

介观相分离对烯烃嵌段共聚物结晶动力学的影响^{*}

刘国明¹ 张秀芹^{2**} 关 瑜¹ 文 韬¹ 王笃金¹

(¹中国科学院化学研究所北京分子科学国家实验室 工程塑料院重点实验室 北京 100190)

(²北京服装学院材料科学与工程学院 北京 100029)

摘 要 研究了介观相分离对烯烃嵌段共聚物(OBC)结晶动力学的影响. 结果表明,OBC 在保持介观相分离形态的情况下,结晶以三维生长的方式进行. 原因可能是由于 OBC 的“相区溶合”造成的. OBC 嵌段长度和嵌段数目存在一定的统计分布,其中某些较短的结晶性链段“溶解”于非晶区,这部分结晶性链段在结晶时起到了“传递”结晶的作用.

关键词 烯烃嵌段共聚物,相分离,结晶

嵌段共聚物具有丰富的形貌和多种潜在的应用前景,引起了人们的广泛关注. 嵌段共聚物的熔体相行为受到多种因素影响,如组成、嵌段化学结构和嵌段分子量. 对于熔体存在微相分离的嵌段共聚物来说,如果所有的嵌段都不结晶,那么降低温度,熔体的微相分离结构会被保持到玻璃态. 对于含结晶和非晶段的嵌段共聚物而言,情况就有所不同. 由化学不相容性(chemical incompatibility)引起的微相分离和结晶,这两种驱动力会互相竞争,共同决定嵌段共聚物的最终形貌. 研究发现,微相分离的熔体中结晶发生时,非晶嵌段所处的物理状态对最终形貌至关重要. 如果结晶发生时非晶嵌段处于玻璃态,则微相分离的结构可以完全保持,结晶只发生在纳米尺度的微相区内. 如果结晶时非晶相处于橡胶态,则微相分离的驱动力和结晶的驱动力之间会互相竞争,最终形态取决于相分离的强度. 对于强相分离体系,熔体的微相分离形态仍然可以保持. 在球状微相区中,结晶以“受限结晶”(confined crystallization)的方式进行,均相成核占主导. 在柱状和片状微区中,可能发生模板化结晶(templated),结晶出现择优取向. 对于弱的相分离体系,结晶的驱动力可能轻易克服相分离的驱动力,从而可能破坏原先的长程有序和微区的几何特征,转变为一维堆砌的结晶和非晶交替排列的片层结构,甚至组成更高层次的球晶结构^[1,2].

2006 年,陶氏化学公司(Dow)利用链穿梭聚

合法制备了烯烃嵌段共聚物弹性体(OBC)^[3]. OBC 是一种多嵌段共聚物,分子链上的嵌段数目和嵌段长度存在一定的分布,因此其结构即不同于无规共聚物也不同于负离子聚合的规整嵌段共聚物. OBC 的“硬段”上共聚单体含量极低,是高结晶性乙烯链段. 软段是高共聚单体含量的非晶链段. 同传统的无规共聚物相比,OBC 具有较高的熔点和低的玻璃化转变温度^[4,5]. 2007 年,陶氏化学公司利用“双釜法”制备了高双嵌段含量的 OBC^[6].

在嵌段共聚物研究中,“微相分离”是否存在及其形态特征是首要阐明的问题. 对于 2 种乙烯-辛烯无规共聚物(EO)来说, χ 正比于 2 种 EO 之间的辛烯含量差异($\Delta C8$)^[7,8]. 由于 OBC 的软段和硬段相当于不同辛烯含量的无规共聚物,因此 OBC 的软段和硬段的 $\Delta C8$ 越大,嵌段越长,越容易发生相分离. 稍早的文献中根据多嵌段 OBC 可以形成球晶,认为其熔体为均相^[3,9]. 随着研究的深入,Kamder 等^[10]在软段辛烯含量为 21.6 mol% 的多嵌段 OBC 中发现了 100 ~ 350 nm 的岛状结晶微区. 与此同时,双嵌段 OBC 的研究也开展起来,Hustad 等^[11]发现 $\Delta C8 > 35$ mol% 的双嵌段 OBC 固态下可以组装成层状结构. 由于这种层状结构的尺度在 100 nm 以上,大于传统的微相分离尺度,因此被称为“介观相分离”(mesophase separation). 这种层状结构使得材料在可见光波长范围内出现了光子禁带,从而表现出各种不同

* 2012-04-05 收稿,2012-05-16 修稿;国家自然科学基金(基金号 11179031,50925313)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail: clyzxq@bift.edu.cn

的颜色. Li 等^[12]用 SAXS 研究发现了 $\Delta C8 > 25$ mol% 的双嵌段 OBC 能形成规整的层状结构. 有趣的是,在保持相分离的前提下,结晶却没有任何取向,仍表现为各向同性. 结晶动力学的研究也表明结晶以一种自由的、三维生长的方式进行. 这种结晶行为有别于以往所有的嵌段共聚物的结晶方式,被称为“pass through”. 最近, Park 等^[13]用流变学的方法研究 $\Delta C8 > 16$ mol% 多嵌段 OBC 的熔体结构,观察到时温等效原理(TTS)明显失效. 发现 OBC 在远高于熔点的温度范围内处于介观相分离状态. Jin 等^[14]用形态学方法,研究了几种 $\Delta C8$ 不同的多嵌段 OBC,认为不同的 OBC 的结晶和相形态具有一致性.

本文作者^[15]利用多种表征测试手段证实了多嵌段 OBC 在 $\Delta C8$ 足够大的情况下,确实存在介观相分离. 介观相分离的 OBC 结晶具有较大的

过冷度,结晶可能受到了一定的限制. 本文选取了 2 种分子量相近、 $\Delta C8$ 不同的多嵌段 OBC,采用流变学的方法对其熔体的形貌进行了进一步研究,并对 OBC 的结晶动力学进行了深入的探索.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

OBC 样品和基本参数由 Dow 提供. 根据软段辛烯含量,2 种 OBC 分别命名为 S23 和 S36. 详细的参数如分子量、分子量分布、软硬段辛烯含量、硬段重量分数和结晶度等见表 1. 链穿梭剂为 $Zn(Et)_2$,因此可以通过测定样品中 Zn 的含量来判断链穿梭剂用量. 链穿梭剂用量越大,样品的嵌段长度越短. 表中的数据清晰表明 S36 比 S23 具有更大的 $\Delta C8$ 和嵌段长度(N),由此可以推测 S36 更容易发生介观相分离.

Table 1 Molecular characteristics of OBCs

Sample code	Density (g/cm ³)	$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	Octene content	Octene content	Zn content (wt%)	Hard segment (wt%)	$X_c, \Delta H^b$ (wt%)	T_c (℃)
				in soft segment ^a (mol%)	in hard segment ^b (mol%)				
S23	0.867	76	180	22.6	1.13	1.77×10^{-4}	16	10	116.5
S36	0.863	74	249	35.7	2.06	1.04×10^{-4}	18	7.8	112.0

^aDetermined from ¹³C-NMR; ^bDetermined by enthalpy of fusion

1.2 测试和表征

流变测试样片通过模压来制备,厚度约为 1 mm,模压温度 190℃. 流变测试在 TA 公司的 ARES G2 流变仪上进行. 平行板夹具直径 25 mm,测试间距 0.9 mm,测试气氛为氮气. 首先在 1 Hz 的频率下进行应变扫描,确定线性黏弹区的范围(LVE). 然后在 LVE 区域内,进行各个温度下的频率扫描,温度范围是 130 ~ 220℃. 用 DSC 来研究 OBC 的等温结晶过程,仪器为 PE 公司的 DSC 7. 测试之前,仪器经过钢校正. 测试在氮气保护气氛下进行. 用带偏振片的 Olympus 光学显微镜来观察样品的球晶形貌. 起偏镜和检偏镜呈 90℃,图像采集用 Cannon 50D 数码相机. 薄膜的表面用原子力显微镜(AFM)敲击模式观察. AFM 仪器为 Digital Instruments 公司的 Nanoscope IIIa 型.

2 结果讨论

2.1 OBC 的熔体相形貌

微相分离的嵌段共聚物或相分离的共混物常出现时温叠加(TTS)失效^[13,16~18]. Bates^[16]研究了有序-无序转变温度附近嵌段共聚物的线性黏

弹性行为,发现微相分离前后体系的模量存在突变. 频率扫描曲线出现明显 TTS 失效,低频区斜率出现突变. 由于较高温度下 OBC 热降解严重,温度过低则可能受到结晶的影响,因此,要保证测试时间内样品的稳定,实验温度上限不能高于 220℃,下限不能低于 130℃. 我们对 2 种 OBC 在 130 ~ 220℃ 范围内进行频率扫描,得到了不同温度下的储能模量和损耗模量. 取参考温度 $T_0 = 220℃$ 来做主曲线,垂直移动因子取 1,水平移动因子根据高频曲线最佳重合来确定. 从图 1 可以看出,S23 和 S36 在低频区域都出现了偏离,即 TTS 失效. 在测试的范围内,发现不同温度下低频区 G' 逐渐偏离,结合我们之前报道过的形态学研究结果^[15],可以认为 S23 和 S36 熔体均为介观相分离结构.

2.2 等温结晶行为

我们之前的研究发现,由于相分离强度不同,S36 在淬火和缓慢冷却(2 K/min)结晶过程保持了介观相分离形态,而 S23 结晶过程则破坏了介观相分离形态^[15]. 我们还发现非等温结晶过程中,S36 的过冷度要大于 S23 的过冷度^[15]. 根据

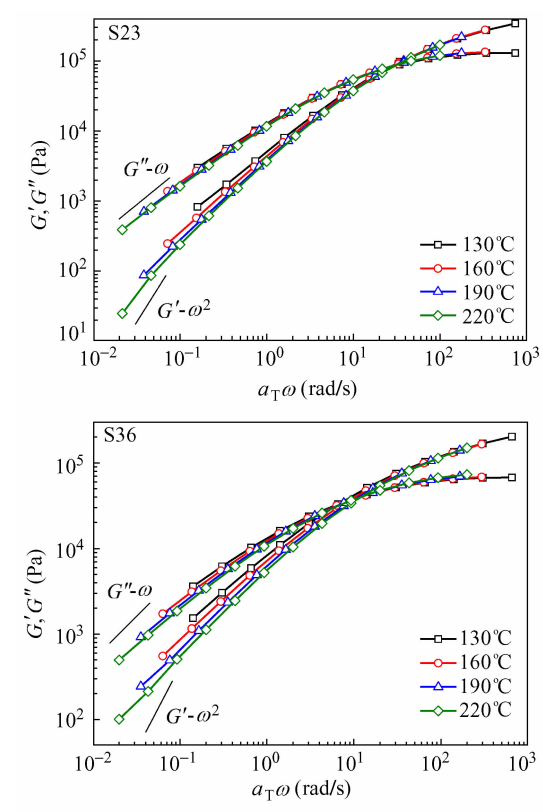


Fig. 1 Reduced storage and loss moduli for S23 and S36 The vertical shift factor is taken to be unity, and the horizontal shift factor is based on the behavior at higher frequencies.

文献报道,发生在纳米尺度孤立区域的结晶往往表现出“受限”的特点,结晶动力学指数明显同本体结晶不一致^[19]. 为了进一步阐明不同 ΔC_8 的 OBC 样品的结晶动力学上是否有所区别,我们用 DSC 进行了等温结晶研究.

实验结果表明,不同温度下的热焓时间曲线均表现为一个典型的等温结晶单峰. 相对结晶度定义为 t 时刻的结晶度除以该温度下结晶完全时的结晶度:

$$x_t = \frac{X_t}{X_\infty} = \frac{\int_0^t \left(\frac{dH}{dt} \right) dt}{\int_0^\infty \left(\frac{dH}{dt} \right) dt} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_\infty}$$

其中, dH/dt 是放热速率, ΔH_t 是 t 时刻样品的放热量, ΔH_∞ 是结晶完成时的总放热量. 图 2 是 S23 和 S36 在不同温度下的相对结晶度-时间曲线. 可以看出,曲线为典型的 S 型曲线. 把相对结晶度为 0.5 的时间定义为半结晶时间 $t_{1/2}$,可用它来反映总的结晶速率.

在成核和生长的共同作用下,聚合物的结晶速率在玻璃化转变温度和熔融温度之间出现最大

值. 等温结晶速率对结晶温度的曲线形状一般是“钟形”的^[20]. 图 3 是半结晶时间对结晶温度曲线,可以看出随着结晶温度升高,结晶速率降低,说明所选的结晶温度处于结晶速率曲线的高温一端. 另外,在相同结晶温度下, S36 的结晶时间明显要长于 S23. 注意到表 1 中 S23 和 S36 2 种样品的硬段辛烯含量不同, S36 要高于 S23,这可能是造成 S23 结晶能力强的主要原因.

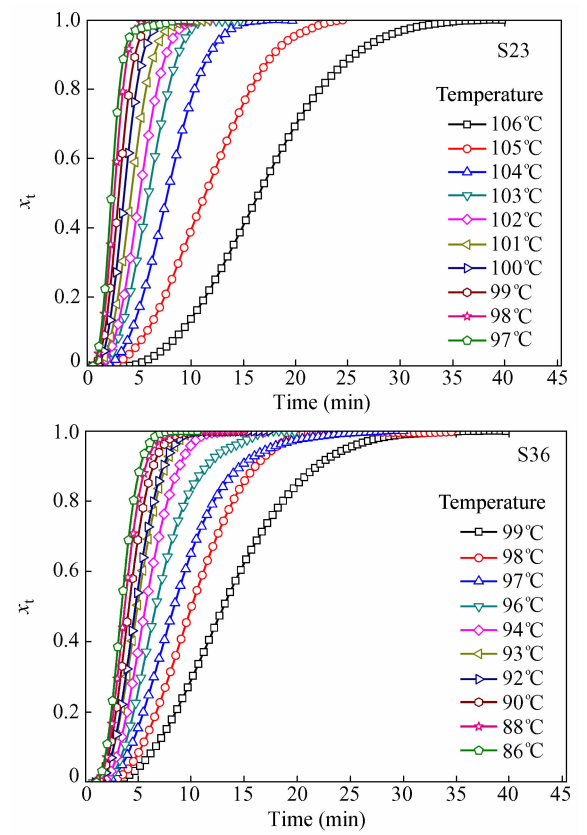


Fig. 2 Relative crystallinity of S23 and S36 at different temperatures

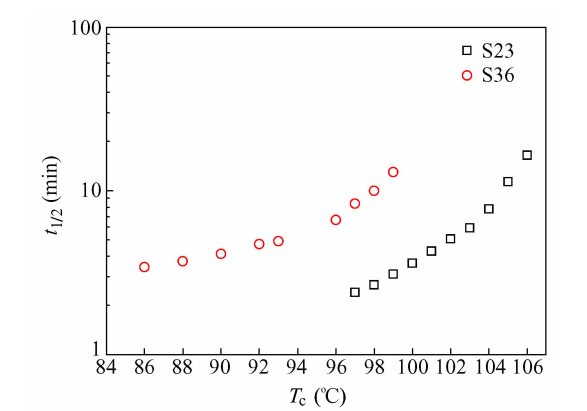


Fig. 3 Plot of half crystallization time versus crystallization temperature

尽管目前一些学者认为 Avrami 分析的精确度有限^[21,22],然而不失为一种定性表征本体结晶行为的方法^[23,24]. Avrami 方程的表达式为:

$$1 - x_t = \exp(-kt^n)$$

其中, k 是结晶速率常数, n 是 Avrami 指数,同晶体成核机理和生长维数有关.将上式进行整理,取两次对数,可得:

$$\ln[-\ln(1 - x_t)] = n \ln t + \ln k$$

用 $\ln[-\ln(1 - x_t)]$ 对 $\ln t$ 作图,可以得到 Avrami 指数 n 和 k .

图 4 是 S23 和 S36 在不同温度下的 Avrami 图.在相对结晶度为 0.1~0.9 的范围内动力学曲线近似为直线,经过线性拟合得到 n 和 k 值.如图 5 所示,2 个样品的 $\ln k$ 随结晶温度的升高而降低.在相同的温度下,S23 的 k 值大于 S36,说明 S23 的结晶速率大于 S36,同图 3 的结果一致.在各个温度下,S23 和 S36 的曲线斜率都接近 3,对应着结晶的三维生长和异相成核.以上结果说明,两个样品的成核机理和生长方式相近,动力学表现出类似均聚物的结晶特点.

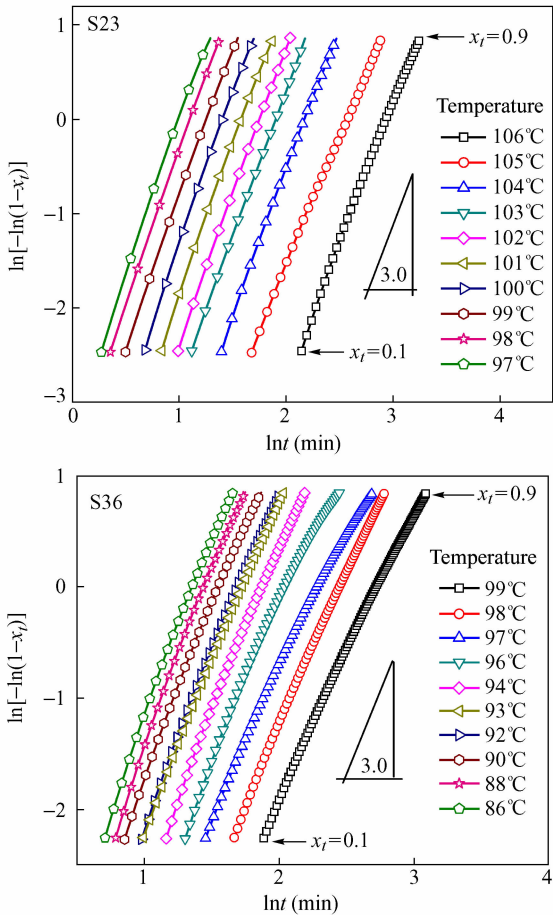


Fig. 4 Avrami plots of S23 and S36

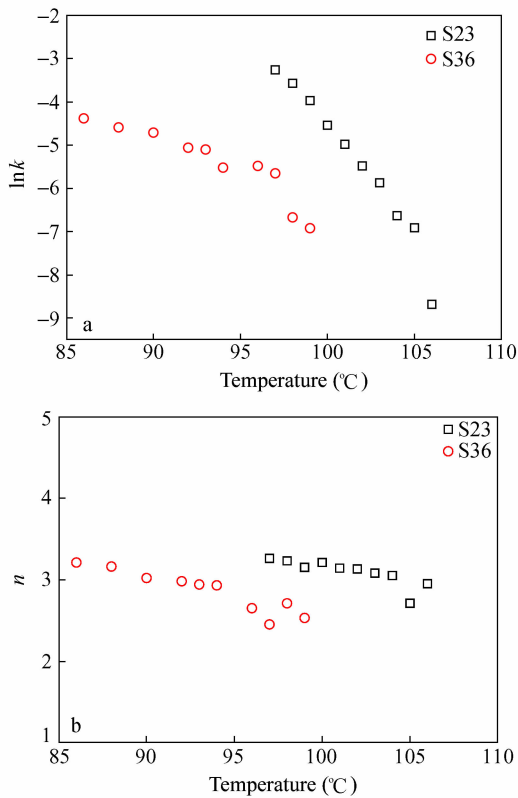


Fig. 5 Variation of $\ln k$ and n as a function of crystallization temperature

2.3 结晶形貌

作者之前的报道^[15]表明,在淬火冷却和缓慢降温(2 K/min)条件下,S23 固态均无介观相分离结构;而这两种条件下 S36 均表现出介观相分离形貌.上面的结果表明,S23 和 S36 类似于均聚物的结晶动力学,说明 2 种 OBC 的结晶并没有出现“受限”的特征.一种可能的解释是,在较高的温度下等温结晶,有利于结晶发生,相分离的程度可能会受到抑制,因而可能破坏介观相分离的结构.为了阐明这个问题,我们对样品等温结晶后的微观形貌进行了观察.

图 6 是 OBC 等温结晶之后的偏光显微镜照片.为了最大程度的有利于结晶,抑制相分离,选择了 DSC 测试中最高的结晶温度来处理样品.可以看出,在 106℃ 等温结晶之后 S23 表明出明显的球晶结构,这同我们前面提到的“S23 固态下无介观相分离”的观点相一致.而 S36 在 99℃ 下等温结晶后,无明显的球晶出现.这个结果表明可能 S36 的介观相分离结构通过等温结晶仍未破坏.为了进一步从更小的尺度上认识等温结晶之后 OBC 结构,用 AFM 观察了 2 个样品的表面形貌,如图 7 所示.S23 没有明显的介观相分离结构,可

以看到片晶以几乎均匀的方式排列. 而 S36 则存在尺寸约几十到 200 nm 的“岛状”微区, 表现出典型的介观相分离结构.

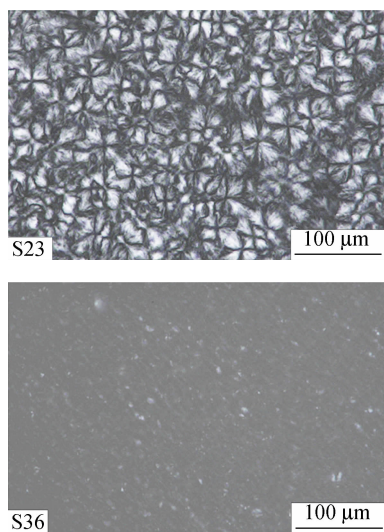


Fig. 6 POM images of OBCs; S23 isothermally crystallized at 106°C for 60 min and S36 isothermally crystallized at 99°C for 60 min

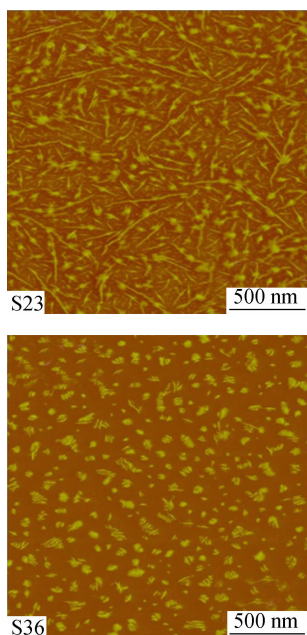


Fig. 7 AFM phase images of OBCs; S23 isothermally crystallized at 106°C for 60 min and S36 isothermally crystallized at 99°C for 60 min

S36 的 Avrami 指数 $n \approx 3$, 说明 S36 在介观相分离保持的情况下结晶仍为三维自由生长. 这个结果同传统的观点存在明显差异. Li 等^[12]研究了双嵌段 OBC 结晶动力学, 也发现类似的现象. 双嵌段 OBC 在保持层状微区的情况下以三维生长方式结晶, 这种结晶方式被称为“pass through”. 他们将这种新现象归结于“不同相之间的“溶合”(phase mixing)”. 由于 OBC 嵌段长度存在分布, 硬段长度具有高度的不匹配性, 因此硬段相中有些很短的硬段会被排斥到软段相. 这些硬段足够短, 因而可能和软段互溶. 溶在软段相中的硬段也会结晶, 于是, 硬段相区结晶到达相区边界时并不需要停止生长, 而可以通过溶解在软段相中的硬段结晶来实现结晶的生长. 对于本研究, 我们认为多嵌段 OBC 中由于一个分子链中含多个嵌段, 且长短不一, “相区溶合”应该更加严重, 因此结晶可以借助溶解在非晶区中的硬段而实现三维生长. 事实上, 多嵌段 OBC 的相区溶合现象对其同等规聚丙烯的相容性和力学性能也产生了较大的影响^[25,26]. 本文的研究结果可能对加深理解 OBC 弹性体的结构和性能关系以及对 iPP 优异的增韧性探讨有一定的参考意义.

3 结论

本研究中 2 个 OBC 在熔体状态均存在介观相分离结构. 在结晶过程中, OBC 的结晶形态与其链段相分离的强弱密切相关. 相分离强度弱的 S23 在结晶过程中熔体结构被部分破坏, 形成的结晶均匀分布在非晶区基体中. 而 S36 的相分离强度较大, 结晶过程中介观相分离保留, 片晶在相区内生长并紧密堆积. 对于在硬段富集区中发生结晶的 S36, 结晶过程受到一定的限制. 然而, 两个样品的 Avrami 指数 n 都近似等于 3, 对应着结晶为异相成核并三维生长. OBC 同时存在介观相分离结构和结晶三维生长可能是由“相区溶合”所致.

REFERENCES

1 Hamley I W. Developments in Block Copolymer Science and Technology. Chichester:John Wiley & Sons ,Ltd,2004

2 Hamley I W. Adv Polym Sci,1999;148:113 ~ 137

3 Arriola D J,Carnahan E M,Hustad P D,Kuhlman R L,Wenzel T T. Science,2006,312:714 ~ 719

4 Wang H P,Khariwala D U,Cheung W,Chum S P,Hiltner A,Baer E. Macromolecules,2007,40:2852 ~ 2862

5 Bensason S,Minick J,Moet A,Chum S,Hiltner A,Baer E. J Polym Sci Part B-Polym Phys,1996,34,1301 ~ 1315

6 Hustad P D,Kuhlman R L,Arriola D J,Carnahan E M,Wenzel T T. Macromolecules,2007,40:7061 ~ 7064

7 Graessley W W,Krishnamoorti R,Balsara N P,Butera R J,Fetters L J,Lohse D J,Schulz D N,Sissano J A. Macromolecules,1994,27:3896 ~ 3901

8 Reichart G C,Graessley W M,Register R A,Lohse D J. Macromolecules,1998,31:7886 ~ 7894

9 Khariwala D U,Taha A,Chum S P,Hiltner A,Baer E. Polymer,2008,49:1365 ~ 1375

10 Kamdar A R,Wang H P,Khariwala D U,Taha A,Hiltner A,Baer E. J Polym Sci Part B-Polym Phys,2009,47:1554 ~ 1572

11 Hustad P D,Marchand G R,Garcia-Meitin E I,Roberts P L,Weinhold J D. Macromolecules,2009,42:3788 ~ 3794

12 Li S,Register R A,Landes B G,Hustad P D,Weinhold J D. Macromolecules,2010,43:4761 ~ 4770

13 Park H E,Dealy J M,Marchand G R,Wang J,Li S,Register R A. Macromolecules,2010,43:6789 ~ 6799

14 Jin J,Du J,Xia Q,Liang Y,Han C C. Macromolecules,2010,43:10554 ~ 10559

15 Liu G,Guan Y,Wen T,Wang X,Zhang X,Wang D,Li X,Loos J,Chen H,Walton K,Marchand G. Polymer,2011,52:5221 ~ 5230

16 Bates F S. Macromolecules,1984,17:2607 ~ 2613

17 Niu Y H,Wang Z G. Macromolecules,2006,39:4175 ~ 4183

18 Li Runming(李润明),Yu Wei(俞炜),Zhou Chixing(周持兴). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2008,(5):481 ~ 486

19 Loo Y L,Register R A,Ryan A I. Macromolecules,2002,35:2365 ~ 2375

20 Strobl G. The Physics of Polymers,2nd ed. New York:Springer,2006

21 Piorkowska E,Galeski A,Haudin J M. Prog Polym Sci,2006,31:549 ~ 575

22 Mo Zhishen(莫志深). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2008,(7):656 ~ 661

23 Wang Wei(王玮),Dang Guodong(党国栋),Jia He(贾赫),Li Qingming(李清明),Zhou Hongwei(周宏伟),Zhao Xiaogang(赵晓刚),Chen Chunhai(陈春海). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2011,(11):1273 ~ 1277

24 Wei J C,Sun J R,Wang H J,Chen X S,Jing X B. Chinese J Polym Sci,2010,28(4):499 ~ 507

25 Liu G M,Zhang X Q,Liu C Y,Chen H Y,Walton K,Wang D J. J Appl Polym Sci,2011,119:3591 ~ 3597

26 Liu G M,Zhang X Q,Li X H,Chen H Y,Walton K,Wang D J. J Appl Polym Sci,2012,125:666 ~ 675

EFFECT OF MESOPHASE SEPARATION ON THE CRYSTALLIZATION DYNAMICS OF OLEFIN BLOCK COPOLYMERS

Guo-ming Liu¹, Xiu-qin Zhang², Yu Guan¹, Tao Wen¹, Du-jin Wang¹

(¹ *Beijing National Laboratory for Molecular Sciences, CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190*)

(² *Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R & D and Assessment, Department of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029*)

Abstract The present study examined the effect of mesophase separation on the crystallization behavior of olefin block copolymer (OBC). Two OBCs with different $\Delta C8$ (octene content difference between the soft and hard segments) were chosen, which were shown to have different phase and crystallization morphology in the solid state. The melt morphology was further examined by rheology. The isothermal crystallization dynamics of OBCs was investigated by differential scanning calorimetry (DSC). The morphology of OBCs after isothermal crystallization was observed utilizing an atomic force microscope (AFM). The results showed that the both the two OBCs exhibited mesophase separation well above the melting temperature. Upon isothermal crystallization, the OBC with higher $\Delta C8$ kept the mesophase separated morphology, while the OBC with lower $\Delta C8$ displayed random distributed lamellar structure. Both the two OBCs had Avrami parameter $n \approx 3$, indicating that crystallization of OBC with mesophase separation exhibited a three dimensional spread manner. This striking phenomenon was attributed to the “phase mixing” in OBCs. Some shorter crystalline hard segments can dissolve in the amorphous soft phase, which can transfer the growth of crystals into adjacent hard segment domains upon crystallization.

Keywords Olefin block copolymer, Phase separation, Crystallization