

高聚物两相体系相行为的流变学研究

I. 均聚物共混体系相行为的研究 *

谢 瑞 梁好均 杨秉新 姜炳政 **

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

章其忠 许元泽

(中国科学院北京化学研究所, 北京, 100080)

摘 要

本文从流变学角度研究了氯化聚乙烯(CPE)/乙烯-醋酸乙烯酯(EVA)共聚物及聚苯乙烯(PS)/聚乙烯基甲基醚(PVME)两共混物不稳相分离的动力学过程。发现在相分离早期, 共混物的粘度和贮能模量增加, 中期及后期, 两者逐渐变小。从Doi-Edwards模型出发, 考虑到剪切引起的分子形变伴随的流体力学相互作用的变化及其作用下, 相互的增长、破裂、旋转等因素, 引入Dickie有效体积的概念, 分析、解释了上述实验现象。但对PS/pvme (90/10, wt%)及CPE/EVA (25/75, wt%)两共混物在相分离后期, 粘度有所增长的实验事实, 还需深入细致的研究。

关键词 不稳相分离、贮能模量损耗模量、有效体积、Doi-Edwards模型
缠结、剪切

高聚物共混体系相容性及相分离的动力学研究是近年来引人注目的领域, 人们用量热、光谱、散射等多种实验手段研究了许多体系的相行为^[1-3]。但从流变学角度研究体系的相容性、特别是对具有相分离行为的相容体系的研究却很少^[4]。而真正认流变仪为手段, 研究相分离的动力学过程的工作, 至今报道较少。

1988年, AJJi^[4]等人报道了体系PS/PVME在相分离温度附近的流变学行为。发现, 在相分离温度 T_c 以下, 共混物的行为与纯组份均聚物一致, 即共混物达到了分子水平的相容。在接近和高于 T_c 时, 贮能模量及复数粘度在低频区出现一小平台; 当 $T < T_c$ 时, G'' 对 G' 作图, 其行为不依赖于温度的变化及共混物组成的变化; $T > T_c$ 时 G'' 对 G' 作图则表现出随温度与组成变化而改变的行为。他们认为 η'' 与 η' 的关系是较通常随频率改变的物料函数更灵敏的判定共混物是否分相的方法。

相分离过程是一动态过程, 即当 $T > T_c$ 时, 体系由于分相而产生的结构是随时间变化的, 温度不同, 相结构变化的速度也不一样。Assi等人似乎忽略了这点。他们测试的温度区间覆盖了小于 T_c 和大于 T_c 的好几个温度, 在每一个温度下进行频率和频率温度扫描, 把得到的结果进行比较, 以确定体系相分离与否, 实际上是不严格的。因为, 不同温度

*1991年9月12日收到, 国家自然科学基金资助项目; ** 通信联系人

下($T > T_g$), 分相时间相同时, 相结构却不一样。所以在相同时间里完成的测试, 并不代表相同分相阶段的结构信息, 而比较这些信息得出的结论, 虽能说明些问题, 也还值得商榷。不过, 作为研究相分离的一种新的方法, 还是极有价值的。考虑到上述各点, 我们改变了实验方法, 即在 $T > T_g$ 时, 恒温下记录流变性能参数与时间的关系, 以期获得可靠的结果。

—共混物是否相容取决于共混物的性能是否表现出各组份的独立转变。在流变性能测试中, 高频和(或)低温实验能够确定分子主链和侧键的运动自由度, 给出高聚物—高聚物间链段相容性方面的信息; 而长时间的熔体流变实验; 则能考察整个分子的松弛过程, 给出高聚物分子水平相容与否的信息。在本工作中, 我们面临的是高温情况下的熔体流变行为, 我们选择了较低的频率, 一方面尽可能地减少剪切对熔体流变性能的影响; 另一方面, 更好地跟踪分子的松弛过程。

基于上述各点, 我们考察了 PS/PVME, CPE/EVA 两体系及嵌段高聚物 SBS (苯乙烯—丁二烯) 在 $T > T_g$ 时, 体系流变性能对相结构的依赖关系。这一关系的发现, 对于指导我们在高聚物加工过程中, 通过对相态的控制, 得到较好性能的高聚物合金, 是十分有意义的。这里报道的是均聚物共混体系相分离方面流变性能研究的结果, 有关嵌段高聚物 SBS 微相分离方面的结果, 将随后报道。

实 验 部 分

实验用的氯化聚乙烯(CPE), 乙烯—醋酸乙烯酯共聚物(EVA, VA 含量 40%) 是美国 Aldrich 公司产品, CPE、EVA 分子量分别为 $M_n = 5.84 \times 10^4$ 和 $M_n = 2.74 \times 10^4$, 元素分析得到 CPE 中氯含量为 47.1%。聚乙烯基甲基醚(PVME)系 Polyscience Inc. 商品, GPC 测得 $M_n = 3.7 \times 10^4$, $M_n = 6.3 \times 10^4$ 。聚苯乙烯是自行合成试样, $M_n = 9.9 \times 10^4$ 。CPE、EVA 同时溶于四氢呋喃中, PS、PVME 溶于甲苯中, 分别配成浓度为 3%、组份比各不相同的溶液, 静置三天后, 均匀溶液倒入培养皿中, 在空气中自然挥发, 以得到透明的膜。膜置入真空烘箱中, 60°C 下至少干燥两周, 以便除去多余的溶剂。干燥好的膜在稍高于玻璃化温度以上温度, 压成厚 1.5mm, 直径为 2.5cm 的小圆片, 供流变测试用。

流变测试是在美国 Rheometrics Mechanical Spectrometer 605 上进行的。试样放入直径为 2.5mm、厚为 1mm 的两平行板探头之间(其应变较小), 以保证实验在线性区进行。图 1 是据小角激光光散射结果得到的 CPE/EVA, PS/PVME 相图^[1]。流变测试中, 测试温度均在 T_g 以上, 即体系处于不稳区, 分别考察了 CPE/EVA (25/75)、CPE/EVA (52/48), PS/PVME (90/10) 三共混物在分相过程中流变性能的变化。对 CPE/EVA 共混物, 频率为 3.8rad/s, 对 PS/PVME 共混物, 频率为 1.5rad/s。

结 果 与 讨 论

1. 均聚物共混体系相分离

为便于讨论相分离过程中的流变学行为, 有必要回顾一下均聚物共混相分离方面的

主要结果. 在高聚物共混体系中, 其相行为有两种: 即具有上临界点温度特性的 UCST 和具有下临界点温度特性的 LCST, 如图 1. 相图通常分为三个区: 均相区、亚稳区、不稳区.

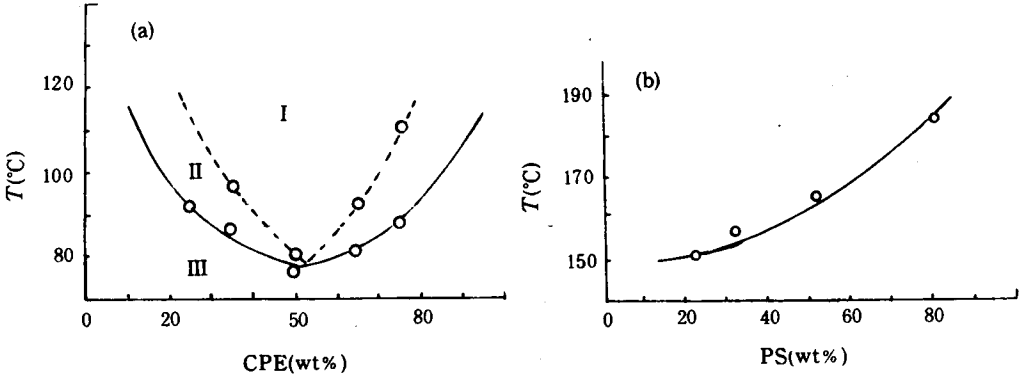


Fig.1 Phase diagram for blends of (a) CPE/EVA and (b) SP/PVME (a) CPE/EVA; (b) PS/PVME
 I: Spinodal II: Binodal III: Homogeneous

均相区是分子相容区, 即一种高分子能以另一种高分子为溶剂, 形成固态溶液. 这种情况下, 高分子仍处无规线团态^[6], 而且符合高斯分布. 这使我们能以 de Gennes 的串滴模型(Blob Model)^[7]来理解分子相容的图像: 即一个分子链可以视为一串尺寸为 ζ 的“滴”, 滴中的链不与其他链相互作用, 因此滴中还是稀溶液中的排除体积效应起作用. 滴中的链是溶胀的链, 各滴的分布还可服从高斯分布. 因此, 高分子链的相互穿透形成的缠结网络, 实际是串滴链的相互拓补穿绕形成的缠结结构. 每个聚合物链的运动可视为在其他链的缠结点限制构成的管中的独立运动^[8]. 这些物理考虑将有助于我们理解相分离过程中的流变学行为.

在不稳区, 相分离遵循的是不稳相分离机理. 通常认为不稳相分离存在三个阶段: 早期、中期和后期. 早期, 浓度的空间起伏尺寸不变, (相区的大小不变), 两相浓度差增大, 其动力学行为可由 Cahn 线性理论描述, 即分相纯粹是分子扩散的结果. 随退火深度不同(quench depth), 早期持续的时间从几分钟到几十分钟不等. 中期是相区尺寸及两相浓度差同时增大的阶段. 当两相浓度差达到最大值不再变化时, 相区尺寸继续增大, 相分离便进入后期. 通常认为中期是分子扩散和相“归并”同时作用的结果, 而后期则纯属“相归并”过程^[9].

2. CPE/EVA 共混体系相分离的流变学行为

图 2 是纯组份 CPE、EVA 在 143 $^{\circ}\text{C}$ 时流变量的时间扫描, 在扫描时间内, 贮能模量(G')及损耗模量(G'')均不随时间变化.

图 3 是 CPE/EVA(52/48)共混物在 143 $^{\circ}\text{C}$ 时流变量随时间的变化情形. 随时间推移, G' 、 G'' 分别在 15 分钟和 24 分钟时达到最大值, 随后逐渐减少, 它们的变化规律一致. 比较图 2、图 3, 可见体系流变性能变化是由于体系相分离过程中结构变化所致.

从图 1 可知, CPE/EVA (52/48)共混物是临界组份, $T_c = 76^{\circ}\text{C}$. $T = 143^{\circ}\text{C}$ 时, 体系进行的是不稳相分离. 相分离早期, 均相的由高分子串滴链相互拓补穿绕形成的缠结

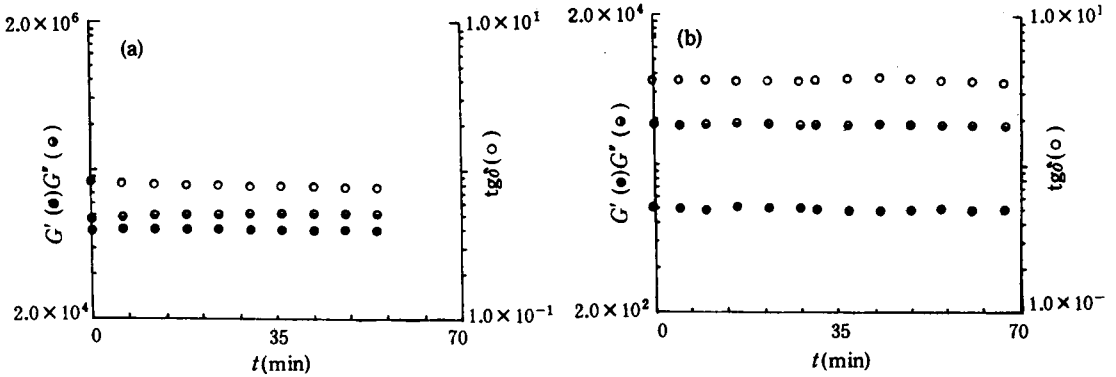


Fig. 2 Storage modulus G' , loss modulus G'' and phase angle versus time for pure CPE and EVA at $143\text{ }^\circ\text{C}$ with a constant frequency $\omega=3.8\text{ rad/s}$; (a) CPE; (b) EVA

结构，在热力学力的作用下，一种高分子链(如 EVA)在其他链(如 CPE)的缠结点限制构成的管中作蛇行运动，即高分子开始扩散。这一过程，一方面是蛇行高分子链的聚集，分子链的构象熵减少；另一方面，在剪切力的作用下，其他链的缠结点限制构成的管取向，体系的熵减小，这与橡胶弹性动力学中的熵减小有些类似；同时，随着EVA、CPE 富相的形成，体系缠结点数目增加^[10]，这不但增加了熔体的弹性，而且使分子间的相对运动变得困难。这几方面共同作用的结果，表现在相分离早期(15分钟内) G' 的迅速增长。在分子扩散逐渐形成相区的过程中，即 EVA 在 CPE 缠结点形成的管中蛇行的时候，实际上也是 EVA 分子绕过障碍，减少与 CPE 分子接触面积过程，可以认为是 EVA 分子与 CPE 分子解缠的过程，这时分子运动引起的流动就较困难；而且，随相分离的进行，体系中的缠结点数目的增加，也将增加溶体的粘度。这表现在相分离早期， G'' 随时间增加。可以从下列事实中得到启发，即从一团有很多缠结点的线球中抽出一根，要比没有缠结点时花费更大的力。另外，由于相区的出现，扰乱了剪切场中的流线，损耗了额外的能量，从而使粘度上升。

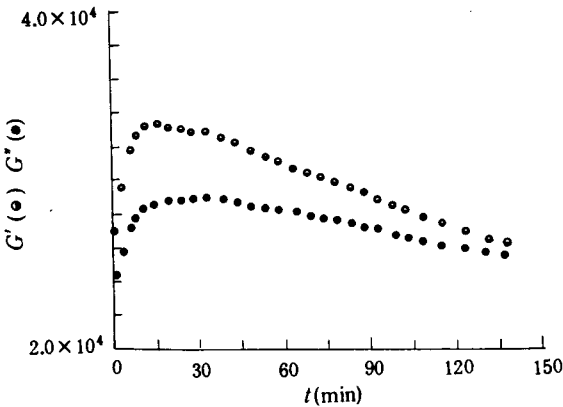


Fig. 3 The variations of storage modulus G' and loss modulus G'' with time during phase separation of blend CPE/EVA (52/48, wt%) at $143\text{ }^\circ\text{C}$ when $\omega=3.8\text{ rad/s}$

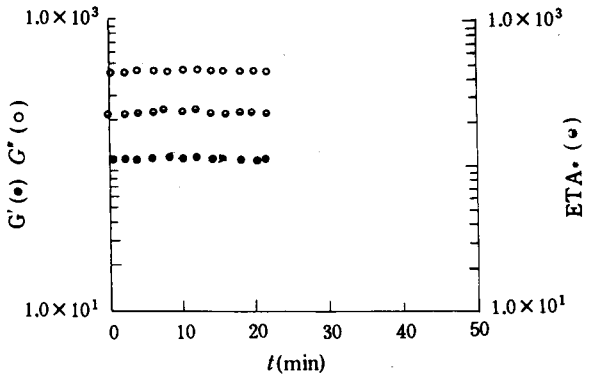


Fig. 4 The variations of storage modulus G' , loss modulus G'' , and ETA^* with time for blend PS/PVME (90/10, wt%) at $180\text{ }^\circ\text{C}$ when $\omega=1.5\text{ rad/s}$

经过早期, 相分离进入中期. 分子扩散在继续, 相区尺寸同时增大. 分子扩散使 G' 、 G'' 有持续增大的趋势; 而相区的增大, 剪切引起的液滴(相区)的形变, 破裂, 旋转, 则使熔体有剪切变稀的趋势. 这两种趋势相互竞争的结果, 使得 G' 和 G'' 在 20—40 分钟内下降很小, 即粘度(η')随相分离的进行变化不大. 与此相反, G' 则迅速减小. 这可由 Dickie 的有效体积概念得到说明. Dickie 认为对于大的相区尺寸, 并非所有的组份, 只有有效体积才对体系的模量有贡献⁽¹¹⁾.

$$V_{eff} = \varphi_f + k'(\varphi_f/d)^{2/3}$$

φ_f 是分散相的体积分数, d 为相区直径, $k' = 1$. 由此可见, 随相区尺寸 d 的增大, 有效体积 V_{eff} 减小, 体系模量减小. 可见, 在中期, 相区尺寸增大对共混物流变性能(G')的影响掩盖了分子扩散产生的效果.

相分离进入后期, 分子扩散停止, 相区继续增大, 剪切变稀的现象更显著, 表现为 G'' 下降的幅度变大, 同时由于相区的增大, 使有效体积大幅度减小, G' 的下降也较快.

3. PS/PVME 相分离过程的流变学研究

图 4 是 PS/PVME (90/10, wt%) 在 160 °C 下流变性能的时间扫描, G' 、 G'' 均不随时间变化. 图 5 是上述共混物在 190 °C (大于 T_g) 下流变性能的时间扫描: 比较图 4、图 5, 可见流变性能的变化确由相态的变化所致. G' 的变化与 CPE/EVA (52/48, wt%) 体系相近, 大约在 15 分钟后, G' 达到最大值, 随后缓慢下降. G'' 的变化则稍有不同, 在 2—3 分钟内, G'' 达到最大值, 然后急速下降, 在 10 分钟左右达最小值, 接着又慢慢上升. 在相分离中后期, 粘度有所增加, 的确令人费解.

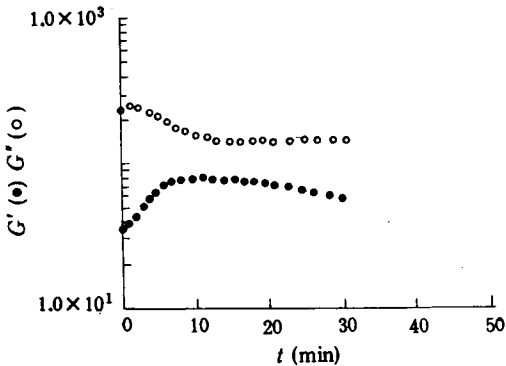


Fig. 5 The variations of storage modulus G' and loss modulus G'' with time for blend PS/PVME (90/10, wt%) at 190 °C when $\omega = 1.5$ rad/s

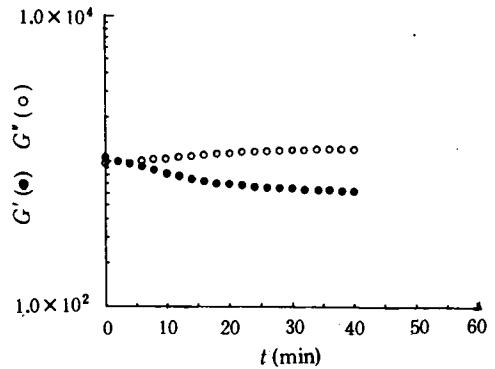


Fig. 6 The variations of storage modulus G' and loss modulus G'' with time for blend CPE/EVA (25/75, wt%) at 177 °C when $\omega = 3.8$ rad/s after unmixing at 144 °C for 30 minutes

是否由于 CPE/EVA (52/48, wt%) 是两相连续体系, 而 PS/PVME 是非两相连续体系所致呢? 为此我们研究了 CPE/EVA (25/75, wt%) 相分离的流变学行为. 图 6 是该共混物在 144 °C 下分相 30 分钟, 然后在 170 °C 下流变性能的时间扫描. 令人惊奇地发现, G' 、 G'' 的变化趋势与 PS/PVME (90/10, wt%) 混合物 10 分钟后的趋势一致. 可见, 体系粘度在相分离后期有所上升确与体系中存在分散相有关. 在 CPE/EVA

(25/75) 中, CPE(硬相)是分散相, 而在 PS/PVME (90/10)中, PVME(软相)是分散相, 但混合物粘度的变化趋势却一致. 从目前的结果看, 混合物粘度在相分离后期的变化似与分散相的性质无关. 如何更准确地理解这一现象, 还有待进一步地研究.

综上所述, 在相分离过程中, 由于分子运动及相结构的变化, 使共混物的流变性能随之发生变化. 如何从分子运动、相态及流体力学相互作用等方面细致地说明这些变化, 还有待于更深入系统的实验研究, 以便给出较切实的模型, 经数学抽象后定量地描述, 这是十分重要和有意义的.

参 考 文 献

- [1] Tucker, P. S., Barlow, J. W., Paul, D. R., *Macromolecules*, **1988**, 21, 2794
- [2] Chang-sik Ha, Won-jei Cho, *J. Polym. Sci. Polym. Chem.*, **1989**, 27, 1401
- [3] Russell, T. P., Hjelm, R. P., Seeger, P. A., *Macromolecules*, **1990**, 23, 890
- [4] Aiji, A., Choplin, L., Prodhomme, R. E., *J. Polym. Sci. Polym. Phys.* **1988**, 26, 2279.
- [5] 谢瑞、宋默、杨秉新、姜炳政, 第六届全国光散射会议论文集, **1991**年, 第476页
- [6] Flory, P., "Principles of polymer chemistry" Cornell Univ. Press, Ithaca, **1953**
- [7] de Gennes, P. E., "Scaling Concepts in Polymer Physics", Cornell Univ. Press, Ithaca, **1979**.
- [8] Doi, M., Edwards, S. F., *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2*, **1978**, 74, 1789
- [9] Hashimoto, T., Kumaki, J., Kawai, H., *Macromolecules*, **1983**, 16, 641
- [10] Souheng Wu, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, **1987**, 25, 2511
- [11] Dickie, R. A., *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, **1976**, 14, 2073

RHEOLOGY STUDIES ON THE PHASE BEHAVIOR OF TWO- PHASE POLYMER SYSTEMS

I. PHASE SEPARATION IN BLENDS OF HOMOPOLYMERS

XIE Rui, LIANG Haojun, YANG Bingxin, JIANG Bingzheng*

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, 130022)

ZHANG Qizhong, XU Yuanze

(Beijing Institute of Chemistry, Academia Sinica, Beijing, 100080)

ABSTRACT

The dynamics of liquid-liquid phase separation of two polymer blends of polystyrene/poly (vinyl meth ether) (PS/PVME) and chlorinated polyethylene/ethylene-vinyl acetate copolymer (CPE/EVA) was studied by time-resolved rheometrics mechanical spectrometer in spinodal decomposition (SD) regions. It was found that in the early stage of SD, the dynamic modulus (G') and the dynamic viscosity (η') increased with time after the initiation of the isothermal phase separation; in the intermediate and later stage, G' and η' decreased as the phaseseparation proceeded. This behavior was analyzed and explained in the context of Doi-Edwards model by considering the factors of phase-size increasing, phase bursting and rotating under the shear motion. At the same time, the concept of Dickie's effective volume was introduced to manifest this phenomenon. However, blends of CPE/EVA (25/75, wt/wt) and PS/PVME (90/10, wt/wt), the dynamic viscosity increased slightly in the later stage, it needs further more detailed studies.

Key words Spinodal decomposition, Dynamic modulus (G'), Dynamic viscosity (η'), Doi-Edwards model, Effective volume, Entanglement, Shear