

流变学方法测定共混物相图及其分辨尺度探讨*

李润明¹ 俞 炜² 周持兴^{2**}

(¹河南大学化学化工学院 开封 475004) (²上海交通大学化学化工学院 上海 200240)

摘 要 应用小振幅振荡剪切(SAOS)和小角激光散射(SALS)测定了苯乙烯-马来酸酐共聚物/聚甲基丙烯酸甲酯(SMA/PMMA)共混体系相分离温度,并分析了动态储能模量对频率响应的敏感程度以及不同测试方法在相分离判据方面的差别.认为前者是造成由不同的测试频率得到的相边界之间存在差异的原因,而SAOS与SALS得到的相边界不同则缘于后者.通过评估不同温度下分散相的尺度,发现选择合适的测试频率进行SAOS测试可以得到比SALS法更小的分辨尺度.

关键词 流变学方法, 相图, 分辨尺度

具有最高临界相溶温度(UCST)或最低临界相溶温度(LCST)的共混体系在不同的温度下会表现为相容或相分离,这种从相容到相分离的转变必然导致其物理性能的改变.在众多物理性能中,流变性能一直倍受关注,这是因为它不仅可以为加工成型设计提供必要参数,而且还能够得到材料内部结构方面的信息^[1~3].研究表明,相分离体系在低频末端区表现出显著的弹性,从而导致时温叠加(TTS)对其不再有效^[4~13].这些由相分离所导致的流变学特征反过来也被用来表征共混体系的相容性,甚至是探测相分离温度^[11,13~17],通常用动态温度扫描曲线上储能模量的斜率突变点对应的温度来作为相分离温度.该方法的优点是制样简单、测试简便,近年来受到了越来越多的重视.但在应用流变学方法测定具有LCST相行为共混体系的相图时,较低的频率下测试得到的相分离温度常低于由浊度法或小角光散射方法得到的浊点,而在较高频率下测试得到的结果则刚好相反^[18],造成这一差异的原因到目前为止尚不得而知.另外,作为一种相分离的测试手段,流变学方法的探测尺度也是未知的.本文报道了针对这些问题所进行的尝试性探讨.

1 实验部分

1.1 原料

苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA),中国石化上海石油化工研究院产品, $M_w = 159200$, $M_w/M_n = 1.68$,其中马来酸酐(MA)的质量分数 12%;聚甲

基丙烯酸甲酯(PMMA G66):德国 BASF 产品, $M_w = 36000$, $M_w/M_n = 2.01$.

1.2 均相样品的制备

不同质量比的 PMMA 和 SMA 在转矩流变仪中进行熔融共混,温度 180℃,转速 40 r/min,填充系数 75%,共混过程到扭矩基本不变止,大约 15 min.然后在平板压机上 180℃下模压,得到 2 mm 厚的透明薄片.

1.3 测试方法

共混体系的浊点用配有发射波长为 632.8 nm 的 He-Ne 激光发生器的小角光散射(SALS)仪测定.小振幅振荡剪切(SAOS)测试在配有直径 25 mm 平行板夹具的 Gemini200HR 旋转流变仪上进行.SALS 和 SAOS 动态温度扫描测试所用的升温速率均为 1 K/min.

2 结果与讨论

2.1 相分离温度的测定

通常 G' 只有在较低的频率下才对相分离有着敏感响应,因此选择较低的测试频率也是必须的.但采用的频率过低必然导致单点采集数据的时间过长从而不能实时跟踪相分离的发生,因此,测试频率也不能过低.这里选择的测试频率分别为 0.1 rad/s 和 0.4 rad/s,相应单点的采集时间分别为 63 s 和 16 s.

图 1 给出了质量比分别为 20/80 和 50/50 的 SMA/PMMA 共混体系的动态温度扫描曲线,扫描

* 2007-09-18 收稿,2007-12-03 修稿;国家自然科学基金(基金号 20204007、20490220、20474039)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: cxzhou@sjtu.edu.cn

温度范围 180 ~ 240℃ (从均相区升温到相分离区),施加的应变幅度为 5% (线性范围).由图可以看出,动态储能模量先是随着温度的升高而降低,这是由于链段活动能力增加的缘故^[6] 随着温

度的继续升高,动态储能模量曲线随后发生了偏折,表明体系的相行为发生了变化,即发生了相分离,这一转折点处的温度通常被标记为相分离温度^[11,14,16,17].

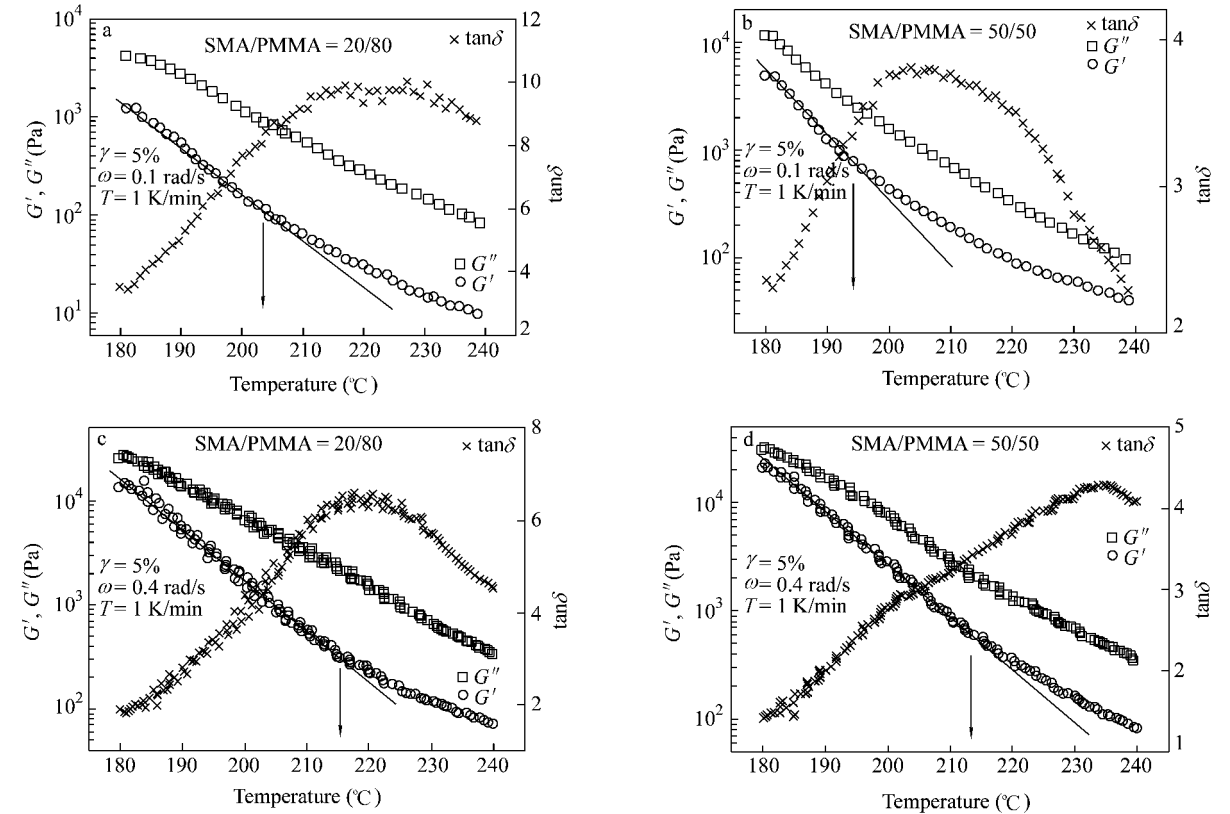
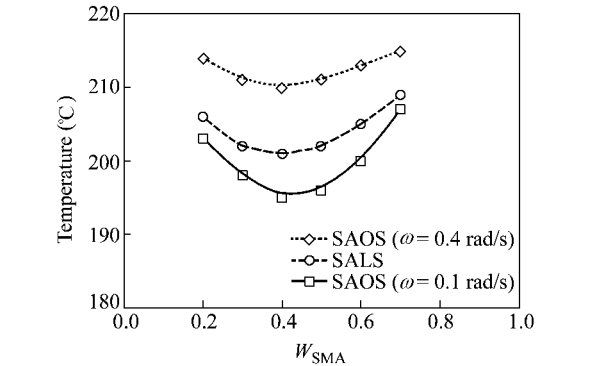


Fig. 1 The temperature dependence of dynamic viscoelasticity of SMA/PMMA blend

由类似上述测试得到的不同质量比的 SMA/PMMA 共混体系的相分离温度绘于图 2,该图同时也列出了由 SALS 测试得到的相分离温度.由图可以看出,由动态温度扫描所得到的相分离温度明显依赖于测试所应用的频率,对所有的组成,低频测试得到的相分离温度均低于高频测试的结果.

在对聚苯乙烯(PS)/聚乙烯基甲基醚(PVME)共混体系的研究中,Madbouly 等^[18] 把这一“低频低,高频高”的现象归于剪切效应,即存在低频时剪切诱导相分离和高频时剪切诱导相容作用,但没有给出直接的证据. Matsuzaka 等^[19] 应用小角光散射技术在线检测了振荡剪切中聚丁二烯(PB)/聚异戊二烯(PI)共混体系的相行为.结果却表明小振幅低频振荡剪切并不改变对该体系的相边界,也就是说线性范围内的低频测试本身并不改变相分离温度.因此,在没有直接的实验证据下,就将这一现象归为“振荡测试改变了相边界”并不能令人信服.

需要指出的是,不同的测试手段所依据的相分离的判据是不同的,这一点在以往的研究中常常被忽略.流变学方法在测定相图时的判据是动态储能模量对温度曲线斜率的突变.动态储能模量数值的大小是与测试频率相关的,而且相分离导致的显著的弹性也只表现在低频区.这表明在



2 The comparison of phase diagrams obtained by SALS and SAOS

不同的测试频率下,动态粘弹性对相分离响应的敏感程度是不同的.如果一定组成的共混体系在某一温度下相分离前和相分离后的动态模量都已知的話,那么就可以考察动态模量对相分离响应程度的频率依赖性.

共混体系相分离后的动态模量是可以通过实验测定直接得到的,但同温度下相分离前的动态模量却无法通过实验测定得到.然而已有不少可以很好地描述均相共混体系的粘弹性与其组分之间关系的混合规则^[20].于是相分离前的动态模量,就可以利用纯组分的动态模量数据和相容体系的混合规则来进行估算.考虑到双蠕动模型^[21]的适用性,这里采用由该模型得到的混合规则来预测该共混体系在相分离前的粘弹性,均相共混体系的动态模量与其组分之间的关系可以表示为

$$G'_{\text{mix}}(\omega) = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \phi_i \phi_j G_{p,i}^{1/2} G_{p,j}^{1/2} \left\{ 1 + \frac{1}{4} \left[\left(\frac{G_{p,i}}{G'_{\text{mix}}(\omega)} - 1 \right)^{1/2} + \left(\frac{G_{p,j}}{G'_{\text{mix}}(\omega)} - 1 \right)^{1/2} \right]^2 \right\}^{-1} \quad (1)$$

$$G''_{\text{mix}}(\omega) = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^2 \phi_i \phi_j G_{p,i}^{1/2} G_{p,j}^{1/2} (G_{ij} + 1/G_{ij})^{-1} \quad (2)$$

式中 G'_{mix} 和 G''_{mix} 分别为均相共混的储能和损耗模量; ω 为频率; ϕ_i 、 ϕ_j 为 i 、 j 共混组分的体积分數; $G_{ij} = \frac{G_{p,i} - G'_i(\omega)}{2G'_i(\omega)} + \frac{G_{p,j} - G'_j(\omega)}{2G'_j(\omega)}$; $G_{p,i}$ 、 $G_{p,j}$ 为共混组分的平台模量, G'_i 、 G'_j 为共混组分的储能模量.

定义 $\Omega \equiv (G'_b - G'_{\text{mix}})/G'_{\text{mix}}$ 来表示动态储能模量对相分离响应的敏感程度(这里 G'_b 是相分离后的动态模量).图3列出了在 220℃ 下该共混体系的动态储能模量对相分离响应的敏感程度.

在一定温度下,当相分离达到平衡时,相结构基本不再变化.因此,在图3中不同频率下的响应是基于相同程度的相分离的.从图3可以看出,对于相同程度的相分离,不同的测试频率下 G' 响应的敏感程度是不同的,应用的频率越低 G' 的响应越敏感.从测试的角度看,只有当 Ω 大到一定的程度才能被分辨出来.那么基于几乎相同大小的可观信号,在不同的测试频率下探测到的相分离,其相分离的程度实际上是不相同的.因此,应用不同的测试频率必然得到不同的测试结果.

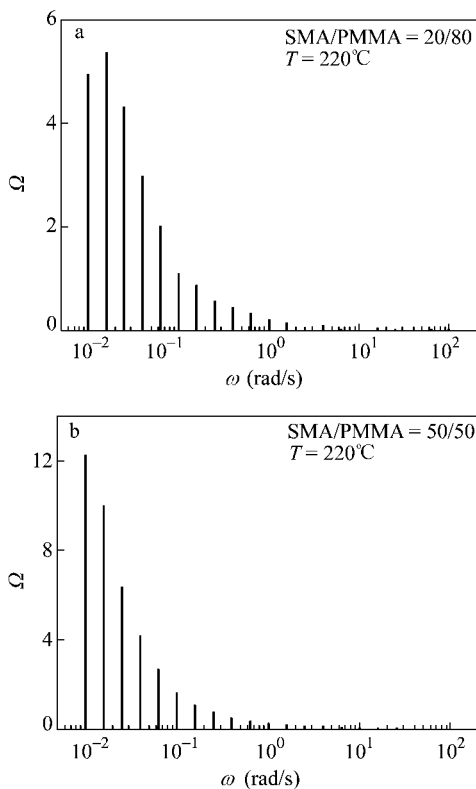


Fig. 3 The relative derivation of G' due to phase separation

2.2 流变学方法分辨尺度的探讨

从图2上还可以看到,流变学方法与小角光散射方法得到的相图也不一致,在测试频率为 0.1 rad/s 时,由 SAOS 测试得到的相分离温度低于由 SALS 测试得到的结果;而在测试频率为 0.4 rad/s 时,则刚好相反.既然无论是 SAOS 测试还是 SALS 测试所用的升温速率都是 1 K/min,那么可以肯定这一现象不是由升温因素引起的.

理论意义上的相溶是指共混组分达到分子水平或链段层次的混合,但在实践中相容性的界定与测试方法的判断依据和分辨尺度是密切相关的.小角光散射测试相分离的判断依据是散射强度的突变,流变学方法则依据的是动态储能模量对温度曲线斜率的突变.相分离发生时,只要相区的尺寸大于所用光波的波长,散射就会发生,因此,小角激光散射在测定相图时的响应信号直接反映了相区尺度的变化,其分辨尺度取决于所用光波的波长.而相分离所导致的动态储能模量增加则是界面张力和界面面积(后者可以间接反映相区尺寸)两个因素共同作用的结果,因此,流变学方法在测定相分离温度时并不直接反映出相区尺度的变化.尽管如此,作为一种探测手段,如果其分辨尺度未知的话,那么就很难被推广和应用.

Palierne 模型^[22]可以很好地描述具有“海-岛”相结构共混体系的粘弹性质,因此也可以利用这一模型来估算“岛”相的尺度.由于只是为了估算,因此这里采用简化版的 Palierne 模型^[23]

其中 $H^*(\omega) = \frac{4(\Gamma/R_d)[2G_m^*(\omega) + 5G_d^*(\omega)] + [G_d^*(\omega) - G_m^*(\omega)][16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)]}{40(\Gamma/R_d)[G_m^*(\omega) + G_d^*(\omega)] + [2G_d^*(\omega) + 3G_m^*(\omega)][16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)]}$

这里 G_b^* 、 G_m^* 和 G_d^* 分别为共混体系、连续相和分散相的复数模量; ϕ_d 为分散相的体积分数; Γ 为界面张力; R_d 为分散相的半径.两相的组成及其体积分数可从相图上利用杠杆规则得到^[3](体积分数由质量分数换算得到),两相的动态模量由纯组分的动态模量通过双蠕虫模型加和规则^[20](见公式(1)和(2))得到,界面张力用 Helfand 等^[24]提出的方法由共混组分的相互作用参数计算得到(所需的相互作用参数取自文献^[25]).

由图 2 可知,对于初始组成为 30/70 的 SMA/PMMA 共混体系来说,210℃ 和 200℃ 分别介于由小角激光散射得到的相分离温度和由测试频率分别为 0.4 rad/s 或 0.1 rad/s 的小振幅振荡剪切得到的相分离温度之间,因此,通过评估这两个温度下的相分离体系的“岛”相尺度,就可以估算出这两个测试频率下的分辨尺度.

图 4 分别给出了用 Palierne 模型拟合质量比为 30/70 的 SMA/PMMA 相分离体系在 210℃ 和 200℃ 下的结果.拟合得到的 Γ/R 分别为 180 Pa 和 660 Pa,对应温度下的界面张力分别为 0.13 和 0.066 mN/m.由此可以估算出对应温度下“粒子”的半径分别为 720 nm 和 100 nm.而小角光散射技术的分辨尺度约为 500 nm,正好介于二者之间.因此有理由认为,在对当前体系的测试中,当测试频率为 0.1 rad/s 时,流变学方法的分辨尺度要比小角光散射技术的分辨尺度小;而当测试频率为 0.4 rad/s 时,流变学方法的分辨尺度则比后者大.

综上所述可以看出,应用 SAOS 测定相分离温度时,不同的测试频率下所得结果的不一致是

$$G_b^*(\omega) = G_m^*(\omega) \frac{1 + 3\phi_d H^*(\omega)}{1 - 2\phi_d H^*(\omega)} \tag{3}$$

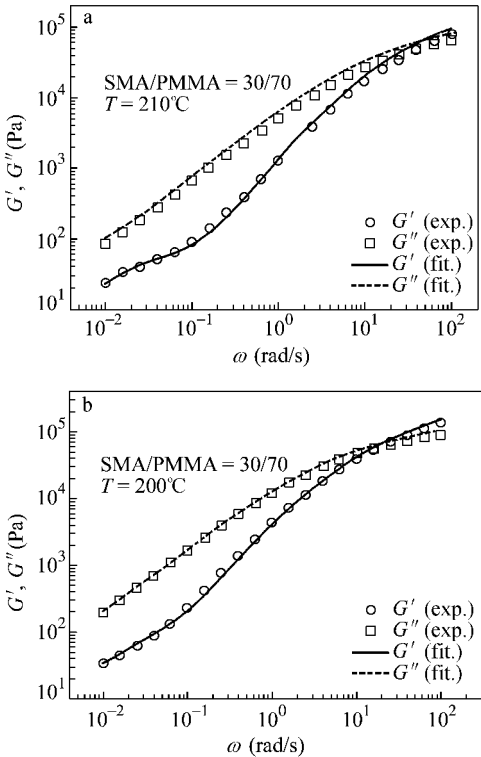


图 4 210 和 200℃ 下 SMA/PMMA 相分离体系的动态模量

由于不同测试频率下动态储能模量对相分离的敏感程度不同所造成的,较小的测试频率有较高的灵敏度.而由 SAOS 得到的相分离温度与 SALS 得到的结果不同则缘于两种测试方法所采用的相分离判据不同从而导致二者的分辨尺度不同.通过理论模型估算可知,选择合适的测试频率,SAOS 技术可以得到比 SALS 技术更小的分辨尺度.

REFERENCES

1 Zheng Q,Zuo M.Chinese J Polym Sci,2005,23 341 ~ 354
2 Li R M,Yu W,Zhou C X.J Macromol Sci,Part B Phys,2006,45 889 ~ 898
3 Li R M,Yu W,Zhou C X.Polymer Bulletin,2007,59 545 ~ 554
4 Ajji A,Choplin L,Prud homme R E.J Polym Sci,Part B Polym Phys,1988,26 2279 ~ 2289
5 Kapnistos M,Hinrichs A,Vlassopoulos D,Anastasiadis S H,Stammer A,Wolf B A. Macromolecules,1996,29 7155 ~ 7163
6 Vlassopoulos D. Rheologica Acta,1996,35 556 ~ 566
7 Kim J K,Son H W. Polymer,1999,40 6789 ~ 6801
8 Zheng Q,Du M,Yang B B,Wu G. Polymer,2001,42 5743 ~ 5747
9 Bousmina M,Lavoie A,Riedl B. Macromolecules,2002,35 6274 ~ 6283
10 Madbouly S A,Ougizawa T.J Macromol Sci,Part B Phys,2002,B41 271 ~ 287
11 Sharma J,Clarke N.J Phys Chem B,2004,108 13220 ~ 13230
12 Li R M,Yu W,Zhou C X. Polymer Bulletin,2006,56 455 ~ 466
13 Li Runming(李润明),Yu Wei(俞伟),Zhou Chixing(周持兴). Chemical Journal of Chinese Universities(高等学校化学学报),2006,27 166 ~ 169
14 Kapnistos M,Vlassopoulos D,Anastasiadis S H. Europhysics Letters,1996,34 513 ~ 518
15 Chopra D,Kontopoulou M,Vlassopoulos D,Hatzikiriakos S G. Rheologica Acta,2002,41 10 ~ 24
16 Niu Y H,Wang Z G. Macromolecules,2006,39 4175 ~ 4183
17 Li R M,Yu W,Zhou C X.J Macromol Sci,Part B Phys,2007,46 1051 ~ 1062
18 Madbouly S A,Ougizawa T. Macromol Chem Phys,2004,205 1222 ~ 1230
19 Matsuzaka K,Jinnai H,Koga T,Hashimoto T. Macromolecules,1997,30 1146 ~ 1152
20 Utracki L A. Polymer Blend Handbook. Netherlands Kluwer Academic,2003. 482 ~ 483
21 des Cloizeaux J. Macromolecules,1990,23 3992 ~ 4006
22 Palieme J F. Rheologica Acta,1990,29 204 ~ 214
23 Graebling D,Muller R,Palieme J F. Macromolecules,1993,26 320 ~ 329
24 Helfand E,Bhattacharjee S M,Fredrickson G H.J Chem Phys,1989,91 7200 ~ 7208
25 Brannock G R,Barlow J W,Paul R. J Polym Sci,Part B Polym Phys,1991,29 413 ~ 429

RHEOLOGICAL DETERMINATION OF PHASE DIAGRAM OF
POLYMER BLENDS AND ITS RESOLVING SIZE

LI Runming¹, YU Wei², ZHOU Chixing²

(¹ College of Chemistry and Chemical Engineering, Henan University, Kaifeng 475004)

(² College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract A partially miscible polymer blend can be homogeneous or heterogeneous depending on its composition and temperature. The phase-separated blend and its homogeneous counterpart have different internal structures and thus show different viscoelastic properties, which have received considerable attention in the past few decades. It has been found that the homogeneous blends, as their constituents, typically exhibit simple thermorheological behavior, and their rheological functions at different temperatures can fall on the same curve using time-temperature superposition (tTS); on the other hand, the phase-separated blends display pronounced elasticity in the terminal region, which makes the tTS principle invalid for them, and show thermorheological complexity. Such enhanced elasticity causes a discontinuity in the temperature dependence of the storage modulus at low frequencies. These characteristic fingerprints, in turn, have been used not only for characterizing the miscibility of partially miscible polymer blends but also even for quantitatively estimating the phase boundary. The phase separation (binodal) temperatures were marked by a change in the slope of the curve of the dynamic storage modulus versus temperature. However, the apparent phase separation temperatures obtained by rheological tests are frequency dependent, and

lower or higher than the binodal temperatures detected by other methods such as turbidity method when lower and higher frequency is applied, respectively. There is still no general knowledge on what causes these divergences. In addition, it is unknown that what size of domains the rheological method can resolve up to now. Experiments and discussion in this paper tries to overcome these problems. The phase separation temperatures of partially miscible poly(styrene-*co*-maleic anhydride)/poly(methyl methacrylate) blends have been determined using small amplitude oscillatory shear (SAOS) test by dynamic frequency sweep mode and using small angle light scattering (SALS) method. It has been found that, as reported in the literatures, the phase separation temperatures obtained by rheological methods are frequency dependent and lower or higher than those obtained by SALS measurements when a frequency of 0.1 or 0.4 rad/s is applied. The relative increases of the storage moduli of the phase-separated blends at different frequencies are compared at the same temperature, where the dynamic moduli of the phase-separated blends were obtained by rheological measurements, and those of their homogeneous counterparts were evaluated by the double reptation model. The results indicate the enhanced storage modulus caused by the phase separation at lower frequency is more sensitive than that at higher frequency. In order to probe resolution scale of rheological method for determining phase separation temperature, the Parlieme model was applied to evaluate the size of droplets. The results indicate that, in the present case, rheological measurements at 0.1 rad/s and 0.4 rad/s frequencies can resolve the size of domains over a 100 nm and 700 nm scales, respectively. According to these results, we argue that the divergence between the rheological binodal curves at different frequencies is attributed to the different sensitivity of rheological measurements at different frequencies, and compared with the size of domains over a 500 nm scale resolved by small angle light scattering, the rheological method can be more sensitive when the lower frequency is applied.

Keywords Rheological method, Phase diagram, Resolving size