

甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯无规共聚物与聚偏氟乙烯 共混体系的结晶行为和力学性能*

叶锦镛 邵正中

(复旦大学材料科学系, 上海, 邮政编码: 200433)

摘 要

本文研究了甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯 (MS) 无规共聚物与聚偏氟乙烯 (PVF₂) 共混体系的结晶行为和力学性能。MS 含量及 MS 中 St 的含量均对 PVF₂ 的结晶行为有较大的影响, 它显示出非晶材料向结晶材料转变过程中所特有的力学性质不连续现象。研究结果表明了 PVF₂/MS 共混物作为一种改性材料应用的可能性。

关键词 高分子共混物、相容性、结晶行为、抗张强度、伸长率、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物(无规)、聚偏氟乙烯

在我们报告的另一篇论文^[1]中,着重论述了不同组成的 MS 无规共聚物与 PVF₂ 共混体系的相容性。显然,共混体系的相容性将对共混物的其它诸性质起重要的作用。由于 PVF₂ 是一种结晶性高聚物,研究 MS 的组成和含量对其结晶行为的影响,也能对共混体系的力学性能有所了解。作为一种潜在的改性材料,人们对 PVF₂ 与聚甲基丙烯酸酯类共混物的力学性能研究甚少,这可能和 PVF₂/聚甲基丙烯酸酯在无定形态是完全相容体系有关^[2-4]。按照通常的改性理论^[5],为了使两组份高聚物体系具有更好的力学性能,各组份之间既不能是互不相容的,同时也不能是完全相容以致形成一个完全均一的相。为此,我们设计某些相容性较低的 PVF₂/MS 共混体系,以考察该共混体系力学性能的变化。

实 验 部 分

1. 样品的制备

三种不同组成的 MS (MS-90, MS-85, MS-80 分别代表 MS 无规共聚物中 MMA 的含量为 90%, 85%, 80%, 摩尔百分数)的合成与表征以及 PVF₂/MS 共混物的制备同文献[1]。

2. DSC 测量

在 Dupont 1090 B 热分析仪上测试不同组成的 PVF₂/MS 共混物的熔融吸热峰,升温速率为 20°C/min,氮气氛下,重复两次测量的差别在允许误差范围内。

* 1990年3月4日收到。

3. 偏光显微镜的观察

在室温下, 用 Leitz 偏光显微镜观察 PVF₂/MS 共混物的结晶形态。PVF₂/MS 共混样品被加热至 200℃ 后压制成薄膜状, 用两种方式后处理: (1) 使样品自然冷却至室温; (2) 将样品放入 140±1℃ 的环境中退火 12 小时, 然后冷却至室温。

4. 解偏振光法测定结晶速率

将不同组成的 PVF₂/MS-90 共混样品加热压制成 0.1~0.2mm 厚的薄膜, 用 JJY-1 型结晶速率仪测定样品的偏振光强度, 以样品的初始偏振光强度 (I_0) 及结晶充分后偏振光强度 (I_∞) 之和的一半所对应的时间 ($t_{1/2}$) 表征共混样品的结晶速率。

5. 力学性能测试

PVF₂/MS 共混样品以及 MS, PVF₂ 在 200~210℃ 的温度下被熔融压制, 模压成小哑铃状试条, 在 Instron1121 型电子拉力机上测试, 拉伸速率为 5mm/min, 温度为 25℃, 相对湿度为 35~40% (毛发湿度计)。对各种不同的样品均分别测试 4~6 次, 取其平均值。

结 果 和 讨 论

1. PVF₂/MS 共混体系的结晶行为

PVF₂ 是一强结晶性高聚物, 因而在其共混物中也就不可避免地会产生结晶。由于高聚物材料的结晶会强烈地影响到其力学、光学、热性能以及其它一系列使用特性, 所以首先我们考察 MS 的渗入对 PVF₂ 结晶行为的影响。

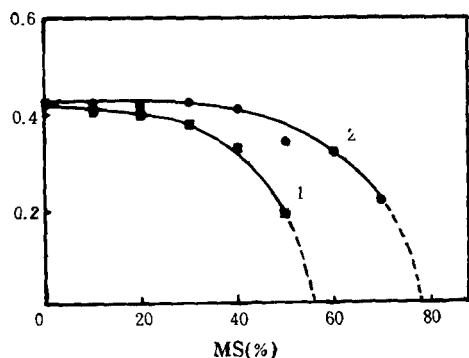


图1 PVF₂/MS 共混物的组成对 PVF₂ 结晶度的影响

—■— PVF₂/MS-90
—●— PVF₂/MS-80

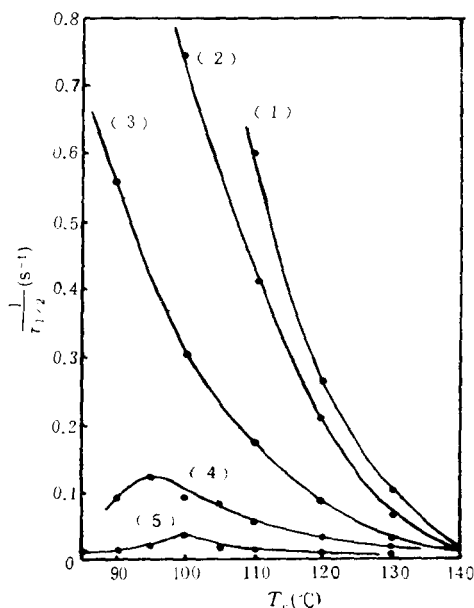


图2 PVF₂/MS-90 共混体系结晶半周期的倒数与结晶温度的关系

(1): PVF₂; (2): PVF₂/MS-90 = 90/10;
(3): PVF₂/MS-90 = 80/20 (4): PVF₂/MS-90 = 70/30; (5): PVF₂/MS-90 = 60/40

(1) DSC 测量

我们从 PVF_2/MS 共混物 DSC 图谱中的熔融热数值来计算其结晶度 τ , PVF_2 100% 结晶的热焓 ΔH 值引用文献值^[6]为 105KJ/Kg, 图 1 中列出了 PVF_2/MS 共混物中组成对体系中 PVF_2 的结晶度 τ 值的影响。

我们注意到, 虽然随着不同的 MS 的加入, PVF_2 的结晶度均有所下降, 但 MS-90 对其影响程度要远比 MS-80 大: 当 PVF_2 中混入 MS-90 后, τ 值开始急剧下降, 至 MS 达到 55%(重量百分比, 下同)左右时, 体系内即完全无结晶存在; 而当 MS-80 混入时, 起始 PVF_2 的 τ 值变化并不明显, 至 MS-80 增至 40% 处, τ 值仍与纯 PVF_2 相差无几, 增至 80% 左右, 体系内才不存在结晶。事实上, 此现象与体系的相容性有关: 在完全相容的 $\text{PVF}_2/\text{MS-90}$ 这一结晶/非晶共混体系中, 由于 PVF_2 和 MS-90 链段存在着相互作用, 分散得较好, 如果 PVF_2 分子链要进行规整化活动使之聚集在一起形成结晶, 它就必须尽量摆脱 MS-90 链段的束缚, 即使 MS-90 含量相对较少, 也必须有此过程。显然, 在实验时间内, 共混物中 MS-90 的含量越多, 这种可能性越小, 其结果直观地表现在体系的结晶度上。而在半相容的 $\text{PVF}_2/\text{MS-80}$ 共混体系中, 由于部分相分离的存在, 体系中本身就有 PVF_2 富相, 况且 PVF_2 与 MS-80 链段之间的作用力要相对弱得多, 那么, PVF_2 链段就有可能在相同的实验时间内较多地进入晶格。

(2) $\text{PVF}_2/\text{MS-90}$ 共混体系的结晶速率

不同组成的 $\text{PVF}_2/\text{MS-90}$ 共混体系的半结晶周期与结晶温度的关系如图 2 所示。对于曲线(1)、(2)、(3), 由于体系的结晶速率极快, 在实验中无法得到其结晶速率最大时的结晶温度。我们可以看到, 当非晶的 MS-90 加入到 PVF_2 中后, 体系的结晶速率不断减小, 与前人文献[7]所报道的结晶/非晶共混体系的结晶行为一致。这也是因为 MS 链段阻碍了 PVF_2 链段的结晶运动。同时, 随着体系中 MS-90 的含量增多, 其结晶速率最快的温度向高温方向移动, 体系的有效结晶温度区域在减少, 这种现象的出现与体系的 T_g 值随 MS-90 的增多而升高直接有关。

(3) PVF_2/MS 共混物的晶形

图 3, 图 4 分别出示了不同组成的 $\text{PVF}_2/\text{MS-90}$ 和 $\text{PVF}_2/\text{MS-80}$ 共混物在 140℃ 退火 12 小时后, 其偏光显微镜照片。

比较图 3, 图 4 可知, 无论是在纯 PVF_2 , $\text{PVF}_2/\text{MS-90}$ 还是在 $\text{PVF}_2/\text{MS-80}$ 共混物中, PVF_2 晶体在此实验条件下都是以球晶的形式存在。随着 MS-90 含量的增加, PVF_2 的球晶尺寸逐渐变小, 并且规整度也变差, 但是在显微镜中整个视野仍是由 PVF_2 球晶全部充满的。 $\text{PVF}_2/\text{MS-80}$ 共混体系的结晶变化情况基本上与 $\text{PVF}_2/\text{MS-90}$ 体系相同, 只是结晶尺寸受到 MS-80 影响的程度远不如 MS-90。

我们还对 $\text{PVF}_2/\text{MS-90}$, $\text{PVF}_2/\text{MS-80}$ 共混物以及 PVF_2 自然冷却后的样品进行了偏光显微镜观察, 在此条件下, PVF_2 晶体均是以非常细碎的结晶形式存在于样品之中。

结合以上的 DSC, 结晶速率测试和偏光显微镜的观察结果, 可以看到, MS 对 PVF_2 的结晶有着强烈的影响, 随 MS 在 PVF_2 中含量的增多, PVF_2 结晶的熔点下降, 结晶度减小, 并且结晶速率也将大幅度降低, 所形成球晶的尺寸减小, 完善程度变差, 同时, MS 无规共聚物组成的不同, 其对共混体系的结晶影响也有差别。

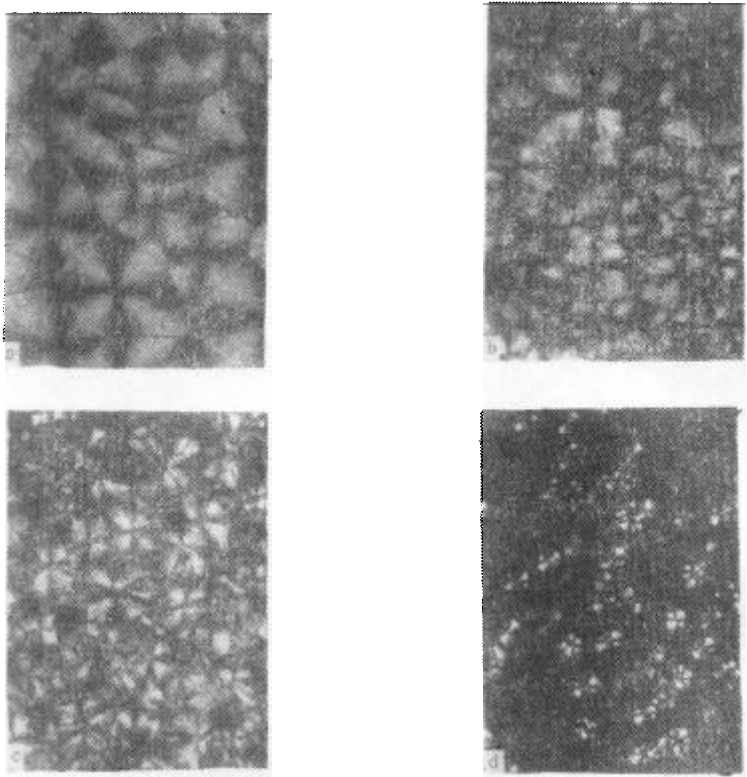


图3 不同组成的 $\text{PVF}_2/\text{MS-90}$ 共混样品的偏光显微镜照片(140℃,退火 12 小时) $\times 1000$ 倍
a:100/0; b:80/20; c:60/40; d:40/60.

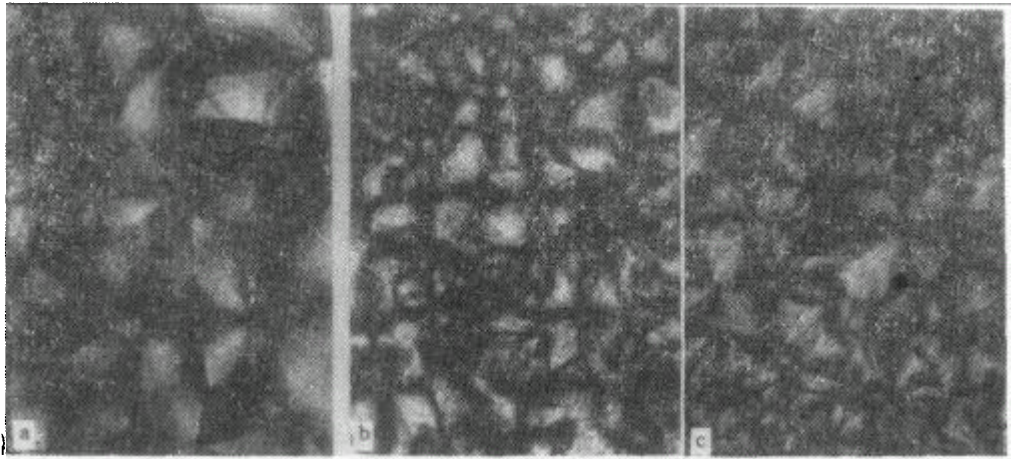


图4 不同组成的 $\text{PVF}_2/\text{MS-80}$ 共混样品的偏光显微镜照片(140℃退火 12 小时) $\times 1000$ 倍
a: 90/10; b: 70/30; c: 50/50.

2. PVF_2/MS 共混物的力学性能

由于 $\text{PVF}_2/\text{MS-90}$, $\text{PVF}_2/\text{MS-85}$, $\text{PVF}_2/\text{MS-80}$ 三个共混体系的相容性不同, 使该类体系的力学性能也表现出不同的特点, 并和共混体系中结晶的状态有关。通过 Instron 1102 电子拉力机, 我们得到了不同组成的 PVF_2/MS 共混样品经熔融-模压-自然冷却过

程后的应力-应变曲线,从而求得样品的拉伸模量,抗张强度和断裂伸长率。

如果将所测得的 PVF_2/MS 共混样品的拉伸模量对其组成作图(图5)我们可以看到,随着共混物中模量相对较大的 MS 组份的减少,共混样品的模量并未出现连续下降的趋势,而是在中间地带出现了一个转折。结合 DSC 测量和偏光显微镜观察的结果,我们注意到,无论是 $PVF_2/MS-90$, $PVF_2/MS-85$ 还是 $PVF_2/MS-80$ 共混体系,其模量的转折点总是出现在共混体系中刚开始出现结晶的组成附近。对于 PVF_2/MS 这一结晶/非晶共混体系来说,当无定形材料逐渐向结晶材料转化时,一方面由于高模量材料 MS 的减少,共混样品的模量下降;而另一方面结晶的生成又起到了物理交联以及类似于加入刚性填料的作用,此效应又使共混物的模量上升。两者竞争的结果,使共混样品的模量达到一个新的平衡,因而在转变过程中,样品的模量在某一组成上产生了极值。随着样品中结晶组份的继续加入,结晶所产生的效应达到一定程度后趋于平稳,MS 量的减少对体系模量变化的贡献又占据了主导地位,则此后共混物的模量将继续下降。同样,在经过 140℃ 退火 12 小时后的 PVF_2/MS 共混体系中也存在着这种不连续变化。

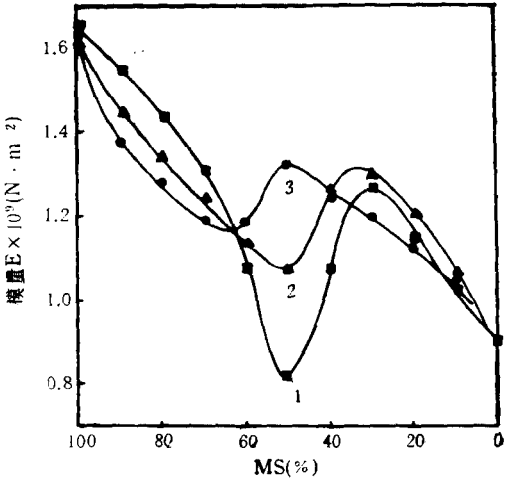


图5 PVF_2/MS 共混物的拉伸模量 (E) 与组成的关系
—■— $PVF_2/MS-90$; —▲— $PVF_2/MS-85$
—●— $PVF_2/MS-80$ 。

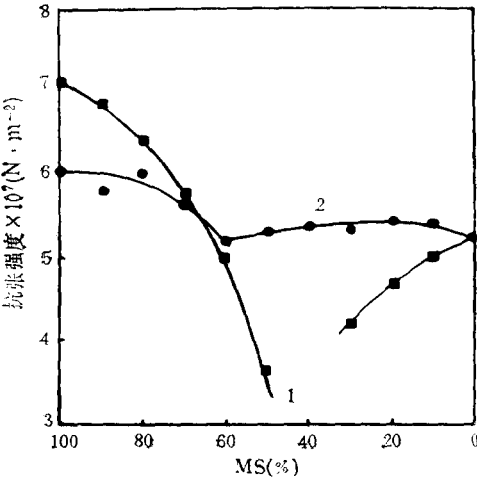


图6 PVF_2/MS 共混物的抗张强度与组成的关系
—■— $PVF_2/MS-90$; —●— $PVF_2/MS-80$ 。

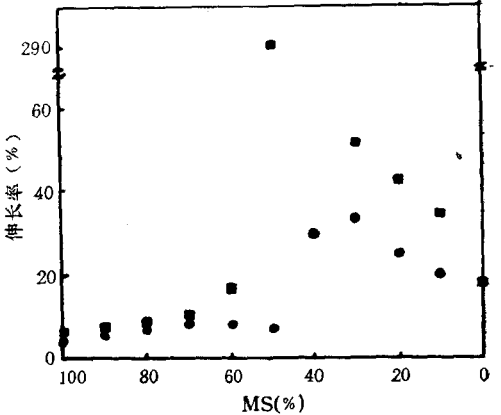


图7 PVF_2/MS 共混物的伸长率与组成的关系
—■— $PVF_2/MS-90$; —●— $PVF_2/MS-80$ 。

图6、图7分别是 PVF_2/MS 共混体系的抗张强度和断裂伸长率对样品组成所作的图。对于相容的 $PVF_2/MS-90$ 共混体系,它的力学性质基本上与 $PVF_2/PMMA$ 体系^[8]相

同: 随着 PVF_2 的加入, 样品抗张强度减小, 这如同一液态或橡胶态的稀释剂加入至一玻璃态的高聚物中 (PVF_2 在此是一有效的增塑剂)。抗张强度趋于极小值后又回升, 其直接原因是在高 PVF_2 含量的共混样品中结晶增加而导致强度增加。与此相反, 由于增塑作用或者说是样品的 T_g 下降, 共混物的断裂伸长率不断随 PVF_2 的增多而增大, 在 PVF_2 含量为 50% 附近时达到最大值, 然后下降。显然, 此时结晶变得更为重要, 这与一般结晶度对体系力学性能影响的效果是一致的。非常清楚, 对于 $\text{PVF}_2/\text{MS-90}$ 共混体系, 它的模量极小值, 抗张强度极小值以及伸长率极大值所对应的样品组成几乎是相同的, 因此, 我们认为, 在非晶材料向结晶材料转变的过程中, 其力学性能的不连续现象并不是偶然的。而 Murff 等^[8]在其结晶/非晶共混体系的研究中却忽略了这种现象, 特别是模量的不连续性。

在半相容的 $\text{PVF}_2/\text{MS-80}$ 体系中, 随着 PVF_2 不断混入, 材料强度起初略有下降, 至 PVF_2 的量达到 40% 后, 其强度基本保持恒定并稍有增加, 这是体系半相容性质的反映: 在体系中, MS-80 并未完全丧失刚性, 因而体系的结晶度不对样品强度产生太多的影响。同样, 由于体系的相容性较差, PVF_2 最初的加入未使断裂伸长率上升, 样品仍是脆性断裂, 而当 PVF_2 达到 60% 时, 较多的结晶对样品的韧性作出了贡献, 体系的断裂伸长才有较大的提高, 随着结晶继续增多, 断裂伸长率又有所下降。

显而易见, 由于 $\text{PVF}_2/\text{MS-90}$ 共混体系完全相容的特性, 决定了其断裂伸长率的增加是要以降低抗张强度作为代价的。 PVF_2/PMMA , $\text{PVF}_2/\text{MS-85}$ 呈同样的情况。半相容的 $\text{PVF}_2/\text{MS-80}$ 共混体系则不然, 特别是 PVF_2 在体系中的含量大于 60% 时, 当共混样品的抗张强度保持不变的情况下, 它的断裂伸长率要比纯 PVF_2 提高一倍左右。这样, 就为 $\text{PVF}_2/\text{MS-80}$ 这一半相容体系用作改性材料提供了可能。

参 考 文 献

- [1] 叶锦镛、邵正中, 高分子学报, 1991, (4), 436—443页。
- [2] Noland, J. S., Hsu N. N. C., Saxon, R. and Schmitt, J. M. *Adv. Chem. Ser.*, 1971, 99, 15.
- [3] Nishi, T. and Wang T. T., *Macromolecules*, 1975, 8, 909.
- [4] Hirata, Y. and Kotata, T., *Polymer J.*, 1981, 13, 273.
- [5] Tobolsky, A. V., *Properties and Structure of Polymers*, New York, Wiley, 1960, p. 81.
- [6] Imken, R. L., Paul, D. R. and Barlow, J. W., *Polym. Eng. Sci.*, 1976, 16, 593.
- [7] Ong, C. J. and Price, F. P., *J. Polym. Sci., Polym. Symp.*, 1978, 63, 59.
- [8] Murff, S. R., Barlow, J. W. and Paul, D. R., *Multicomponent Polymer Materials*, ACS, 1986, 211, p. 33.

STUDY ON THE CRYSTALLIZATION BEHAVIORS AND MECHANICAL PROPERTIES OF POLY (VINYL IDENE FLUORIDE) AND METHYL METHACRYLATE-STYRENE RANDOM COPOLYMER

YE Jinyong and SHAO Zhengzhong

(Department of Polymer Science, Fudan University, Shanghai, Post code: 200433)

ABSTRACT

The blends of poly(vinylidene fluoride) (PVF₂) and methyl methacrylate-styrene random copolymer (MS) of different styrene (St) mol% were investigated.

This paper deals with the crystallization behaviors and mechanical properties of PVF₂/MS blends. It was found that while the MS content increases in the blends, the crystallization of PVF₂, their melting points and the rates of crystallization decreases, the spherulites and their sizes become imperfect and smaller. The influence of MS-90 (St mol% is 10) is greater than that of MS-80 (St mol% is 20).

The mechanical properties of PVF₂/MS-90 and PVF₂/MS-80 are vastly different due to their miscibility. For the miscible system of PVF₂/MS-90 as the PVF₂ increases to 50% (Wt), the blends go through the transition from the amorphous to the semi-crystalline and their mechanical properties accordingly display discontinuous. For the semi-miscible system of PVF₂/MS-80, the blends are brittle when PVF₂ is less than 50%, whereas when the content is over 60%, a concerted effect can be observed that their elongation is vastly greater than that of pure PVF₂ while the strength of the blends are much the same as pure PVF₂.

Key words Polymer blends, Miscibility, Crystallization behavior, Elongation, Tensile strength, Poly(vinylidene fluoride), Methyl methacrylate-styrene copolymer (Random).