

· 综述 ·

## 聚合物熔体界面扩散理论与研究方法<sup>\*</sup>

李文林<sup>1</sup> 牛艳华<sup>2\*\*</sup> 王志刚<sup>1\*\*</sup>

(<sup>1</sup>中国科学院软物质化学重点实验室 中国科学技术大学高分子科学与工程系 合肥 230026)

(<sup>2</sup>中国科学院化学研究所工程塑料中科院重点实验室 北京 100090)

**摘 要** 本文结合与聚合物加工过程密切相关的界面扩散问题,从动力学和热力学两方面综述了与聚合物界面互扩散相关的基础理论.结合在聚合物界面扩散方面的研究进展,系统介绍了聚合物熔体界面扩散的常用研究方法.对其中的流变学方法的原理及进展作了重点论述,该方法不仅可以有效表征聚合物熔体界面扩散的动力学过程,进一步从分子动力学角度发展并完善聚合物扩散理论,而且对于聚合物加工成型过程的界面结构设计和性能优化起到关键的指导作用.本文最后提出了聚合物熔体界面扩散研究中存在的问题并对其前景进行了展望.

**关键词** 聚合物, 界面, 扩散, 流变学

聚合物熔体界面扩散不仅普遍存在于实际加工过程中,比如熔融共混、层压、共挤出、共注射等,同时涉及到聚合物分子热力学和动力学的诸多基本问题.聚合物熔体界面扩散首先是一个质量传递过程,它涉及到聚合物表面化学与物理化学等方面.当两种聚合物在其各自玻璃化温度或者熔点以上相互接触时,随着分子链热运动,其界面会逐渐融合、弥散,并最终形成稳定的界面层.聚合物界面层的结构设计和工艺控制对提高和优化界面性能,和调控共混物的微结构与性能方面极为重要.聚合物熔体扩散的物理过程非常复杂,对界面扩散过程的演化与动力学过程研究仍需进一步深入开展,本文归纳总结了近年来的相关研究进展,从聚合物熔体界面扩散的理论和研究方法两个方面进行了阐述.

### 1 聚合物熔体界面扩散理论

聚合物熔体界面扩散过程可以分为自扩散与互扩散两种方式.

#### 1.1 自扩散

自扩散是系统内热能所驱动分子随机平移运动,是生物、化学过程中传质的最基本方式之一.用同位素标记的分子来研究自扩散行为,此时

称作示踪扩散,在同位素对扩散产生影响足够小的情况下,所得到的示踪扩散系数等于自扩散系数,因此示踪扩散是研究自扩散的一种基本实验方法.自扩散与示踪扩散都是受混合熵驱动的单纯混合过程.对于聚合物而言,自扩散系数与分子量或聚合度直接相关.当聚合物分子量低于临界缠结分子量时,Rouse模型<sup>[1]</sup>可用来描述聚合物熔体与溶液中分子链运动,Rouse模型将高分子链等效地看作被弹簧链接的一系列珠子,这个模型的核心认为高分子链每个部分的运动是各向同性的,高分子链的自扩散系数可以表示如下:

$$D_s \sim N^{-1} \quad (1)$$

$D_s$ 表示高分子链的自扩散系数, $N$ 表示高分子链的聚合度.

当聚合物分子量高于临界缠结分子量时,聚合物链分子运动可以用管道模型(reptation model)来描述.蠕动模型由 de Gennes<sup>[2,3]</sup>提出,并经过 Doi 和 Edwards<sup>[4]</sup>进一步补充,该模型认为聚合物分子链被限制在一个由周围分子链包围的管道中,高分子链通过蠕动从管道中脱离出来,完成分子链扩散运动,因此蠕动模型可以成功地描述聚合物整体链的流变学与扩散性质.蠕动模型所描述的聚合物扩散系数可以表示如下:

\* 2013-01-18 收稿,2013-03-25 修稿;国家自然科学基金(基金号 50803073)和国家重点基础研究发展计划(973 计划,项目号 2012CB025901)资助项目.

\*\* 通讯联系人,E-mail:yhniu@iccas.ac.cn; zgwang2@ustc.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.13032

$$D_s \sim \frac{R^2}{\tau_d} \sim N^{-2} \quad (2)$$

其中  $R^2$  为高分子链的均方末端距,  $\tau_d$  为高分子整体链的最长松弛时间. 蠕虫模型的预测已经被前人的研究所证实<sup>[5, 6]</sup>, 但是很多实验过程所得到的扩散系数与分子量的指数关系与蠕虫模型所预测的指数存在一定偏差. Lodge 等<sup>[7]</sup>通过研究聚丁二烯(PB)在长链烷烃溶剂中的扩散以及聚丁二烯熔体的扩散, 发现无论在溶液中还是在聚合物熔体中扩散系数都遵循  $D_s \sim N^{-2.3 \pm 0.1}$  的规律, 而且通过拟合部分前人文章中的数据, 发现  $D_s$  与  $N$  的关系指数也是高于 2 的, 其他研究者也发现了相似的规律<sup>[8, 9]</sup>. 同样, 一些研究者也通过数值模拟的方法验证了  $D_s$  与  $N$  的关系指数偏离 2 的特点, 例如, Hagita 等<sup>[10]</sup>通过蒙特卡洛模拟得到了  $D_s \sim N^{-2.4}$  的数值关系, 并进一步验证了实验所得结果. 造成实际标度值与蠕虫模型理论预测值不同的原因主要来自两个方面: 管长波动效应(contour-length fluctuation (CLF) effect)和受限松弛效应(constraint release (CR) effect). Lodge 等<sup>[5, 7]</sup>认为管长波动效应和受限松弛效应是造成指数偏离的原因. Wang<sup>[11, 12]</sup>总结分析并用实验证实了前人文献中自扩散系数与分子量的关系, 认为虽然管长波动效应是造成零切黏度偏离分子量的主要原因, 但是受限松弛效应则是造成扩散系数标度指数偏离的主要原因.

## 1.2 互扩散

聚合物互扩散是发生在多组分聚合物之间由焓驱动的一种扩散方式, 在聚合物共混、粘结以及相分离等过程中有着非常重要的作用<sup>[13-16]</sup>. 根据 Flory-Huggins 聚合物晶格理论<sup>[17-19]</sup>, 互扩散系数可以表示如下:

$$D_M = D_0 \left[ \frac{1-\phi}{N_1} + \frac{\phi}{N_2} - 2\chi\phi(1-\phi) \right] \quad (3)$$

公式(3)中  $2\chi\phi(1-\phi)$  表示两种聚合物之间热力学相互作用的大小, 其中  $\phi$  为一种聚合物的体积分数,  $\chi$  为相互作用参数,  $D_0$  作为扩散常数, 可以用两种聚合物示踪扩散系数的函数表示.

聚合物之间的相互作用参数  $\chi$  用来定量表征聚合物分子链之间相互作用, 当  $\chi$  不为零时, 扩散会受到热力学加速或者热力学抑制. 具有不同化学链结构的两种聚合物, 即使充分相容也可能难以达到分子水平的相容, 尽管聚合物混合是一个熵驱动过程, 但是由于  $\chi$  的数值远大于  $1/N$  的数

值, 因此热力学作用对扩散的影响要远大于熵驱动的影响. Kim 等<sup>[20]</sup>研究了聚苯乙烯(PS)与聚四甲基双酚 A 碳酸酯(TMPC)之间的相互扩散, 发现互扩散系数受到温度和扩散组分浓度的影响, 而实验中所得到的相互作用参数  $\chi$  也具有温度依赖性, 在通常受到色散力主导的体系中,  $\chi$  随着温度的升高而减小, 这在后来 Tambasco 等<sup>[21]</sup>的实验也被证实. Jones 等<sup>[22]</sup>在酞功能化的聚甲基丙烯酸甲酯/胺功能化的聚苯乙烯(PMMA/PS)体系中, 在保持两种聚合物分子量不变的情况下, 通过改变其主链结构而改变二者之间的相互作用参数  $\chi$ , 研究  $\chi$  值的变化对两种反应性聚合物界面处反应与扩散的影响, 发现当  $\chi$  值增大时, 聚合物界面扩散与化学反应均受到抑制, 这是由于扩散系数的减小导致反应性的聚合物在界面处的体积分减小, 从而抑制化学反应. 此前, 研究者<sup>[23]</sup>还发现聚合物的立构规整度也会影响热力学相互作用参数  $\chi$ , 发现全同立构的聚甲基丙烯酸甲酯/聚偏二氟乙烯(PMMA/PVDF)体系的相互作用强于相应的间同的与无规的 PMMA/PVDF 体系, 因此相应的扩散系数也增大. 但是 Sasaki 等<sup>[24]</sup>用结晶法研究了 PMMA 与 PVDF 的相容性, 发现聚合物等规度的变化对其共混物相容性影响不明显. 最近 Lorec 等<sup>[25]</sup>应用全反射红外法进一步研究了聚合物等规度对 PMMA/PVDF 体系扩散系数的影响, 结果表明间同立构的 PMMA 与 PVDF 的相互作用参数大于相应的全同的与无规的 PMMA/PVDF 体系, 其相应的互扩散系数也大于另外两种 PMMA/PVDF 体系.

$D_0$  作为扩散常数与每种聚合物固有的链段活动性有关. 为了描述相互扩散中的参数, Brochard 等<sup>[26]</sup>假设两种聚合物界面处的扩散为等速对流, 提出了慢模式扩散模型, 该模型预测互扩散系数由较慢运动组分所控制. Kramer 等<sup>[18]</sup>考虑了不等速对流, 提出了快模式扩散模型, 认为互扩散过程由较快运动组分控制, 且界面向快运动组分方向移动. Composto 等<sup>[27]</sup>通过增加快扩散组分的示踪扩散系数, 发现聚合物体系的相互扩散系数随之增加, 为快扩散模式假设提供了有力的证据. 随后多数的实验结果也支持快扩散模型, Geoghegan 等<sup>[28]</sup>研究了氘代的聚苯乙烯/聚  $\alpha$ -甲基苯乙烯(PS/poly( $\alpha$ -methyl styrene))体系的扩散行为, 实验中得到的相互扩散系数是浓度和温度的函数, 所得到的扩散实验结果可以用快扩散

模型得到很好的解释. Jabbari 等<sup>[29]</sup>分别研究了聚苯乙烯/聚甲基乙烯基醚 (PS/PVME) 及聚氯乙烯/聚甲基乙烯基醚 (PVC/PVME) 体系的扩散行为,发现对于动力学不对称的 PS/PVME 体系的扩散,所形成的浓度梯度也是极不对称的,如图 1 (a) 所示,较慢扩散的组分连续地被快扩散组分所稀释,符合快模式扩散模型;而对于动力学对称的 PVC/PVME 体系的扩散,如图 1 (b) 所示,所形成的浓度梯度也表现出对称性. Shearmur 等<sup>[30]</sup>研究了 PS/PVME 体系的扩散行为,发现其扩散行为在较低的温度下符合慢扩散模式,但是在较高温度下则符合快扩散模式,并且认为这种不同温度下由慢模式向快模式的转变与聚合物的分子量有很大关系,因为大部分扩散实验基本上都采用了较高分子量的聚合物,而扩散则只会发生在玻

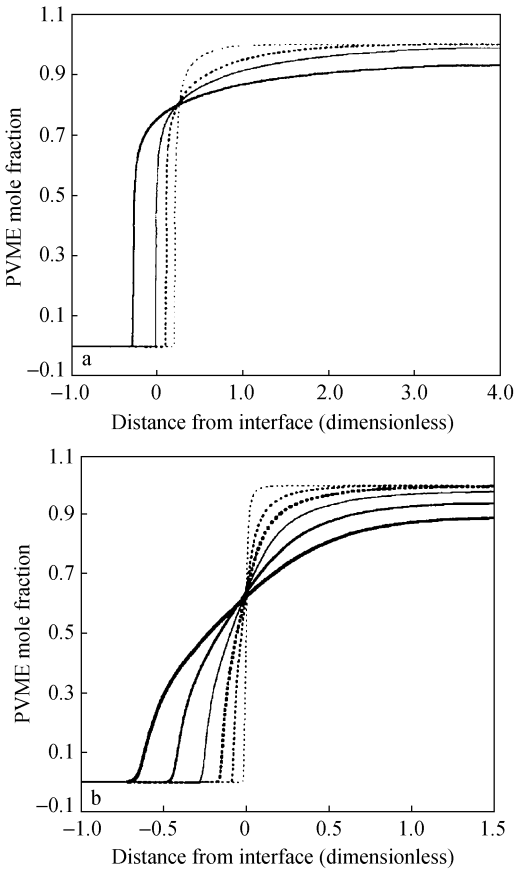


Fig. 1 Time evolution of concentration profiles for the PS/PVME pair (The thin dotted to thick solid curves correspond to dimensionless time of 0.05, 0.5, 1.5 and 6.0, respectively.) (a) and the PVC/PVME pair (The thin dotted to thick solid curves correspond to dimensionless time of 0.002, 0.006, 0.015, 0.04, 0.1 and 4.5, respectively.) (b) at 125 °C<sup>[29]</sup> (Reprinted from Ref. [29]; Copyright (1995), with permission from Elsevier)

璃化温度以上的较高温度,所以得到的结果大多数都支持快扩散模式.

## 2 聚合物熔体界面扩散的研究方法

常用的界面扩散研究方法有弹性反冲检测谱<sup>[31~33]</sup>、次级离子质谱<sup>[34~36]</sup>、X-射线微量分析与扫描电镜<sup>[37]</sup>、中子散射<sup>[38]</sup>、核子反应<sup>[39, 40]</sup>、能量过滤透射电子显微镜<sup>[41]</sup>、红外光谱<sup>[25, 42, 43]</sup>、拉曼光谱<sup>[44]</sup>、热分析<sup>[45~47]</sup>以及流变学方法<sup>[48~51]</sup>等. 弹性反冲检测谱和 X-射线微量分析与扫描电镜等研究方法引入较早,在文献中已有比较详细的综述,本文将主要介绍如下较为新颖的研究方法.

### 2.1 核子反应

Chaturvedi 等<sup>[39]</sup>以及 Klein<sup>[40]</sup>利用核子反应来研究界面扩散,其示意图如图 2 (a) 所示,由于高度缠结的聚合物扩散系数非常小,数量级一般

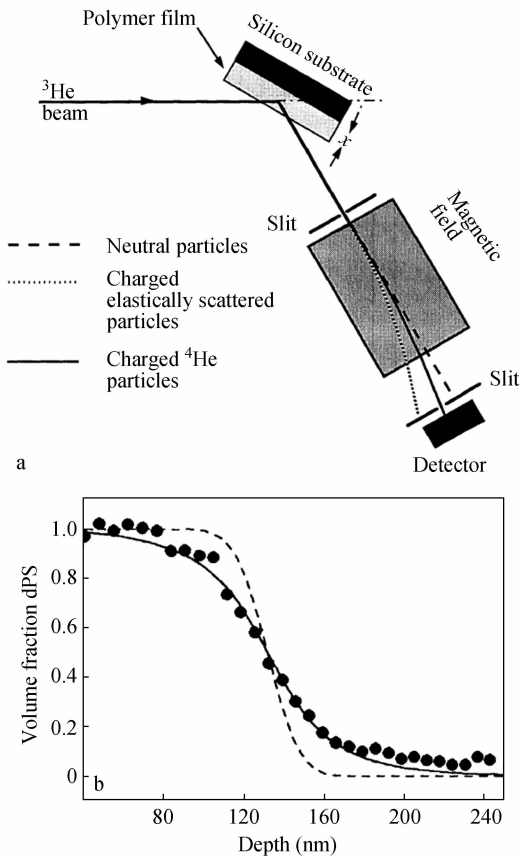


Fig. 2 (a) Schematic illustration of the nuclear reaction analysis experiment<sup>[39]</sup> and (b) concentration-depth profiles of labeled chains at a deuterated polystyrene-protonated polystyrene interface before annealing (dash line) and after annealing for 2 h at 160 °C (filled symbols and solid line)<sup>[39]</sup> (Reprinted from Ref. [39]; Copyright (1990), with permission from American Institute of Physics)

为  $10^{-15} \sim 10^{-20} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$  之间, 所以扩散深度在一定时间内是非常小的. 此前的方法主要采用同位素标记, 而核子反应则利用核反应在能量变化与界面深度的相关性, 其空间分辨率更高 (大约 10 nm), 当  $^3\text{He}$  粒子不断地打到两层聚合物的界面处时, 核反应在不同的扩散界面深度处发生, 根据不同界面处检测到的能量损失来获得界面深度的数据, 如图 2(b) 所示, 从而可以用来检测扩散行为.

## 2.2 能量过滤透射电子显微镜

Liao 等<sup>[41]</sup> 应用能量过滤透射电子显微镜 (energy-filtering transmission electron microscopy)

研究了聚甲基丙烯酸甲酯/苯乙烯-丙烯腈无规共聚物 (PMMA/SAN) 体系的界面扩散行为, 利用氧/氮元素图及电子能量损失能谱法表征界面处浓度随扩散时间的变化. 能量过滤透射电子显微镜不需要应用重金属对样品进行染色标记, 而且不需要通过数学模拟就可以直接得到界面处的浓度分布图. 如图 3 中所示, 实验中界面层的厚度随扩散时间的平方根线性增长, 所得到的扩散系数也与前人的结果一致. 元素分析发现界面层扩散中点 PMMA 浓度为 40 wt% ~ 50 wt%, 这种特殊的扩散现象是由于两种聚合物之间存在较强的相互作用从而导致出现所谓的热力学加速现象.

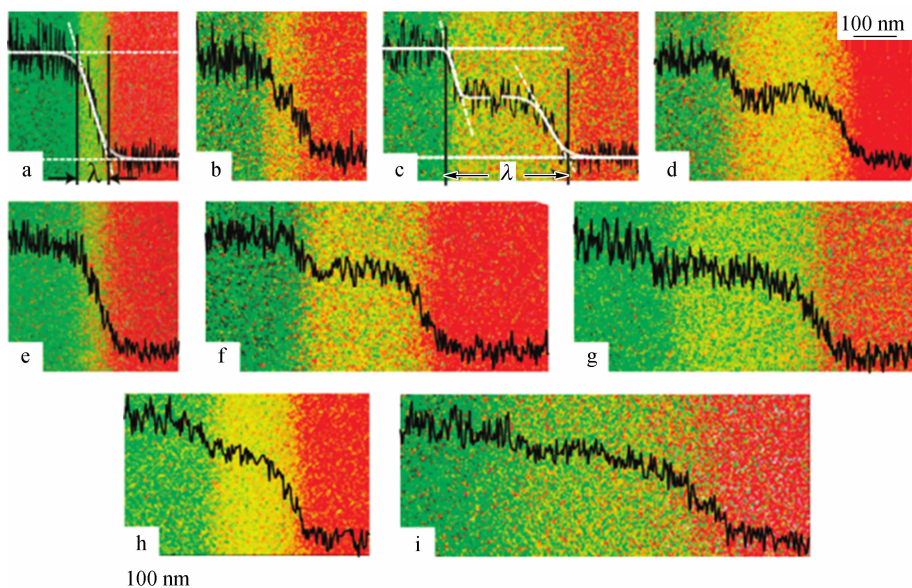


Fig. 3 RGB composite images of the oxygen (green) and the nitrogen (red) maps of PMMA/SAN laminates annealed at 130 °C for 1 h (a), 4 h (b), 12 h (c) and 24 h (d); at 140 °C for 1 h (e), 4 h (f) and 8 h (g); and at 150 °C (h) and 160 °C (i) for 2 h<sup>[41]</sup> (Reprinted with permission from Ref. [41]; Copyright (2007) American Chemical Society)

## 2.3 红外光谱

High 等<sup>[42]</sup> 应用透射红外光谱研究了乙烯甲基丙烯酸共聚物/聚甲基乙烯基醚 (EMAA/PVME) 体系的扩散, 其原理如图 4(a) 所示, 两种聚合物薄膜首先在一个对流加热的容器中在一定温度下发生扩散, 然后将样品在不同的时间间隔取出后进行红外光谱测量, 根据羰基以及两种聚合物扩散过程中羰基与羟基氢键相互作用峰的变化来反映扩散行为, 如图 4(b) 所示, 此方法的前提条件是假设扩散系数不随组成而变化.

Neuber 等<sup>[43]</sup> 利用傅立叶变换红外光谱研究了相容性聚合物的界面扩散, 通过配有红外显微镜的傅立叶变换红外分光计连续对扩散界面的断

面进行检测, 不需要染色即可结合透射电子显微镜观察到界面宽度, 从而计算出扩散系数, 但是受到红外光的反射波长限制, 能观察到的界面层范围仅为 10  $\mu\text{m}$ .

## 2.4 拉曼光谱

拉曼光谱作为一种化学结构的分析方法, 提供了表征分子结构的精密光谱, 在聚合物测试中也具有其他检测方法所不具有的特性, 同时避免了对聚合物进行标记<sup>[52]</sup>. de Luca 等<sup>[44]</sup> 用拉曼法研究了聚丁二烯/聚二甲基硅氧烷 (PB/PDMS) 体系的扩散, 利用聚合物拉曼特征峰的变化跟踪扩散过程. 从图 5 可以看到, PB 的峰从扩散 2 h 开始出现, 到扩散 45 h 结束, 峰强度达到最大值,

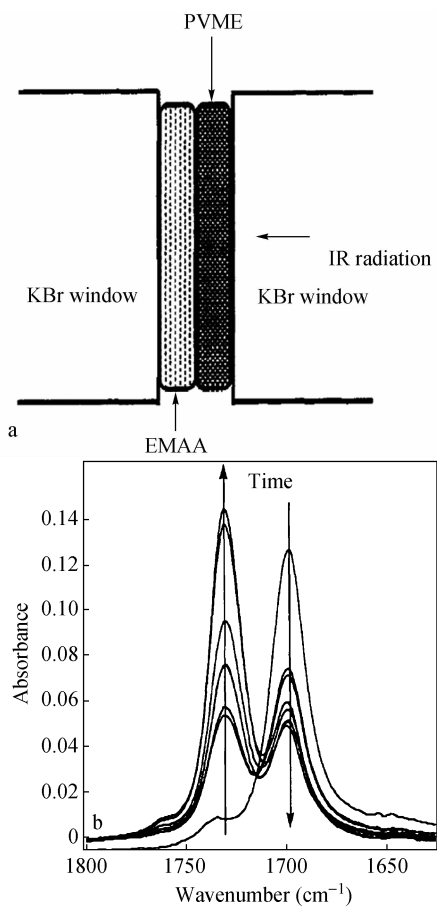


Fig. 4 (a) Schematic of the IR experimental technique for observing mutual diffusion for the EMAA/PVME pair and (b) variation of FTIR spectra with annealing time at 110 °C for the EMAA/PVME pair<sup>[42]</sup> ( Reprinted with permission from Ref. [ 42 ] ; Copyright ( 1992 ) American Chemical Society )

与之相反的是 PDMS 的一个峰则逐渐消失. 根据洛伦兹曲线拟合扩散以后得到的区域面积并且结合扩散以前聚合物区域面积, 可算出聚合物在界面处的体积分数及扩散系数. 与拉曼光谱类似的光学研究方法还有红外椭圆光度法<sup>[53]</sup>, 这种方法要求两种聚合物具有不同的折光指数, 可以在高温下得到扩散系数, 比传统的同位素标记研究法更加迅速和灵敏, 但是这种方法不能得到界面处的浓度分布图.

2.5 热分析

Song 等<sup>[45]</sup>应用温度调制差示扫描量热仪 (TMDSC) 研究了相容聚合物体系聚环氧氯丙烷/聚醋酸乙烯酯 (polyepichlorohydrin/PVAc) 之间的互扩散行为, 通过热容相对温度的微分计算得到扩散系数. TMDSC 关联慢升温速率下较长时间的热流变化, 因此只能用于测量热力学稳定体系的

扩散, 此外由于 TMDSC 只能估算到未曾扩散部分的体积分数, 该法仅适合于对扩散初期过程的表征. Dlubek 等<sup>[46]</sup>利用常规差示扫描量热仪 (DSC) 研究了聚氯乙烯与聚甲基丙烯酸丁酯 (PVC/PBMA) 共混物由相分离到完全混合过程中的互扩散行为, 通过测量一系列共混物得到热流变化, 并通过合适的函数模拟热流的微分曲线, 从而计算出扩散过程的浓度剖面图. 这种测量扩散的方法充分利用了 DSC 对热流的敏感性, 能测量到 10 nm 的空间精度, 并且可以得到具有浓度依赖性的扩散系数, 扩散初期和后期均能够得到表征.

3 聚合物熔体界面扩散的流变学研究方法

传统研究方法在聚合物扩散的某些研究方面取得了成功, 然而大多数扩散实验程序较复杂, 费用较高, 可测量的扩散温度范围有限, 且很多方法需对聚合物进行同位素标记或要求聚合物具有不同的折光指数, 限制了其应用范围.

3.1 流变学方法表征聚合物熔体界面扩散的原理

流变学方法通过施加小振幅振荡剪切, 可得到表征扩散过程中分子链松弛运动的黏弹性参数, 并基于前述的管道模型, 可原位探测聚合物扩散过程. 该方法可在不破坏样品内部结构与不影响界面结构的条件下获得样品界面的黏弹性参数, 不需进行标记, 可直接反映扩散过程中的质量传递过程, 可表征如注塑、挤出等加工过程中流动与扩散耦合等复杂的动力学过程. 其测量示意图如图 6 所示.

为将流变学测试结果与聚合物熔体界面扩散行为相关联, 需建立扩散过程中任意时间下扩散系数  $D$  与聚合物黏弹性参数的关系. 根据 Bousmina 等<sup>[48]</sup>的方法, 在小应变振荡剪切流动中, 结合管道模型的剪切松弛模量  $G(t) = G_N^0\mu(t)$ , 储能模量  $G'$  可表示为,

$$G'(\omega) = \omega \int_0^\infty G_N^0\mu(t) \sin(\omega t) dt \tag{4}$$

其中,  $G_N^0$  为平台模量,  $\mu(t)$  为初始管在时间  $t$  时的概率,  $\mu(t)$  满足如下一维扩散方程,

$$\mu(t) = \sum_{n=0}^\infty \frac{8}{\pi^2(2n+1)^2} \exp\left[ \frac{-(2n+1)^2 t}{\tau_{\text{repi}}} \right] \tag{5}$$

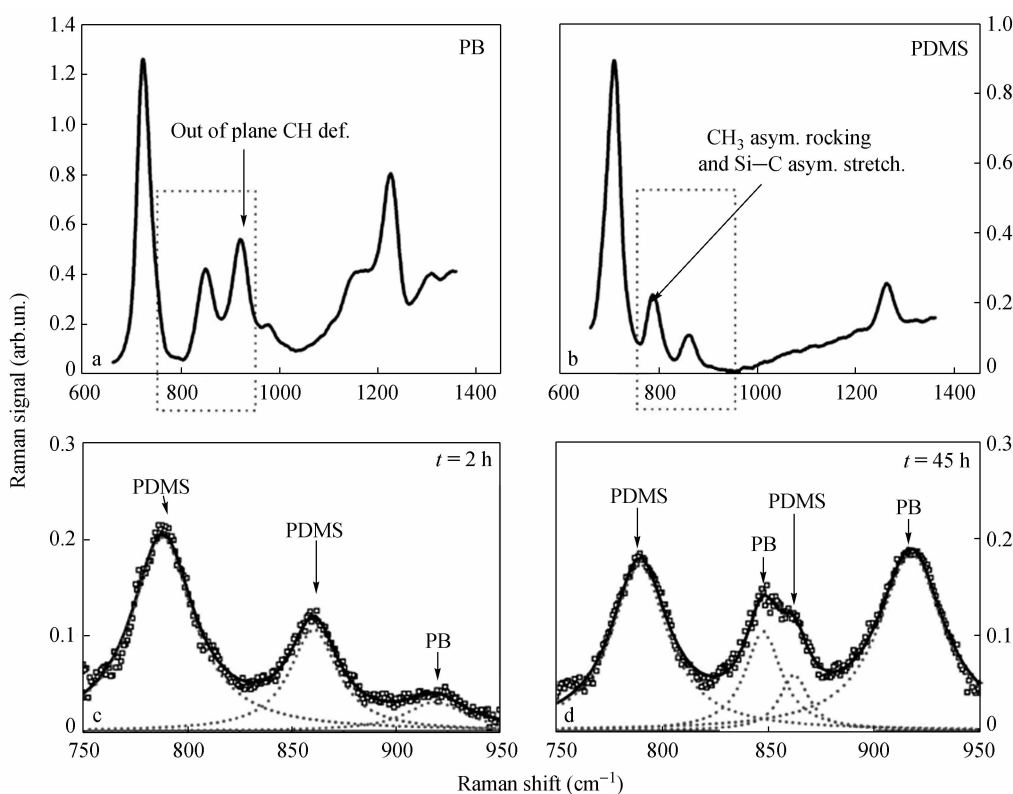


Fig. 5 Raman spectra of neat polyisobutylene (PB) (a) and neat polydimethylsiloxane (PDMS) (b), Raman spectra of PDMS/PB blend in the spectral region between 750 and 950  $\text{cm}^{-1}$  (dashed region of spectra in (a) and (b)) at a distance of 4  $\mu\text{m}$  from the droplet interface in the beginning ( $t = 2$  h) (c) and at the end of the experiment ( $t = 45$  h) (d) [44]

The out-of-plane CH deformation of PB at  $\text{ca. } 915 \text{ cm}^{-1}$  and the  $\text{CH}_3$  asymmetric rocking + Si-C asymmetric stretching of PDMS at  $\text{ca. } 790 \text{ cm}^{-1}$  were used to monitor molecular diffusion of the two polymers. (Reprinted with permission from Ref. [44]; Copyright (2008) American Chemical Society)

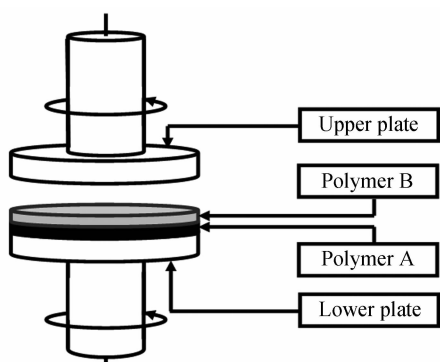


Fig. 6 Experimental setup for rheological measurements on polymer interfacial diffusion

其中,  $\tau_{\text{repi}}$  是组分  $i$  的管道时间 (reptation time),

$$\tau_{\text{repi}} = \frac{\xi_i N_i^3 b_i^4}{\pi^2 k_B T e_i^2} \quad (6)$$

其中  $\xi_i$  表示组分  $i$  的摩擦系数,  $N_i$  表示组分  $i$  的链段数目,  $b_i$  表示组分  $i$  的有效键长,  $k_B$  是波尔兹曼常数,  $T$  是温度,  $e_i$  是管道模型中的管径。

由 Doi-Edwards 理论<sup>[4]</sup>, 可得到扩散系数  $D$  与摩擦系数  $\xi$  的关系为,

$$D = \frac{k_B T a^2}{3 N^2 \xi b^2} \quad (7)$$

由公示(4) ~ (7), 可得界面自扩散过程中任意时间下的  $G'$  与  $D$  的关系为,

$$D = \frac{N b^2 \omega}{3 \pi^2} \left( \frac{8 G_N^0}{\pi^2 G'(\omega, t)} - 1 \right)^{1/2} \quad (8)$$

在上述流变学方法中得到的公式(8)之中, 扩散过程中  $G'$  的变化被用来表示界面自扩散系数.  $G'$  的变化反映了界面处聚合物分子链之间逐步缠结, 最后获得完全扩散的过程. 由于聚合物分子链运动的缠结符合管道模型的预测, 所以对于组分完全相同的自扩散行为, 在界面处由自扩散导致的分子链缠结可以用管道模型来预测, 由管道模型得到界面处的自扩散系数. 而对于组分不相同的互扩散行为, 还需要结合管道模型与前述

的快扩散、慢扩散模型来得到互扩散系数, Bousmina 等<sup>[50]</sup>结合快扩散模型得到的二层聚合物互扩散系数  $D_m$  的表达式如下:

$$D_m = \frac{N_b^c N_b^3 b_b^4 K^{1/2}}{\pi^2 e_b^2} \left( \frac{\varphi_B}{N_A} + \frac{\varphi_A}{N_B} \right) \left( \frac{\varphi_B}{N_A} + \frac{\varphi_A}{N_B} - 2\chi\varphi_A\varphi_B \right) \tag{9}$$

$$K = \omega^2 \left[ \left( \frac{8G_N^0}{\pi^2 G^*(t)} \right)^2 - 1 \right] \tag{10}$$

其中,  $N_b$  是组分 A 与 B 组成的共混物链缠结之间的重复单元数,  $N_A$  和  $N_B$  分别表示组分 A 和组分 B 的链段数目,  $\varphi_A$  和  $\varphi_B$  分别表示 A 层和 B 层占二层聚合物整体的体积分数,  $\chi$  为两种聚合物之间的相互作用参数,  $G^*(t)$  表示二层聚合物整体的复数模量.

### 3.2 流变学方法表征聚合物熔体界面扩散的研究进展

图 7 显示 PMMA/PVDF 两层膜和 PMMA 单层膜、PVDF 单层膜在扩散过程中复数模量  $G^*$  随扩散时间的变化曲线. 随着扩散时间增加, PMMA/PVDF 两层膜  $G^*$  迅速上升, 并最终达到一个稳定的平台区, 而 PMMA、PVDF 单层膜其  $G^*$  随时间延长而保持稳定. 由此可知, PMMA/PVDF 两层膜  $G^*$  增长完全由界面扩散过程导致, 反应了界面处分子链相互扩散引起的附加应力的变化, 进一步地, 可根据管道模型计算扩散系数  $D$ . 根据管道模型, 在高频率 (短时间) 区域, 动态黏弹性参数反映了分子链在小尺度下的松弛行为; 而在低频率 (长时间) 区域, 即  $\omega < 1/\tau_{\text{rep}}$  ( $\tau_{\text{rep}}$  为管道时间), 动态黏弹性参数反映了整条分子链的松弛运动, 因此在低频率区域内检测到的扩散是具有不同松弛时间的短链与长链的共同扩散行为<sup>[50]</sup>. Bousmina 等<sup>[48]</sup>考察了  $D$  对动态剪切频率  $\omega$  和扩散时间  $t$  的依赖性, 在低频率区域下 ( $\omega < 1/\tau_{\text{rep}}$ ), 即在大于管道时间的尺度下, 理论预测值  $D$  与  $\omega$  无关, 但在实际测试中  $D$  会随着  $t$  的增加而减小, 作者认为这是由于实际链在新生界面环境下构象更新延迟所导致的. 如图 8 所示,  $D$  与  $t$  关系的标度值为 0.06, 偏离菲克扩散的标度值 0,  $D$  与  $t$  关系的标度值与理论预测存在偏差. 应用流变学方法, Bousmina 等<sup>[49]</sup>进一步考察了界面分子链构象对聚合物扩散的影响. 通过对二层聚合物 PS/PS 的界面层进行特殊处理, 如预剪切、脆断、电晕处理, 测量了黏弹性参数与扩散时间的标度关系, 发现预剪切扰乱了链段在界面处的构

象并且可能使界面处部分链段在剪切作用下提前扩散; 新鲜的脆断界面处的链段构象强烈影响扩散行为; 而电晕处理则导致了界面处反应性基团的产生, 从而加快了初期的扩散过程.

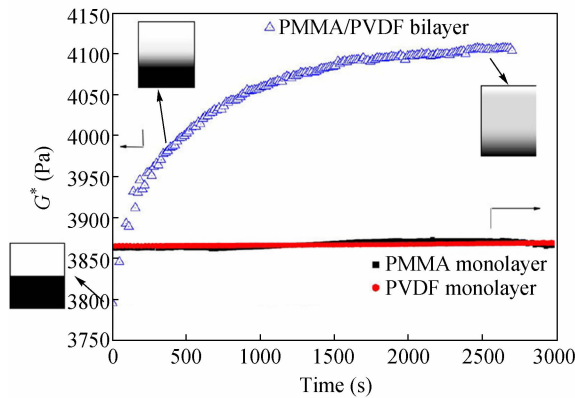


Fig. 7 Evolution of the complex modulus of a PMMA/PVDF sandwich with a fixed strain of 5% (in the linear viscoelastic region) at a given frequency of 1.0 rad/s and the temperature of 220 °C<sup>[54]</sup> (Reprinted with permission from Ref. [54]; Copyright (2013) American Chemical Society)

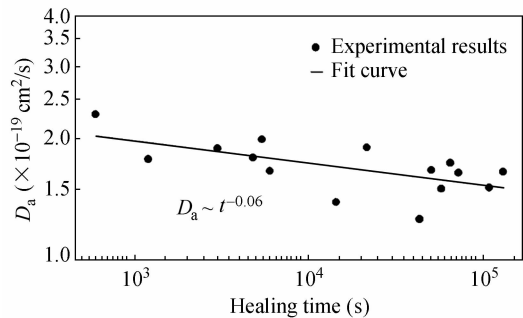


Fig. 8 Apparent mutual diffusion coefficient as a function of healing time for PS/PS sandwich-like sample at 120 °C<sup>[48]</sup> (Reprinted with permission from Ref. [48]; Copyright (1999) the Society of Rheology)

在研究了小幅度振荡剪切下聚合物界面扩散的基础上, Bousmina 等<sup>[55]</sup>也研究了大振幅剪切条件下聚合物之间的界面扩散, 并进行了数值模拟与分析, 发现表观扩散系数随着扩散时间的延长而增加, 且强烈依赖于应力、应变以及频率等参数. 特别地, 由大应变引起的界面处高分子链端的密度变化可导致质量传递增加. Bousmina 等<sup>[56]</sup>对比了流变学方法与衰减全反射红外光谱测试的结果, 认为用流变学方法研究得到的扩散数据反映了整个样品的扩散行为, 扩散过程中产生的模量变化主要由弱界面所控制, 而衰减全反射红外光谱仅反映了扩散过程之中界面上某个点的变化.

Macosko 等<sup>[57]</sup>在前述的 Bousmina 等<sup>[48]</sup>的研究基础上做了进一步探索. 他们探究了 32 层交替高密度聚乙烯与低密度聚乙烯之间的多层膜扩散,并用有限元方法模拟得出扩散系数函数,发现扩散系数与分子量、分子链活动性以及界面处组分的浓度有关,并得到了扩散系数与浓度梯度的函数关系.

Kim 等<sup>[58]</sup>用流变学方法研究了末端用羟基修饰的 PS 与含有甲基丙烯酸缩水甘油酯的 PMMA 之间的界面反应与扩散的关系,发现在流变学所表征的物理化学变化过程中,存在 3 个阶段. 第一阶段,黏度在短时间内快速增长并且趋近稳定值;第二阶段,黏度不发生明显变化;第三阶段,黏度缓慢增长并最终达到稳定值. 作者认为第一阶段的黏度快速增长是因为快速的基团化学反应所导致,且化学反应占主导地位;在第二阶段,聚合物扩散占主导地位,由于扩散速率很慢,所以这一阶段对黏度增加贡献不大;在第三阶段,化学反应重新发生,黏度继续上升.

Wang 等<sup>[59]</sup>用流变学方法研究了具有弱相互作用的两种聚乙烯之间的扩散过程,发现扩散系数随温度变化不再遵循线性关系,而是在临界相分离温度附近出现明显转折,相分相会导致扩散表现活化能的显著增加. Wang 等<sup>[60]</sup>还用流变学方法研究了超高分子量聚乙烯(UHMWPE)网络结构对多层聚乙烯(PEH)共混物界面扩散行为的影响,发现 UHMWPE 在 PEH 基体中形成的网络结构导致 UHMWPE/PEH 共混物多层膜的扩散行为在达到平衡之前呈现 I 和 II 两个区域,区域 I 接近菲克扩散,而区域 II 受 UHMWPE 网络结构的影响,显著偏离菲克扩散行为.

Zhang 等<sup>[61]</sup>利用流变学方法表征了具有相容性的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和聚偏二氟乙烯(PVDF)之间的界面扩散行为,得到了两种聚合物从非菲克扩散区域到菲克扩散区域的转变,符合管道模型的预测,但是这种转变的临界时间大于管道时间. 进一步地,Zhang 等<sup>[54]</sup>研究了 PMMA 和 PVDF 之间的动力学不对称性和界面扩散行为,结果表明,虽然 PMMA 和 PVDF 之间存在很强的动力学不对称性(显著的玻璃化转变温度差别),但是由于两种聚合物链之间强的热力学相互作用减弱了两种聚合物的动力学不均匀性,耦合了两种聚合物的动态黏弹性响应,这种耦合会导致在界面扩散过程中两种聚合物的链段活动性

非常相近,从而可以近似认为 PMMA 和 PVDF 两种聚合物的摩擦系数非常相近,以至于可以定义一个相同的表观摩擦系数来简化扩散方程的推导. 在推导扩散方程的过程中,作者认为在 Bousmina 模型<sup>[48]</sup>所描述的扩散中,简化的二层本体聚合物整体的黏弹性变化并不能准确表征界面扩散行为,因为界面扩散仅仅发生在不断增加的界面层区域,因而应该采用二层聚合物之间界面层黏弹性替代二层聚合物整体黏弹性来表征扩散系数. 作者结合前述的近似认为 PMMA 和 PVDF 两种聚合物在扩散过程中摩擦系数相同的基础上,修正了 Bousmina 模型后提出了定量化的流变学模型. 具体方法为首先将扩散过程中界面层黏弹性参数表示为本体聚合物黏弹性参数与本体聚合物在界面层之中组成的函数,如公式(11)所示:

$$\frac{1}{G_1^*(t)} = \frac{H}{2(D_m t)^{1/2}} \left( \frac{1}{G_{s,1}^*} - \frac{1}{G_{s,0}^*} \right) + \left( \frac{\varphi_A}{G_{A,0}^*} + \frac{\varphi_B}{G_{B,0}^*} \right) \quad (11)$$

其中, $G_1^*(t)$ 表示界面层随扩散时间变化的黏弹性参数, $H$ 是二层样品的厚度, $D_m$ 为互扩散系数, $G_{s,1}^*$ 和 $G_{s,0}^*$ 分别表示在扩散时间为 $t$ 和 $0$ 时二层聚合物整体的复数模量, $G_{A,0}^*$ 和 $G_{B,0}^*$ 分别表示在扩散时间为 $0$ 时,组分 A 层和组分 B 层的复数模量, $\varphi_A$ 和 $\varphi_B$ 分别表示 A 层和 B 层占二层聚合物整体的体积分.

然后用公式(11)中的界面层复数模量 $G_1^*(t)$ 替换掉 Bousmina 模型中二层聚合物整体的复数模量,即公式(10)中的 $G^*(t)$ ,然后求解得出扩散系数方程的表达式,此模型可以将扩散系数与扩散过程中界面层黏弹性参数直接相关,从而可以更精确地表征出界面扩散系数.

## 4 结论

综上所述,对聚合物界面扩散的理论研究已经取得了很多有意义的结果,但是对于基本的自扩散过程,自扩散系数与分子量的标度关系,蠕变模型的理论预测和实验结果之间的偏离还有待进一步的探讨. 在互扩散过程中,对于两种聚合物的动力学不对称性与扩散行为之间的关系,无论是快模式还是慢模式,其理论模型都有待完善;对于反应性聚合物之间的界面扩散和具有特殊相互作用(如相分离、结晶或氢键等)的聚合物之间的界面扩散,由于过程更加复杂,所需要的理论知识和

实验数据还没有完全建立. 研究聚合物界面扩散的方法近年来也取得了很大进展,流变学提供了一种全新的描述聚合物界面扩散的实验方法<sup>[62]</sup>,但是如何将聚合物的分子链结构和流变学性质结合起来,仍然需要依赖理论模型的发展. 此外如何将数值模拟与流变学方法结合起来实现对聚合物加工过程的精确控制也是未来需要面临的挑战.

研究聚合物界面扩散可以依赖于新方法的提出或者已有方法的改进,也可以是多种方法的结合,如流变学测试与红外光谱仪的联用等,正在发展中的非线性流变学<sup>[63]</sup>也可望对解决聚合物加工过程中的实际问题提供更有力的支撑,而对这些方法的研究也将是开发新材料过程中的重要组成部分.

REFERENCES

1 Rouse P E. J Chem Phys,1953,21:1272 ~ 1280

2 de Gennes P G. J Chem Phys,1971,55(2):572 ~ 579

3 de Gennes P G. Scaling Concepts in Polymer Physics. New York: Cornell University Press,1979

4 Doi M, Edwards S F. The Theory of Polymer Dynamics. Oxford: Clarendon Press,1986

5 Lodge T P, Rotstein N A, Prager S. Adv Chem Phys,1990,79:128 ~ 132

6 Tirrell M. Rubber Chem Technol,1984,57(3):523 ~ 556

7 Lodge T P. Phys Rev Lett,1999,83(16):3218 ~ 3221

8 Deutsch J M, Madden T L. J Chem Phys,1989,91(5):3252 ~ 3257

9 Reiter J. J Chem Phys,1991,94(4):3222 ~ 3228

10 Hagita K, Takano H. J Phys Soc Jpn,2003,72(8):1824 ~ 1827

11 Wang S Q. J Polym Sci Pol Phys,2003,41(14):1589 ~ 1604

12 Wang S F, von Meerwall E D, Wang S Q, Halasa A, Hsu W L, Zhou J P, Quirk R P. Macromolecules,2004,37(37):1641 ~ 1651

13 Abrams C F, Lee N K, Johner A. Macromolecules,2006,39(10):3655 ~ 3663

14 Bella R, Cassagnau P, Fenouillot F, Falk L, Lacoste C. Polymer,2006,47(14):5080 ~ 5089

15 Soleimani M, Haley J C, Lau W, Winnik M A. Macromolecules,2010,43(2):975 ~ 985

16 Schach R, Creton C. J Rheol,2008,52(3):749 ~ 767

17 Flory P J. J Am Chem Soc,1965,87(9):1833 ~ 1836

18 Kramer E J, Green P, Palmstrom C J. Polymer,1984,25(4):473 ~ 480

19 Bates F S, Wignall G D, Koehler W C. Phys Rev Lett,1985,55(22):2425 ~ 2428

20 Kim E, Kramer E J, Osby J O, Walsh D J. J Polym Sci Polym Phys,1995,33(3):467 ~ 478

21 Tambasco M, Lipson J E G, Higgins J S. Macromolecules,2006,39(14):4860 ~ 4868

22 Jones T D, Schulze J S, Macosko C W, Lodge T P. Macromolecules,2003,36(19):7212 ~ 7219

23 Riedl B and Prudhomme R E. Polym Eng Sci,1984,24(17):1291 ~ 1299

24 Sasaki H, Bala P K, Yoshida H, Ito E. Polymer,1995,36(25):4805 ~ 4810

25 Lorec G, Baley C, Sire O, Grohens Y. Macromol Symp,2005,222(1):265 ~ 272

26 Brochard F, Jouffroy J, Levinson P. Macromolecules,1983,16(10):1638 ~ 1641

27 Composto R J, Kramer E J, White D M. Nature,1987,328(6127):234 ~ 236

28 Geoghegan M, Jones R A L, van der Grinten M G D, Clough A S. Polymer,1999,40(9):2323 ~ 2329

29 Jabbari E, Peppas N A. Polymer,1995,36(3):575 ~ 586

30 Shearmur T E, Clough A S, Drew D W, van der Grinten M G D, Jones R A L. Phys Rev E,1997,55(4):R3840 ~ R3843

31 Composto R J, Kramer E J, White D M. Macromolecules,1988,21(8):2580 ~ 2588

32 Pellegrini N N, Composto R J, Winey K I. J Polym Sci Polym Phys,2000,38(11):1547 ~ 1552

33 Harton S E, Stevie F A, Ade H. Macromolecules,2005,38(9):3543 ~ 3546

34 Segalman R A, Jacobson A, Kramer E J, Lustig S R. Macromolecules,2004,37(7):2613 ~ 2617

35 Welp K A, Wool R P, Satija S K, Pispas S, Mays J. Macromolecules,1998,31(15):4915 ~ 4925

36 Lin H C, Tsai I F, Yang A C M, Hsu M S, Ling Y C. Macromolecules,2003,36(7):2464 ~ 2474

37 Jones R A L, Klein J, Donald A M. Nature,1986,321(8):161 ~ 162

38 Summerfield G C, Anderson J E, Jou J W, Ullman R. Polymer Preprints,1987,28:329 ~ 331

39 Chaturvedi U K, Steiner U, Zak O, Krausch G, Schatz G, Klein J. Appl Phys Lett,1990,56(13):1228 ~ 1230

40 Klein J. Science,1990,250(4981):640 ~ 646

- 41 Liao Y, Nakagawa A, Horiuchi S, Ougizawa T. *Macromolecules*, 2007, 40 (22) : 7966 ~ 7972
- 42 High M S, Painter P C, Coleman M M. *Macromolecules*, 1992, 25 (2) : 797 ~ 801
- 43 Neuber R, Schneider H A. *Polymer*, 2001, 42 (19) : 8085 ~ 8091
- 44 de Luca A C, Rusciano G, Pesce G, Caserta S, Guido S, Sasso A. *Macromolecules*, 2008, 41 (15) : 5512 ~ 5514
- 45 Song M, Pollock H M, Hammiche A, Hourston D J, Reading M. *Polymer*, 1997, 38 (3) : 503 ~ 507
- 46 Dlubek G, Pompe G, Pionteck J, Janke A, Kilburn D. *Macromol Chem Phys*, 2003, 204 (9) : 1234 ~ 1244
- 47 Dlubek G, Taesler C, Pompe G, Pionteck J, Petters K, Redmann F, Krause-Rehberg R. *J Appl Polym Sci*, 2002, 84 (3) : 654 ~ 664
- 48 Qiu H, Bousmina M. *J Rheol*, 1999, 43 (3) : 551 ~ 568
- 49 Bousmina M, Qiu H, Grmela M, Klemberg-Sapieha J E. *Macromolecules*, 1998, 31 (23) : 8273 ~ 8280
- 50 Qiu H, Bousmina M. *Macromolecules*, 2000, 33 (17) : 6588 ~ 6594
- 51 Wang S F, von Meerwall E D, Wang S Q, Halasa A, Hsu W L, Zhou J P, Quirk R P. *Macromolecules*, 2004, 37 (4) : 1641 ~ 1651
- 52 Jonas A, De Luca A C, Pesce G, Rusciano G, Sasso A, Caserta S, Guido S, Marrucci G. *Langmuir*, 2010, 26 (17) : 14223 ~ 14230
- 53 Duckworth P, Richardson H, Carelli C, Keddie J L. *Surf Interface Anal*, 2005, 37 (1) : 33 ~ 41
- 54 Zhang H, Lamnawar K, Maazouz A. *Macromolecules*, 2013, 46 (1) : 276 ~ 299
- 55 Qiu H, Bousmina M, Dealy J M. *Rheol Acta*, 2002, 41 (1-2) : 87 ~ 92
- 56 Vaudreuil S, Qiu H, KaJaguine S, Grmela M, Bousminal M. *Macromol Symp*, 2000, 158 : 155 ~ 168
- 57 Zhao R, Macosko C W. *AIChE J*, 2007, 53 (4) : 978 ~ 985
- 58 Kim H Y, Jeong U, Kim J K. *Macromolecules*, 2003, 36 (5) : 1594 ~ 1602
- 59 Yang L, Suo T, Niu Y, Wang Z, Yan D, Wang H. *Polymer*, 2010, 51 (22) : 5276 ~ 5281
- 60 Li Wenlin(李文林), Niu Yanhua(牛艳华), Wang Zhigang(王志刚), Zhang Jun(张军). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (9) : 1007 ~ 1014
- 61 Zhang H, Lamnawar K, Maazouz A. *Rheol Acta*, 2012, 51 (8) : 691 ~ 711
- 62 Shen Lie(沈烈), Meng Qingrong(孟庆荣), Peng Mao(彭懋), Fang Zhengping(方征平). *Acta Polymerica Sinica(高分子学报)*, 2012, (8) : 794 ~ 800
- 63 Wang Shiqing(王十庆). *Science China(Chemistry)(中国科学——化学)*, 2010, 40 (1) : 16 ~ 21

## THEORIES AND METHODS FOR STUDIES ON POLYMER MELT DIFFUSION AT INTERFACES

Wen-lin Li<sup>1</sup>, Yan-hua Niu<sup>2</sup>, Zhi-gang Wang<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> CAS Key Laboratory of Soft Matter Chemistry, Department of Polymer Science and Engineering,  
University of Science and Technology of China, Hefei 230026)

(<sup>2</sup> CAS Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100090)

**Abstract** Regarding to the interfacial diffusion studies strongly relating to the polymer processing, this article provides a review on the basic theories of mutual diffusion at polymer interfaces from the dynamics and thermodynamics viewpoints. Various conventional methods used to study the interfacial diffusion of polymer melts are systematically introduced according to the research progresses on polymer interfacial diffusion. In particular, rheology as a newly developed method to determine effectively the dynamic interfacial diffusion process of polymer melts, is emphasized in details in the aspects of its application principle and progress, which plays important roles in developing the polymer diffusion theories from the molecular dynamics viewpoint and helps design interfacial structures of polymers and improve performances of polymers in the processing. The prospects of studying the interfacial diffusion of polymer melts are proposed.

**Keywords** Polymer, Interface, Diffusion, Rheology