的研究发展,以共聚物作为增容剂对不相容的聚合物共混体系进行改性已得到了广泛的研究和应用。本文分为两篇,分别介绍利用嵌段共聚物、接枝共聚物和无规共聚物所做的增容改性研究。本篇着重讨论嵌段共聚物(包括两嵌段和三嵌段以及多嵌段共聚物)在聚合物共混体系中的增容作用和增容机理。

关键词:聚合物共混体系;增容;嵌段共聚物

近二三十年来,对于聚合物共混体系的研究越来越得到科技界和工业界的重视,并且已经成为开发新型高分子材料的重要途径之一。由于大分子间的混合熵很小,而通常仅有色散力、诱导力存在的大分子间的混合热又大于零,因此实际上大多数聚合物共混体系是不相容的,是微观相分离的多相体系,相间存在有明显的界面,甚至会形成空隙,使体系成为宏观相分离的多相体系,而界面处也就成为共混材料的薄弱环节,导致材料的力学性能下降,有时甚至比任一组分聚合物材料的力学性能还要差。为了改善相界面的状况,在实践中常选用向共混体系中加入少量共聚物作为增容剂的方法。选择适当的共聚物,使其分子内一些链段与共混体系中的组分A相容,主要处于A相;另外一些链段则与组分B相容而处于B相,这样两种链段的结点就只能处于两相界面附近,在A相和B相之间提供了一定的化学键连结。由于共聚物的存在,两相间的界面状况得到明显改善:界面能减小,界面张力下降,界面粘结力增强;共混分散程度提高,相区尺寸会比没有共聚物存在时有明显的、甚至数量级的减小。另外,共聚物的存在还对分散相微区起着稳定的作用,使它们不致在加工或使用过程中发生相的聚集。

在专利、文献及实际生产中,在不发生化学反应的前提下,以共聚物作为增容剂对高分子共混体系进行改性的方法已得到广泛的应用,本文将分成两部分,针对相关的以各种共聚物作为增容剂的改性研究进行介绍。

1 两嵌段和三嵌段共聚物

在高分子领域,嵌段共聚物的出现使人们能够设计出具有多种优良机械性能的高分子材料^[1,2],尤其是当在由两种互不相容的均聚物所组成的共混体系中加入少量相应的嵌段共聚物后,嵌段共聚物能起到增容剂的作用,类似于传统意义上的表面活性剂。它们分散在两种互不相容的均聚物相界面上,降低界面张力,增强界面粘结力,使相区尺寸减小,使相结构变得更稳定,就象是

基金项目:中国科学技术大学青年基金资助项目;

作者简介:张国颖(1971—),女,河南省宜阳县人,1998年9月毕业于中国科技大学高分子科学与工程系,获理学博士学位,现为中国科技大学讲师。主要研究方向:高分子合金,阻燃高分子;

* 通讯联系人。

皂类物质处在水-油界面上一样。关于这方面较早的研究工作是 Riese^[3,4] 和 Inoue^[5,8] 等对聚苯乙烯/聚异戊二烯(PS/PIP)共混体系用相应的嵌段共聚物所进行的增容改性。接着, Cohen 和 Ramos^[7,8] 研究了两嵌段共聚物对聚丁二烯/聚异戊二烯(PB/PIP)共混体系的结构和性能的影响。Heikens^[9] 和 Teyssie^[10] 等也曾分别进行过用乙烯-苯乙烯嵌段共聚物增容聚乙烯/聚苯乙烯(PE/PS)共混体系的研究。他们发现,只有在共混体系中加入一定量的嵌段共聚物,才能明显改善共混体系的形态和结构,从而提高其物理机械性能,使之成为具有较高实用价值的高分子合金材料。

在聚合物共混体系的增容研究中,界面张力是一个重要的、表征不相容相界面的参数。对界面张力所做的研究工作有许多是基于以两嵌段共聚物作为增容剂的共混体系,即均聚物 A/均聚物 B/A-B 两嵌段共聚物体系,其中均聚物 A 和 B 是不相容的。当在 A/B 共混体系中加入 A-B 两嵌段共聚物时,嵌段共聚物与均聚物之间的混合熵(entropy of mixing)倾向于使嵌段共聚物在体系中无规分布(random distribution)。然而,共混体系中 A 类链段和 B 类链段之间不利的相互作用(unfavorable interactions)却倾向于使共聚物分布在界面附近, A 嵌段和 B 嵌段分别扩展至各自相应的均聚物相中。这样不仅能将共聚物和均聚物中不相似链段之间的接触减小到最低程度,而且使得两均聚物远离相界面,从而降低两均聚物之间的混合热(enthalpy of mixing)。Noolandi 和 Hong 等^[11] 借助于计算机,首次利用自洽场理论(self consistent field theory, SCF)描述了 A/B/A-B 共混体系中的均聚物-共聚物界面。他们综合考虑了各种因素对体系自由能和界面张力的影响,结果发现,热焓项的减小远远超过熵项的增加对自由能的贡献。也就是说,嵌段共聚物是处于两均聚物相界面上的, A、B 嵌段分别向各自相应的均聚物相中贯穿,从而减少了两相之间的相互作用。由此引起的界面张力的下降与参数 $Z_c \chi \phi_c$ 成指数的依赖关系,即:

$$\Delta\gamma = \gamma - \gamma_0 = d\phi_c \left\{ \left(\frac{1}{2} \chi \phi_p + \frac{1}{Z_c} \right) - \frac{1}{Z_c} \exp \left(\frac{Z_c \chi \phi_p}{2} \right) \right\} \quad (1)$$

式中 d 为界面厚度; Z_c 是两嵌段共聚物的聚合度; χ 是均聚物 A、B 之间的 Flory-Huggins 相互作用参数; ϕ_p 和 ϕ_c 分别是共混体系中均聚物和共聚物的体积分数。另外,他们指出^[12], 当共混体系中共聚物的含量超过一临界值即临界胶束浓度 Φ_{CMC} (CMC, critical micelle concentration) 时,界面张力不再随共聚物含量的增加而降低,该理论不再适用。因为此时的共聚物倾向于在均聚物本体中集结形成胶束(micelles)而不是继续分散于相界面上。利用小角 X 射线(SAXS)及中子散射(SANS)的实验直接证明了聚合物材料基体中共聚物胶束(copolymer micelle)的存在^[13~15]。理论研究证明^[16~18], Φ_{CMC} 随着共混体系中不相容程度的增加及共聚物和均聚物分子量的增加而减小。Anastadiadis 等^[19] 和 Nam 等^[20] 分别直接测定了由于相应的嵌段共聚物的加入所引起的聚苯乙烯/1,2-聚丁二烯(PS/1,2-PB)体系和 PS/PIP 体系的界面张力的变化,得到了与 Noolandi 和 Hong 的理论相一致的结果。

由 Leibler 在前人的基础上^[21] 建立的“刷子”理论(brush theory)^[22~24] 也能对 A/B/A-b-B 共混体系的界面性质进行详细和形象的描述。他将处于界面上的嵌段共聚物链当作“刷子(brushes)”, 其中一个刷子,即 A 嵌段,处于 A 均聚物中;另一个刷子,即 B 嵌段,处于 B 均聚物中,而界面就象一堵“墙(a wall)”。理论中将“刷子”分为“干刷”和“湿刷”两种类型。当体系中均聚物的分子量相对较低时,就形成一种“湿刷(wet brush)”的状态,均聚物分子链会与处于均聚物本体中的共聚物链相互贯穿、渗透(penetrate);界面张力的下降不仅依赖于共聚物中 A、B 嵌段的序列长度,而且还依赖于均聚物的分子量。相反,如果体系中均聚物的分子量很高,其长长的分子链与处于均聚物本体中的共聚物链就会互相排斥(expel),两相之间就很难相互贯穿、渗透,这样就形成了所谓的“干刷(dry

brush)”。此时,界面张力的下降与均聚物的分子量无关。在此基础上得到的界面张力降低的表达式如下:

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma_0} = \left[\frac{48^{1/2}}{9} \right], \left[\frac{\mu}{kT} \right]^{3/2} (\chi N)^{-1/2} \quad \text{dry brush (2)}$$

$$\frac{\Delta\gamma}{\gamma_0} = \left[\frac{256}{3125} \right]^{1/2} \left[\frac{\mu}{kT} \right]^{3/2} (N_A P_A^{-2/3} + N_B P_B^{-2/3})^{-3/2} \chi^{-1/2} \quad \text{wet brush (3)}$$

式中, χ 是 A 类链段与 B 类链段之间的 Flory-Huggins 相互作用参数; N 是嵌段共聚物总的聚合指数 (the total polymerization index of copolymer); N_A 、 N_B 则是 A、B 两嵌段的聚合指数; k 为 Boltzmann 常数, P_A 、 P_B 分别为均聚物 A、B 的分子链长 (the homopolymer chain length); γ_0 是在不含增容剂的情况下, A、B 两不相容均聚物之间的界面张力^[25]; $\gamma_0 = \left[\frac{kT}{a} \right] \left[\frac{\chi}{6} \right]^{1/2}$ (a 为统计链段长度, the statistical segment length); μ 为界面中共聚物的化学位 (chemical potential)。当体系处于平衡状态时, 共聚物在界面中的化学位等于它在 A、B 两均聚物本体相中的化学位, 即有:

$$\frac{\mu}{kT} = \ln \phi_{\text{cop}, A} + \chi N_B = \ln \phi_{\text{cop}, B} + \chi N_A \quad (4)$$

式中 $\phi_{\text{cop}, A}$ 、 $\phi_{\text{cop}, B}$ 分别为共聚物在 A 均聚物相及 B 均聚物相中的体积分数。

另外, Leibler 还给出了共聚物在体系中的含量达到临界胶束浓度 CMC 时的体积分数表达式:

$$\phi_{\text{CMC}} = \exp[\mu_{\text{CMC}}/kT - \chi N_A] \quad (5)$$

其中,

$$\frac{\mu_{\text{CMC}}}{kT} = \left[\frac{3}{2} \right]^{1/2} f^{1/2} (1.74f^{-1/3} - 1)^{1/2} (\chi N)^{1/2} \quad (6)$$

$f = N_A/N$, A 指共聚物中序列长度较短的嵌段。

Leibler 的“刷子”理论在实验中也能得到很好的验证。Hu 和 Koberstein^[26]在用苯乙烯-二甲基硅烷两嵌段共聚物 (PS-*b*-PDMS) 增容聚苯乙烯/聚二甲基硅烷 (PS/PDMS) 共混体系的研究中, 就用 Leibler 的理论对实验结果进行了论证。Janert 和 Schick^[27, 28]在利用自洽场理论 (SCF) 研究由 A、B 均聚物和 A-*b*-B 两嵌段共聚物组成的共混增容体系的相行为时发现, 共混体系的相行为主要依赖于均聚物和共聚物的相对链段长度 (the relative chain lengths), 由此得到的大部分相图都可用“湿刷”或“干刷”理论来进行解释。

两嵌段共聚物分子链在两均聚物界面上的增容作用可以被形象地描述为“加强杆 (the reinforcing rods)”作用^[29], 其 A、B 两嵌段分别“固定”在界面两侧的 A、B 均聚物相中 [见图 1 中 (a)]。当三嵌段共聚物被作为增容剂加入到均聚物共混体系中时, 其分子链两端的嵌段与中间的嵌段会分别处于界面两侧各自相应的均聚物相中, 形成一种所谓“发夹 (hairpins)”的增容作用 [见图 1 中 (b)]^[30]。理论研究发现^[31], 在组成和总分子量相同的情况下, 三嵌段共聚物的 CMC 比两嵌段共聚物的高, 也就是说, 三嵌段共聚物不易形成胶束。从这个意义上讲, 三嵌段共聚物的增容作用比两嵌段共聚物强。Havata 等^[32]关于 PS-*b*-PB 两嵌段和 SBS 三嵌段共聚物对 PS/PP 共混体系的增容研究即证明了上述结论。Guegan 等^[33]对比研究了 A-*b*-B 型两嵌段共聚物和 A-*b*-C-*b*-B 型三嵌段共聚物在同一共混体系中的增容作用, 也得到了类似的结果。他们在用透射电镜 (TEM) 观察共混体系的形态时发现, 在 PPO/PMMA (30/70, wt%) 共混物中加入 5% 的 PS-*b*-PMMA 共聚物, 分散相的尺寸与原来不加增容剂的共混物体系大致相同; 而加入相同含量的聚 (苯乙烯-甲基丙烯酸叔丁酯-甲基

丙烯酸甲酯)(PS-*b*-PtBMA-*b*-PMMA)时,共混体系中分散相的尺寸明显减小。这是因为在含有 PS-*b*-PMMA 的共混体系中,共聚物倾向于在 PMMA 连续相中形成胶束,存在于 PPO/PMMA 界面处的共聚物很少。而与此相反,在含 5% 三嵌段共聚物的共混体系中,绝大多数共聚物分子聚集在 PPO/PMMA 的界面区,使分散相尺寸大大减小。

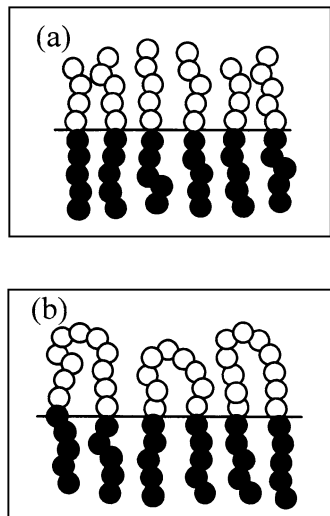


图 1 嵌段共聚物在聚合物共混体系中的增容作用示意图
(a)两嵌段共聚物;(b)三嵌段共聚物

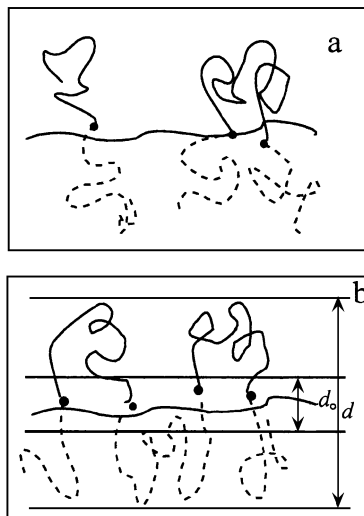


图 2 嵌段共聚物在均聚物共混体系中的增容作用
(a)两嵌段和三嵌段共聚物;(b)多嵌段共聚物,
 d_0 和 d 分别为多嵌段共聚物加入前后的界面宽度

2 多嵌段共聚物

无论是两嵌段共聚物,还是三嵌段共聚物,分子链中的两种嵌段都须具有足够的长度以便于在共混体系中向其相应的均聚物相中贯穿。然而,这并不意味着链段长度相对较短的多嵌段共聚物就不能作为增容剂以改善不相容的聚合物共混体系的界面状况和组分之间的相容性。Noolandi 认为^[34],如果具有合适的链段长度,多嵌段共聚物甚至能比两嵌段和三嵌段共聚物能更有效地增容均聚物共混体系。因为在共混体系的界面上,两嵌段和三嵌段共聚物分子链在两不相容的均聚物之间所形成的是一种“哑铃(dumbbells)”型的构型[见图 2 中(a)],而多嵌段共聚物分子链则能在界面上多次扩展、穿越,形成一种“层饼(pancake)”状的结构[见图 2 中(b)],从而使界面变宽、变厚。而且,相比之下,由于化学组成和链段序列长度的多分散性,与两嵌段和三嵌段共聚物相比,多嵌段共聚物更不容易在均聚物相中形成“胶束”而失去其增容作用。Balazs 等^[35]和 Leclerc 等^[36]在研究嵌段共聚物的分子链在两不相容溶剂所形成的液-液界面上的吸附行为时也发现,由于两种链段倾向于分别处于各自的选择性溶剂(selective solvents)之中,多嵌段共聚物的分子链能够在液-液界面处来回折叠,形成“环圈(loops)”,“环圈”的大小与两种溶剂的选择性(selectivity)差别有关,当两种溶剂的选择性差别程度适中时,“环圈”较大,共聚物分子链将在液-液界面上形成“层饼”状的结构。关于多嵌段共聚物增容作用的实验研究多见于含液晶聚合物链段的多嵌段共聚物。Häußler 等研究了含液晶聚酯[聚(对苯二甲酸乙二醇酯-co-羟基苯甲酸酯),LCP]链段和聚砜(PSU)链段的多嵌段共聚物在 PSU/LCP 共混体系中的增容作用^[37],发现在共混体系中加入该多嵌段共聚物可以改善

组分之间的相容性;如果共聚物中链段长度较长,还可提高共混物材料的模量和断裂强度等物理机械性能。我国的张海良等^[38]和杜新宇等^[39]分别对多嵌段液晶聚合物在相应的热塑性聚合物/热致液晶聚合物(TP/TLCP)共混体系中的增容作用进行了研究,得到了类似的结论,即含液晶聚合物链段和热塑性聚合物链段的多嵌段热致液晶聚合物对相应的 TP/TLCP 体系具有显著的增容效果,具体表现为增容后共混体系中 TLCP 分散相的尺寸明显减小,材料的力学性能也有所提高。

在二元共混体系的增容改性方面,嵌段共聚物的加入对共混体系相分离的影响同样吸引着人们的研究兴趣。Roe 等^[40,41]和 Hashimoto 等^[42,43]分别研究了苯乙烯-丁二烯两嵌段共聚物(PS-*b*-PB)和丁苯橡胶-丁二烯共聚物(SBR-*b*-PB)对 PB/PS 和 PB/SBR 体系相分离的影响,得出了一致的结论,即少量嵌段共聚物的加入能有效减慢分散相平均颗粒尺寸(the average particle size)的增长速率,也就是说对体系的相分离有明显的阻碍作用。借助于计算机所做的 Monte Carlo 模拟(Monte Carlo simulation),Jo 和 Kim 研究发现^[44,45],加入少量的 C-D 两嵌段共聚物也能对 A/B 共混体系的相分离起到阻碍作用,这种阻碍作用强烈地依赖于共聚物的两种嵌段与各自对应的均聚物组分之间的相互作用能(the interaction energy, ϵ_{AC} 和 ϵ_{BD})以及嵌段共聚物的分子链长。共聚物嵌段与各自相应均聚物组分之间的相互作用越强(即 ϵ_{AC} 和 ϵ_{BD} 越负),共聚物对相分离的阻碍作用越明显;共聚物的分子链长具有一个最佳值(an optimum chain length)以使其对相分离的阻碍作用最大。另外,嵌段共聚物的组成 $f = N_C / N$,对体系的相分离也有着重要的影响,其中 N 是嵌段共聚物总的链长(the total chain length), N_C 为 C 嵌段的长度(the chain length of block C)。对于分子链长小于均聚物的共聚物,对称组成($f=0.5$)能最有效地降低相分离速率;而对于分子链长大于均聚物的共聚物,与均聚物共混物组成($A/B=75/25$)大致相等的组成($f=0.7$)能最有效地阻碍相分离。

参考文献:

- [1] Noshay A, McGrath J E. Block Copolymer, Overview and Critical Survey. Academic Press Inc, 1977.
- [2] Meier D J. Ed. Block Copolymers, Science and Technology. Harwood Academic Publishers, New York 1983.
- [3] Riese G, Kohler J, Tournut C. Makromol Chem, 1967, 101, 58.
- [4] Riese G, Periard J, Bandert A. Collidal and Morphological Behavior of Block and Graft Copolymers. Molau G E. Ed. Plenum Press, New York 1971.
- [5] Inoue T, Soen T, Hashimoto T, et al. J Polym Sci, Part A—2, 1969, 7, 1283.
- [6] Inoue T, Soen T, Hashimoto T, et al. Macromolecules, 1970, 3, 87.
- [7] Ramos A R, Cohen R E. Polym Eng Sci, 1977, 17, 639.
- [8] Cohen R E, Ramos A R. Macromolecules, 1979, 12, 131.
- [9] Heikens D, Hoen N. J Polym Sci, Polym Symp, 1978, 62, 309.
- [10] Fayt R, Jerome R, Teyssie D. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1982, 20, 2209.
- [11] Noolandi J, Hong K M. Macromolecules, 1984, 17, 1531.
- [12] Noolandi J. Polym Eng Sci, 1984, 24, 70.
- [13] Selb J, Marie D, Rameau A, et al. Polym Bull, 1983, 10, 449.
- [14] Rigby D, Roe R J. Macromolecules, 1984, 17, 1778.
- [15] Bucknall D G, Higgins J S, Rostami S. Polymer, 1992, 33, 4419.
- [16] Noolandi J, Hong K M. Macromolecules, 1982, 15, 482.
- [17] Noolandi J, Hong K M. Macromolecules, 1983, 16, 1778.
- [18] Leibler L, Orland H, Wheeler J C. J Chem Phys, 1983, 79, 3550.
- [19] Anastadiadis S H, Gancarz I, Koberstein J T. Macromolecules, 1989, 22, 1449.

- [20] Nam K H, Cho J C, Jo W H. Polym J, 1995, 27, 904.
- [21] de Gennes P-G. Macromolecules, 1980, 13, 1069.
- [22] Leibler L. Macromolecules, 1982, 15, 1283.
- [23] Leibler L. Macromol Chem, Macromol Symp, 1988, 16, 1.
- [24] Leibler L. Physica A, 1991, 172, 258.
- [25] Helfand E, Tagami Y. Polym Lett, 1971, 9, 741.
- [26] Hu W, Koberstein J T. Macromolecules, 1995, 28, 5209.
- [27] Janert P K, Schick M. Macromolecules, 1997, 30, 137.
- [28] Janert P K, Schick M. Macromolecules, 1997, 30, 3916.
- [29] Brown H R, Deline V R, Green P F. Nature (London), 1989, 341, 221.
- [30] Russell T P, Mayes A M, Deline V R, et al. Macromolecules, 1992, 25, 5783.
- [31] Dai K H, Washiyama J, Kramer E J. Macromolecules, 1994, 27, 544.
- [32] Havata D, Harak Z, Fort V. Polym Networks Blends, 1996, 6, 15~19.
- [33] Guegan P, Khandpur A K, Macosko C W. Polym Preprin, 1995, 36(1), 188.
- [34] Noolandi J. Makromol Chem, Theory Simul, 1992, 1, 295.
- [35] Yeung C, Balazs C, Jasnow D. Macromolecules, 1992, 25, 1357.
- [36] Leclerc E, Daoud M. Macromolecules, 1997, 30, 293.
- [37] Hauer L, Pospiech D, Eckstein K, et al. J Appl Polym Sci, 1997, 66, 2293.
- [38] 张海良, 张雪飞, 王雪瑜. 高分子学报, 1998, (3), 364.
- [39] 杜新宇, 李斌, 刘德山, 等. 高分子材料科学与工程, 1999, (4), 154.
- [40] Roe R J, Kuo C M. Macromolecules, 1990, 23, 4635.
- [41] Park D W, Roe R J. Macromolecules, 1991, 24, 5324.
- [42] Hashimoto T, Izumitani T. Macromolecules, 1993, 26, 3631.
- [43] Izumitani T, Hashimoto T. Macromolecules, 1994, 27, 1744.
- [44] Jo W H, Kim S H. Macromolecules, 1996, 29, 7204.
- [45] Jo W H, Kim S H. Macromolecules, 1996, 29, 6933.

Compatibilizing Effect of Copolymers in Polymer Blends

I. Block Copolymers

ZHANG Guo-ying, WU Qiang, WANG Wei-zhi

(University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: In the field of “polymer alloys”, copolymers, including block, grafted and random copolymers, has been widely used as compatibilizers to modify the interface between two immiscible polymers. In this paper, the researches on the compatibilizing behaviors and compatibilizing mechanism of diblock, triblock and segmented copolymers are summarized.

Key words: Polymer blends; Compatibilization; Block copolymers