

PMMI/PVDF 共混体系相分离的时温依赖性*

胡慧霞¹ 上官勇刚^{1**} 左 敏^{1,2**} 郑 强¹

(¹ 浙江大学高分子科学与工程学系 高分子合成与功能构造教育部重点实验室 杭州 310027)

(² 香港科技大学化学工程系 香港)

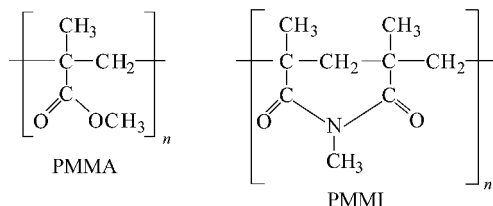
摘 要 用小角激光光散射(SALLS)研究了聚(*N*-甲基甲基丙烯酰亚胺)/聚偏氟乙烯(PMMI/PVDF)共混体系的相分离行为. 通过升温法获得了 PMMI/PVDF 体系的浊点温度,发现体系的浊点温度强烈依赖于升温速率,呈明显的非线性关系,即升温速率大于 $1\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,升温速率是影响 $T(t)$ 的唯一因素;升温速率较小时,高分子链松弛速率的差别得以体现,则该情况下升温速率与松弛速率共同影响浊点温度. 该体系具有典型的最低临界共溶温度(LCST)特征. 恒温法相分离结果表明,在实验温度范围内该体系相分离行为对温度的依赖性遵循时温叠加(time-temperature superposition, TTS)原理.

关键词 聚(*N*-甲基甲基丙烯酰亚胺)/聚偏氟乙烯, 相分离, 时温依赖性

高分子共混材料的宏观性能强烈地依赖于加工制备过程中所形成的凝聚态结构. 而结晶性高分子的普遍存在,使得结晶/非晶高分子共混材料的结构-性能关系引起了研究者的广泛兴趣. 聚偏氟乙烯(PVDF)/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)^[1,2], 等规聚丙烯(*i*PP)/二元乙丙橡胶(EPR)^[3~5]、*i*PP/三元乙丙橡胶(EPDM)^[6]、乙烯-己烯共聚物(PEH)/乙烯-丁烯共聚物(PEB)^[7,8]等体系的相分离与结晶行为均有报道. 然而,由于绝大多数结晶/非晶高分子共混材料呈现出相容或部分相容体系特征,使得该类材料的凝聚态结构形成过程中熔体相行为与结晶行为相互关联、相互作用复杂,加之表征手段有限,相关研究进展较为缓慢. 对于具有最高临界共溶温度(UCST)的共混体系,随温度的降低,其相分离与结晶往往同时进行. 相比 UCST 体系,具有最低临界共溶温度(LCST)共混体系的相分离与结晶行为可能分别在不同的温度区间进行,从而实现对相分离与结晶过程的单独控制.

值得关注的是,此前的研究发现 PMMA/PVDF 体系呈现 LCST 体系特征,其相分离温度高于 PVDF 结晶温度. 然而,由于 PMMA 分解温度过低,体系在达到相分离温度之前已开始分解,是该体系不适于用做相分离-结晶关系研究模型的重要原因之一. 因此,本研究选用一种具有优异耐热性的聚(*N*-甲基甲基丙烯酰亚胺)(PMMI, 结构

见示意图 1) 替代传统的均聚 PMMA,用小角激光光散射(small angle laser light scattering, SALLS)方法研究 PMMI/PVDF 体系的熔体相行为,并对其相分离行为与温度、时间及升温速率的关系进行探讨.



Scheme 1 Structural formula of PMMA and PMMI

1 实验部分

1.1 原料

PMMI, 牌号 PLEXIMID8817, Degussa 公司, Germany, $M_n = 3.96 \times 10^4$, $M_w = 7.59 \times 10^4$, $T_g = 172^\circ\text{C}$, $\text{MFI} = 1.21\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$, 分解温度 $> 350^\circ\text{C}$; PVDF, 牌号 JHR-400, 浙江巨化集团公司产品, $M_n = 5.90 \times 10^5$, $M_w = 8.72 \times 10^5$, $T_m = 165^\circ\text{C}$, $\text{MFI} = 7.80\text{ g}\cdot\text{min}^{-1}$.

1.2 样品制备

原料经充分干燥后,分别将组成为 40/60、50/50、60/40 (W/W) 的 PMMI 与 PVDF 共混物溶解于 70°C 的 *N,N*-二甲基乙酰胺(DMAC),搅拌,获得

* 2008-04-24 收稿, 2008-07-08 修稿. 国家自然科学基金(基金号 50603023)和国家基础研究专项经费(基金号 2005CB623800)资助项目;

** 通讯联系人, E-mail: shangguan@zju.edu.cn; kezuoimin@ust.hk

5%浓度的共混物溶液. 将共混物溶液浇铸于70℃的盖玻片上,置于普通烘箱中,在70℃下烘干72 h以除去溶剂. 待大部分溶剂除去后,再将样品置于真空干燥箱中,在70℃下进一步干燥24 h以除去残留溶剂,得到均一的厚度约为100 μm 的薄膜. 将纯 PMMI 热压成30 mm × 12 mm × 1.5 mm的矩形片,用于动态力学分析(DMA)测试.

1.3 测试

在自制的时间分辨小角激光光散射系统上进行相行为测试. 样品的散射图样和散射光强用CCD(MTV-1802CB,台湾敏通产品)记录. 激光光源为He-Ne激光器(浙江大学光科系光学仪器厂产品),波长为632.8 nm. 分别进行匀速升温及恒温相分离测试.

升温测试是将共混样品置于热台上,在165℃恒温15 min,然后分别以0.25、0.50、1.0、2.0、3.0、4.0及5.0 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率加热至350℃. 恒温测试是将共混样品置于165℃热台上恒温15 min后迅速转入预设温度的SALLS热台上进行测试. 测试温度范围270~310℃.

采用示差扫描量热仪(DSC)(Q-100,TA公司产品)探测不同组分PMMI/PVDF共混物熔点 T_m . 分别称取5 mg左右共混物或纯PVDF样品置于坩埚内,在190℃恒温10 min后,以10 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率降温至50℃以消除样品不同热历史的影响. 然后以10 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的速率升温至200℃,升温扫描曲线上的熔融峰温度被作为共混物 T_m . 整个实验在 N_2 气氛下进行,以In和Zn作为标准样进行温度校正.

采用DMA(Q800,TA Instrument, USA)对PMMI样品进行动态力学测试. 扫描的温度范围为50~300℃,升温速率为3 K/min,频率为1 Hz.

2 结果与讨论

2.1 升温相分离过程

图1给出了升温速率为1 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,PMMI/PVDF(50/50, W/W)共混体系 $I(q, t)$ 随温度的变化. 可以看到,当温度低于265℃时,散射光强 $I(q, t)$ 基本保持不变,且 I 呈现出与 q 无关的特征. 这表明,PMMI/PVDF共混样品处于均相状态. 当温度高于265℃时, $I(q, t)$ 开始逐渐增大,表明PMMI/PVDF体系相分离开始发生. 可以发现,升温相分离过程符合Spinodal机理,这与此前恒温相

离实验结果相一致^[9]. 相分离初期具有最大 $I(q, t)$ 的 q_m 约为0.29 μm^{-1} . 值得注意的是,图1所示的升温过程中,随温度升高 q_m 基本未发生变化,说明在这些温度范围内,相分离仍处于初期. 根据相分离理论,相分离初期 q_m 值保持不变是由于该阶段高分子共混体系的相区尺寸(浓度涨落的空间周期)保持不变,因此其倒易空间所对应的具有最大 $I(t)$ 的 q_m 在相分离初期为定值.

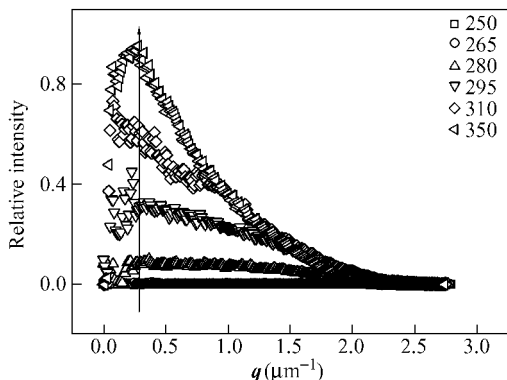


图1 The evolution of the relative intensity versus q for PMMI/PVDF (50/50, W/W) blend at heating rate of 1 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$

2.2 相分离温度对升温速率的依赖性

图2的插图中给出了PMMI/PVDF(50/50, W/W)共混体系在不同升温速率下,散射矢量 $q = 0.65 \mu\text{m}^{-1}$ 处的散射光强 $I(t)$ 对温度的依赖性. 对于给定 $q(t)$,根据 $(I(t) - I(0))/(I(m) - I(0))$,对 $I(t)$ 进行归一化处理,这里 $I(0)$ 为实验开始时的光强, $I(m)$ 为退火过程中 $I(t)$ 的最大值. 这样既可使不同温度下 $I(t)$ 具有可比性,且可避免由于浓度非均一性和样品厚度差异所造成的样品多分散性的负面影响. 图中示意了升温速率为5 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时的浊点获得方法,即取 $I(t)$ 随温度变化曲线的两条切线的交点. 其它升温速率下的浊点也可用相同的方法得到.

图2给出了PMMI/PVDF(50/50, W/W)体系在不同升温速率下得到的浊点(T_c)-升温速率关系曲线. 当所考察的升温速率范围不同时,PMMI/PVDF体系浊点对升温速率的依赖性呈现不同的结果. 升温速率大于1 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,体系浊点与升温速率间近似呈线性关系;考虑升温速率小于1 $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ 的实验结果,则PMMI/PVDF体系浊点与升温速率间呈现明显的非线性关系. 这一现象与我们此前对PMMI/ α -MSAN体系研究的结果相似. 表明此前常用的用浊点-升温速率曲线线性

外推到零以获得平衡相分离温度的方法^[10]对 PMMI/PVDF 体系不能成立,同时,这一结果也再次证明了用这种外推方法获得的平衡相分离温度值比真实值高,将导致较大误差。在玻璃化温度(T_g)以下,高分子链段处于冻结状态,不会产生宏观相分离。图 3 给出了 PMMI 组分的损耗角正切($\tan\delta$)的温度扫描结果。可见, PMMI 样品玻璃化转变温度(T_g)为 185℃,接近厂家所提供的 T_g 数据(172℃),其差异应该是升温速率影响的结果。测得的 PMMI 样品黏流温度(T_f)约为 238℃。DSC 实验测得的 PVDF 组分的熔点 T_m 为 165℃。基于聚合物共混物的基本理论, PMMI/PVDF 共混体系的 T_g 应低于 PMMI 的 T_g ,即本研究中考察的 PMMI/PVDF 共混体系的熔体相分离过程均发生在共混体系的 T_g 以上,升温速率较高时,发生相分离的温度甚至高于 PMMI 的 T_f 。这说明 PMMI/PVDF 体系相分离过程中两种组分的高分子链松弛过程有所不同, PMMI 组分的松弛主要是其链段的运动及少量高分子链的滑移, PVDF 组分主要发生高分子链的滑移。升温速率较大时,不同升温速率下的松弛速率差别较小,这是由于大分子链段运动存在迟滞性,来不及响应。显然,升温速率是影响 $I(t)$ 的唯一因素。因此,升温速率大于 $1\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, 浊点与升温速率之间近似呈线性关系。而当升温速率较小时,高分子链松弛速率的差别得以体现,则该情况下升温速率与松弛速率会同时影响 $I(t)$,从而导致浊点与升温速率之间的变化曲线明显偏离线性关系。

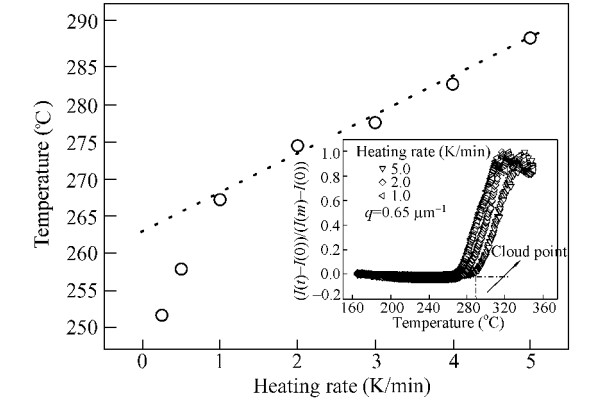


图 2 PMMI/PVDF (50/50, W/W) blend 检测 by SALLS
The inset presents the temperature dependence of scattering intensity for PMMI/PVDF (50/50, W/W) blend at various heating rates and $q = 0.65\text{ }\mu\text{m}^{-1}$

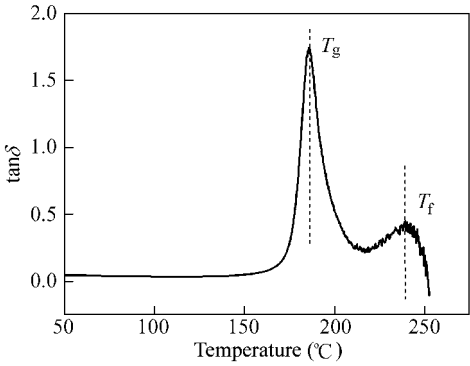


图 3 Temperature dependence of $\tan\delta$ for PMMI
Heating rate : 3 K/min

为了解其他组成 PMMI/PVDF 体系相分离温度对升温速率的依赖性,图 4 给出了 40/60、50/50 和 60/40 (W/W) 共混物的浊点-升温速率关系曲线。可以看到,虽然这 3 种组成共混物的浊点-升温速率并非完全相似,但均呈现上述的非线性特征。不同组成共混物的浊点随升温速率变化的幅度差异意味着 PMMI/PVDF 共混物可能呈现不规则的相图。

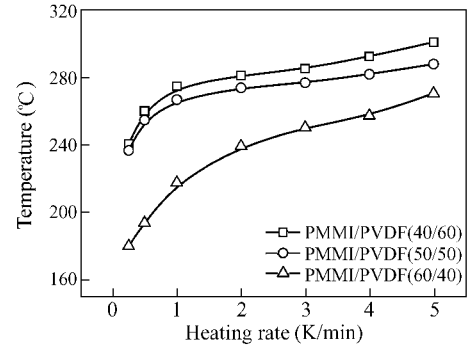


图 4 Dependence of cloud points on heating rate for different PMMI/PVDF blends detected by SALLS

2.3 不同组成的浊点曲线

图 5 给出了升温速率为 $1\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 时得到的 PMMI/PVDF 体系浊点曲线及用 DSC 测得的该体系熔点曲线。可见, PMMI/PVDF 共混体系的熔点温度均低于纯 PVDF 熔点,随 PVDF 含量降低 T_m 略有下降,这一现象与 PMMA/PVDF 体系类似^[11,12]。 PMMI/PVDF 体系的浊点曲线呈现出典型的 LCST 特征。值得关注的是,对于不同组分 PMMI/PVDF 共混物,其浊点温度均远高于 PVDF 熔点,且远低于 PMMI、PVDF 二者的分解温度。这意味着该体系可能是一个研究结晶/非晶共混物相分离与结晶关系的良好模型共混物。

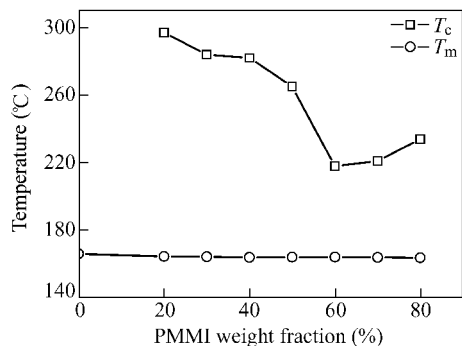


图 5 PMMI/PVDF 共混体系的浊点及熔点

2.4 恒温相分离下散射光强的时温依赖性

共混体系在某一温度下进行恒温相分离,其散射光强是关于时间和散射矢量 q 的函数.图 6 给出了 $q(t) = 0.65 \mu\text{m}^{-1}$ 处,不同温度下恒温退火过程中 PMMI/PVDF (50/50, W/W) 共混体系相对散射光强随时间变化的半对数曲线.可见,随着退火时间的延长,共混物中两组分逐渐由热力学上的相容状态进入相分离状态,相应的 $I(t)$ 随之发生突变,呈现大幅度增强的趋势,直至相分离初期结束, $I(t)$ 才开始降低.由于该体系的相分离为典型的热致相分离过程,相分离速率强烈地依赖于退火温度.退火温度越低,则其相分离速率也越低.当退火温度由 310°C 降低到 270°C 时,完成相分离过程所需要的时间延长了 5 倍. 280°C 以上得到的 I_N-t 曲线几乎近似且相互平行,这与我们此前研究 PMMA/ α -MSAN 体系的结果相似^[13,14].这一结果意味着 PMMI/PVDF 体系的散射光强通过水平平移可彼此相互叠加为一条

主曲线,时温叠加原理(TTS)可能在一定的温度范围内适用于这个体系^[13,14].实验数据的初步拟合表明, PMMI/PVDF 体系相分离行为的时温依赖性确实能够用一个类 WLF 方程描述.相关方面的研究,将会在以后的工作中进一步深入.

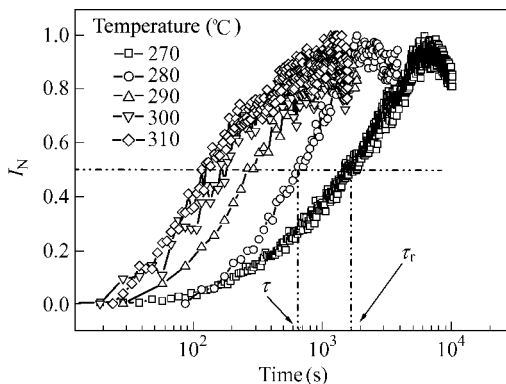


图 6 PMMI/PVDF (50/50, W/W) 共混体系在 $q = 0.65 \mu\text{m}^{-1}$ 处不同退火温度下归一化散射光强的时间演化

3 结论

PMMI/PVDF 共混体系的熔体相分离行为呈现明显的非线性特征.其浊点温度强烈依赖于升温速率,在较宽的升温速率范围内呈明显的非线性关系,不同的升温速率下影响体系浊点温度的因素有所不同.该体系具有典型的最低临界共溶温度特征.恒温法相分离结果表明,在实验温度范围内该体系相分离行为对温度的依赖性遵循时温叠加原理.

REFERENCES

- Liu J P, Jungnickel B J. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2006, 44: 338 ~ 346
- Walker T A, Melnichenko Y B, Wignall G D, Lin J S, Spontak R J. Macromol Chem Phys, 2003, 204: 2064 ~ 2077
- Inaba N, Sato K, Suzuki S, Hashimoto T. Macromolecules, 1986, 19: 1690 ~ 1695
- Tao Liyang (陶礼阳), Shangguan Yonggang (上官勇刚), Jiang Xian (姜贤), Zheng Qiang (郑强). Acta Polymerica Sinica (高分子学报), 2008, (1): 48 ~ 54
- Lim S W, Lee K H, Lee C H. Polymer, 1999, 40: 2837 ~ 2844
- Chen C Y, Yunus W M Z W, Chiu H W, Kyu T. Polymer, 1997, 38: 4433 ~ 4438
- Wang H, Shimizu K, Hobbie E K, Wang Z G, Meredith J C, Karim A, Amis E J, Hsiao B S, Hsieh E T, Han C C. Macromolecules, 2002, 35: 1072 ~ 1078
- Shimizu K, Wang H, Wang Z G, Matsuba G, Kim H, Han C C. Polymer, 2004, 45: 7061 ~ 7069
- Hu H X, Shangguan Y G, Zuo M, Zheng Q. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 2008, 46: 1923 ~ 1931
- Wacharawichanant S, Thongyai S, Tanodekaew S, Higgins J S, Clarke N. Polymer, 2004, 45: 2201 ~ 2209
- Bernstein R E, Cruz C A, Paul D R, Barlow J W. Macromolecules, 1977, 10(3): 681 ~ 686
- Rostami S D. Euro Polym J, 2000, 36: 2285 ~ 2290

- 13 Zheng Q,Peng M,Song Y H,Zhao TJ. *Macromolecules*,2001,34 8483 ~ 8489
14 Zuo M,Peng M,Zheng Q. *Polymer*,2005,46 11085 ~ 11092

TIME AND TEMPERATURE DEPENDENCE OF PHASE-SEPARATION BEHAVIOR FOR
POLY(N-METHYL METHACRYLIMIDE)/POLY(VINYLDENCE FLUORIDE) BLENDS

HU Huixia¹, SHANGGUAN Yonggang¹, ZUO Min^{1,2}, ZHENG Qiang¹

(¹ Department of Polymer Science & Engineering, Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization,
Ministry of Education, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

(² Department of Chemical Engineering, Hong Kong University of Science and Technology, Clear Water Bay, Kowloon, Hong Kong)

Abstract The liquid-liquid phase-separation (LLPS) behavior of poly(N-methyl methacrylimide)/poly(vinylidene fluoride) (PMMI/PVDF) blends was studied by using small angle laser light scattering (SALLS), and the time-temperature dependence of phase-separation behavior was discussed. According to examining the dependence of cloud points (T_c) on heating rate for PMMI/PVDF blends, it was found that T_c decreased as the temperature dropped nonlinearly. When the heating rate was higher than 1.0 K/min, only the heating rate could affect the relative intensity $I(t)$, and the difference of relaxation rate of polymer chain was difficult to be distinguished. Contrarily, both heating rate and relaxation rate of polymer chains could affect the cloud points of PMMI/PVDF blends at lower heating rates because there was enough time for the chain relaxation, and the different relaxation rates could result in the change of T_c . The cloud point curve of PMMI/PVDF blend was obtained at the heating rate of 1 K/min⁻¹. The thermal behavior of PMMI/PVDF blends was measured by differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic mechanical analysis (DMA). It was found that PMMI/PVDF exhibited a typical low critical solution temperature (LCST) behavior. Moreover, the temperature dependence of phase-separation kinetics for PMMI/PVDF blends followed the principle of time-temperature superposition (TTS) at the early phase-separation stage and may be described with a WLF-like equation.

Keywords PMMI/PVDF, Phase-Separation, Time and temperature dependence