

不同苯乙烯含量的甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯 无规共聚物与聚偏氟乙烯共混体系的 相容性研究*

叶锦镛 邵正中

(复旦大学材料科学系,上海,邮政编码: 200433)

摘 要

用 DSC、扫描电镜、露点测量仪等手段,对不同组成的甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯无规共聚物(MS)与聚偏氟乙烯(PVF₂)共混体系的相容性进行了研究。结果表明,随着苯乙烯在 MS 共聚物中含量的增多,PVF₂/MS 共混体系在无定形态时由相容逐渐转变为半相容体系。测定了该体系的最低临界相容温度曲线。

关键词 高分子共混物、相容性、聚偏氟乙烯、甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯共聚物(无规)

近年来,对聚偏氟乙烯(PVF₂)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)共混体系的相容性进行研究的结果认为^[1-6]: PVF₂/PMMA 共混体系在处于无定形态时是在分子水平上相容的,该体系存在最低临界相容温度(LCST);当温度处于体系的熔点以下时,PVF₂将会从均一的无定形态中部分地结晶出来。

人们对于 PVF₂ 与甲基丙烯酸甲酯-苯乙烯(MS)无规共聚物的共混体系的研究却甚少。在本文中,我们采用了多种实验方法,对不同 St 含量的 MS 无规共聚物与 PVF₂ 共混物的相容性进行了较为系统的研究,得到了一些结果。

实 验 部 分

1. MS 无规共聚物的制备和表征

三种 MS 无规共聚物 MS-90, MS-85, MS-80 由悬浮聚合制得,样品经三氯甲烷-甲醇提纯四次后,分别用元素分析,红外光谱^[7]和核磁共振^[8]测得它们的平均组成,结果列于表 1。

2. 共混物的制备

将上海有机氟材料研究所提供的 PVF₂ 和三种不同组成的 MS 经真空干燥后,按配比(重量百分数)分别投入 Brabender PLE 651 型混合器内,在 200 ± 5°C 的温度下共混

* 1990年3月4日收到。

表 1 MS 共聚物的组成

| MS 无规共聚物 | MMA 百分摩尔数 | | |
|----------|-----------|------|------|
| | 元素分析 | 红外光谱 | 核磁共振 |
| MS-90 | 94 | 89 | 91 |
| MS-85 | 89 | 85 | 85 |
| MS-80 | 83 | 79 | 81 |

20 分钟,混合轴转速为 40 转/min,转动扭矩为 11—35MN。

3. DSC 测量

不同重量比的 PVF₂/MS 共混样品经处理,统一其热历史后,以空铝坩埚为参比,在 Dupont 1090B 热分析仪上测试,升温速率为 20℃/min,测试温度为 -100—180℃,取 DSC 曲线中玻璃化转折的拐点为样品的玻璃化温度 (T_g) 熔融吸热峰的顶点值为样品的熔点 (T_m),同一样品两次重复测量的差别 $\leq 2^\circ\text{C}$ 。

4. 扫描电镜 (SEM) 的观察

将 PVF₂/MS 共混物浸于液氮中,10 分钟后敲断,在 DM200 型高真空镀膜台上对断口喷金,然后用 TSM-1 型扫描电镜观察样品的断面形态。

5. 最低临界相容温度 (LCST) 的测定

不同重量组成的 PVF₂/MS-90 在自制雾点 (cloud point) 仪上测定其 LCST,测量原理为:当光照在共混样品上时,若样品透明,则散射光很弱,对样品恒速加热至某一温度,试样内部发生相分离,在相区达到一定尺寸且两相的折射率有相当差别时,试样出现混浊,甚至不透明——即雾点,此时,试样发出较强的散射光。通过测量在变温过程中样品散射光强的变化,便可得到试样出现雾点的温度,即 LCST。同一样品的两次测量值之差 $\leq 2^\circ\text{C}$ 。

结果和讨论

1. 共混物的表现形态

从 Brabender 共混器中得到的三类 PVF₂/MS 共混物在不同条件下的表现状态见表 2。

表 2 PVF₂/MS 共混物的表现形态

| 样品 | 温度 形态 | 200(°C) | 25(°C) |
|-------------------------|----------|---|--------|
| | | PVF ₂ /MS-90 | 透明的粘稠体 |
| PVF ₂ /MS-85 | 不透明的粘稠体 | PVF ₂ < 50% 时是半透明固体 PVF ₂ \geq 60% 时是不透明固体 | |
| PVF ₂ /MS-80 | 不透明的粘稠体 | PVF ₂ < 50% 时,是带珠光的不透明固体 PVF ₂ \geq 50% 时,是不透明固体 | |

表 2 初步说明: PVF₂/MS-90 共混体系在其无定形态是相容体系, 而 PVF₂/MS-85 和 PVF₂/MS-80 的相容性则随 St 量的递增而递减, 后者为具有珠光质感的半相容材料。

2. DSC 测量

上海有机氟材料研究所提供的 PVF₂ 样品在 200℃ 熔融后, 分三种情况后处理: (1) 在液氮中淬冷; (2) 自然冷却; (3) 在 120℃ 的环境中退火 12 小时。DSC 的实验结果表明, 无论采取何种处理方法, 本文的 PVF₂ 样品的 T_g 不是通常文献所报道的 -30℃, 而在 40—50℃ 附近存在。这与 PVF₂ 是一种具有双重 T_g 的半晶高聚物, 在某些时候 (如受到相对较强的结晶束缚) 的直观表现是较高的 T_g [T_g(U)] 的论断是一致的^[9-11]。

不同组成的 PVF₂/MS-90 共混物的 DSC 图谱在图 1 中列出。从图 1 我们可以清楚地看到, 由于在整个所列出的组成范围内每种共混物都只出现一个随组成变化的 T_g, 且此 T_g 正介于两纯组份的玻璃化转变之间, 因而 PVF₂/MS-90 共混体系在 MS-

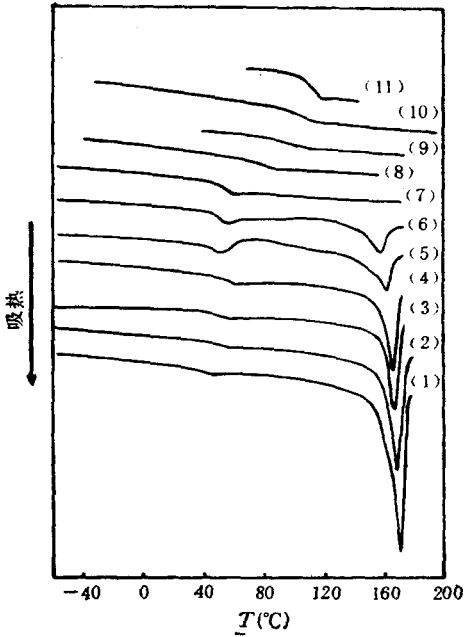


图 1 不同组成的 PVF₂/MS-90 共混物的 DSC 曲线
 (1)PVF₂; (2)90/10; (3)80/20; (4)70/30;
 (5)60/40; (6)50/50 (7)40/60; (8)30/70;
 (9)20/80; (10)10/90; (11)MS-90

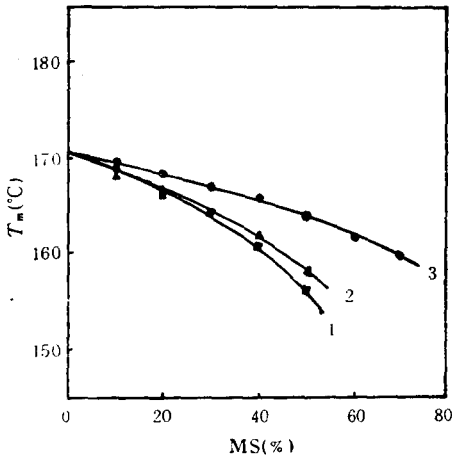


图 2 PVF₂/MS 体系的结晶熔点与组成的关系
 —+—PVF₂/MS-90; —△—PVF₂/MS-85;
 —○—PVF₂/MS-80.

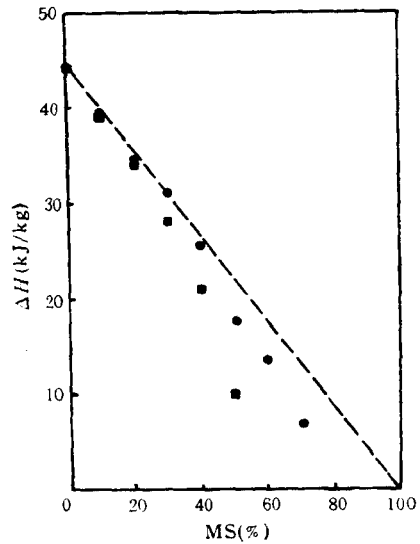


图 3 PVF₂/MS 体系结晶的熔融焓 ΔH 与组成的关系
 —+—PVF₂/MS-90
 —○—PVF₂/MS-80

90 的含量为 100—60% (重量百分比,下同)时,是一相容的体系。在此时,体系中并没有结晶产生,只存在着单一的无定形相。而当 PVF₂ 含量大于 50% 时,体系即开始有结晶产生,但是,结晶将强烈地受到 MS-90 含量的影响,表现在: (1) 结晶的熔点随 MS 的加入而大幅度下降(图 2),最大下降值为 14℃; (2) 共混物中结晶的熔融焓 ΔH 随着 MS 的渗入而不断减小(图 3)。这些结果与 Paul^[2] 和 Kwei^[12] 等在 PVF₂/PMMA, PVF₂/PEMA 体系中观察到的现象十分相似。

由于纯 PVF₂ 结晶的熔点与共混物结晶的熔点之差 ΔT_m 和 MS 体积分数的平方 φ₁² 存在着线性关系,我们利用 Galin 的方法^[13]半定量地求得 PVF₂/MS-90 共混体系的相互作用参数 χ₁₂ 为 -0.34。

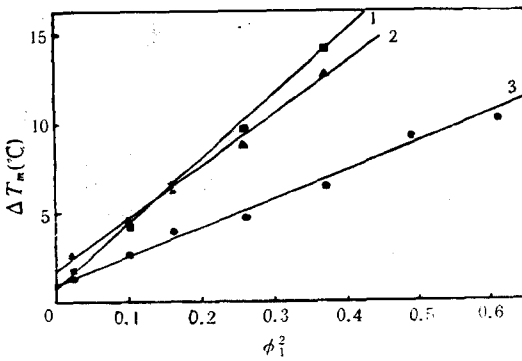


图 4 共混物熔点下降 (ΔT_m) 与 MS 体积分数的平方 (φ₁²) 之关系
 -+-PVF₂/MS-90; -△-PVF₂/MS-85;
 -○-PVF₂/MS-80

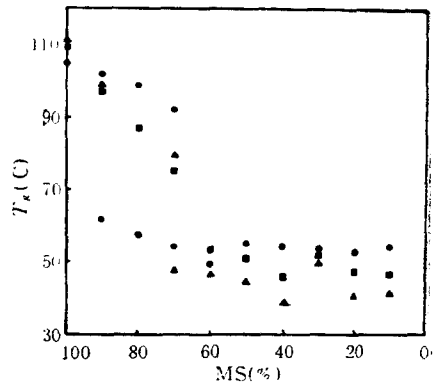


图 5 PVF₂/MS 共混体系的 T_g 与组成关系
 -×-PVF₂/MS-90; -▲-PVF₂/MS-85
 -○-PVF₂/MS-80

然而, PVF₂/MS-80 共混体系的情况不同,我们可以从其 DSC 数据中看出(图 2,图 5);当共混物中 MS-80 的含量大于 70% 时,体系无结晶产生,但其无定形相中出现了两个介于 MS-80 和 PVF₂ 玻璃化转变之间的 T_g, 它们分别对应于 MS-80 富相和 PVF₂ 富相。当 PVF₂/MS-80 共混物中 MS-80 含量小于 70% 时,体系结晶的 T_m 虽然也随 MS-80 的增多而下降,但下降幅度远不如 PVF₂/MS-90 和 PVF₂/MS-85 体系。图 3 则表示出直到 MS-80 的量增至 40% 时,共混物中 PVF₂ 的实际结晶度仍与纯 PVF₂ 的结晶度大体一致。

虽然 PVF₂/MS-85 共混体系在无结晶时并不是每个组成都出现两个 T_g (只有 PVF₂/MS-85 = 30/70 时有两个靠得较近的 T_g)。但是它们的玻璃化转变与 PVF₂/MS-90 体系相比明显变宽(表 3),同时,随着 MS-85 的增多,共混物中结晶的 T_m 下降和 PVF₂ 结晶度的减少幅度均在 PVF₂/MS-90 和 PVF₂/MS-80 共混体系之间。

3. SEM 观察

图 6,图 7 分别是 MS 和 PVF₂ 在液氮中断裂后表面的 SEM 照片。图 6 中清晰可辨的银纹圈 (craze island) 以及光滑均匀的表面表明 MS 在液氮中是完全的脆性断裂。图 7 中均匀但并不十分光滑的表面则告诉我们 PVF₂ 在断裂期间有值得注意的塑性流

动,这应该是由 PVF₂ 的结晶而引起的。

表 3 PVF₂/MS 体系玻璃化转变的宽度 (ΔT)

| 体系 | 组成 | | | | | | | | |
|-------------------------|------------------------------|-------|-------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | $\Delta T(^{\circ}\text{C})$ | 0/100 | 10/90 | 30/70 | 40/60 | 50/50 | 60/40 | 70/30 | 80/20 |
| PVF ₂ /MS-90 | | 7.7 | 18.1 | 15.0 | 10.5 | 11.2 | 14.5 | 10.9 | 13.8 |
| PVF ₂ /MS-85 | | 8.2 | 19.6 | 12.7 10.0 | 13.8 | 13.8 | 16.4 | 18.1 | 23.2 |

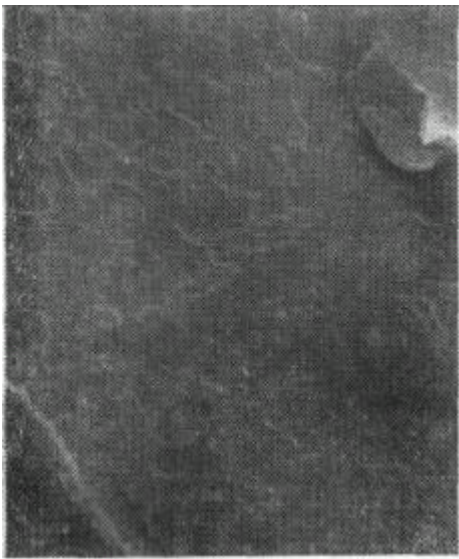


图 6 MS 断面(液氮中断裂)的 SEM 照片 $\times 1000$ 倍

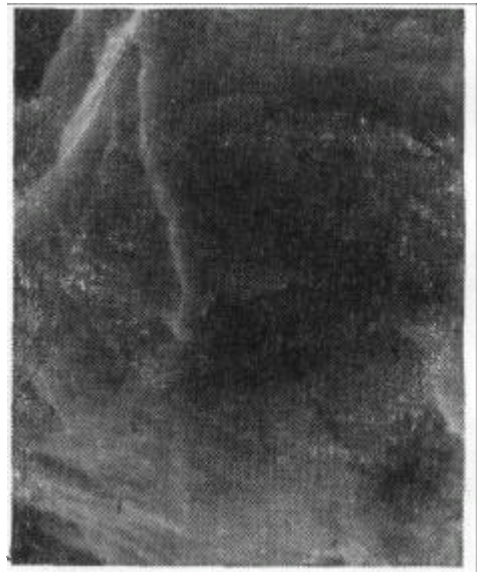


图 7 PVF₂ 断面(液氮中断裂)的 SEM 照片 $\times 1000$ 倍

图 8, 图 9 所示的是 PVF₂/MS-90 = 20/80 以及 PVF₂/MS-90 = 80/20 的共混样品在液氮中敲断后断面的 SEM 照片,与图 6, 图 7 相比是如此相似, 这表明此类共混物如同纯 MS 和 PVF₂ 一样, 是非常均匀的, 并无丝毫相分离迹象。

PVF₂/MS-80 共混体系样品在液氮中被敲断后, 断裂表面的情况则不同。从图 10 的断面形态可见, PVF₂/MS-80 = 20/80 共混物的断面上除存在明显的银纹圈外, 与图 6、图 8 相比, 其不同之处在于它的断面是粗糙不平的, 有着显而易见的凹凸处, 我们认为这正是 PVF₂/MS-80 共混物中存在相分离的直观证据。然而, 在断面上无明显的圆球状颗粒出现则说明此共混物的相分离状况并不十分严重。同样的情况出现在 PVF₂/MS-80 = 80/20 共混物样品的断裂表面上(图 11)。断面上除了表现出结晶物所固有的塑性流动外, 还存在直径约为 $0.2\mu\text{m}$ 左右的小坑, 这完全有可能是 MS 的富集相作为分散相被均匀地分散在 PVF₂ 基质中。显然 SEM 观察的结果是与该共混体系的 DSC 测定结果相吻合的。

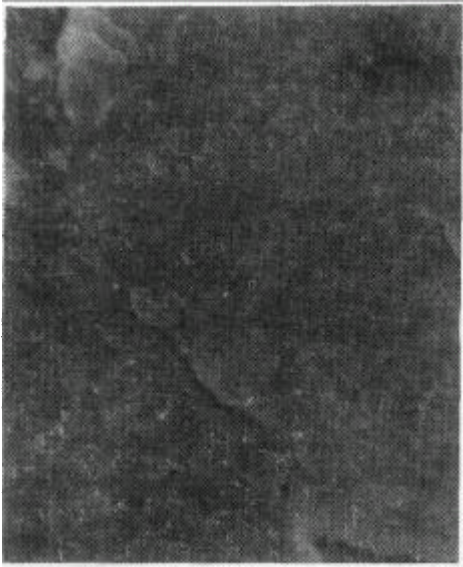


图 8 $PVF_2/MS-90 = 20/80$ 断面
(液氮中断裂)的 SEM 照片 $\times 500$ 倍

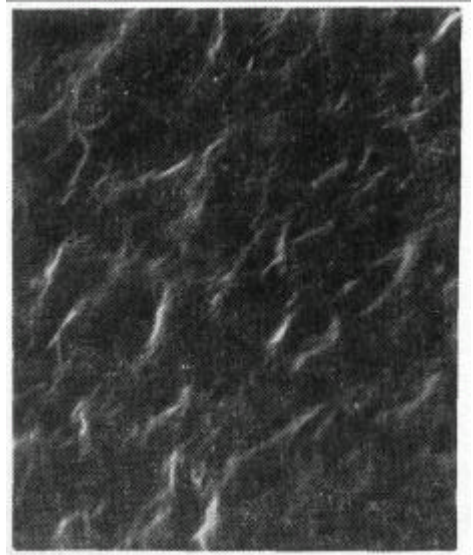


图 9 $PVF_2/MS-90 = 80/20$ 断面
(液氮中断裂)的 SEM 照片 $\times 2000$ 倍

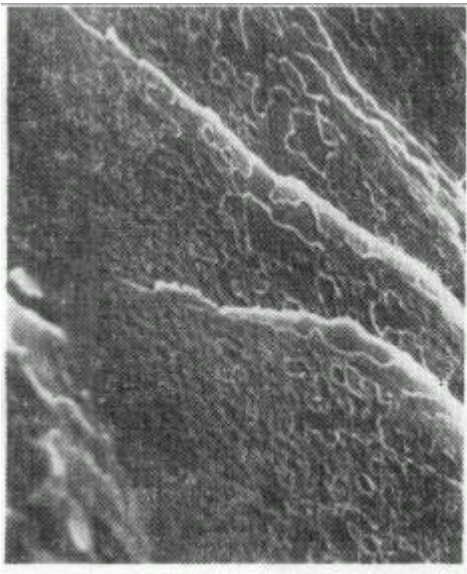


图 10 $PVF_2/MS-80 = 20/80$ 断面
(液氮中断裂)的 SEM 照片 $\times 2000$ 倍

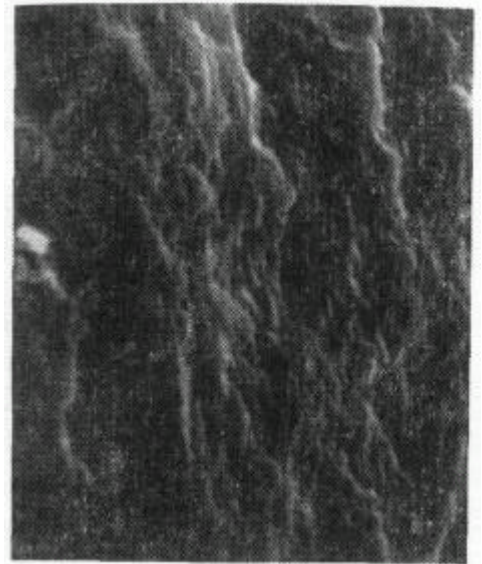


图 11 $PVF_2/MS-80 = 80/20$ 断面
(液氮中断裂)的 SEM 照片 $\times 2000$ 倍

4. $PVF_2/MS-90$ 共混体系的 LCST

一般的说,稳定的均相共混物是透明的,而非均相共混物除非各组份的折射率相同,否则是混浊的。对于相容的高分子共混体系,其 LCST 现象是普遍存在的。我们在对 $PVF_2/MS-90$ 共混体系的研究中,也发现了该类共混物具有 LCST。用雾点测量的方法,我们确定了它们的相分离温度 T_c 。

将 $PVF_2/MS-90$ 共混物的 T_c 对其组成作图(图 12),即得该体系的 LCST 曲线。就

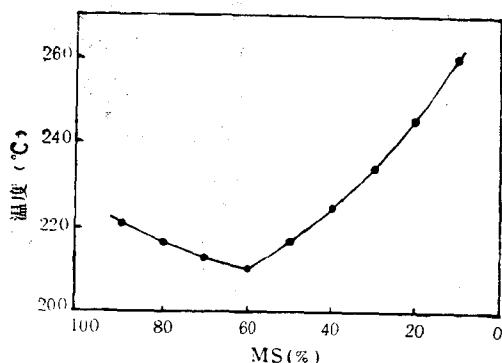


图 12 PVF₂/MS-90 共混体系的 LCST 曲线

所测的共混样品而言, 显见 PVF₂/MS-90 = 90/10 样品的 T_c 为最高 (260°C), PVF₂/MS-90 = 40/60 的 T_c 为最低 (210°C), 整个 LCST 曲线呈 V 字型。

Bernstein 等^[9]曾指出, PVF₂/PMMA 体系的 LCST 高于 350°C。显然, PVF₂/MS-90 共混体系的 LCST 大大低于此值, 表明此共混体系的相容性要比 PVF₂/PMMA 稍差, 这是因为在 PMMA 中引入了与 PVF₂ 完全不相容的 St 链节。很明显, 当在 MS-90 中继续引入 St 即达到 MS-85 甚至 MS-80 后, PVF₂/MS 共混体系的相容性更差, 在室温下就出现了相分离。

参 考 文 献

- [1] Noland, J. S., Hsu, N. N. C., Saxon R. and Schmitt, J. M. *Adv. Chem. Ser.*, 1971, 99, 15.
- [2] Paul, D. R. and Altamirano, J. O. *Adv. Chem. Ser.*, 1975, 142, 371.
- [3] Nishi, T. and Wang, T. T., *Macromolecules*, 1975, 8, 909.
- [4] Hirata, Y. and Kotata, T., *Polymer J.*, 1981, 13, 273.
- [5] Bernstein, R. E., Cruz, C. A., Paul D. R. and Barlow, J. W. *Macromolecules*, 1977, 10, 681.
- [6] Morra, B. S. and Stein, R. S., *Polym. Eng. Sci.*, 1984, 24, 311.
- [7] 刘兰珍、金顺子、张宪旺、朱善农, *分析化学*, 1982, 10, 371.
- [8] 应圣康、余丰年, *共聚合原理*, 化学工业出版社, 1984, 122.
- [9] Lovinger, A. J., *Developments in Crystalline Polymer-I*, Applied Science Publisher LTD., 1982, p. 232.
- [10] 钱保功、许观藩、余赋生, *高聚物的转变与松弛*, 科学出版社, 1986, p. 212.
- [11] Imken, R. L., Paul, D. R. and Barlow, J. W., *Polym. Eng. Sci.*, 1976, 16, 593.
- [12] Kwei, T. K., Patterson, G. D. and Wang, T. T., *Macromolecules*, 1976, 9, 780.
- [13] Galin, M., *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1985, 5, 119.

STUDY ON THE MISCIBILITY OF THE BLENDS OF POLY (VINYLIDENE FLUORIDE) AND METHYL METHACRY- LATE RANDOM COPOLYMER WITH DIFFERENT STYRENE CONTENT

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 miscibility of PVF₂/MS blends by differential scanning calorimeter, scanning electron microscope and cloud point measurement.

The LCST curve of the blends was also determined.

Key words Polymer blends, Miscibility, Poly(vinylidene fluoride), Methyl methacrylate-styrene copolymer (Random)