

聚合物熔体界面分子链扩散的流变学研究*

杨敖霜 王 宇 刘正英 杨 伟** 谢邦互 杨鸣波**

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 以2种完全相容的多分散的聚合物树脂为研究对象,利用动态流变学手段实现了界面分子链扩散过程的实时检测.研究结果发现,完全相容的聚合物树脂之间的扩散动力学参数 α 具有相对分子质量差异的依赖性,两者之间相对分子质量差异越大, α 值越大.通过流变学参数还可获得另一扩散动力学参数—特征时间 t_c ,从而得以计算出组分之间扩散系数,研究结果表明所获得的扩散系数具有频率依赖性.

关键词 界面扩散,流变学响应,频率依赖行为,聚合物熔体

界面科学一直是自然科学的重要组成部分,界面在聚合物材料中无疑也占据着非常重要的地位.由于高分子链缠结的本性,使其无论是在本体中还是在某些特殊环境下(如界面或流场作用下等)的扩散运动都变得非常复杂.

自 De Gennes 提出管道模型以来^[1],人们对于缠结状态下分子链如何运动的基本科学问题开始有了比较深入的认识.界面上分子链的扩散问题也已有不少学者借用管道模型的思想进行研究^[2-9],大部分研究结果似乎都印证了管道模型的适用性.值得注意的是,管道模型是基于平均场理论发展起来^[10],即假设处于缠结网络中的分子链都处于一个均一不变的约束场内;然而,这种假设对于界面上的分子链扩散过程很可能并不适用,因为此时分子链很可能是从一种缠结状态下的熔体通过扩散进入另一种不同缠结状态下的熔体.迄今为止,这一问题的大部分研究工作均依赖于标记分子链示踪法^[5,9]及其它光谱学手段^[3,4,11-13].

流变学作为一门基础学科已被无数实验证明它对聚合物科学中的许多问题都可以进行方便而又有效的研究.比如,聚合物的分子链支化结构、分子量及其分布、相行为、导电性能及结晶问题等都可利用流变参数进行描述^[14-19].最近,方征平等就流变法在聚合物/聚合物界面分子链扩散的研究作了一个综述性的报道^[20].王志刚等利用流变

学方法对 PEH/PEB、UHMWPE/PEH 的界面互扩散问题进行了研究,并估算出了互扩散系数^[21-23].Bousmina 和 Qiu 等对分子链跨越界面的过程进行了流变学检测,也用流变学参数估算出了扩散系数^[24,25].Wang 等也采用流变学方法对较短分子链在较长分子链基体中的扩散问题进行了讨论^[26].尽管如此,关于流变学方法研究扩散仍然有很多需要开展的工作.比如,Bousmina 和 Qiu 等^[24,25]的工作局限在较低的温度下进行,以确保有足够的时间窗口来检测分子链跨越界面的过程.但实际加工过程中聚合物大都在高温熔体下进行,因此,该方法在高温下是否仍然适用值得探究;另外,2种不同缠结状态的熔体对分子链在界面扩散的动力学过程有何影响也是非常基础和重要的科学问题.

本文通过对 Bousmina 和 Qiu^[24,25]等的实验方法加以改进,发现高温熔体状态下相容体系分子链在界面上的扩散问题仍可用流变学方法进行实时检测.这一改进的实验方法无疑为采用流变学方法研究界面扩散科学问题提供了一条有力的途径.

1 实验部分

1.1 原料

本文采用了3种高密度聚乙烯(HDPE58, HDPE34 和 HDPE5),其具体参数如表1所示.为

* 2012-08-27 收稿,2012-11-07 修稿;国家自然科学基金(基金号 51073110 和 51121001)资助项目.

** 通讯联系人,E-mail:weiyang@scu.edu.cn; yangmb@scu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12261

保证材料的热稳定性,在试样制备过程中加入了 0.5 wt% 的稳定剂 EVERNOX-10. 研究工作考察了 3 种树脂不同配对下界面的扩散过程,即

HDPE58/HDPE5 (HL642, 数字表示两组份的零切黏度比)、HDPE34/HDPE5 (HL27) 以及 HDPE58/HDPE34 (HL23).

Table 1 Polymers employed in this work

Polymers	$M_w \times 10^{-3}^a$	$PD^a = M_w/M_n$	$\eta_0 \times 10^{-3}^b \text{ (Pa}\cdot\text{s)}$
HDPE58	580	10	526 ^c
HDPE34	340	4	23 ^c
HDPE5	50	3	0.86 ^c

^aDetermined by gel permeation chromatograph (GPC); ^b Determined by fitting the complex viscosity data via Cross model, $\eta^*(\omega) = \eta_0/[1 + (\lambda\omega)^a]$; ^c The rheological properties were measured at 160℃

1.2 界面样品的构造

理论上,流变学方法研究高分子物理化学问题的基本前提是任何引起体系黏弹性质发生改变

的物理化学变化都会在流变学参数上产生响应. 据此,在前人研究的基础上设计出了一种改进的三片式夹层界面样品,如图 1 所示.

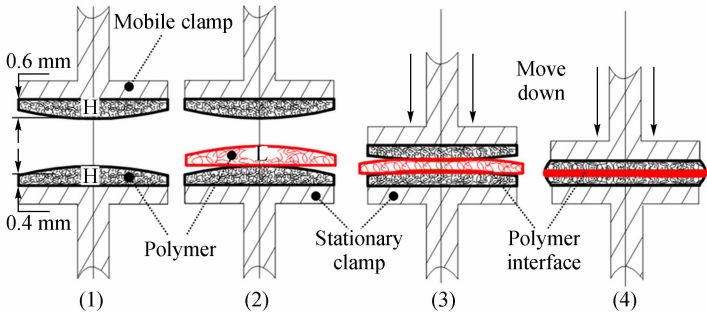


Fig. 1 A schematic representation of the generation of the sample and the interface for rheological tests ((1), (2), (3) and (4) are the four steps of the sample loading.)

1.3 流变学测试

使用美国 TA 公司应力控制旋转流变仪 AR2000EX. 将压制成型的直径为 25 mm、中心厚度为 0.6 mm 而边缘厚度为 0.4 mm 的、球形表面的高黏度组分圆片 (H) 贴合在夹具上,此时温度比测试温度高出 20℃ 以保证样品完全紧贴夹具;随后将同样外形、直径和厚度的低黏度样品 (L) 放置在下夹具上,待它完全融化时开始移动上板向下压,直到两平行板之间的最终间隙为 1500 μm,开始进行测试. 测试温度为 160℃,在不同频率(0.005 ~ 5 Hz)下对样品进行时间扫描,获得扩散过程中的流变学响应信号,复数模量 G^* .

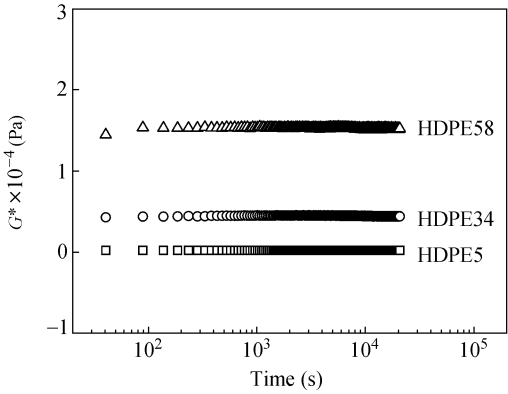


Fig. 2 The thermal stability of the polymers at 160℃ Only the data obtained at $\omega = 0.05 \text{ Hz}$ are presented here.

2 结果与讨论

首先,通过时间扫描对所有样品的热稳定性进行了评价. 如图 2 所示,在相当长的时间尺度下,所有的聚合物都表现了很好的稳定性.

如图 3 (a) 所示,样品 HL642, HL27 及 HL23 的界面分子链扩散过程在时间扫描中均表现出了变化程度显著不同的流变学信号. 这一方面说明

界面上分子链的扩散可以引起显著的流变学响应,另一方面也说明构成界面的聚合物对的性质差异大小对于流变学方法检测扩散过程的信号强度有着明显的影响. 显然地,构成界面的聚合物对的相对分子质量差异越大,扩散过程的流变学响应信号越强.

在对流变信号进行分析时,采用了约化复数

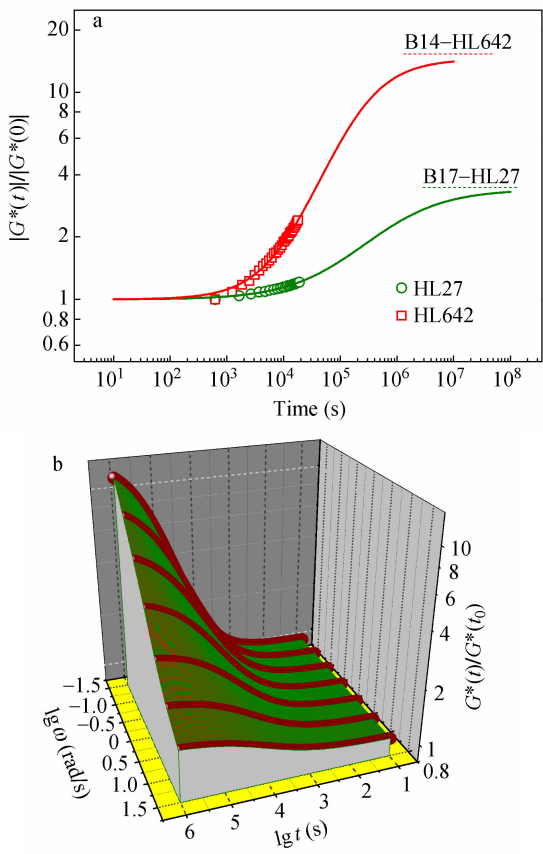


Fig. 3 Rheological probing of the interdiffusion process: (a) normalized complex modulus growth curves (The solid lines are the fitting curves of the experimental data by equation (1), the dashed lines represent the measured values of the corresponding polymer blends with $\omega = 0.005$ Hz, gap = 1500 μm and temperature = 160 $^{\circ}\text{C}$); (b) 3D plot of rheological signals of HL642 probed at different frequencies (Data points are obtained by the fitting function.)

模量或相对复数模量(定义为体系在扩散至时间 t 时对应的复数模量 $G^*(t)$ 与起始时刻 t_0 体系对应的复数模量 $G^*(t_0)$ 之比),以消除操作带来初始状态的差异;其次,估算扩散达到平衡状态时的参数.其具体方法为:首先确定流变测试样品的组成;然后按照此组成采用长时间转矩共混的方法制备得到认为已达到扩散平衡态的样品.平衡态样品的流变响应如图3(a)中虚线所示.频率对扩散过程流变学响应的影响可从不同频率下的实验数据的拟合曲线中进行更加完整的比较,见图3(b).

对扩散过程的流变数据进行处理发现,采用公式(1)可很好地拟合所获得的流变学参数:

$$\frac{G^*(t)}{G^*(t_0)} = \frac{1 - R}{1 + (t/t_c)^\alpha} + R \tag{1}$$

其中, $R = (G_e^*/G^*(t_0))$, G_e^* 为相同测试条件下平衡态样品的复数模量, t_c 和 α 为与扩散过程相关的两个模型参数. α 值越大,扩散的方向性越强,扩散过程中产生的流变学信号越强;而 t_c 对应的是两侧 H 层中的级分扩散至 L 层中间区域相遇的时刻.由公式(1)所示的拟合函数得出 HL642 所对应的 α 为 0.89, HL27 所对应的 α 为 0.62.

Qiu 等研究^[27]表明,界面层厚度 $\chi(t)$ 与其决定的某个宏观考察量 $P(\chi)$ (如流变性能)之间存在如下标度关系:

$$P(\chi) \sim \chi(t) \sim (t/\tau_d)^\alpha \tag{2}$$

其中, τ_d 为分子链的解缠结时间或最长松弛时间; α 与公式(1)中 α 意义相同,是由扩散动力学过程决定的参数.

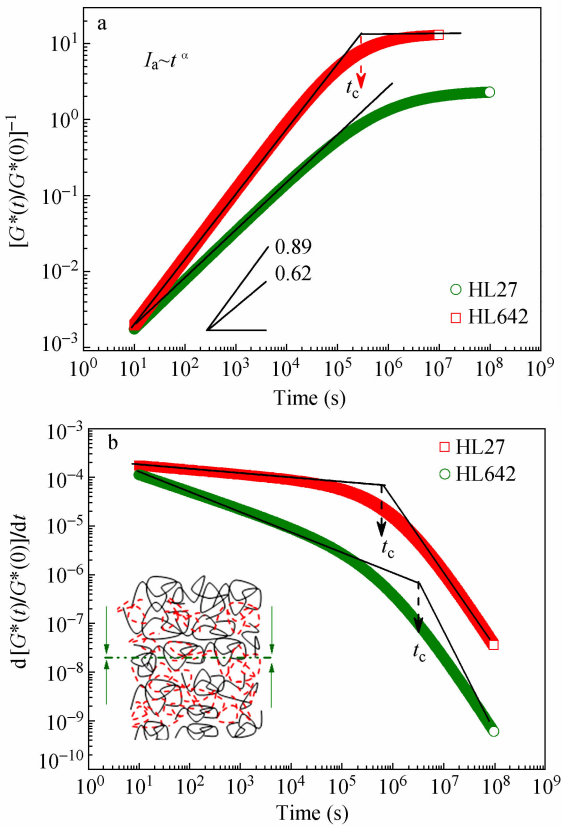


Fig. 4 Time dependent behavior of (a) the absolute increment of the normalized complex modulus and (b) the differential of the normalized complex modulus with respect to time

定义一个与界面层厚度密切相关的约化模量绝对增量:

$$I_a = [G^*(t)/G^*(t_0)] - 1 \tag{3}$$

如图 4(a) 所示, 可以发现 I_a 与扩散时间在扩散过程发生的一定时间段内满足标度关系:

$$I_a \sim \chi(t) \sim t^\alpha \quad (4)$$

这就意味着可以通过流变学参数来得到界面层厚度与时间之间的标度关系, 从而为流变学方法讨论分子链扩散动力学过程提供依据. 可以发现, 这一标度关系(方程(4))中的指数和拟合函数(1)中的指数在数值上刚好相等. 这也是 α 这一参数作为表示扩散能力的一个物理参数的反映.

图 4(b) 给出了约化模量对时间的微分结果, 反映了分子链互扩散的速度随时间的变化. 可见, $t < t_c$ 时, 扩散驱动力以某个恒定的速度递减, 而 $t > t_c$ 时, 扩散驱动力迅速衰减, 扩散级分的浓度差迅速下降. 结合所采用界面样品的结构特点, 可以认为 t_c 正好对应两侧 H 层中的级分扩散至 L 层中间区域相遇的时刻(见图 4b 中插图).

基于管道模型, Qiu^[24, 27] 等在对扩散过程进行预测时, 采用公式(2)可得到 α 的值. 这里 α 值是一定时间尺度内, 假定分子链的末端刚好在界面上时的一个指数. 当 $t > \tau_d$ 且分子链末端刚好在界面上时, 其 α 值为 0.5, 而本文所得到的指数 α 明显大于 0.5. 另外可以明显发现 α 值的大小与构成界面的聚合物对的相对分子质量差异相关, 具体表现为聚合物对的相对分子质量差异越大, α 值越大. 实际上, 相对分子质量差异导致的 α 值差异是由稀释效应引起的. Thompson^[28] 以及 Kramer 和 Compost^[3, 29] 研究表明相对分子质量的差异在一定程度上决定了分子链的长度以及长短链的数量, 假如在松弛过程中长链周围的短链在扩散过程中扮演决定性角色时, 那么扩散动力学是由快速模式控制的, 这就导致了相对分子质量差异越大, α 值越大. 结合这两点可以推断, 分子链扩散的动力学过程应该与相对分子质量的多分散性、形成界面的两组分的分子链长度(相对分子质量)差异大小等密切相关.

根据前人的研究结果, 扩散层厚度和扩散系数之间存在如下关系^[30]:

$$T_l = 4.4 (D_m t)^{1/2} \quad (6)$$

如果已知扩散层厚度和形成该界面所对应的时间, 便可以计算得到扩散系数. 基于前文对 t_c 的理

解, 假设扩散过程是对称的, 则在 t_c 时刻扩散层的厚度正好等于中间层在扩散起始时的厚度 T_L , 因此扩散系数可以通过下式进行计算:

$$D_m = \left(\frac{T_L}{4.4 t_c} \right)^{1/\alpha} \quad (7)$$

如图 5 所示, 可以看出聚合物分子链在界面上的互扩散系数非常小, 数量级在 $7.04 \times 10^{-14} \sim 0.6 \times 10^{-15}$ 之间, 表明扩散发生的动力学过程非常缓慢, 这一结果与文献关于聚烯烃扩散系数的报道^[22, 23] 在数量级上一致, 也说明了这一方法研究聚合物的扩散问题具有可靠性和通用性; 同时可以发现, 聚合物在界面的扩散系数具有一定的频率依赖性, 这与所采用体系的多分散性有关.

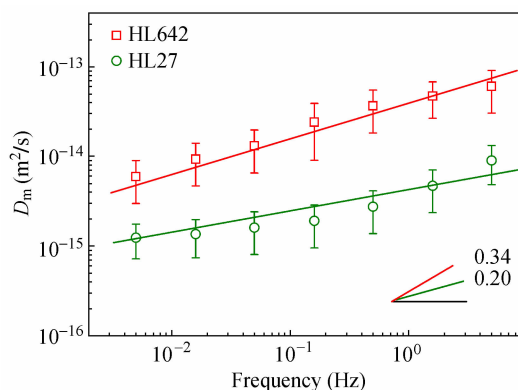


Fig. 5 Frequency dependent behavior of the interdiffusion coefficient obtained by equation (7) in the case of $\alpha = 1/2$

3 结论

分子链在界面上的互扩散因为相对分子质量的多分散性变得复杂, 这种复杂性主要体现在分子链之间缠结作用的不均一性. 研究结果表明, 发生互扩散的 2 种聚合物黏弹性质的差异程度(主要来自于相对分子质量的差异程度)对于互扩散过程中分子链运动的动力学参数 α 具有明显影响. 具体表现为, 构成界面的 2 种聚合物相对分子质量相差越大, α 值也就越大. 同时, 由于检测频率对应不同尺度的运动, 因此无需分子链标记、表征过程简单方便的流变学手段很可能成为研究多分散体系的互扩散行为的有效手段, 即实现对不同扩散级分的流变学方法解析.

REFERENCES

1 de Gennes P G. J Chem Phys,1971,55:572 ~ 579

2 Agrawal G, Wool R P, Dozier W D, Felcher G P, Zhou J, Pispas S, Mays J W, Russell T P. J Polym Sci Pol Phys,1996,34:2919 ~ 2940

3 Composto R J, Kramer E J, White D M. Nature,1987,328:234 ~ 236

4 Geoghegan M, Jones R, van der Grinten M, Clough A. Polymer,1999,40:2323 ~ 2329

5 Green P F, Doyle B L. Macromolecules,1987,20:2471 ~ 2474

6 Kanetakis J, Fytas G. Macromolecules,1989,22:3452 ~ 3458

7 Lamnawar K, Baudouin A. Eur Polym J,2010,46:1604 ~ 1622

8 Pierce F, Perahia D. Macromolecules,2009,42:7969 ~ 7973

9 Welp K A, Wool R P, Satija S K, Pispas S. Macromolecules,1998,31:4915 ~ 4925

10 Doi M, Graessley W W, Helfand E, Pearson D S. Macromolecules,1987,20:1900 ~ 1906

11 Horiuchi S, Hanada T, Yase K, Ougizawa T. Macromolecules,1999,32:1312 ~ 1314

12 Juliac E, Arman J, Haran D. Eur Polym J,2002,38:2161 ~ 2169

13 Summerfield G C, Ullman R. Macromolecules,1987,20:401 ~ 404.

14 Song Y H, Yamamoto H, Nemoto N. Macromolecules,2004,37:6219 ~ 6226

15 Cao Q, Song Y H, Tan Y Q, Zheng Q T. Polymer,2009,50:6350 ~ 6356

16 Wu Y, Yu W. J Colloid Interf Sci,2006,298:889 ~ 898

17 Yu W, Zhou Z X. Polymer,2012,53:881 ~ 890

18 Lim Y T, Park O O. Rheol Acta,2001,40:220 ~ 229

19 Kuleznev V N, Kandyrin L B. Vysokomol Soedin,2000,42:711 ~ 719

20 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

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

22 Yang L, Suo T C, Niu Y H, Wang Z G. Polymer,2010,51:5276 ~ 5281

23 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

24 Qiu H, Bousmina M. J Rheol,1999,43:551 ~ 568

25 Bousmina M, Qiu H, Grmela M. Macromolecules,1998,31:8273 ~ 8280

26 Wang S F, von Meerwall E D, Wang S Q. Macromolecules,2004,37:1641 ~ 1651

27 Qiu H, Bousmina M. Macromolecules,2000,33:6588 ~ 6594

28 Thompson R L, McDonald M, Lenthall J T. Macromolecules,2005,38:4339 ~ 4344

29 Kramer E J, Green P F, Palmstrom C J. Polymer,1984,25:473 ~ 480

30 Jordan E A, Ball R C, Donald A M. Macromolecules,1988,21:235 ~ 239

A RHEOLOGICAL STUDY ON THE CHAIN INTERDIFFUSION OF MISCIBLE POLYMER MELTS

Ao-Shuang Yang, Yu Wang, Zheng-Ying Liu, Wei Yang, Bang-Hu Xie, Ming-Bo Yang

(College of Polymer Science and Engineering, State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering,
Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract A sandwich-like sample configuration of three polymer layers was designed and used for rheological probing of the chain interdiffusion of two miscible polydisperse polymers in the melt state. It was found that the interdiffusion process can be probed by the growth of the rheological responses with time as long as the polymer pair constituting the interface has an adequate difference in rheological properties and is miscible. To understand the rheological signal of the interdiffusion process, a phenomenal rheological model combined with a fitted model for the experimental data was proposed. With the two models, two important model parameters concerning the interdiffusion dynamics were discussed. The results show that the interdiffusion process can be probed by rheological properties and the dynamics of inter diffusion is greatly affected by the difference in the molecular weight between the polymer pair. The first parameter, the exponent α for the time dependent behavior of the interpenetration distance, was found to be larger than the typical value of $1/2$, which is ascribed to the dynamic dilution process as proposed in tube theories. While, by the other parameter, the characteristic time t_c , the interdiffusion coefficient can be estimated. It is noted that these two parameters were found to be frequency-dependent, which can be mainly ascribed to the polydispersity of the molecular weight. Finally, the results indicate that the fast-mode model is reasonable for the understanding of the interdiffusion process.

Keywords Interdiffusion, Rheological responses, Frequency dependent behavior, Polymer melt