

从溶胀平衡研究玻璃态高聚物的凝聚缠结网络^{*}

于燕生^{**} 钱人元

(中国科学院化学研究所分子科学中心 高分子化学与物理国家重点实验室 北京 100080)

摘 要 在13~15℃室温条件下对聚苯乙烯(PS)颗粒在二氧六环/水混合溶剂中的溶胀情况进行目视观察,可以看到,当减小混合溶剂二氧六环/水中的水含量时,PS颗粒从玻璃态到溶胀的玻璃态、溶胀的高弹态、流体态的转变,与PS颗粒升温时从玻璃态到高弹态、流体态的转变相对应。选定混合溶剂二氧六环/水(水6.8 wt%)对一个单分散PS试样($M_w = 1.68 \times 10^5$)在30℃进行分相平衡和溶胀平衡的测定。分相平衡是先将PS/二氧六环/水(混合溶剂水含量6.8 wt%)体系加热到130℃使PS溶解成均相溶液,然后在冷却过程中分相,在30℃达分相平衡(30天)时,浓相高分子体积浓度 $\phi_p = 0.304$,稀相几乎为纯溶剂。从Flory-Huggins相平衡理论得出此体系的高分子-溶剂相互作用参数 $\chi = 0.63$ 。本工作使用的单分散PS试样在选定的混合溶剂,即二氧六环/水(水6.8 wt%)中,30℃时不能溶解只能溶胀,单分散PS颗粒淬冷试样(密度 $\rho_p = 1.0451 \text{ g/mL}$)到达溶胀平衡(80天)时浓相高分子体积浓度 $\phi_p = 0.308$ 。而此淬冷试样经在80℃热处理100 h后的老化试样($\rho_p = 1.0470 \text{ g/mL}$)达溶胀平衡(70天)时 $\phi_p = 0.312$ 。从溶胀过程中浓相体积变化曲线可知试样经在80℃热处理过程中凝聚网络趋向于更均一,更接近热处理温度下的平衡态,试样密度增大,网络产生了新的链间凝聚,物理交联密度增大(凝聚点间分子量减小)。从溶胀平衡理论并取 $\chi = 0.63$ (分相平衡)可得到淬冷试样的物理交联点间分子量 $M_c = 11.6 \times 10^4$,老化试样的物理交联点间分子量 $M_c = 6.9 \times 10^4$ 。实验结果说明溶胀过程及溶胀平衡的测定可以反映玻璃态高聚物中的凝聚网络结构的细节,而且非常敏感。

关键词 聚合物/溶剂体系,聚苯乙烯/二氧六环-水,溶胀平衡,凝聚缠结网络

在“高分子-溶剂体系”中,当溶剂能力差、高聚物分子量较大时,可能在温度-溶液浓度的相图上出现酒杯形分相线,只有浓(溶液)相是一个单相孤岛,与其平衡的稀(溶液)相几乎是纯溶剂,其他区域均是两相体系。这种溶剂已在前文^[1]聚苯乙烯-乙醚体系中命名为“非溶剂”。用聚苯乙烯玻璃态颗粒在“非溶剂”中的溶胀,可以得到玻璃态聚苯乙烯颗粒存在凝聚缠结网络的证据,物理交联点是分子链的局部排列相互作用使局部链段平行凝聚^[2],即称为凝聚网络。上述酒杯形相图的高分子-溶剂体系,实际上是同时存在上临界共溶温度(UCST)与下临界共溶温度(LCST)的体系,在UCST和LCST间是一相区。其UCST温度随着高聚物分子量的增大而迅速向高温移,而其LCST温度则迅速向低温移,当分子量大到一定程度时UCST与LCST相互交叠而成为酒杯形分相线。这种分相线一般用浊点法测定,所以称为浊点曲线(cloud point curve, CPC)^[3]。存在LCST的高分子-溶剂体系,其LCST温度区都接近溶剂的气-液相临

界温度^[4],溶液的混合焓变、混合体积改变和稀释焓均为负值^[3,4],可以认为高分子-溶剂体系都会有LCST,但溶剂的气-液相临温度如果很高,一般的实验观察不易达到此温度区而已。

前文^[1]也得到如下结论,即高聚物在“非溶剂”中观察到的浓相 V_c 是玻璃态凝聚网络的溶胀平衡结果,CPC分相线是溶液的分相平衡结果,两者不同。为了进一步论证这一结论,本文选用聚苯乙烯(PS)-二氧六环-水三元体系,其中二氧六环是PS的良溶剂,水是PS的非溶剂,改变二氧六环/水的比例,可以大幅度调节对PS的溶剂能力。该混合溶剂中二氧六环和水的密度接近,气-液相临温度高,在实验条件下只呈现UCST,所以在UCST温度以上是单相体系。但是三元体系也带来复杂性,在分相或溶胀中,浓相中二氧六环/水的比例与分相前或溶胀前的比例,很可能有所不同,浓相中更富集良溶剂二氧六环,本文着重论证玻璃态高聚物中存在凝聚网络的定性结论,分相或溶胀后浓相的溶剂/非溶剂组成尚未详细研究。

^{*} 2006-02-24 收稿,2006-04-13 修稿; ^{**} 通讯联系人, E-mail: qianyuan@iccas.ac.cn

1 实验部分

1.1 聚苯乙烯

1.1.1 单分散聚苯乙烯颗粒 单分散 PS, 南京大学化工学院产品 NPS-7, 绒毛状, $M_w = 1.68 \times 10^5$, $M_w/M_n = 1.02$, 为了方便地将试样引入溶胀管而避免引入时附着于管壁, 将绒毛状试样在二氧六环/水(含水为 6.8 wt%)混合溶剂中溶胀后在表面皿内用镊子将溶胀的 PS 成形为直径大约 1 mm, 长度大约 3 mm, 近于圆柱状的颗粒, 经用滤纸吸干表面的液体后, 用甲醇将颗粒内部的二氧六环和水抽提去除, 真空干燥后使用。

1.1.2 试样的热处理 上述成形的 PS 颗粒在 120℃加热 0.5 h 消除热历史后立即投入冰水中, 10 min 后取出, 经真空干燥, 即为淬冷试样, 30℃时密度 $\rho^{30} = 1.0451$ g/mL。淬冷试样再经 80℃加热 100 h 后自然冷却至室温, 即为物理老化试样,

密度 $\rho^{30} = 1.0470$ g/mL。

1.1.3 多分散聚苯乙烯颗粒 商品, 颗粒约重 50 mg, $M_n = 1.65 \times 10^5$ 。

1.2 试剂

二氧六环, 北京化工厂 AR 试剂, 经精馏取 101℃的馏分使用。水, 蒸馏水经再蒸馏后使用。

1.3 实验方法

所用仪器和实验方法同前文^[1]。

2 结果与讨论

2.1 溶胀过程的观察

首先对 PS 在各种组成的二氧六环-水体系中的溶胀行为进行了定性的观测。所用试样是一个多分散 PS 颗粒产物 ($M_n = 1.65 \times 10^5$), 每次投入二颗到混合溶剂中, 在室温 (13 ~ 15℃) 下溶胀一定时间后, 对其外观状态进行目视观察, 结果如表 1。

Table 1 Swelling behavior of 2 PS granules in a series of dioxane/water mixed solvents at 13 ~ 15℃

Water/dioxane (Vol %)	Swelling time (h)	Concentrated phase after swelling	Appearance of the granules
0	15	Homogeneous, transparent	Dissolved, 1 phase
5	13	Transparent fluid	2 Phases, no intergranular surface
10	21	(Same as above)	
15	58	Semi-transparent fluid	2 Truncated spheres in merging
20	95	Semi-transparent granules	2 Spheres
25	144	(Same as above)	
30	> 23	Semi-transparent granules	Original appearance
35	> 23	(Same as above)	
40	> 23	Transparent granules	Original appearance
45	> 23	(Same as above)	
50	> 23	(Same as above)	

从高分子凝聚态的观点看, 在溶胀过程中 PS 颗粒其外观状态的改变反映 PS 凝聚态的变化。当二氧六环-水混合溶剂从非溶剂 (水 ≥ 40 Vol%) 逐渐到不良溶剂 (水 30 Vol% ~ 5 Vol%) 再到良溶剂 (水 0%) 变化时, 可以看到在各溶剂组成下所能达到的溶胀颗粒状态。当混合溶剂中水含量 ≥ 40 Vol%, PS 颗粒外貌与原始颗粒几无变化, 仍保持透明, 可能只有极小溶胀。当溶剂中水含量 35 Vol% ~ 30 Vol% 时, 颗粒有微溶胀, 半透明, 颗粒仍保持溶胀前形状, 是溶胀的玻璃态。溶剂中水含量在 25 Vol% ~ 20 Vol% 时, 呈半透明, 颗粒已不能保持溶胀前形状, 但颗粒间仍有界面, 是溶胀的高弹态。溶剂中水含量在 10 Vol% ~ 5 Vol% 时, 浓相已是透明的流体, 是粘流态浓溶液。溶剂中水含量 15 Vol% 时, 溶胀颗粒间已无界面, 呈半透明

流体的浓相。溶胀颗粒呈半透明, 说明是光学非均匀相, 可能正好反映玻璃态和高弹态时凝聚网络点的结合能是不均一的, 如前文^[1]所述, 用单一溶剂进行溶胀, 观察到在溶胀过程中, 溶胀是步进行的, 可以设想这也会引致三元体系中各步溶胀相的二氧六环/水比例可能略有差异, 而二氧六环 ($n_D^{20} = 1.4224$) 与水 ($n_D^{20} = 1.3330$) 的折光指数是不同的, 因此溶胀相可能有折光指数略微不同的微区从而呈现光学非均匀相, 变为半透明。到流体流动相时光学非均匀微区因流动而消失又变为透明。实验观察清楚地说明 PS 玻璃态颗粒在溶剂能力逐渐变好的混合溶剂中溶胀时, 溶胀体积逐渐增大, 即浓相的高分子浓度逐渐减小, PS 颗粒从玻璃态转变为高弹态, 再转变为流体态, 与 PS 玻璃态颗粒在升温时转变为高弹态, 然后转变为

流体态完全相对应. PS 玻璃态颗粒在高弹态热压成片后外观上已看不出颗粒外貌, 但微观上仍然保持颗粒界面, 当升温到玻璃化转变温度以上会重现颗粒与界面^[4], 只有在流体态下加工成形时颗粒界面才会消失^[5]. 升温 and 溶剂均能解开缠结网络, 说明链的网络结点是凝聚本质而非拓扑本质^[2].

2.2 聚苯乙烯在二氧六环/水(水 6.8 wt%)混合溶剂中的分相平衡

为了论证溶胀平衡与分相平衡有所不同, 需要选取合适的混合溶剂中二氧六环与水的比例, 使单分散 PS 颗粒试样在 30℃ 只溶胀而不溶解, 但加热到较高温度时可以溶解成均匀的单相溶液, 在冷却中分相. 溶胀平衡和分相平衡都在封管的条件下进行, 初步的实验说明单分散 PS 颗粒试样在二氧六环/水(水 5.61 wt%)中, 30℃ 就能顺利溶解, 而在二氧六环/水(水 6.80 wt%)中, 40℃ 以下只能溶胀而不能溶解, 加热到 130℃ 可以溶解成透明的单相溶液. 以下分相平衡和溶胀平衡实验均在 30℃ 二氧六环/水(水 6.80 wt%)混合溶剂中进行测定, 结果如表 2 所示.

Table 2 Volume fraction of the polymer in the concentrated phase, ϕ_p'' , at swelling equilibrium and at phase separation equilibrium of monodisperse PS granules in dioxane/water (6.8 wt%) at 30℃

Sample	Swelling equilibrium		Phase separation equilibrium after dissolution at 130℃, phase separation on cooling
	Quenched	Sub- T_g annealed	
ρ_p (g/mL)	1.0451	1.0470	
V_s (mL/g PS)	3.11	3.06	3.15
ϕ_p''	0.308	0.312(0.313*)	0.304

* Calculated from $\rho_p = 1.0451$

单分散 PS 颗粒试样在二氧六环/水(水 6.80 wt%)中经加热到 130℃ 溶解成单相溶液后, 移入 30℃ 恒温水槽, 在冷却过程中发生相分离, 达到分相平衡时每克试样的浓相体积 $V_s = 3.15$ mL/g PS, 即浓相体积浓度 $\phi_p'' = 0.304$ (见表 2). 从单相溶液冷却分相, 稀相和浓相都是流体态, 分相过程在 30 天内即达平衡.

单分散 PS 试样在二氧六环/水(水 6.80 wt%)中经加热到 130℃ 溶解成单相溶液后, 任其自然冷却中粗略地观察最初出现混浊的浊点温度的溶液浓度依赖性, 可以定性地说此三元溶液体系有最高共溶温度 UCST.

2.3 聚苯乙烯颗粒在二氧六环/水(水 6.8 wt%)混合溶剂中的溶胀平衡

单分散 PS 颗粒的淬冷试样在 30℃ 溶胀时, 达到溶胀平衡的过程中每克试样的浓相体积 $V_s(t)$ 数据如图 1, t 为测定的溶胀时间, 以颗粒溶胀成外观均匀的浓相, 出现浓相与稀相间的弯月面, 作为溶胀开始测定的时间, $t = 0$. 由 V_s 值可计算浓相的高分子的体积分数 $\phi_p'' = (V_s \rho_p)^{-1}$, ρ_p 是高聚物的密度. 溶胀过程中 $V_s(t)$ 是按许多步的阶跃式增加的, 与在“非溶剂”乙醚中的溶胀情况相似, 但没有观察到前文中 V_s 值大起大落的第二阶段^[1]. 达到溶胀平衡时(80 天)的 $V_s = 3.11$ mL/g PS, 即 $\phi_p'' = 0.308$ (见表 2). 如果与相同 PS 试样 30℃ 时在乙醚中溶胀平衡值 $V_s = 2.74$ mL/g PS ($\phi_p'' = 0.349$)、在丙酮中溶胀平衡值 $V_s = 2.16$ mL/g PS ($\phi_p'' = 0.443$) 相比较, 可知对 PS 溶剂能力强弱次序是二氧六环/水(水 6.80 wt%) > 乙醚 > 丙酮.

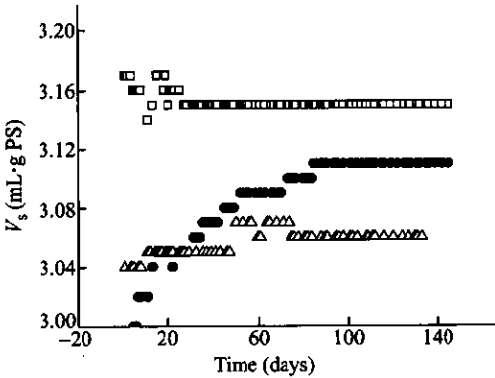


Fig. 1 Comprasion of the phase separation equilibrium of monodisperse PS (□) and swelling equilibrium of quenched (●) and sub- T_g annealed (△) monodisperse PS in dioxane/water (6.8 wt%) .

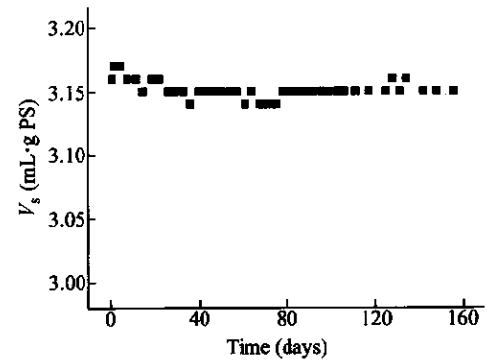


Fig. 2 Phase separation equilibrium of quenched monodisperse PS after swelling equilibrium

从所得 $\phi_p'' = 0.308$ (溶胀平衡) 与 $\phi_p'' = 0.304$ (分相平衡) 来看两者相差不大, 但作者等认为这差异是真实的, 在实验重复性误差范围之外. 单分散 PS 颗粒的淬冷试样在 30°C 溶胀, 达到平衡后按照 2.2 节所述分相平衡实验的操作, 将该溶胀平衡体系加热到 130°C , 溶解成单相溶液后立即移入 30°C 恒温水槽, 在冷却过程中发生相分离, 如图 2 所示达到平衡时每克试样的浓相体积 $V_c = 3.15 \text{ mL/g PS}$, 即浓相体积浓度 $\phi_p'' = 0.304$, 与 2.2 所述分相平衡的数据相同, 从而实验也证明 $\phi_p'' = 0.308$ (溶胀平衡) 与 $\phi_p'' = 0.304$ (分相平衡) 差异的真实性.

按照 Flory-Huggins 理论, 分相平衡时

$$\phi_p' \approx 0$$

$$\ln(1 - \phi_p'') + \phi_p'' + \chi \phi_p''^2 = 0$$

从 $\phi_p'' = 0.304$ (分相平衡) 可得高分子-溶剂相互作用参数 $\chi = 0.63$. 从溶胀平衡理论看, 上式条件即高分子凝聚网络的物理交联点间分子量 $M_c \rightarrow \infty$ 的情况.

另一个试样是淬冷试样经在 80°C 热处理 100 h 后的物理老化试样, 30°C 时在二氧六环/水 (水 6.80 wt%) 中的溶胀平衡 (70 天) 值 $V_c = 3.06 \text{ mL/g PS}$, 即 $\phi_p'' = 0.312$, 也列在表 2 中, 这结果是合乎意料的. 结淬冷试样经在 T_g 以下热处理后应使低结合能的凝聚网络结点, 同时形成新的较高结合能的凝聚网络结点. 从图 1 还可以看出, $t = 0$ 时浓相体积即达 3.04 mL/g PS , 而淬冷样 $t = 0$ 时,

浓相体积为 2.99 mL/g PS , 而且物理老化样到达溶胀平衡前的步跃数比淬冷样大为减少. 达溶胀平衡时

$$\phi_p'' = 0.312 \text{ (老化试样)} >$$

$$\phi_p'' = 0.308 \text{ (淬冷试样)}$$

如果 PS 在二氧六环/水 (水 6.80 wt%) 中的 χ 取值分相平衡时的 $\chi = 0.63$, 可从溶胀平衡理论^[6]

$$- [\ln(1 - \phi_p'') + \phi_p'' + \chi \phi_p''^2]$$

$$= (\rho_p V_1 / M_c) (\phi_p''^{1/3} - \phi_p''/2)$$

式中 V_1 是溶剂的克分子体积, 取二氧六环的 $V_1 = 82 \text{ mL}$, 得到 M_c (淬冷试样) $= 11.6 \times 10^4$, M_c (老化试样) $= 6.9 \times 10^4$, 看来计算结果是合理的, 虽然并不一定精确, 但给了我们玻璃态高聚物中凝聚网络结构一个粗略的定量概念. 如前所述, 实验证明溶胀平衡 ϕ_p'' 与分相平衡 ϕ_p'' 相差不大, 但这差异确是真实的, 所以需要注意的是, 上述将分相平衡时的 $\chi = 0.63$, 用到溶胀平衡理论^[6] $- [\ln(1 - \phi_p'') + \phi_p'' + \chi \phi_p''^2] = (\rho_p V_1 / M_c) (\phi_p''^{1/3} - \phi_p''/2)$ 中, 计算得到的 M_c 不一定精确.

PS 试样在 80°C 热处理 100 h 的过程使玻璃态中的凝聚网络发生了新的链间凝聚 (密度增大), 并使网络趋向于更均一, 更接近热处理温度下的平衡态, 网络物理交联密度增大 (凝聚点间分子量减小), 引致物理老化试样在 DSC 测定中出现 T_g 附近的解凝聚吸热峰^[2]. 这些结果说明溶胀的过程及溶胀平衡的测定可以反映玻璃态高聚物的凝聚网络的结构细节, 而且非常敏感.

REFERENCES

- 1 Yu Y S, Qian R Y. Chin J Chem, 2002, 20: 1154 ~ 1161
- 2 Qian R Y. Perspectives on the Macromolecular Condensed State. Singapore: World Scientific Publ Co., 2002. 41 ~ 49; 55 ~ 59; 59 ~ 66
- 3 Patterson D. Macromolecules, 1969, 2: 672 ~ 677
- 4 Fruman P I, Rowbinson J S. Polymer, 1960, 1: 20 ~ 26
- 5 Smith D R. In: Keinath S E, Miller R I, Rieke J K, eds. Order in Amorphous State of Polymers. New York: Plenum, 1985. 271
- 6 Flory P J. Principles of Polymer Chemistry. Ithaca: Cornell University Press, 1953. 579

STUDIES ON THE COHESIONAL ENTANGLEMENT NETWORK OF POLYMERS IN GLASS STATE BY EQUILIBRIUM SWELLING

YU Yansheng, QIAN Renyuan

(State Key Laboratory of Polymer Chemistry and Physics, Center for Molecular Science,
Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080)

Abstract Equilibrium swelling in a non-solvent is a simple experimental method to reveal the cohesional entanglement network structure present in an amorphous polymer in its glassy state. In the present work results of visual observation of the swelling behavior of two PS granules in a series of dioxane/water mixed solvents are presented. On decreasing the water content in the mixed solvent a change of physical state of the PS granules from glassy state (water in dioxane ≥ 40 Vol%) to swollen glassy state (water in dioxane 35 Vol% ~ 30 Vol%), to swollen rubbery state (water in dioxane 25 Vol% ~ 20 Vol%) and to fluid state (water in dioxane 10 Vol% ~ 5 Vol%) was observed. It corresponds to the change from glassy state to rubbery state and to fluid state on raising temperature of the granules. Base on these observations a mixed solvent of dioxane/water (water 6.8 wt%) was chosen for equilibrium swelling and phase separation equilibrium measurements for a monodisperse PS sample of $M_w = 1.68 \times 10^5$ at 30°C. In this mixed solvent PS granule can only swell but not dissolved. For the phase separation equilibrium the PS granule in the mixed solvent was first brought to 130°C (in a sealed tube) to become a homogeneous single phase solution, then phase separation occurred on cooling and phase separation equilibrium at 30°C was reached in 30 days to give a volume fraction of the polymer in the concentrated phase $\phi_p'' = 0.304$. The dilute phase is practically the pure solvent. Monodisperse PS granules quenched from being heated to 120°C for 30 min to erase thermal history of the sample ($\rho_p = 1.0451$ g/mL) reached a swelling equilibrium in the mixed solvent in 80 days to give $\phi_p'' = 0.308$. This quenched PS granules after being subjected to a sub- T_g annealing at 80°C for 100 days ($\rho_p = 1.0470$ g/mL) reached swelling equilibrium in the mixed solvent in 70 days to give $\phi_p'' = 0.312$. From the curve of increasing volume of the swollen phase $V_s(t)$, in mL/g PS, during the equilibrium swelling process it could be inferred that during sub- T_g annealing the cohesional network structure in the PS glass became more uniform, being closer to the equilibrium state at the annealing temperature, the van der Waals crosslinking density was increased, with tighter inter-chain cohesion resulting in higher density of the glass. If we take the polymer-solvent interaction parameter $\chi = 0.63$ obtained from phase separation equilibrium measurement, we obtained the molar mass between crosslinking points of the network, $M_c = 11.6 \times 10^4$ for the quenched sample, and $M_c = 6.9 \times 10^4$ for the annealed sample from Flory theory of network swelling. The experimental results clearly indicate that swelling process and swelling equilibrium measurements in a very poor solvent can offer a rather sensitive way to obtain some idea about the structure details of the cohesional network in polymer glassy state.

Key words Polymer/solvent system, PS/dioxane-water, Equilibrium swelling, Cohesional entanglement network