

专 载

共混高聚物混溶性的研究*

R. S. Stein

美国 Massachusetts 大学

共混高聚物是由高聚物经过物理混合而组成的。通过共混可使高聚物具有十分丰富的性能。大致上可把共混高聚物分为三类：(1)非晶态-非晶态共混高聚物；(2)晶态-非晶态共混高聚物；(3)晶态-晶态共混高聚物。本文举例介绍我们在共混高聚物方面的一些研究工作。

非晶态-非晶态共混高聚物的结构

将聚己内酯 (PCL) 与聚氯乙烯 (PVC) 混合, 可得到非晶态-非晶态共混高聚物。例如将两者以不同比例混合, 溶于四氢呋喃, 然后使溶剂缓慢蒸发, 即可得到一系列不同组成的共混物。用密度法、量热法及 X 射线小角散射法 (SAXS) 测定共混物中 PCL 的结晶度 (图 1), 就可发现, 当 PCL 含量较高时, 共混物中的 PCL 是结晶性的, 随着 PCL 的含量降低, 其结晶度逐渐减小, 直至成为非晶态, 即可得到 PCL 和 PVC 的非晶态-非晶态共混物。

研究非晶态-非晶态共混高聚物的混溶性, 即搞清楚它们究竟是不是真溶液, 通常可用下列四种方法: (1) 用示差扫描量热法 (DSC)、动态力学法或介电法测定共混物的玻璃化温度 (T_g), 倘若两者是混溶的, 只有一个 T_g , 如果两者是分相的, 则往往显示出两个 T_g 。(2) 光学透明性的测定。混溶的共混物是光学透明的, 而分相的共混物则往往是混浊的。(3) X 射线小角散射法, 倘若不相混溶的共混物的两相区域很小, 前述两种方法就不够灵敏, 这时可用 SAXS 方法来测定各相的大小, 研究其混溶性。(4) 用共混物中结晶相的熔点降低来判断它们在非晶态时的混溶性。

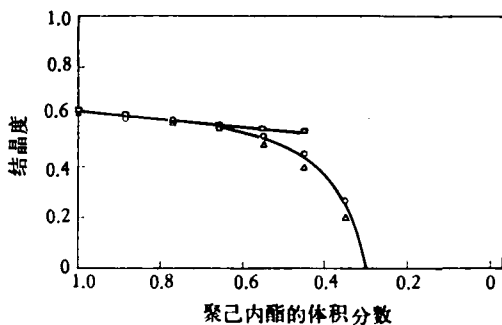


图1 PCL/PVC 共混物中, PCL 的结晶度与 PCL 体积分数的依赖关系

○ 密度法 △ 熔化热法 □ SAXS 法

图 2 是 PCL/PVC 体系的 T_g 对共混物组分的依赖关系。图 3 是聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT)-聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 体系的 T_g 对共混物组分的依赖关系。可以看到, 相应于每一个共混物组成都只有一个 T_g , 意味着它们的非晶态是互相混溶的。图 4 是

* R. S. Stein 教授是美国麻省大学的教授。本文是他于 1978 年 5 月应邀在中国科学院化学研究所作的报告。由徐端夫、许元泽根据记录整理, 钱人元教授校阅。

PCL/PVC 体系的动态力学性质测定结果, 它们的 $\tan \delta$ 峰随着 PCL 的含量增加而向低温移动, 并且损耗值减小, 说明 PCL 似乎对 PVC 起着增塑作用, 它可以改善 PVC 的加工性能。

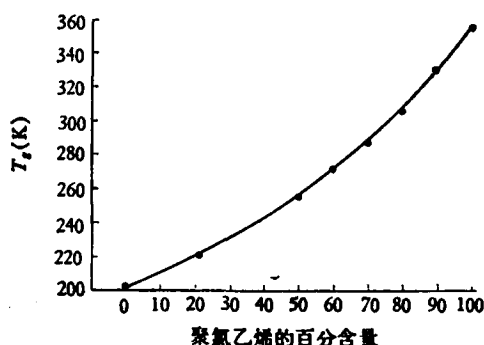


图2 PCL/PVC 共混物的 T_g 对 PVC 百分含量的依赖关系

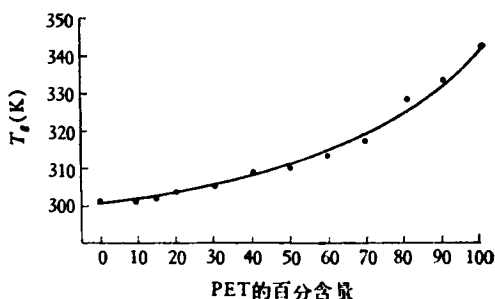


图3 PBT/PET 共混物的 T_g 对 PET 百分含量的依赖关系

用光散射的方法可较好地研究共混体系的混溶性。光散射的 Debye-Bueche 理论认为, 物体对可见光的散射是由于介质的折射率有涨落而引起的, 对 X 射线的散射则是由于介质的电子密度有涨落的缘故。对于无规的不均匀介质来说, 散射强度决定于:

$$I(h) = k \langle \eta^2 \rangle \int_0^\infty \gamma(r) \frac{\sin hr}{hr} r^2 dr \quad (1)$$

式中 k 为比例常数, $\langle \eta^2 \rangle$ 为散射能力的均方涨落, $\eta_i = g_i - \bar{g}$, $\bar{g}$ 为散射能力, $\gamma(r)$ 叫相关函数, 由下式定义:

$$\gamma(r) = \frac{\langle \eta_i \eta_j \rangle_L}{\langle \eta^2 \rangle} \quad (2)$$

$h = (4\pi/\lambda) \sin(\theta)$, 2θ 为散射角, λ 为射线的波长。由 (1) 式可知, 散射强度 $I(h)$ 依赖于两个因素, 即散射能力的均方涨落 $\langle \eta^2 \rangle$ 和空间的相关性质 $\gamma(r)$ 。相关函数 $\gamma(r)$ 的物理本质是反映 i 和 j 两个单元在同一相的几率, 它可以用经验公式

$$\gamma(r) = \exp[-r/l_c] \quad (3)$$

来近似表达, 式中 l_c 为相关距离, 它表示不均匀性的尺寸。将 (3) 式代入 (1) 式, 可得

$$I(h) = k' \langle \eta^2 \rangle l_c^3 [1 + h^2 l_c^2]^{-1} \quad (4)$$

(4) 式可写成

$$I(h)^{-1/2} = [k' \langle \eta^2 \rangle l_c^3]^{-1/2} (1 + h^2 l_c^2) \quad (5)$$

所以, $I(h)^{-1/2}$ 对 h^2 作图为一 条直线, 它的斜率、截距之比为 l_c^2 。

图5是 PCL/PVC 体系的 X 射线小角散射强度的 Debye-Bueche 作图。由图5求得的

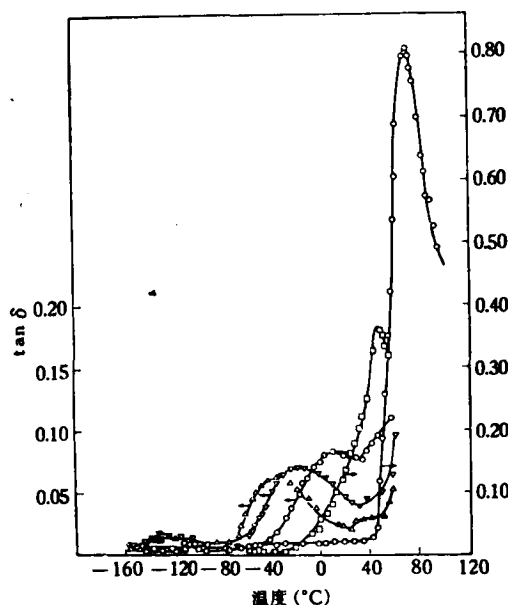


图4 各种不同组成的 PCL/PVC 共混物的动态力学温度谱 (测试频率 110 周/秒)
 Δ PCL100% ∇ PCL90% $\circ$ PCL75%
 $\square$ PCL50% $\circ$ PVC

相关距离对共混物组成的依赖关系作图于图 6。按照 Porod 关系, 对于无规分散的两相体系来说, 相关距离与任意一条直线穿过此两相的平均相割长度 $\bar{l}_1$ 、 $\bar{l}_2$ 有下列关系:

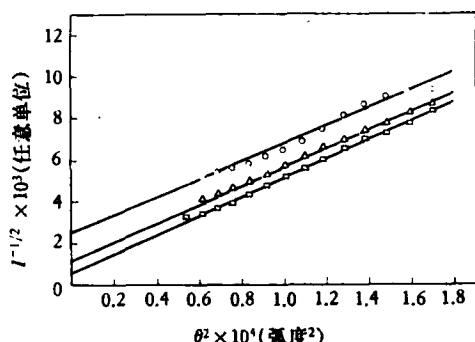


图 5 PCL/PVC 共混物的 X 射线小角散射实验数据的 Debye-Bueche 作图
○ PCL10% △ PCL20% □ PCL30%

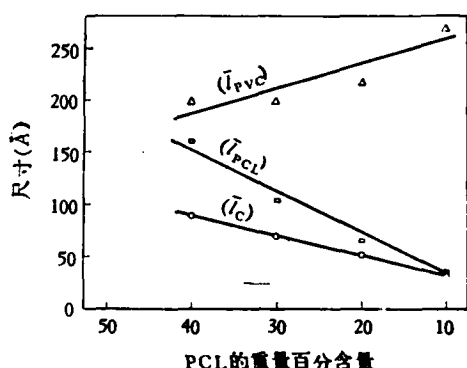


图 6 PCL/PVC 共混物的相关距离和两相的平均相割长度对 PCL 重量百分的依赖关系

$$\bar{l}_1 = l_c / \phi_2 \quad (6)$$

$$\bar{l}_2 = l_c / \phi_1 \quad (7)$$

式中 ϕ_1 、 ϕ_2 为此两相的体积分数。假设在共混物中, 此两相为 PCL 及 PVC 的纯组分、按 (6)、(7) 两式可求得 $\bar{l}_{PCL}$ 及 $\bar{l}_{PVC}$, 这两个参数随组成的变化亦表示于图 6 中。可以看到, 对于含 10% PCL 的共混物来说, $\bar{l}_{PCL}$ 约为 30 Å, 大约与单个 PCL 分子的尺寸相仿, 这意味着对于低浓度的 PCL 的共混物来说, PCL 是呈分子分散的。

为了进一步弄清楚 PCL 和 PVC 的互相混溶程度, 即搞清楚它们究竟是边界分明的分子分散体系呢? 还是彼此间链段互相缠结的均匀混合体系? 这个问题可以从测定 X 射线小角散射强度的绝对值, 按公式积分求得不变量

$$\tilde{Q}_m = \int_0^\infty m \cdot \tilde{I}(m) dm \quad (8)$$

来进行探索。因为分散体系的散射能力的均方涨落 $\langle \eta^2 \rangle$ 与不变量 $\tilde{Q}_m$ 之间有下列关系:

$$\langle \eta^2 \rangle = \frac{60}{d_0 a} \int_0^\infty m \cdot \tilde{I}(m) dm \quad (9)$$

式中 d_0 为试样的厚度, a 为试样至探测器的距离, $m = 2a \sin \theta$, $\tilde{I}(m)$ 为未经“狭缝因子”改正的绝对强度 (Slit-Smeared Intensity)。因此, 可用此法测得 $\langle \eta^2 \rangle$ 的实验值, 并与各种结构模型的计算值进行比较, 以判断这些模型是否适当。例如, 若分散体系为边界分明的两相结构, 则散射能力均方涨落的计算值

$$\langle \eta^2 \rangle_{\#} = (\rho_1 - \rho_2)^2 \phi_1 \phi_2 \quad (10)$$

式中 ρ_1 、 ρ_2 分别为此两相的电子密度。如果在此两相之间还有一个过渡区域, 则

$$\langle \eta^2 \rangle_{\#} = (\rho_1 - \rho_2)^2 \left[\phi_1 \phi_2 - \frac{1}{6} \phi_3 \right] \quad (11)$$

式中 ϕ_3 为过渡区域的体积分数。实验测得, PVC 含量为 70% 的 PCL/PVC 非晶态-非晶态共混物的 $\langle \eta^2 \rangle$ 为 1.28×10^{-3} (moles electrons/cm³)²。而假设两相分别由 PCL 及 PVC

的纯组分组成,按(10)式算得的 $\langle \eta^2 \rangle_*$ 为 $3.18 \times 10^{-3}(\text{moles electrons/cm}^3)^2$ 。这个差别,意味着这两种分子之间边界分明、完全不相缠结的模型不符合实际情况。而两种分子之间有部分交叠,即有一个过渡区域的模型可以解释上述实验值与计算值之间的分歧。这意味着在 PCL/PVC 非晶态共混物中,两种分子是部分混溶的。

非晶态-非晶态共混高聚物的 SAXS 实验数据,还可按 Guinier 公式

$$I(h) = I(0) \left[1 - \frac{1}{3} \bar{R}_g^2 \cdot h^2 + \dots \right]$$

(12)

或其近似式

$$I(h) = I(0) \exp \left(-\frac{1}{3} \bar{R}_g^2 \cdot h^2 \right)$$

(13)

来处理,以研究共混物中的分子形态。式中 $\bar{R}_g^2$ 为均方迴转半径。图 7 为 PCL/PVC 共混物的 SAXS 测定结果的 Guinier 作图。表 1 为由此法测得的 PCL 在共混物中的分子形态参数与 PCL 在四氢呋喃溶液中用光散射法测得的数据的比较。可以看到,在共混物中, PCL 的迴转半径与它在四氢呋喃溶液中的数值相近,由 SAXS 法测得共混物中 PCL 的分子量也与它用溶液的光散射法测得的数值一致,说明在低含量 PCL 的共混物中, PCL 是以单分子分散的。由表 1 还可以看到, A_2 很小, χ_{23} 为 0.49,这意味着在共混物中, PVC 相当于 PCL 的 Θ 溶剂。

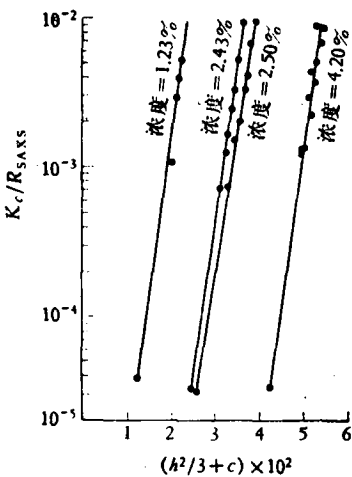


图 7 PCL/PVC 共混物的 SAXS 实验数据的 Guinier 作图

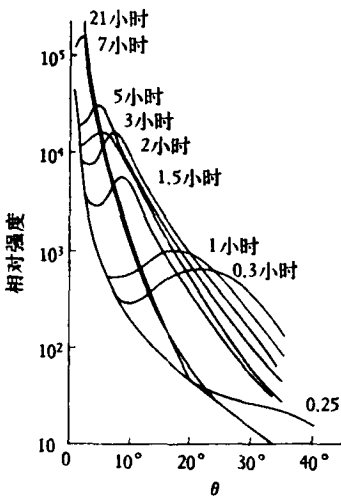


图 8 热处理时间对 PS/O-CIPS 共混物的 SAXS 强度的影响 (PS 的含量为 40%)

表 1 PCL/PVC 共混物与 PCL/THF 溶液中 PCL 的分子形态参数比较

PCL 的分子形态参数	PCL/THF 溶液(光散射法)	PCL/PVC 共混物(SAXS 法)
$\bar{M}_w$	25×10^3	27×10^3
$(\bar{R}_g^2)^{1/2}$	46 Å	55 Å
χ_{23}	—	0.49
A_2	—	-6.0×10^{-5}

SAXS 方法是目下为数不多的研究高聚物混溶性的方法之一,不过它并不是对任何高聚物体系都适用的,而只适用于研究电子密度相差较大的共混物体系,例如 PCL/PVC 共混物。近年来发展起来的中子散射法是另一种研究高聚物本体中分子形态的有效手段。例如,用氘代标记分子法研究高分子在高聚物本体中的形态,可以获得许多用 SAXS 方法得不到的结果。

用 SAXS 方法还可以研究共混高聚物的相分离现象。例如,含聚苯乙烯 40% 的聚苯乙烯/邻-氯代聚苯乙烯共混物,在 160℃ 以下是混溶的,但是在较高的温度下则逐渐分相。图 8 为热处理时间对此共混物的 SAXS 相对强度的影响。可以看到,随着加热时间的增加,散射强度逐渐增大,表明发生了相分离现象。这是一个很有意义的结果,说明共混高聚物在加工过程中可能因受热而产生相分离。我们目前正在进行非混溶高聚物相分离现象的研究。

晶态-非晶态共混高聚物的结构

有一类共混高聚物,它的一个组份是结晶性的,例如, PCL 含量 > 50% 的 PCL/PVC 共混物,全同立构聚苯乙烯 (i-PS)-无规立构聚苯乙烯 (a-PS) 共混物,全同立构聚苯乙烯-聚苯醚 (PPO) 共混物以及聚偏氟乙烯-聚甲基丙烯酸甲酯共混物等等。这种晶态-非晶态共混物的形态结构大致可归纳为四种不同的类型: (1) 晶粒分散在非晶态介质中; (2) 球晶分散在非晶态介质中; (3) 非晶态分散在球晶之内; (4) 非晶态形成较大的区域分布在球晶中。图 9 为这四种类型形态结构的示意图。

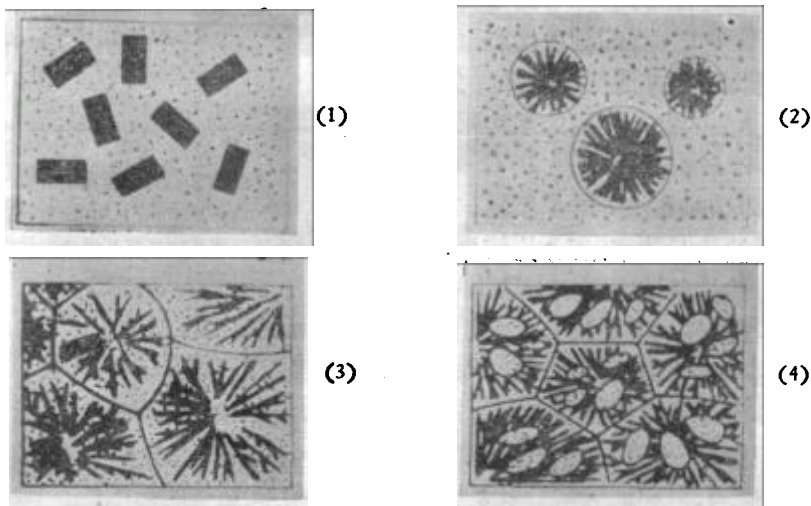


图 9 晶态-非晶态共混物的形态结构示意图

(1) 晶粒分散在非晶区中; (2) 球晶分散在非晶区中;
(3) 非晶区分散在球晶中; (4) 非晶区聚集成较大的区域分布在球晶中。

■ 晶区 ▨ 非晶区

对 PCL/PVC 体系的 X 射线衍射测定表明,共混物中 PCL 晶区的衍射峰的位置与纯 PCL 的衍射峰的位置一样,说明在此共混物中 PCL 的晶区结构与纯 PCL 中的晶区结构是一样的。从 PCL/PVC 共混物的偏光显微照片来看, PVC 的含量由 0% 一直增加到

40% 时,整个视野都充满了 PCL 球晶,这说明非晶态的 PVC 是分散在 PCL 球晶之中的。偏光显微镜的观察排除了这些共混物属于图 9-1 或图 9-2 类型的可能性。为了进一步判明 PVC 在球晶中的分散状态对这些共混物进行了 SAXS 的研究,并按 Tsvankin 的方法处理数据,进行分析(图 10)。实验结果表明,共混物的长周期随着 PVC 的含量而增加, PCL 的一维结晶度随 PVC 的含量而降低,而 PCL 的晶粒尺寸几乎不随组成而变化。这说明非晶态的 PVC 是均匀地分散在球晶中的 PCL 晶片之间的,即共混物具有类似于图 9-3 式样的结构。

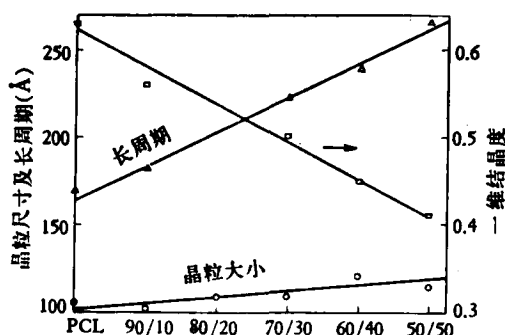


图 10 PCL/PVC 共混物的 SAXS 数据的 Tsvankin 分析

了整个体系,但是它的晶片厚度、非晶区厚度及一维结晶度却都不随组成而变化(图 11),

但是,用 DSC 法测得的结晶度则随着无规聚苯乙烯的含量增加而减少。这表明共混物中的全同立构聚苯乙烯结晶时,晶区之间的距离不随组分而变化,即无规立构聚苯乙烯并不进入聚苯乙烯的晶片之间,而是在球晶中聚集成为较大的区域,成为象图 9-4 那样的分散状态。

为什么高聚物从共混物中结晶时会有这些差别,会生成如此不同的结构呢? 可以用 Keith-Padden 参数 $\delta = D/G$ 来解释,式中 D 为非晶态组分的扩散常数, G 为晶体的线性生长速率。若 δ 值较小,即非晶态组分的扩散速度跟不上晶体的

生长速率,则在结晶时非晶态部分由于来不及运动而被包围在晶片之间,如 PCL/PVC 共混物就属于这一类情况。反之,若 δ 值较大,即非晶态组分的移动较容易,则在晶体生长时,它就会不断地被排挤出晶区,随着结晶过程聚集在球晶中形成较大的区域结构,如 i-PS/a-PS 共混物。为了进一步证实这一解释,我们正在研究分子量变化范围较大的 i-PS/a-PS 共混物,研究扩散常数对 δ 值和对共混物形态结构的影响。

对于 i-PS/a-PS 共混物的研究结果表明,在这种共混物中,虽然球晶也布满

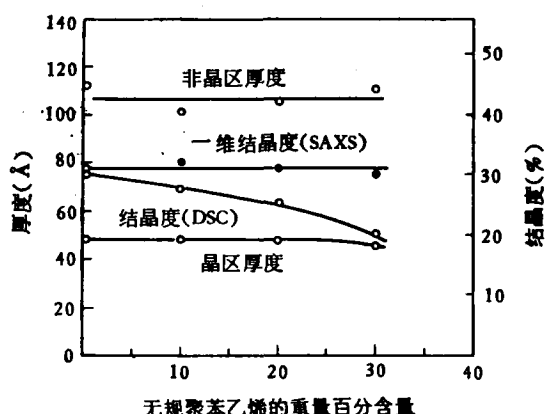


图 11 i-PS/a-PS 共混物中的晶区厚度,非晶区厚度,一维结晶度及结晶度对组份的依赖关系(共混物在 200°C 结晶)

晶态-晶态共混高聚物

结晶性高聚物的共混物可具有更多样化的分散状态,其晶区可成为混晶型结构或形成分别的晶区,其非晶区既可以是互相混溶的,也可以是不相混溶的。用前述的方法(见第一节)可以研究这类共混物中非晶区的混溶性,例如 PET 和 PBT 的共混物只有一个随组成而变化的 T_g (图 3),说明它们的非晶区是互相混溶的,

共混物中晶区的混溶性则可用 X 射线衍射法、红外光谱法及量热法等来加以判断。若共混物中的晶区不相混溶则它们相应地可出现各自的衍射峰、各自的吸收带和各自的熔点。用这三种方法研究 PET/PBT 共混物体系的结果表明, 在共混物中 PET 和 PBT 是分别结晶的而不生成混晶(见表 2), 从表 2 还可以看出, X 射线衍射法的灵敏度较低一些。

表 2 PBT/PET 共混物中的晶区结构

共混物组成	检 测 方 法		
	X 光衍射	DSC	红 外 光 谱
100% PBT	PBT	PBT	PBT
90/10	PBT	PBT/PET	PBT/PET
85/15	PBT	PBT/PET	PBT/PET
80/20	PBT	PBT/PET	PBT/PET
70/30	PBT/PET	PBT/PET	PBT/PET
60/40	PBT/PET	PBT/PET	PBT/PET
50/50	PBT/PET	PBT/PET	PBT/PET
40/60	PET	PBT/PET	PBT/PET
30/70	PET	PBT/PET	PBT/PET
20/80	PET	PET	PET
10/90	PET	PET	PET
100 PET	PET	PET	PET

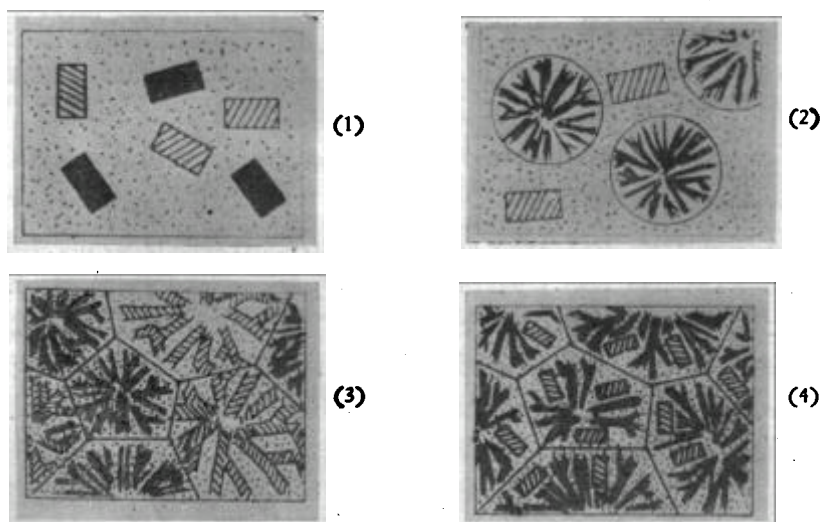


图 12 晶态-晶态共混物的形态结构示意图

- (1) 两种晶粒分散在非晶区; (2) 球晶和晶粒分散在非晶区;
(3) 分别生成两种不同的球晶; (4) 共同生成混合型的球晶

■ A 晶区 ▨ B 晶区 ▩ 非晶区

由分别结晶的高聚物组成的共混物大致可生成图 12 所示的四种不同类型的形态结构: (1)两种晶粒分别分散在非晶区中; (2)一种球晶和另一种晶粒分别分散在非晶区中; (3)两者分别生成两种球晶; (4)两者共同生成混合型的球晶。

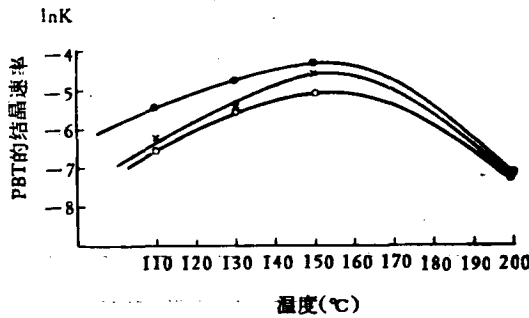


图 13 PBT/PET 共混物中 PET 含量对 PBT 结晶速率的影响
●PBT ×PBT:PET=80:20 ○PBT:PET = 60:40

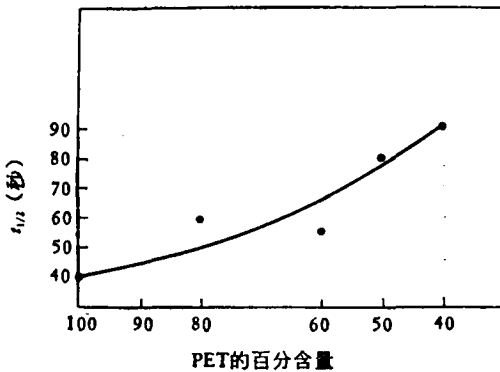


图 14 PBT/PET 共混物中, PET 含量对其半结晶期的影响 (200°C 结晶)

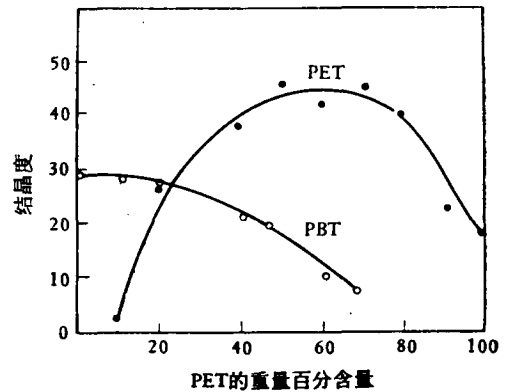


图 15 在 PBT/PET 共混物中, 共混物组成对 PBT 结晶度和 PET 结晶度的影响 ($T_c=100^\circ\text{C}$)

对于晶态-晶态共混物的结晶动力学的研究表明, 共混可以改变其结晶特性。例如, PBT 的结晶速率常数随着共混物中 PET 的含量增加而减小 (图 13), PET 在 200°C 时的半结晶期随着 PET 的含量减少而增加 (图 14)。有意思的是共混物组成变化对它们结晶度的影响, 例如 PBT/PET 共混物经 100°C 结晶后, PBT 的结晶度随着 PBT 的含量而降低, 但是 PET 的结晶度变化却有一个极大值, 它可以达到比纯组分更高的结晶度 (图 15)。共混能使 PET 达到更高的结晶度可能是由于 PBT 使共混物的 T_g 降低, 因而使它的结晶速率发生变化而造成的。这个现象说明, 利用共混的方法可以改进结晶性高聚物 (例如 PET) 的结构和性能。

参 考 文 献

- [1] Khanbatta, F. B., Warner, F., Russell, T and Stein, R. S., *J. Polym. Sci., Phys. ed.*, **14**, 1391 (1976).
- [2] Warner, F., Macknight, W. J., and Stein, R. S., *J. Polym. Sci., Phys. ed.*, **15**, 2113 (1977).