

聚(ϵ -己内酯)/苯乙烯-丙烯腈共聚物 共混物的形态研究*

李巍 姜炳政

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

摘 要

本文研究了聚(ϵ -己内酯)(PCL/苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)共混物的形态。采用差示扫描量热计(DSC)测量了PCL/SAN共混物中的PCL结晶度随着SAN含量的增加而下降;当SAN浓度达到60 wt%以上时,PCL的结晶度趋于零。通过偏光显微镜可以观察到在含高浓度PCL的共混物中,PCL是以球晶形式存在的。样品是由PCL球晶充满的,但是随着SAN含量的增加,PCL球晶半径减小,球晶结构逐渐变得不规整,而X-射线衍射测试了不同组成的PCL/SAN共混物中PCL的晶胞参数没有改变,说明SAN没有进入到PCL的晶胞内。以小角X-射线散射结果发现PCL片晶之间的距离随着SAN含量的增加而增大。以上说明SAN分子与没有结晶的PCL形成无定形相夹在PCL的片晶之间。

关键词 结晶度、球晶、晶胞参数、长周期

高聚物共混物的性能除了与它们的相容性有关外,还与共混物中各组分的分散情况有关,即与混合状态有关。因此研究聚合物多相体系的形态结构和性能的关系,是设计高分子共混材料以获得优异性能的重要途径。

目前对于高聚物共混物的形态已有一些研究报道。聚(ϵ -己内酯)是结晶高聚物,它能与许多非晶高聚物形成相容的共混体系,因而形成了不同的共混形态,给高聚物形态学的研究增添了新的内容。对于PCL/SAN共混体系,人们发现这个体系的相容性是与SAN中的丙烯腈含量有关的^[1],而且不同的处理方法,对于同一共聚比、不同组成的PCL/SAN共混物的结晶度有不同的影响^[2],在PCL/SAN共混物中,PCL的熔融行为是由于SAN的加入而变为复杂^[3],即出现了两个吸热峰,PCL/SAN共混物的力学性能是依赖于共混物的玻璃化转变温度和共混物的结晶度^[4]。本文在研究该体系相容性的基础上,研究了SAN对PCL结晶形态的影响。

* 1987年10月3日收到;中国科学院重大项目和国家自然科学基金资助课题。

实 验 部 分

1. 试料

本实验所用样品聚(ϵ -己内酯)(PCL)系美国 Polysciences 公司生产的白色粒料。用膜渗透压方法测得 $\bar{M}_n = 43000$; 用 GPC 法测得 $\bar{M}_n = 50600$, $\bar{M}_w = 101000$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 2.00$ 。

苯乙烯-丙烯腈共聚物样品采用自由基引发共聚方法制得, 氮元素分析结果为 24 wt% 丙烯腈。用 GPC 方法测得 $\bar{M}_n = 145000$, $\bar{M}_w = 487000$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3.36$ 。IR 及 ^{13}C -NMR 分析结果说明 SAN 是无规共聚物。

2. 样品制备

将两种高聚物分别溶于二氯甲烷溶剂中, 连续搅拌 4 小时, 再以适当比例将两种高聚物共混, 连续搅拌 24 小时。将共混薄膜在 40℃ 真空烘箱中干燥两天, 将薄膜制成试片。

3. 仪器

示差扫描量热计(DSC)是 Perkin-Elmer DSC-7 型, 正交偏光显微镜, JSY-390 型激光光散射仪, PW-1700 自动粉末 X-射线衍射仪及 Kratky Compact 小角散射系统。X-射线衍射测试采用 Cu 靶, 电压 40 KV, 电流强度 30 mA, 狭缝 1°, 0.2 mm, 1°。X-射线小角散射测试电压 45KV, 电流强度 25 mA, 入射狭缝 80 μm , 探测狭缝 200 μm , 各散射角测量计数超过 10000。

结 果 与 讨 论

对于结晶高聚物共混物 PCL/SAN 体系, 可以利用 DSC 方法测定其熔融热, 从而可以计算 PCL/SAN 共混物的结晶度, 方程式如下:

$$\chi_c = \Delta H_f / \Delta H_f^0 \times 100\% \quad (1)$$

其中 ΔH_f 是 DSC 方法测定的 PCL 和其共混物的熔融热, ΔH_f^0 是 PCL 完全结晶的熔融热, 为 32.4 cal/g^[5]。PCL/SAN 共混物的表观结晶度与组成的关系见图 1。表观结晶度(图 1 中 ⊙)随 SAN 含量的增加而减小。为了更好地说明 PCL 结晶度随 SAN 含量的变化, 计算了 PCL 的结晶度相对共混物中 PCL 含量的相对结晶度(图 1 中 ⊙), 可以看出相对结晶度随共混物中 SAN 含量以 0—40 wt% 范围内基本保持不变, 但是共混物中 SAN 含量达到 50 wt% 以上时, 结晶度迅速下降, 当 SAN 含量达 60 wt% 以上时, 结晶度趋于零, 说明在此浓度的共混物中 PCL 没有结晶, 这一现象可以用共混物中玻璃化转变随着组成变化的关系来解释。随着 SAN 含量的增加, 共混物的玻璃化转变温度升高。对于共混组成为 60—100 wt% PCL 的共混物, T_g 比 T_c 要低得多, 即过冷温度 $\Delta T = T_c - T_g$ 大, 所以分子链有足够的活动性进行运动排列, 从而达到具有很高的结晶度。对于组成为 30—60 wt% PCL, 共混物的 T_g 与 T_c 较接近, 当 PCL 逐渐从无定形相中结晶出来时, 相应的无定形相中 SAN 含量增加, 这时 T_g 逐渐提高, 直到无定形相的 T_g 接近 T_c 时, 分子链段运动被冻结, 结晶才终止。这时共混物的结晶度大大下降。对于 30wt% PCL 以下的共混物, 由于其 T_g 高于 T_c (图 2), 所以在这一范围的共混物的结晶度为零。

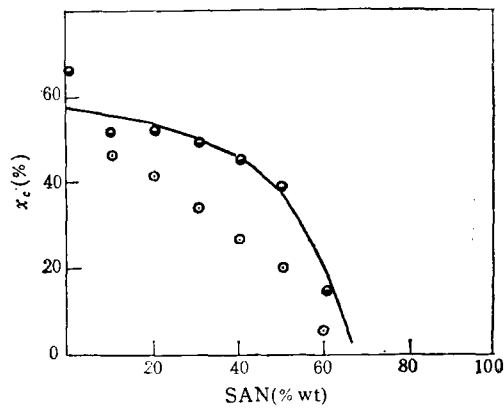


图 1 不同组成的 PCL/SAN 共混物的结晶度
○ 表观结晶度；● 相对结晶度

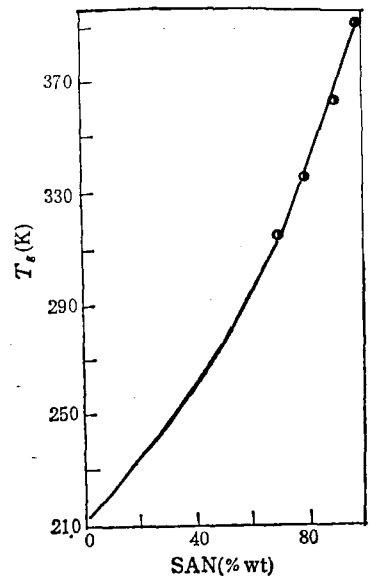


图 2 PCL/SAN 共混物的 T_g 与组成关系
—— 计算值；● 测试值

当结晶高聚物 PCL 熔体在某一温度下等温结晶时,在正交偏光显微镜下,能观察到光学各向异性的球晶结构,并且可以观察到明显的来自球晶中心的纤维结构。由于相邻球晶的碰撞而截断,形成了球晶界面。同时也表现出明显的 Maltese 消光黑十字,黑十字的臂分别平行于起偏镜和检偏镜方向。对于含 PCL 浓度在 50 wt% 以上的高聚物共混物,在某温度下结晶时,也表现出由于相邻球晶的相遇而截断的光学各向异性球晶。图 3 是不同组成的共混物从熔融状态下等温结晶的偏光显微镜图象。

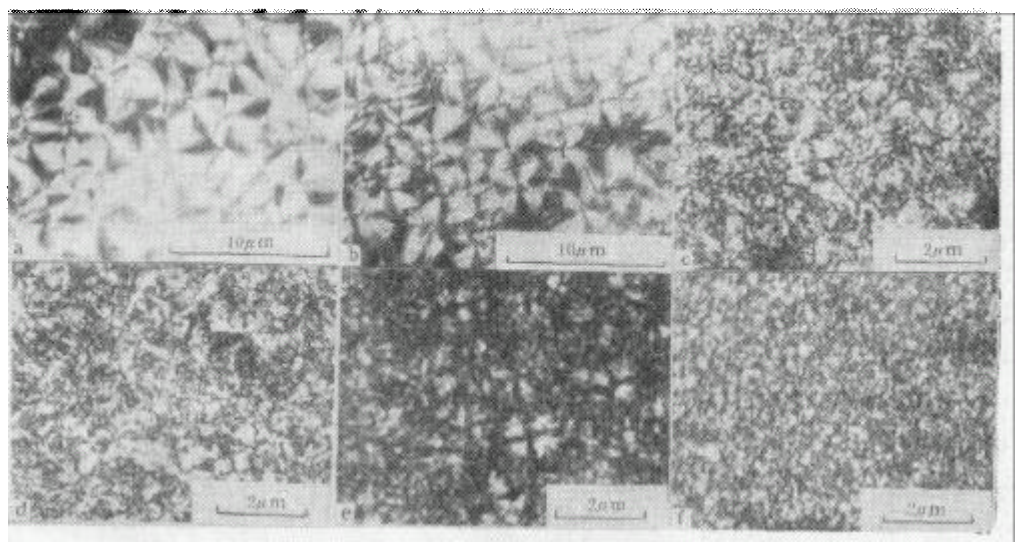


图 3 在 40℃ 下等温结晶的 PCL/SAN 偏光显微镜照片
a. 100:0 b. 90:10 c. 80:20 d. 70:30 e. 60:40 f. 50:50

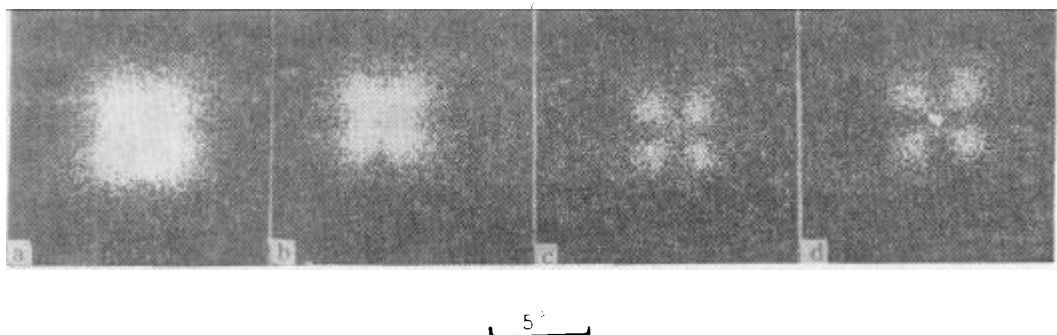


图4 PCL/SAN 共混物的 Hv 光散射图象
PCL/SAN: a. 100:0 b. 90:10 c. 80:20 d. 70:30

在图3中可以观察到 PCL 含量在 70 wt% 以上时,当 SAN 混入 PCL 中后,整个样品是由球晶所充满,观察不到球晶界面的黑区,并且球晶界面清晰,但是随着 SAN 含量的增加,在共混物中 PCL 球晶尺寸逐渐减小,而且球晶结构逐渐变得不规整。当 PCL 含量在 60 wt% 以下时, PCL 的球晶界面变得弥散,并且观察不到明显的 Maltese 消光黑十字。以上说明 SAN 非晶部分被限制在球晶内部,而不是在球晶之间。

图4是 PCL/SAN 共混物在 40℃ 下等温结晶样品的光散射 Hv 照片。无论是对纯 PCL 还是 PCL/SAN 共混物都有明显的对称四叶瓣,并在瓣内出现散射强度极大值,这是球晶结构光散射的特征。利用下式计算球晶半径^[6]:

$$(4\pi R/\lambda) \sin(\theta_m) = 4.1 \quad (2)$$

λ 为光在散射介质中的波长, $2\theta_m$ 是相应的散射强度极大值的散射角。不同试样测定结果如图5所示,与偏光显微镜的结果是一致的,即随着 SAN 含量的增加球晶半径减小。

Keith 和 Padden^[7] 曾经指出,球晶结构的不规整是与非晶高聚物的浓度和其玻璃化转变温度 T_g 有关,他们提出了一个参数 $\delta = D/G$, D 是非晶组分的扩散常数, G 是晶体的线性生长速率,若 δ 值较小,非晶组分的扩散速率跟不上晶体的生长速率,则在结晶时,非晶组分由于来不及扩散到球晶外边而扩散到片晶之间,或者片晶内部。对于 PCL 和 SAN 两种高聚物来说, PCL 的 T_g 为 -60℃, 并且是结晶速率较快的高聚物,而 SAN 的 T_g 为 117℃, 因为 SAN 分子的链段的活化能力低。在 PCL/SAN 共混物中,球晶生长速率大于 SAN 分子的扩散速率,这样 SAN 分子分散在球晶内,导致了共混物中生成球晶的不规整。

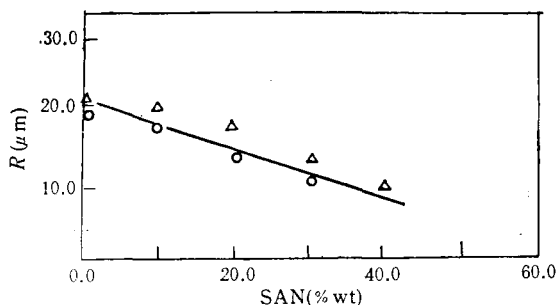


图5 PCL/SAN 共混物中 PCL 球晶半径与组成关系
△ 光散射计算值 ○ 显微镜测量值

为了进一步研究 SAN 分子在 PCL 的球晶内部的分散情况,测定了不同组成样品的

广角 X 射线衍射图。图 6 是不同组成的 PCL/SAN 共混物的 X 射线衍射强度。可以看出

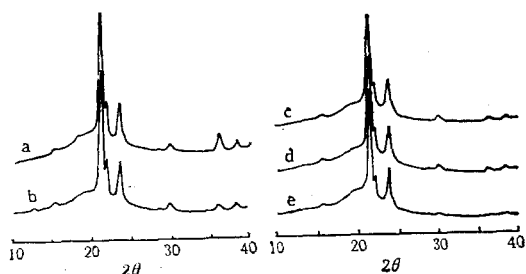


图 6 不同组成的 PCL/SAN 共混物的 X-射线衍射图

a. 100:0 b. 90:10 c. 80:20 d. 70:30 e. 60:40

衍射峰的位置没有明显的改变, 衍射峰的强度却随着 SAN 含量的增加而逐渐减弱, 由衍射峰位置计算不同组成共混物的 PCL 晶体的晶胞参数, 如表 1 所示, 随着组成的改变, PCL 晶体的晶胞参数基本上不变。说明 SAN 分子并没有进入到 PCL 的晶格中。

图 7 是不同组成的 PCL/SAN 共混物的小角 X 射线散射未消去狭缝模糊的曲线, 随着 SAN 含量的增加, 相应于

散射强度极大值的散射角 ($2\theta_m$) 移向小角, 根据 Bragg 方程:

$$\lambda = 2d \sin \theta_m \quad (3)$$

表 1 不同组成的 PCL/SAN 共混物的 PCL 晶体的晶胞参数

PCL:SAN	100:0	90:10	80:20	70:30	50:50
a	7.43	7.51	7.46	7.51	7.46
b	4.99	5.03	4.99	5.00	4.99
c	17.09	17.08	17.08	16.99	17.02

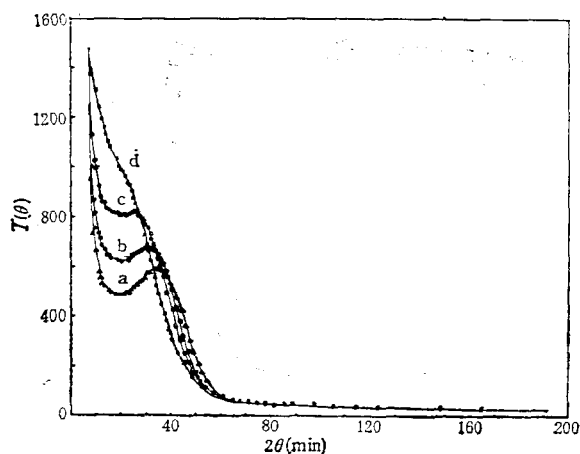


图 7 不同组成的 PCL/SAN 共混物的小角 X-射线散射图

PCL:SAN: a. 100:0 b. 90:10 c. 80:20 d. 70:30

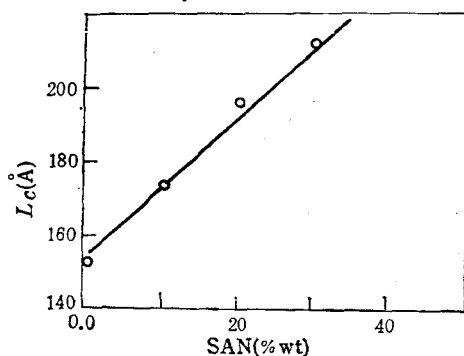


图 8 不同组成的 PCL/SAN 共混物的长周期与组成关系

可以得到长周期 d , 而长周期是 PCL 球晶中相邻片层中心之间的距离, 长周期与组成之间的关系如图 8 所示, 随着 SAN 含量的增加, 长周期逐渐增大。这一结果说明 SAN 分子分散在 PCL 片层之间, 与没有结晶的 PCL 分子形成无定形相层, 而使无定形相层加宽。

对于微区之间边界分明的两相体系, 散射理论指出散射强度服从 Porod 定律⁽⁶⁾:

$$\lim_{S \rightarrow \infty} \tilde{I}(S) = C/S^3 + B \quad (4)$$

式中 C 是与比表面积有关的常数, $S = 2 \sin \theta / \lambda$, 2θ 为散射角, B 为背底散射, $\tilde{I}(S)$ 为 S 处的狭缝模糊散射强度。以 $S^3 \tilde{I}(S)$ 对 S^3 作图, 在 S 较大时, 曲线是一直线; 倘若分散体系有一个过渡的边界层, 则 Porod 定律应加一个修正项, 即以 $S^3 \tilde{I}(S)$ 对 S^3 作图, 在 S 很大时, 曲线偏离直线, 而这个修正项是与边界层厚度有关的量。

图 9 是不同组成的 PCL/SAN 共混物的 $S^3 \tilde{I}(S)$ 与 S^3 的关系图, 当 S 很大时曲线为一直线, 符合 Porod 定律, 说明在 PCL/SAN 共混物中, 片层与无定形层之间的界面是比较分明的。

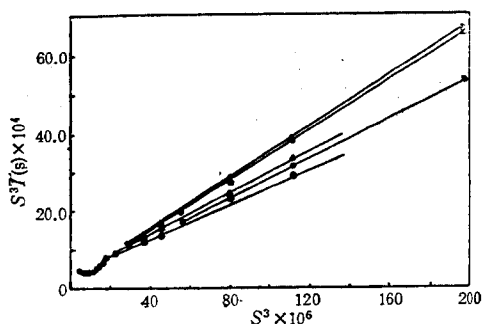


图 9 PCL/SAN 共混物 $S^3 \tilde{I}(S)$

对 S^3 作图

PCL:SAN: ⊙ 100:0 ⊙ 90:10 △ 80:20 □ 70:30 ○ 60:40

参 考 文 献

- [1] Chiu S. C. and Smith T. G., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1984, 29, 1797.
- [2] Runt J. and Rim P. B., *Macromolecules*, 1982, 15, 1018.
- [3] Rim P. B. and Runt J., *Macromolecules*, 1983, 16, 762.
- [4] Rim P. B. and Runt J., *J. Appl. Polym. Sci.*, 1985, 30, 1545.
- [5] Crescenzi V., Manzini G., Calzolari G., and Borri C., *Eur. Polym. J.*, 1972, 8, 449.
- [6] R. S. 斯坦, 徐懋等译, «散射和双折射方法在高聚物结构中的应用», 科学出版社, 1983.
- [7] Keith H. D. and Padden F. J., JR., *J. Appl. Phys.*, 1964, 35, 1270.

A STUDY ON THE MORPHOLOGY OF POLY(ϵ -CAPROLACTONE) BLENDS WITH POLY(STYRENE-co-ACRYLONITRILE)

Li Wei and JIANG Bingzheng

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun)

ABSTRACT

The morphology of a crystallizable polymer (PCL) in its compatible mixture with uncrystallizable polymer (SAN) has been investigated. The crystallinity of poly(ϵ -caprolactone) (PCL) with poly(styrene-co-acrylonitrile) (SAN) has been measured with DSC. By means of cross-polarized optical microscopy and Hv light scattering, spherulites could be observed in the some PCL/SAN systems. The results from X-ray diffraction (WAXD) indicated that the unit cell dimensions of PCL are not changed due to the presence of SAN, but small angle X-ray scattering (SAXS) data showed that the long period between interlamellar regions increases within increasing concentration of SAN. It is believed that the SAN molecules are trapped with the spherulites and rejected in interlamellar regions.

Key words Crystallinity, Spherulite, Unit cell parameters, Long period