

由结晶动力学评价含结晶聚合物共混物相容性的研究进展

张公正

(北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081)

摘要:介绍了用结晶动力学分析的方法评价含结晶聚合物共混物的混合状态的基本理论和解析原理, 综述了最新研究进展。

关键词:结晶动力学; 聚合物共混物; 相容性; DSC

聚合物共混物的特点是由于高分子链长的原因, 混合熵小, 而导致相容性差。共混物两组分之间存在特殊的相互作用(如氢键作用、偶极子作用)为相容性提供了原动力。因此, 共混物两组分之间相互作用的微小差别都影响共混物的相容性。通过改变共混物的组分配比, 来调节分子间相互作用力的大小, 使共混物的混合状态发生改变。根据聚合物-聚合物二元体系相图, 聚合物共混物有相容、部分相容和不相容三种混合状态。尽管可以借助许多方法评价聚合物共混物的混合状态, 目前还缺乏一种手段既可以评价相容的聚合物共混体系又可判断不相容的聚合物共混物。

有一种称为“结晶动力学分析的方法”^[1,2], 显示出它特有的优越性。这种方法使用差示扫描量热法(DSC), 通过对共混物等温结晶测定, 解析成核和结晶过程, 从结晶前后化学势的变化($\Delta\mu$)和结晶表面自由能(σ)与共混物中某种成分质量百分数(ϕ)的相关性, 来评价聚合物共混物的相容性和相互作用的大小。本文就这种方法的基本理论、解析方法和最新研究结果加以阐述。

1 聚合物共混物的结晶

含有结晶的聚合物共混物, 从熔融状态到冷却结晶时, 结晶与相分离兼顾发生, 可能得到复杂的聚合物-聚合物二元体系相图。图 1 为结晶聚合物共混体系的相图与熔融温度曲线示意图。在图 1a 中, 共存曲线远离结晶温度线, 随着温度的降低, 结晶在均相的共混体系中生成。而在图 1b 中, 共存曲线与熔融温度曲线 $T_{\max}$ 交叉, 当温度降低时, 结晶与相分离相互竞争, 结晶在相分离的状态下生成。对于后面一种情况, 不管是在旋节分离曲线的哪侧温度领域, 也就是说不管相分离发生在相图中的双节线上还是旋节线上, 获得的真实相图都是极其复杂的。

2 考虑方法

结晶聚合物共混物从熔融到冷却结晶时, 足够长的聚合物分子链, 使得晶体的生长过程受聚合物分

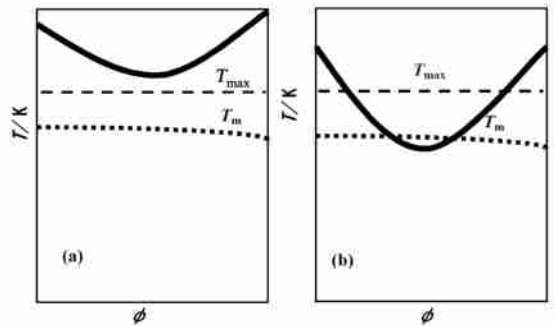


图 1 结晶聚合物共混物的相图与熔融温度曲线示意图

(a) 相容体系-LCST 型共存曲线(实线)远离熔融解温度曲线(点线); (b) 相分离体系-LCST 型共存曲线(实线)与熔融温度曲线(点线)相交

Figure 1 Schematic phase diagram for polymer blend including crystalline polymer

(a) miscible system [the separation of LCST binodal curve (solid line) with melting temperature (dotted line)];
(b) immiscible system [the overlap of LCST binodal curve (solid line) with melting temperature (dotted line)]

基金项目:教育部留学回国人员科研启动基金;

作者简介:张公正(1956-), 男, 工学博士, 现为北京理工大学化工与环境学院教授, 主要进行结晶聚合物共混物结晶动力学及相容性评价研究; E-mail: zgoncz99@yahoo.com.cn.

子链的扩散控制,扩散场中的扩散分子与其他分子链间的相互作用影响晶体生长速率。也就是说,对于相容的混合体系,分子扩散过程受共混物中某种成分质量百分数的影响,结晶速率(G)和成核速率(N)就成为结晶温度(T_c)和共混物中某种成分质量百分数(ϕ)的函数。另一方面,对于相分离体系,结晶分子在其自身相中结晶,与共混物中某种成分质量百分数(ϕ)无关,结晶速率(G)和成核速率(N)仅仅只是结晶温度(T_c)的函数。

根据结晶聚合物共混物结晶时的特点,生成的结晶表面自由能(σ)的大小实际上也反映了结晶体周围的非晶成分。对于均匀的混合体系,包围结晶体的非晶成分是随结晶的生长而减少, σ 与共混物中某种成分质量百分数(ϕ)有关。对于相分离体系,结晶发生在结晶成分的富相中,包围结晶相的非晶成分为同种聚合物,在相分离温度相同的情况下恒定不变, σ 与共混物中某种成分质量百分数(ϕ)无关。

因此,通过评价 G 、 N 和 σ ,考察它们与共混物中某种成分质量百分数(ϕ)的相关性如何,就能够判断聚合物共混物的混合状态。但是,这里所述的相容状态并不显示它们热力学上的状态(在某温度下的平衡状态),仅仅表示的是从熔融状态($T_m + 10\text{ }^{\circ}\text{C}$)开始到发生结晶的温度($T_m - 10\sim 20^{\circ}\text{C}$)止这段时间内动态的相容状态。

3 解析方法

Lauritzen 和 Hoffman^[3]导出了聚合物在结晶过程中结晶速率(G)与温度之间关系的数学表达式为:
$$G = G^0 \exp(-\Delta E/RT_c - K_g/RT_c \Delta T) \tag{1}$$
式中 G^0 、 ΔE 、 R 分别是与温度无关的常数、扩散活化能和气体常数。 $\Delta T = T_m - T_c$ 。 K_g 是成核因子,可按下式计算:

$$K_g = nbT_m \sigma / \Delta H_m^0 \tag{2}$$
式中 n 、 b 和 ΔH_m 分别为与结晶生长区域有关的系数、结晶表面层分子链的厚度和聚合物的熔融焓。另外,聚合物片晶是由分子链聚成链束,链束折叠成带所堆积而成。片晶中分子链折叠的上下部分和侧面平行排列部分都与非晶区邻接,折叠链上下表面自由能和侧表面自由能分别为 σ_u 和 σ_e , (2)式中结晶的表面自由能(σ)表示为:

$$\sigma = \sigma_u^2 \sigma_e \tag{3}$$

根据 Turnbull-Fisher 的结晶理论^[4],结晶生长速率(G)还可以表示为:
$$\log G + \Delta E/RT_c = \log G^0 - KT_m/T_c \Delta T \tag{4}$$

式中成核因子 K 为:
$$K = 8\pi\sigma/R\Delta H_m^0 \tag{5}$$

成核速率(N)的温度相关性可以表示为:
$$\log N = \log N^0 - ST_m^2/T_c \Delta T^2 \tag{6}$$

式中 S 为:
$$S = A[2\sigma/R\Delta H_m^0 - T\log(v)\sigma_e/\Delta H_m^0] \tag{7}$$

式中 N^0 为与温度无关的常数, A 为与成核和结晶过程有关的常数, v 是无定型聚合物的体积分数。对于聚合物而言,折叠链表面自由能(σ_u)比侧表面自由能(σ_e)要大得多,经简化后的(7)式为:

$$S = 2A\sigma/R\Delta H_m^0 \quad (\sigma_u \gg \sigma_e) \tag{8}$$

根据(5)式和(8)式,分别由结晶和成核过程获得 K 和 S 都与结晶的表面自由能成正比。用差示扫描量热仪(DSC)把各种不同组成的聚合物共混物样品进行多点等温结晶测定,能够获得一系列结晶速率(G)和成核速率(N)。通过讨论 G 和 N 与温度相关性,评价聚合物共混物的混合状态。

4 在聚合物共混物中的应用

4.1 PVDF/PMMA 共混物的混合状态^[5]

对于 PVDF/PMMA 共混体系,由于 PVDF 的氢原子与 PMMA 的氧原子之间存在相互作用^[6],被认为熔

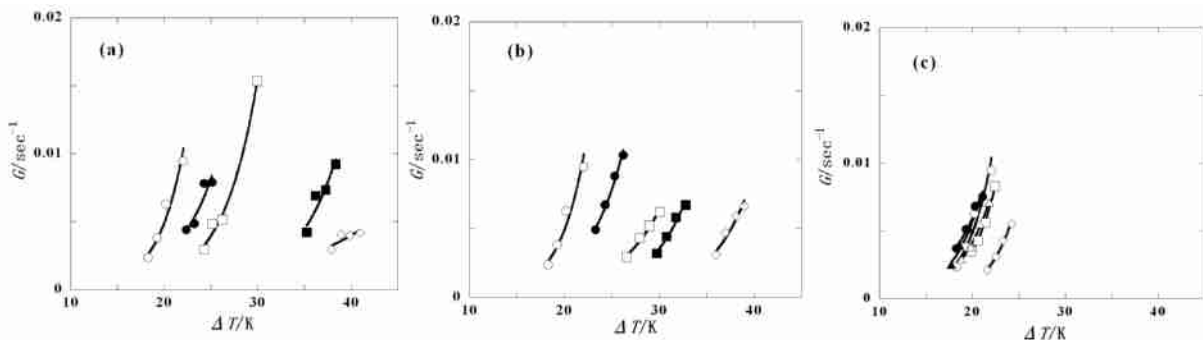


图 2 结晶速率与温度的相关曲线

PVDF/*at*-PMMA(a)、PVDF/*syn*-PMMA(b)、PVDF/*iso*-PMMA(c)、PMMA 质量百分数 $\phi_{\text{PMMA}}=0(\bigcirc)$, 0.1($\bullet$), 0.2($\square$), 0.25($\blacktriangle$), 0.3($\blacksquare$), 0.35($\triangle$) 和 0.4($\diamond$)。

Figure 2 Crystal growth rate G in PVDF/*at*-PMMA (a), PVDF/*syn*-PMMA (b) and PVDF/*iso*-PMMA (c) blends with $\phi_{\text{PMMA}}=0(\bigcirc)$, 0.1($\bullet$), 0.2($\square$), 0.25($\blacktriangle$), 0.3($\blacksquare$), 0.35($\triangle$) and 0.4($\diamond$) at various isothermal crystallization temperature ($\Delta T=T_m^0-T_c$)

融状态是相容的。如果不同立体构型的 PMMA 与 PVDF 共混,因它们之间相互作用的程度不同可能有不同的混合状态。

三种 PVDF/PMMA 共混物经等温结晶后得到的结晶速率与温度的相关性如图 2 所示。横轴坐标 $\Delta T=T_m^0-T_c$ 为过冷度。对于 PVDF/*at*-PMMA 和 PVDF/*syn*-PMMA 共混物,结晶速率(G)强烈地依赖于 PMMA 质量百分数(ϕ_{PMMA}),可以判断它们都是相容体系;而对于 PVDF/*iso*-PMMA 共混物,结晶速率(G)几乎与 PMMA 质量百分数无关,认为它是不相容的。结晶与熔融之间的化学势差($\Delta\mu$)可以用下列式子表示^[7]:

$$\Delta\mu/\Delta H_m = \Delta T/T_m^0 \quad (9)$$

式中 ΔH_m 和 T_m^0 分别是单位摩尔的熔融焓和平衡熔点,平衡熔点由 Nishi-Wang^[8] 方法求得。从图 2 中,在一定速度下($G=0.005\text{sec}^{-1}$)取得的 ΔT 被平衡熔点所除的值相当于在该条件下的化学势差($\Delta\mu$),它与 PMMA 质量百分数的关系如图 3 所示。即使是相容体系,从化学势差($\Delta\mu$)的大小与 ϕ_{PMMA} 的相关性可以看到 PVDF/*at*-PMMA 和 PVDF/*syn*-PMMA 之间的相容状态的差,它实质上反映了两共混组分之间相互作用的大小。也就是说,在 PVDF/*at*-PMMA 共混物中 PVDF 与 PMMA 之间的相互作用比 PVDF/*syn*-PMMA 的更强些,从 PMMA 的立体构型看,这个结论是合理的。

尽管不能直接表示生成结晶的表面自由能(σ)与 PMMA 质量百分数(ϕ_{PMMA})的关系,但根据(4)式和(6)式,可以求得与 σ 成正比的表面自由能参数 K 和 S 值。分别由相对独立的成核过程和结晶过程求得的 K 和 S 值几乎有相同的组成依赖性,并与图 3 的结果一致。

4.2 sPS/aPS 共混物的混合状态

sPS/aPS 属于结晶/非晶聚合物共混物,用温度调制式 DSC 和机械热分析的方法评价它们混合状态的研究有过报道^[9~11],实验数据与由热力学假设建立的线性关系显示一定的偏差。

有最新文献介绍了用“结晶动力学分析”的方法评价 sPS/aPS 共混物混合状态的研究结果^[12]。结晶聚合物 sPS 的熔融行为因 aPS 的加入而变得复杂,共混物的熔点随 aPS 含量的增加而下降,偏离 Nishi-Wang 方程所表示的熔点降低与组成之间的线性关系,因此很难正确评价它们的混合状态。图 4 是根据等温测定和结晶动力学分析得到的 sPS/aPS 共混物结晶速率(G)和成核速率(N)与温度的关系曲线, ΔT

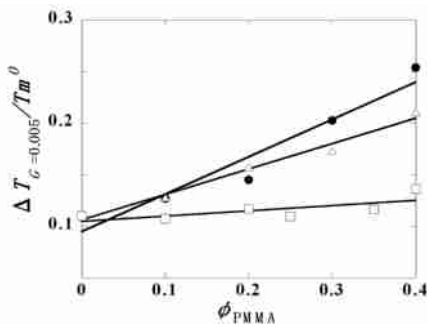


图 3 结晶速率为 0.005sec^{-1} 时 $\Delta T/T_m^0$ 与共混物组成的关系[PVDF/*at*-PMMA($\bullet$), PVDF/*syn*-PMMA(Δ) 和 PVDF/*iso*-PMMA($\square$)]

Figure 3 Relationship between $\Delta T/T_m^0$ and ϕ_{PMMA} obtained from $G=0.005\text{sec}^{-1}$ for PVDF/*at*-PMMA($\bullet$), PVDF/*syn*-PMMA(Δ) and PVDF/*iso*-PMMA($\square$).

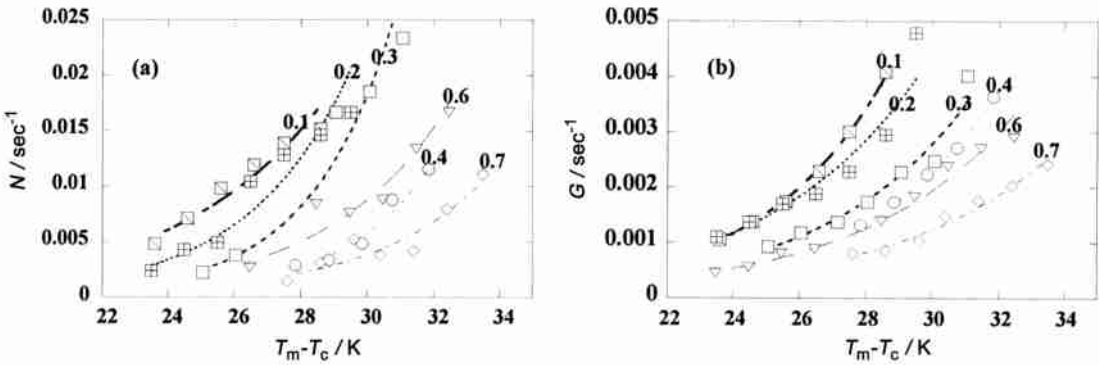


图 4 sPS/aPS 共混物的成核速率
(a)和结晶速率;(b)与温度和组成的相关曲线

Figure 4 Temperature dependency of nucleation rate

(a) and crystal growth rate: (b) for sPS/aPS blend with various ϕ_{aPS}

为等温结晶后立即加热获得的熔融温度与等温结晶温度的差($\Delta T = T_m - T_c$)。很显然,结晶速率(G)和成核速率(N)都随 aPS 质量百分数(ϕ_{aPS})的增加而降低。为了讨论每种共混物的 ϕ_{aPS} 对结晶速率的影响,从图 4 中读取 $G = 0.0018\text{sec}^{-1}$ 时的 ΔT 值。图 5 为 $\Delta T/T_m^0$ 与 aPS 质量百分数的关系曲线。根据(9)式,纵坐标相当于熔融态与结晶态 sPS 分子之间化学势的差。从结晶速率与 aPS 质量百分数的相关性来看, sPS/aPS 共混物是相容的。在聚合物结晶时,分子链的扩散是速率决定阶段,图中线性关系的斜率相当于妨碍 sPS 分子扩散所需的能量增量。如图 3 所示, $PVDF/ai\text{-}PMMA$ 共混物为分子级相容,其直线斜率是 0.36。 sPS/aPS 共混物的直线斜率为 0.031,这意味着很弱的相互作用存在于 sPS 和 aPS 分子之间。另外,分别由相对独立的成核过程和结晶过程求得的 K 和 S 值显示略有差异的组成依赖性,说明 sPS/aPS 共混物是具有浓度升落的相容体系。并且,根据 reptation 模型^[13],浓度升落的范围被估算在 10nm 之内。

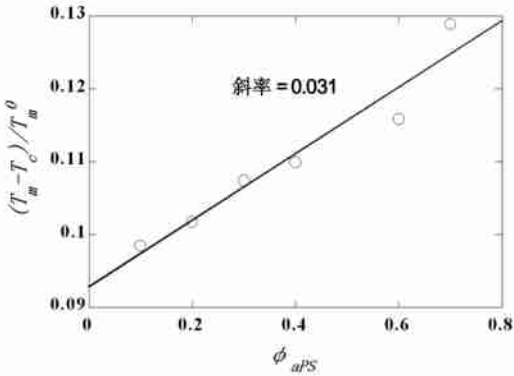


图 5 结晶速率为 0.0018sec^{-1} 时

$\Delta T/T_m^0$ 与共混物 aPS 质量百分数的关系

Figure 5 Relationship between the blend content and the degree of super cooling normalized by the equilibrium melting temperature

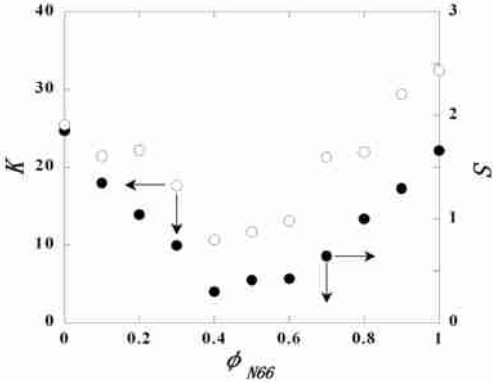


图 6 Nylon66/Nylon48 共混物的表面自由能参数 K ($\bigcirc$)和 S ($\bullet$)与共聚物组成 ϕ 的关系

Figure 6 Relationship between surface free energy parameters (K as open circle, S as filled circle) and ϕ_{N66} for Nylon66/Nylon 48 blend

4.3 Nylon66/Nylon48 共混物的混合状态

Nylon66/Nylon48 属于结晶/结晶聚合物共混物,这种共混物与结晶/非晶聚合物共混物相比,其凝聚态结构要复杂得多。讨论它们的混合状态也是相当困难的。在这种类型共混物中,由于不同结晶聚合物之间的相互作用比结晶聚合物分子链自身的相互作用要弱得多,真正相容的共混物实例还不多见。选择

Nylon⁶⁶ 和 Nylon⁴⁸ 作为研究对象,考虑到它们在结构上是同分异构体,共混物中分子间氢键比较容易形成,有可能形成均相结构的共混体系。用“结晶动力学分析”的方法评价了 Nylon⁶⁶/Nylon⁴⁸ 共混物的混合状态,并证实它们是相容的^[14~16]。图 6 是根据等温测定和结晶动力学分析得到的表面自由能参数 K 和 S 与 Nylon⁶⁶ 质量百分数(ϕ_{N66})的关系曲线。所有结果都支持 Nylon⁶⁶/Nylon⁴⁸ 共混物是相容的共混体系。通过对组成 $\phi_{N66}=0.5\sim 1.0$ 部分的共混物计算 Flory-Huggins 相互作用参数(χ_{12})^[17,18],得出负值,进一步支持了 Nylon⁶⁶/Nylon⁴⁸ 共混物是热力学相容的结论。

5 结语

在聚合物共混物的等温结晶的实验基础上从解析成核和结晶两个过程,以及结晶时聚合物分子链的扩散,或者说从生成的结晶表面自由能 σ 与包围结晶体的无定形聚合物组成关系的信息入手,用结晶动力学分析的方法评价不同种聚合物间的相互作用以及混合状态是可能的。目前,聚合物共混改性已经成为高分子材料及工程中最活跃的领域之一,可以相信,随着这种评价方法从基础研究到应用基础研究的扩展,将会在聚合物共混材料的科学研究中得到广泛的应用。

参考文献:

- [1] Sasaki H, Bala P K, Yoshida H. *Polymer*, 1995, 25; 4805.
- [2] Yoshida H, Zhang G Z, Kitamura T, Kawai T. *J Therm Anal Cal*, 2001, 64; 577.
- [3] Lauritzen J I, Hoffman J D. *J Appl Phys*, 1973, 44;4340.
- [4] Turnbull D, Fisher J C. *J Chem Phys*, 1949, 17;71.
- [5] Zhang G Z. *Miscibility of Polymer Blends Evaluated by Isothermal Crystallization Dynamics*. Japan: Tokyo Metropolitan University, 2003.
- [6] Leonard C, Halary J L, Monnerie L. *Polymer*, 1985, 26;1507.
- [7] Wang G M, Yan D Y, Bu H S. *Chin J Polym Sci*, 1998, 16(3);241.
- [8] Nishi T, Wang T T. *Macromolecules*, 1975, 8;909.
- [9] Bonnet M, Buhk M, Petemann J. *Acta Polym*, 1998, 49;174.
- [10] Bonnet M, Buhk M, Petemann J. *Polym Bull*, 1999, 42;353.
- [11] Woo E M, Lee M L, Sun Y S. *Polymer*, 2000, 41;883.
- [12] Watanabe T, Zhang G Z, Yoshida H, Kawai T. *J Therm Anal Cal*, 2003, 72; 57.
- [13] Doi M, Edwards S F. *The Theory of Polymer Dynamics*. Oxford: Clarendon Press, 1986, 191.
- [14] Zhang G Z, Yoshida H, Kawai T. *Polym Prepr Jpn*, 2002, 51(3);639.
- [15] Zhang G Z, Yoshida H, Kawai T. 8th European Symposium on Thermal Analysis and Calorimetry, Barcelona, Spain, 2002, 15.
- [16] Zhang G Z, Yoshida H, Kawai T. *Thermochimica Acta*, 2004, 416(1-2);79.
- [17] Utracki L A. *Polymer Alloys and Blends, thermodynamic and rheology*. Munich Vienna New York: Hanser Publishers, 1990, 13.
- [18] Deimede V A, Fragou K V, Koulouri E G et al. *Polymer*, 2000, 41;9095.

Research Advances on Miscibility of Semi-crystalline Polymer Blends Evaluated by Isothermal Crystallization Dynamics

ZHANG Gong-zheng

(School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The method is introduced in this paper, including its basic theory and analysis, which is used for evaluating compatibility of semi-crystalline polymer blends by isothermal crystallization dynamics using DSC. By this method, not only the mixing state but also the interaction of the polymer blends is determined from the relationship between the blend content and various rate constants. This method had been used successfully for the evaluation of the mixed state of PVDF/PMMA, sPS/aPS and Nylon⁶⁶/Nylon⁴⁸ blends. The obtained results were discussed in two aspects of the blend content dependent of the chemical potential difference and the crystal surface free energy.

Key words: Isothermal crystallization dynamics; Polymer blend; Miscibility; DSC