

共聚物在聚合物共混体系中的增容作用

II. 接枝共聚物和无规共聚物

张国颖^{*}, 汪伟志, 吴强

(中国科学技术大学高分子科学与工程系, 合肥 230026)

摘要: 在不相容的聚合物共混体系中加入共聚物作为增容剂可以有效地改善两相间的界面状况, 得到力学性能优良的合金材料。本文主要讨论接枝共聚物和无规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; 接枝共聚物; 无规共聚物

在前文中, 对各种嵌段共聚物在聚合物共混体系中的增容作用和增容机理进行了详细、系统的介绍, 本文将介绍利用接枝和无规共聚物所做的增容改性研究。

1 接枝或“梳型”共聚物(graft or “comb” copolymers)

接枝共聚物也可用于增容不相容的聚合物共混体系。研究发现, 在聚合物共混体系中加入适当、适量的接枝共聚物, 可以有效地改善两组分之间的相容性, 降低界面张力, 增强界面粘结力, 从而提高共混材料的物理机械性能^[1~6]。人们对接枝共聚物增容作用的研究有很多是建立在具有简单分子链结构的梳型共聚物(comb copolymer)的基础上的。Lyatskaya 等^[7]研究了 AB 型梳型共聚物对 A/B 均聚物共混体系的增容作用, 其中 AB 梳型共聚物的主链(the backbone)由 B 结构单元构成, 支链(branches or side chains)或“牙”(teeth)由 A 结构单元构成。A/B 共混体系中, A、B 均聚物的体积分数 $\phi_A = \phi_B$, 而且有: $\chi P_i \gg 1$ (χ 为 A、B 均聚物之间的 Flory-Huggins 相互作用参数, P_i 为 A、B 的分子量)。他们将 Leibler 的“刷子”理论进行推广, 得出了共混体系中由于 AB 梳型共聚物的加入所引起的界面张力的下降的表达式:

$$\Delta\gamma = \gamma_0 - \gamma = \left[\frac{2}{\pi} \right] \left[\frac{2}{3} \right]^{\frac{3}{2}} n^{-1} N^{-\frac{1}{2}} (\ln \phi_+ + \chi N f)^{\frac{3}{2}} (4 - 3f)^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

式中 n 为 AB 梳型共聚物中“牙”或“支链”的个数, N 为 AB 共聚物的聚合度, $f = N_A/N = N_A/(N_A + N_B)$ 为 AB 梳型共聚物的组成 (N_A 、 N_B 为共聚物中 A、B 链的聚合度), ϕ_+ 是 A/B/AB 共混体系中 AB 共聚物在 B 均聚物相中的体积分数:

$$\phi_+ = \phi_{\text{bulk}} / [\phi_B + \phi_A \exp\{\chi(N_A - N_B)\}] \quad (2)$$

ϕ_{bulk} 为共混体系中加入的 AB 梳型共聚物的总的体积分数。

这样看来, 在固定 N 、 f 和 ϕ_{bulk} 的情况下, AB 梳型共聚物的增容作用随着 n 的增大而减弱。也

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。

就是说,如果保持 AB 共聚物的分子量、组成及其在共混体系中的含量一定,支链或“牙”越多,AB 梳型共聚物的增容效果越差,因为短的支链难以向其相应的均聚物相中贯穿。

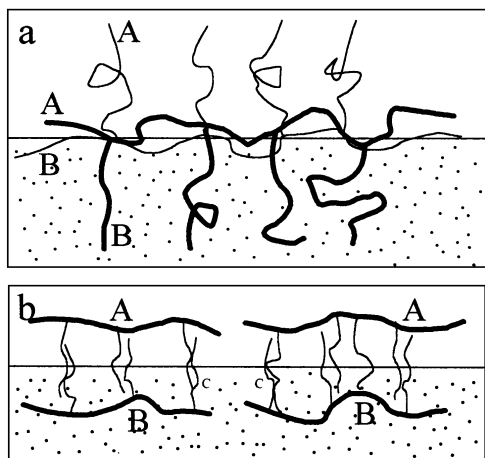


图 1 两种梳型共聚物的混合物在均聚物共混体系的增容作用示意图
(a) AB+BA 型; (b) AC+BC 型

由两种梳型共聚物所组成的混合物也能对高分子共混体系起到增容的作用。Lyatskaya 等^[8]也对此进行过研究。他们选用 AB 型(B 为主链, A 为支链)和 BA 型(A 为主链, B 为支链)两种梳型共聚物的混合物对 A/B 均聚物共混体系进行增容。结果发现,在 A/B/(AB+BA)共混体系中,两种梳型共聚物分子都处于界面上,分别将各自的主链和支链扩展到对应的均聚物相中[见图 1 中(a)]。因此在界面上有更多的共聚物分子链段,能更有效地降低界面张力。根据自洽场理论(SCF theory),Israels 等^[9]和 Gersappe 等^[2,3]研究了由 AC 型(A 为主链, C 为支链)和 BC 型(B 为主链, C 为支链)梳型共聚物组成的混合物对 A/B 共混体系的增容作用,其中, C 与 A、B 均聚物都是互不相容的。他们发现, A、B 之间的相互排斥使得 AC、BC 型梳型共聚物的主链处于各自的均聚物相中,而 A—C、B—C 之间的排斥使得共聚物中的 C 支链贯穿在 A、B 均聚物之间,处于界面附近[见图 1 中(b)]。这样就在界面上形成了一个 AC:CB 双层(an AC:CB bilayer),降低了 A、B 不相容均聚物之间的界面张力,从而改善了共混体系的性能。在不改变均聚物分子量及梳型共聚物主链分子量的情况下, AC/BC 混合物的增容效果随支链数量的增多而增强。理论分析表明,选择结构、组成合理的梳型共聚物混合物,甚至可使界面张力降为零。另外,Israels 等还提出了一个 CMeC 即临界隔膜浓度(the critical concentration for membrane formation)的概念;如果梳型共聚物中支链过多,那么当它在共混体系中的含量超过 ϕ_{CMeC} 时,则倾向于在均聚物本体相中形成“隔膜”(membranes)而不是“胶束”(micelles)。

2 无规共聚物(random copolymers)

与嵌段和接枝共聚物相比,无规共聚物的制备成本较低,且不易在共混体系中形成胶束,故而利用无规共聚物作增容剂的增容改性研究也很活跃,较早的采用无规共聚物作为增容剂的共混体系是 PP/PE。改善 PP/PE 共混物的相容性一直是一个重要的研究方向,其常用的增容剂就是乙烯-丙烯无规共聚物或三元乙丙橡胶(EPDM)^[10~13]。

近十年内,关于以无规共聚物作为增容剂的研究报道大量涌现。无规共聚物可以提高两互不相容的均聚物相的界面粘接强度^[14~19],降低界面张力^[20]。无规共聚物对不相容共混体系的增容作用是由于其分子链可在不相容共混体系界面上多次穿越(见图 2),将两相“编织”(stitch)在一起,使体系中的 A/A-T-B 和 B/A-T-B 界面变宽,从而改善界面状况。无规共聚物的增容效果强烈地依赖于共聚物中两种结构单元的组成,即 A_f-T-B_{1-f} 中 f 的值。

Kramer 等报道^[16,21],对于聚苯乙烯/聚(2-乙烯基吡啶)(PS/PVP)共混体系,当在其中加入氘代苯乙烯含量约为 50%,即 $f=0.48$ 的 $dPS-T-PVP_{1-f}$ 无规共聚物时,共混材料的断裂能(G_c)达到最大值,为 160 J/m^2 。而当加入的共聚物的组成偏离对称组成,即 $f \neq 0.5$ 时,共混材料的界面断裂能 G_c

将下降;组成越偏离 0.5, G_c 下降得越多。Kramer 等注意到, PS/PVP/ $dPS_f-r-PVP_{1-f}$ 共混材料的断裂发生在 PS/ $dPS_f-r-PVP_{1-f}$ 界面一侧。根据已有的研究成果^[22~26], PS/ $dPS_f-r-PVP_{1-f}$ 界面的有效相互作用参数(the effective interaction parameter)可按式计算: $\chi_{\text{eff}} \approx \chi(1-f)^2$, 式中 χ 为 PS 链段和 PVP 链段间的相互作用参数, 其值 $\chi=0.12$ 。对于 PS/ $dPS_{0.48}-r-PVP_{0.52}$ 界面, $\chi_{\text{eff}} = (1-0.48)^2 \times 0.12 = 0.0324$, 与相似温度下的 PS/PMMA 均聚物共混体系的相互作用参数值(大约为 0.037^[27,28])很接近, 而 PS/PMMA 共混体系界面的断裂界面能大约只有 10J/m^2 , 因此从理论上讲, PS/ $dPS_{0.48}-r-PVP_{0.52}$ 界面的断裂能也应该很低。但事实上, 在 $dPS_{0.48}-r-PVP_{0.52}$ 共聚物的面密度(areal density) Σ 较高时($\Sigma > \Sigma_{\text{sat}}$, Σ_{sat} 为无规共聚物的饱和面密度, 面密度高于此值时, 无规共聚物将在界面处形成一个分明的、连续的层), PS/ $dPS_{0.48}-r-PVP_{0.52}$ 界面的断裂能高达 160J/m^2 。Kramer 等分析认为^[21,29], 理论结果和实验结果之间之所以出现这么大的差别, 是由于在合成过程中所造成的无规共聚物的组成不均一性。例如, 单体投料比为 50:50 的氘代苯乙烯(dSt)和 2-乙烯基吡啶(2-VP)聚合时, 低转化率时所得的共聚物分子链大约含 40% 的 dSt, 随转化率的提高, 分子链中 dSt 含量逐渐增加, 最后得到的共聚物分子链中, dSt 的含量约为 65%。当以此共聚物作为 PS/PVP 共混体系的增容剂时, 在界面处, 高 dSt 含量的分子链倾向于位于 PS 相一侧, 而高 2-VP 含量的分子链则位于 PVP 相一侧。这样, 在 PS/PVP/ $dPS_f-r-PVP_{1-f}$ 共混体系的整个界面区, 无规共聚物的组成有一个梯度分布, 无规共聚物和两均聚物之间的缠结及界面强度都显著增强。由 $f=0.60$ 和 0.39 的无规共聚物组成的共混物对 PS/PVP 共混体系的增强作用也证实了上述的解释——在体系中加入该共混物, 可使 PS/PVP 的界面断裂能达到 150J/m^2 , 此值大大高于单单由组成为 $f=0.60$ 或 $f=0.39$ 的无规共聚物增强的共混体系的界面断裂能(60J/m^2)。

Brown 等^[15,30]在研究苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯无规共聚物 $P(S_f-r-MMA_{1-f})$ 对聚苯乙烯/聚甲基丙烯酸甲酯(PS/PMMA)体系的增容、增强作用时发现, 苯乙烯含量为大约 70%, 即 $f=0.68$ 的苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯无规共聚物 $P(S_{0.68}-r-MMA_{0.32})$ 能明显增强 PS/PMMA 共混体系的界面, 使共混材料的断裂强度(the fracture toughness)大幅度提高。进一步的研究发现^[31,32], 在由 $P(S_{0.68}-r-MMA_{0.32})$ 无规共聚物改性的 PS/PMMA 共混体系中, 相界面在 PS 相一侧和 PMMA 相一侧有同等程度, 即对称(symmetric)的加宽。据此, Brown 等认为, 当在 A/B 均聚物共混体系中加入 $P(A_f-r-B_{1-f})$ 无规共聚物时, 共混体系的界面会变宽(即使该无规共聚物与两相应的均聚物都不相容), 而只有当 A 相一侧和 B 相一侧的界面变宽的程度相同时, 共混材料的断裂强度才能达到一最大值。对于 PS/PMMA 体系, $f=0.68$ 的无规共聚物可以使体系两相侧的界面同等程度地加宽; 而对于 PS/PVP 共混体系, 使体系两相侧的界面同等程度地加宽的无规共聚物的组成约为 $f=0.50$ 。

事实上, “增容”这一概念有两种基本含义^[33]: 一种是指热力学意义上的, 即第三组分, 也就是增容剂的加入能改善两组分之间不利的热焓相互作用, 从而使体系由多相变为均相, 这种意义上的增容称为“热力学增容”(thermodynamic compatibilization)。而在实际中, “增容”常被用来描述第三组分降低界面张力, 增强界面粘接力, 改善共混体系的形态以及最终提高共混材料的力学性能等的行为, 这种意义上的增容应该被称为“界面增容”(interfacial compatibilization)。因此, 在上述介绍的利用无规共聚物所做的研究中, $dPS_f-r-PVP_{1-f}$ 和 $P(S_f-r-MMA_{1-f})$ 的增容行为即属于“界面增容”的范围,

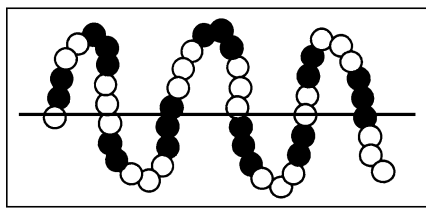


图2 无规共聚物在均聚物共混体系界面上的增容作用示意图

相关的研究报道注重的是无规共聚物的加入对共混材料的力学性能(断裂强度等)的影响,而较少涉及组分之间的相容性等热力学因素。本文作者则借助于差示扫描量热分析(DSC),从这个角度研究了由聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和双酚-A 聚碳酸酯(PC)经完全酯交换后得到的无规共聚物对 PET/PC 共混体系的增容作用^[35,35]。结果发现,组成为 50/50(wt%) (即共聚物链中 ET 单元的含量为 50%)的酯交换无规共聚物 TCET50 能分别与 PET 和 PC 均聚物相容,故而对 PET/PC 共混体系具有显著的增容作用。当 PET/PC 共混体系中 TCET50 的加入量达到 60%(wt%)时,体系即有最初的完全不相容变为完全相容。具体表现为,在共混体系的 DSC 热谱上,对应于 PET 富集相和 PC 富集相的两个玻璃化转变温度随 TCET50 加入量的增加而逐渐靠近,直至最后变为只有一个玻璃化转变温度,相应的偏光显微镜(PLM)照片上也观察不到两相的存在。而 ET 单元含量分别为 70%和 30%的 TCET70 和 TCET30 共聚物对 PET/PC 共混体系的增容效果则不如 TCET50,含有 60%TCET30 或 TCET70 的共混体系仍具有明显的两相结构。其原因在于,TCET30 与 PC 完全相容,与 PET 则是部分相容;而 TCET70 则与 PET 完全相容,与 PC 部分相容。

早在 1983 年及以后,一系列关于聚合物共混体系相容性的研究工作发现,一些彼此不相容的均聚物在制成相应的无规共聚物后,在一定的共聚物组成范围内,可以得到均相的均聚物/共聚物或共聚物/共聚物共混体系^[22,23,36~41]。一个典型的例子就是由苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)和甲基丙烯酸甲酯(PMMA)所组成的共混体系,当 SAN 中 AN 的含量为 9%~39%时,可以得到相容的 SAN/PMMA 共混物,而相应的 PS、PAN、PMMA 均聚物则是彼此不相容的。习惯上将 SAN 的这一共聚组成范围称为“相容窗”(miscibility window)。关于这类相容体系的相容机理,ten Brinke 等^[23]和 Kambour 等^[22]首先提出了“分子内链段排斥相互作用”的概念,认为导致共混物相容的驱动力是共聚物分子链中不同种链段之间的排斥相互作用。借助于 Flory-Huggins 的平均场理论,由均聚物 A 和无规共聚物 C_yD_{1-y} 组成的共混体系 A/C_yD_{1-y} 的相互作用参数可以表示为体系中无规共聚物的共聚组成的函数,如下式所示:

$$\chi_{\text{blend}} = y\chi_{AC} + (1-y)\chi_{AD} - y(1-y)\chi_{CD} \quad (3)$$

式中 χ_{AC} 、 χ_{AD} 和 χ_{CD} 分别为为链段 A 和 C、A 和 D 以及 C 和 D 之间的相互作用参数。而共混体系发生相分离的临界条件为:

$$\chi_{\text{crit}} = 1/2(N_1^{1/2} + N_2^{1/2})^2 \quad (4)$$

式中 N_1 、 N_2 分别为两组分聚合物的聚合度。因此,当 $\chi_{\text{blend}} < \chi_{\text{crit}}$ 时体系为均相, $\chi_{\text{blend}} > \chi_{\text{crit}}$ 时则发生相分离。这样,即使均聚物 A 与 C 和 D 互不相容,通过调整 C_yD_{1-y} 的共聚组成,也就是改变 y 的值,仍有可能获得一均相共混物。对于含无规共聚物的三元共混体系,也可进行类似的热力学处理。此后,在这一思想指导下,发现了越来越多的新的含无规共聚物组分的均相共混体系。而且,该理论还能用于解释含聚酰胺、聚酯等均聚物的共混体系的相行为——这些均聚物可以看作是由 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{NHCO}-$ (聚酰胺)或 $-\text{COO}-$ (聚酯)单元“共聚”而成的^[40,41]。李光宪等则根据这一理论研究了 SAN 无规共聚物对 PC/PMMA 等共混体系的热力学增容作用^[42]。结果表明,对于 PC(1)/SAN(2)/PMMA(3)三元共混体系,当 SAN 无规共聚物中 AN 含量在 8%~23%范围(即相容窗)内时, χ_{12} 和 χ_{23} 均小于其相应的 χ_{crit} 值,3 个二元共混对中有两个(即 PC/SAN 和 PMMA/SAN)相容,从而使三元体系相容成为可能。在此基础上,通过调整 SAN 在体系中的含量,可以方便地改善体系的相容性,使体系由不相容逐渐变为完全相容,而 SAN 共聚物也就起到了增容剂的作用。当三元体系中 SAN 体积分数较小时,三元体系不易形成相容的均相体系,随 SAN 体积分数的增加,三元体系相

容的范围也增加,而当体系中 SAN 的体积分数大于 50% 时,则不论 PC、PMMA 的相对含量如何变化,三元体系均相容。DSC 的实验结果与理论计算结果相当吻合。应该指出的是,在李光宪等的研究工作中,作为增容剂的 SAN 无规共聚物并不含有与被增容的 PC、PMMA 两均聚物相同的链段,这为改善聚合物共混物的相容性,研制开发性能优良的共混材料提供了一条新的思路。

3 结语

本文分两篇对各种共聚物,包括嵌段共聚物、接枝共聚物和无规共聚物,在聚合物共混体系中的增容作用进行了综述性介绍,并探讨了各种共聚物的增容机理。所涉及的是利用非反应型共聚物所进行的“物理增容”或“非反应性增容”的范畴,即作为增容剂的共聚物是在预先合成后再与聚合物组分一起进行共混的;共混过程中,聚合物组分之间,以及聚合物组分与共聚物之间无化学反应发生,无新的化学键生成。在聚合物共混体系的改性研究中,利用分子链上带有高反应活性基团的反应型聚合物所进行“反应性增容”也是一个重要的改性方法和研究方向。其中,反应型聚合物可以是外加的第三组分,也可以是共混聚合物组分本身。在共混过程中,通过反应型聚合物之间的化学反应而生成新的化学键,从而使体系得到增容。如果生成的是共价键,那么聚合物组分之间的反应产物就是共聚物;如果生成的是离子键,则产物为离聚物。对于前者,本文所讨论的增容改性机理仍是适用的,因为在共混体系中,真正起到增容作用而改善共混体系界面状况的都是共聚物;而对于后者,增容改性机理就要另当别论了。

参考文献:

- [1] Heikens D, Barentsen W. *Polymer*, 1977, 18, 69.
- [2] Eastmond G, Jiang M, Malinconic M, et al. *Polymer*, 1983, 24, 1162.
- [3] Gersappe D, Irvine D, Balazs A C, et al. *Science*, 1994, 265, 1072.
- [4] Lee Y, Char K. *Macromolecules*, 1994, 27, 2603.
- [5] Edgecombe B D, Stein J A, Frechet J M J, et al. *Macromolecules*, 1998, 31, 1292.
- [6] Pu H, Tang X, Xu X. *Polym Inter*, 1998, 45, 169.
- [7] Lyatskaya Y, Jacoson S H, Balazs A C. *Macromolecules*, 1996, 29, 1059.
- [8] Lyatskaya Y, Balazs A C. *Macromolecules*, 1996, 29, 7581.
- [9] Israels R, Foster D P, Balazs A C. *Macromolecules*, 1995, 28, 218.
- [10] Roberson R E, Paul D R. *J Appl Polym Sci*, 1973, 17, 2579.
- [11] Noel O F, Carley J F. *Polym Eng Sci*, 1975, 15, 117.
- [12] Lovinger A J, Williams M L. *J Appl Polym Sci*, 1980, 25, 1703.
- [13] Deannin R D, Sansone M F. *Polym Prepr*, 1987, 19, 221.
- [14] Roe R J, Rigby V R. *Adv Polym Sci*, 1987, 82, 105.
- [15] Brown H R, Char K, Deline V R, et al. *Macromolecules*, 1993, 26, 4155.
- [16] Dai C-A, Dair B J, Dai K H, et al. *Phys Rev Lett*, 1994, 73, 2472.
- [17] Chok, Ahn T O, Ryu H S, et al. *Polymer*, 1996, 37, 4849.
- [18] Kulasekere R, Kaiser H, Ankner J F, et al. *Macromolecules*, 1996, 29, 5493.
- [19] Sikka M, Pellgrini N N, Schmitt E A, et al. *Macromolecules*, 1997, 30, 445.
- [20] Lyatskaya Y, Gersappe D, Gross N A, et al. *J Phys Chem*, 1996, 100, 1449.
- [21] Dai C-A, Osuji C O, Jandt K D, et al. *Macromolecules*, 1997, 30, 6727.
- [22] Kambour R P, Bendler J T, Bopp R C. *Macromolecules*, 1983, 16, 753.

(下转第 56 页)

Poly(lactic acid)s with a Controlled Degradability

YAO Fang-lian, LIU Chang, MENG Ji-hong, BAI Yun, YAO Kang-de

(*Department of Chemical Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China*)

Abstract: As a biomaterials, the biodegradable property of poly (lactic acid) is the most important. According to the different degradable properties, the use is different. In this paper, the recent studies on the controlled degradability of PLA are reviewed from blending and copolymerization, and the future work in this field is also evaluated.

Key words: Poly(lactic acid); Biodegradability

(上接第 33 页)

- [23] ten Brinke G, Karasz F E, MacKnight W J. *Macromolecules*, 1983, 16, 1827.
- [24] Gehlises M D, Rosedale J H, Bates F S, et al. *Phys Rev Lett*, 1992, 68, 2452.
- [25] Milner S T, Fredrickson G H. *Macromolecules*, 1995, 28, 7953.
- [26] Milner S T, Fredrickson G H. *Polym Mater Sci Eng*, 1995, 75, 80.
- [27] Russell T P, Hjelm R P Jr, Seeger P A. *Macromolecules*, 1990, 23, 890.
- [28] Dai K H, Kramer E J. *Polymer*, 1994, 35, 157.
- [29] Benkoski J J, Fredrickson G H, Kramer E J. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2001, 39, 2363.
- [30] Char K, Brown H R, Deline V R. *Macromolecules*, 1993, 26, 4164.
- [31] Smith G D, Russell T P, Kulasekere R, et al. *Macromolecules*, 1996, 29, 4120.
- [32] Kulasekere R, Kaiser H, Ankner J F, et al. *Macromolecules*, 1996, 29, 5493.
- [33] Dadmun M. *Macromolecules*, 1996, 29, 3868.
- [34] Ma D, Zhang G, He Y, et al. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1999, 37, 2960.
- [35] Zhang G Y, Ma J W, Cui B X, et al. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202, 604.
- [36] Paul D R, Barlow J W. *Polymer*, 1984, 25, 487.
- [37] Cowie J M G, Lath D. *Makromol Chem Makromol Suppl*, 1988, 16, 103.
- [38] Cowie J M G, Li G X, Ferguson R, et al. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 1992, 30, 1351.
- [39] 李光宪. 高分子材料科学与工程, 1994, (5), 1.
- [40] Woo E M, Barlow J W, Paul D R. *Polymer*, 1985, 26, 763.
- [41] Ellis T S. *Polym Eng Sci*, 1990, 30, 17.
- [42] 谢邦互, 李光宪. 高分子学报, 1998, (1), 8.

Compatibilizing Effect of Copolymers in Polymer Blends II. Grafted and Random Copolymers

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

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

Abstract: Copolymers can be used as effective compatibilizers in immiscible polymer blends. This review deals with the compatibilizing behaviors and compatibilizing mechanism of grafted and random copolymers.

Key words: Polymer Blends; Compatibilization; Grafted Copolymers; Random Copolymers