

· 研究简报 ·

小角 X-光散射方法对苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物/聚(苯乙烯-甲基丙烯酸盐)热塑性 IPN 共混体系相区尺寸的研究*

韦雨春 袁惠根** 潘祖仁

(浙江大学化工系 杭州 310027)

关键词 热塑性互穿聚合物网络, 小角 X-光散射, 透射电镜

随着 IPN 研究的不断深入, 小角 X-光散射 (SAXS) 技术也逐渐应用于 IPN 相区尺寸的研究^[1]。透射电镜 (TEM) 观察是一种半定量化的方法, 具有一定的局限性, 且随着相区尺寸的变小和形状的不规则化以及两相连续性的出现, TEM 对相区尺寸的测量变得越来越困难。而使用 SAXS 技术则可克服这一缺点, 并提供 TEM 技术所得不到的信息。SAXS 技术虽然采用了统计方法, 但对两相体系不失为一种有用的定量分析方法。SAXS 技术与 TEM 观察可互为补充, 虽然都有一定的系统误差, 但进行二者结果的比较还是很有意义的工作。

1 实验方法

热塑性 IPN 样品的制备: 以苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物 (SBS) 为聚合物 I, 聚(苯乙烯-甲基丙烯酸盐)为聚合物 II, 采用化学共混法制备, 参见文献[2]。

形态观察: 实验使用 LKB-5 型超薄冷冻切片机切片, 以钨酸染色后, 在日立 H-600-4 型电子显微镜下用透射法观察并拍照, 照片上黑色部分是聚丁二烯相 (PB), 白色部分是聚苯乙烯相 (PS)。

SAXS 测量: SAXS 实验在 Rigaku D/max-RB E-2 型小角 X-光散射仪上进行, CuK_α 射线源, 2θ 范围为 0.1—2°。

2 SAXS 测量原理

由于 X 光的波长很短, 所以 SAXS 适合于研究尺寸在 1—100nm 数量级范围内的与电子密度起伏有关的结构特征。通常测量的散射角 2θ 小于 2°。

假定体系具有球形对称, 由 Debye-Bueche 的散射公式^[3]

$$I_s(h) = K \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin(hr)}{hr} r^2 dr \quad (1)$$

其中 $h = 4\pi\lambda^{-1} \sin(\theta/2)$, I_s 为散射强度, γ 为体系的相关函数, θ 为散射角, λ 为光的波长, K 为常数。

对于相区无规分散的两相体系, Debye^[3] 指出通常相关函数具有指数形式

* 1994-01-11 收稿; ** 通讯联系人

$$\gamma(r) = e^{-r/a} \quad (2)$$

式中 a 为相关距离,是起伏周期变化的平均距离。

将(2)式代入(1)式得

$$I_s(h) = K' \frac{a^3}{(1 + h^2 a^2)^2} \quad (3)$$

$$[I_s(h)]^{-1/2} = (K' a^3)^{-1/2} (1 + h^2 a^2) \quad (4)$$

因此,若以 $[I_s(h)]^{-1/2}$ 对 h^2 作图,应得一直线,由其斜率和截距之比可得到 a^2 值。

Debye 等人^[4]对无规分散的两相结构体系推导出两相界面的比表面积 S_v 的表达式

$$S_v = \frac{A}{V} = \frac{4\varphi_1\varphi_2}{a} \quad (5)$$

式中 A 为两相界面的面积, V 为体积, φ_1 和 φ_2 是两相的体积分数。

Kratky 等^[5]引入两相平均弦长的概念,并将之与相关距离 a 关联起来。两相中的平均弦长为

$$L_1 = \frac{4\varphi_1}{(A/V)} = \frac{a}{\varphi_2} \quad (6)$$

$$L_2 = \frac{4\varphi_2}{(A/V)} = \frac{a}{\varphi_1} \quad (7)$$

其含义为: 对一个无规分散的两相体系,划一些任意的线穿过,在每一相中割线长短的平均值即是 L_1 和 L_2 。

3 SAXS 测量结果和透射电镜观察结果的比较

如图 1 为热塑性 IPN 样品的 TEM 照片,由此观测两相的相区尺寸的确很困难,我们只能给出其大致范围,数据如表 1 所示。

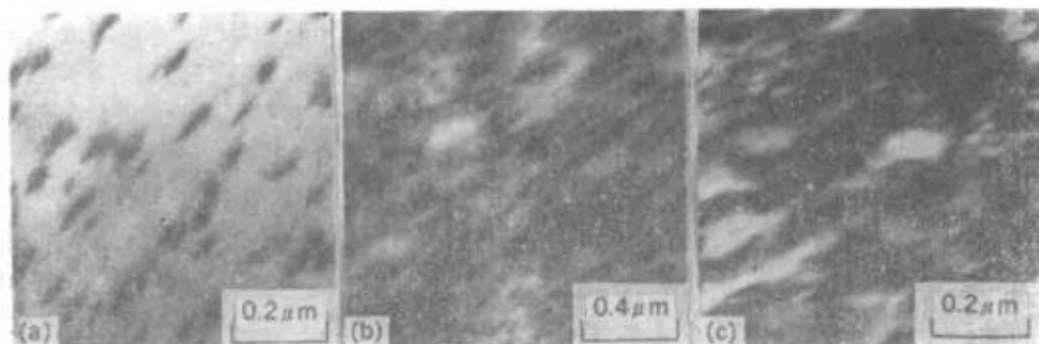


Fig. 1 Morphologies of IPN samples
polymer I/polymer II (by weight): (a) 10/90, (b) 25/75, (c) 40/60

用 SAXS 技术对上述 IPN 样品测试,典型的 SAXS 测试曲线如图 2 所示。

经去空气散射后,以 $[I_s(h)]^{-1/2}$ 对 h^2 作图,如图 3 所示,所有样品的数据经线性化后,可得到相关距离 a 值。计算两相的平均弦长 L_1 和 L_2 ,以及单位重量的相界面比表面积 S_v ,并放入表 1 中与 TEM 观测值对比。

SAXS 方法可计算出两相的比表面积,而在 TEM 方法中则不易得到。表 1 中 S_v

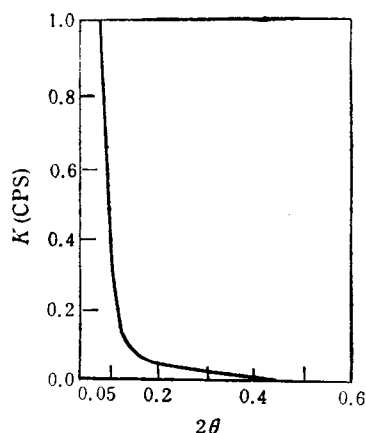


Fig. 2 The typical SAXS curve of IPN samples

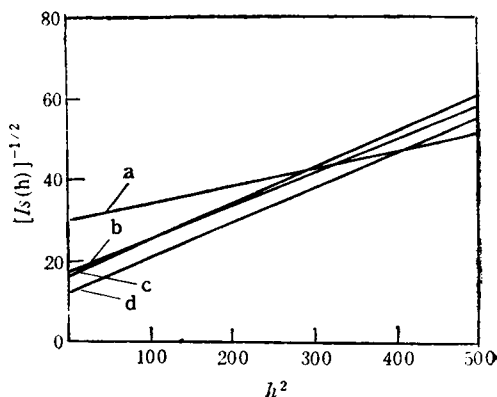


Fig. 3 Plot of $[I_s(h)]^{-1/2}$ vs h^2 polymer I/polymer II (by weight): (a) 10/90, (b) 25/75, (c) 40/60, and (d) 50/50

Tab. 1 Phase dimensions measured by SAXS and TEM methods

Polymer I/polymer II	φ_B	φ_S	$d(g/cm^3)$	$a(nm)$	$S_{sp}(m^2/kg)$	$L_B(nm)^a$	$L_S(nm)^a$	$L_B(nm)^b$	$L_S(nm)^b$
10/90	0.051	0.949	1.07	1.25	145000	1.32	24.5	3—50	25—150
25/75	0.174	0.826	1.04	2.31	240000	2.80	13.3	6—100	12.5—125
40/60	0.303	0.697	1.00	2.47	342000	3.54	8.15	6—125	12.5—100
50/50	0.382	0.618	0.975	2.69	360000	4.35	7.04	—	—

a) Superscript a and b represent the values measured by SAXS and TEM, respectively;

b) Subscript B and S represent polybutadiene and polystyrene phase, respectively

的数值在 145000—360000 m^2/kg 范围内,随 SBS 组成的提高, S_{sp} 值增大。 S_{sp} 与材料的韧性和抗冲击性能密切相关,热塑性 IPN 的抗冲强度随 SBS 含量的提高而增大^[2],其实质正是由于 S_{sp} 增大的缘故。在表 1 中,随 SBS 含量的提高,聚丁二烯相的平均弦长增大,而聚苯乙烯相的平均弦长减小,这与 TEM 的观测结果和我们所预期的结果是相一致的。

由 SAXS 方法计算出的 L_B 和 L_S 值均低于 TEM 的测量范围,但与 TEM 的低限值较接近。分析以上结果,可得到以下两个结论:(1) SAXS 使用统计方法计算的相区尺寸是两相的平均弦长,两相中都存在另一相的更精细相区,且界面弥散,而在 TEM 照片中,这些都是不易分辨的,统计的结果使 SAXS 计算值低于 TEM 观察值。这是二者出现误差的主要原因。(2)在图 3 中,进行线性化的数据点均较为离散, SAXS 方法也存在一定的系统误差。首先,在推导(1)式中,假定体系具有球形对称,而实际情况并非如此;其次,对于相关函数为指数形式的两相体系,要求相区无规分散,两相具有尖锐界面^[3]。而我们的研究已证明^[2], IPN 样品具有两相连续性,且界面弥散,这些可能是 SAXS 计算值出现系统误差的主要原因。

参 考 文 献

[1] Sperling L H. *Polym Mater Sci Eng*, 1988, 59: 150

- [2] 韦雨春, 袁惠根, 潘祖仁. 浙江大学学报(自然科学版), 1994, 28(6): 622
[3] Debye P, Bueche A M. *J Appl Phys*, 1949, 20: 518
[4] Debye P, Anderson H R, Brumberger H. *J Appl Phys*, 1957, 28: 679
[5] Kratky O. *Pure Appl Chem*, 1966, 12: 483

APPLICATION OF SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING TECHNIQUES TO THERMOPLASTIC IPN BASED ON SBS AND STYRENE-METHACRYLATE IONOMER

WEI Yuchun, YUAN Huigen, PAN Zuren

(Department of Chemical Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027)

Abstract Small-angle X-ray scattering (SAXS) techniques were applied to measure the phase dimensions of thermoplastic IPN based on SBS and styrene-methacrylate Ionomer via statistical treatment. Correlation lengths of 1.3—3.0nm were found. Specific surface areas ranged from 145000 to 360000m²/kg. The SAXS results corresponded to the lower range of the transmission electron microscopy dimensions. The two techniques have different systematic errors and measure somewhat different aspects of the morphology; therefore, comparisons are useful.

Key words Thermoplastic interpenetrating polymer networks, Small-angle X-ray scattering, Transmission electron microscopy