

聚烯烃 / 极性聚合物界面的分子状态^{*}

唐 涛 陈 辉 张学全 李 林 黄葆同

(中国科学院长春应用化学研究所 长春 130022)

摘 要 为了克服高分子共混物界面不易表征的缺点, 提出用溶剂选择性溶解方法使界面暴露. 结合 X-射线光电子能谱(XPS)表征手段, 研究了官能化聚合物, 接枝型共聚物及带有反应性基团的聚合物作为共混物增容剂时在界面区域的分子状态. 实验结果表明, 作增容剂时, 官能化聚合物在界面区内采取最有利的分子构象, 充分发挥增容作用; 接枝型共聚物主链、侧链向相应本体聚合物内扩散; 而带有反应性基团的聚合物与某个本体聚合物发生反应之前存在反应基团在界面富集的过程.

关键词 界面, 聚合物共混物, 增容剂

在聚合物材料科学中, 界面是一个非常重要的基本问题, 如粘接领域中粘接剂在界面的作用, 以及多相共混物中不同相区间界面相互作用. 通过研究不同聚合物材料间的粘接过程, 发现对于热力学相容的聚合物分子, 不同聚合物分子链经过界面向对方本体扩散至足够距离, 从而产生缠结^[1-4].

但有关不相容聚合物之间的界面结构了解甚少. 根据扩散理论^[1,2], 不相容聚合物之间的界面内不发生聚合物分子链相互扩散, 因此, 不相容聚合物之间在界面区域的粘接非常薄弱. Imachi^[5]用测定剥离张度的方法, 研究了聚乙烯(PE)与乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA), 尼龙(Nylon)与聚丙烯(PP)等热塑性聚合物之间界面的粘接强度与粘接温度的关系. 结果表明, 当粘接温度在高熔点组分的熔点附近时, 两种聚合物粘接点界面强度达到最大值.

改善不相容聚合物之间界面粘接性能的一种有效方法就是加入增容剂. Cho 等^[6]研究了嵌段共聚物 PS-b-PMMA 对 PS / PMMA 间粘接性能的影响, 发现嵌段共聚物中两嵌段分子链扩散到相应聚合物中是获得高粘接强度的关键. Inoue 等^[7]在研究 PS 与 PS-b-PI 相容性时发现只有 PS 均聚物分子量小于嵌段共聚物中 PS 嵌段分子量时, 两者才相容. Felix^[8]在研究纤维素 / PP 复合物增容过程中, 注意到增容剂分子量是改善力学性能的关键.

我们从事聚烯烃与极性聚合物共混增容的研究^[9]. 为了加深对界面的认识, 本文提出一种新方法, 研究以下三种情况下不相容聚合物分子的界面, 及增容剂在界面中的行为: (1) 增容剂为官能化聚合物; (2) 增容剂为接枝共聚物; (3) 增容剂为可与其中一个聚合物发生化学反应的官能化聚合物.

^{*} 1993-09-09 收稿; 国家自然科学基金资助项目

1 实验部分

1.1 原材料

聚丙烯(PP, $\overline{M}_n = 2.6 \times 10^4$)和线形低密度聚乙烯(LLDPE), 大庆石化公司生产。尼龙 12(PA12) 和聚偏氟乙烯(PVF₂, $\overline{M}_n = 6 \times 10^4$), Polyscience 公司产品。马来酸酐化聚丙烯(PP-MA)和其与环氧乙烷接枝共聚物((PP-MA)-g-PEO) 自制。LLDPE 与甲基丙烯酸甲酯接枝共聚物(LLDPE-g-PMMA)用悬浮聚合方法合成。所用化学试剂均为分析纯。

1.2 聚合物界面的制备

首先, 在液压机上制备尺寸为 $40 \times 10 \times 1.5\text{mm}$ 的各种聚合物样品, 热压成型的样品在空气中冷却。为了使制备的样品表面光滑清洁, 制样模具表面需要抛光, 同时样品表面用乙醇(或丙酮)清洗数次。将上述样品放入真空烘箱干燥(40°C), 最后存放在培养皿内。以类似方法, 制备 LLDPE-g-PMMA 和 (PP-MA)-g-PEO 两种薄膜。制备过程中, 以 Teflon 薄膜作衬垫; 制备 PP-MA 薄膜时, 也用聚酯(PET)薄膜作衬垫。

复合样品的制备举例说明如下。将 PA12 样品与 PP(或 PP-MA) 样品的清洁表面相接触, 放在平滑的上下模板之间, 然后将它们放在适当温度的液压机上。预热 5min 后, 在模板上施加很小的压力, 使两种样品表面充分接触, 热压复合样品在空气中冷却。在制备 LLDPE / LLDPE-g-PMMA / PVF₂ 含增容剂复合样品时, 将 LLDPE-g-PMMA 薄膜夹在 LLDPE 和 PVF₂ 中间, 其它步骤与 PP / PA12 复合样品制备相同。

第二步, 将 PP / PA12 和 PP-MA / PA12 复合样品进行热处理。为防止降解, 将复合样品放入密闭的试管内, 用高纯氩气置换试管内的空气。然后, 将试管放入恒温油浴内(170°C 或 180°C) 一段时间。

最后, 将复合样品进行溶剂处理。将经热处理和未经热处理的 PP / PA12(或 PP-MA / PA12) 复合样品分别浸入 120°C 的二甲苯溶剂中, 使 PP(或 PP-MA) 慢慢溶解, 直到界面区域暴露出来为止。然后用 120°C 的纯二甲苯清洗界面, 再用丙酮清洗 3 次, 将界面进行真空干燥。

与此类似, 经过热处理后, 将 LLDPE / PVF₂ 复合膜浸入 110°C 的环己酮内, 使 PVF₂ 逐渐溶解。用 110°C 的纯环己酮洗涤暴露出的界面, 再用乙醇清洗, 然后真空干燥。

1.3 界面区域观察

使用 X-射线光电子能谱(XPS)研究界面区域的分子状态。仪器型号 ESCALAB-MKII, MgK _{α} X 射线做为激发源。仪器工作条件: 电压 13kV, 电流 20mA。操作压力 $5 \times 10^{-8}\text{mbar}$ 。用 C_{1s} 结合能 284.6eV 校准。

2 结果与讨论

根据聚合物共混体系中的相互作用方式, 在聚烯烃 / 极性聚合物共混体系中有三种类型的增溶剂。第一种是官能化(如马来酸酐化)聚烯烃, 其增溶的方式是一方面靠共晶作用, 另一方面靠官能化聚烯烃上的极性基团与极性聚合物产生特殊相互作用。第二种是聚烯烃与极性单体形成的接枝共聚物(或嵌段共聚物), 其增溶方式同样是一方面靠共

晶作用, 另一方面靠接枝(或嵌段)共聚物中极性链段与极性聚合物产生特殊相互作用。第三种是带有反应性官能团的官能化聚合物, 其增容方式是一方面靠共晶, 另一方面增溶剂上反应基团与极性聚合物发生化学反应生成接枝共聚物, 与极性聚合物产生相似相容或共晶。下面就以上三种情况分别研究每种增溶剂在界面区域的分子状态。

2.1 官能化聚合物在聚合物共混物界面区域的分子状态

所谓官能化聚合物就是在某种聚合物主链上接上一些官能基团, 典型的官能化聚合物是氯化聚烯烃和酸酐化聚烯烃。由于这些极性基团的存在, 官能化聚烯烃通常可作为聚烯烃/极性聚合物共混物的增溶剂^[9,10]。我们发现在 PP/PMMA 共混物中, 加入 5wt% 的 PP-MA(1.55MA/100P) 就可以明显提高共混物的相容性^[9](图 1)。由于不同化学结构性质的限制, 处于 PP/PMMA 界面区域的 PP-MA 主链受到 PMMA 的排斥作用, 而 MA 受到本体 PP 排斥。这些作用促使界面区域内的 PP-MA 分子采取下列构象: 大多数 PP 主链面向 PP 本体并与之产生共晶, 而 MA 基团主要面向 PMMA 本体并与之产生特殊相互作用。采取上述构象的结果, 导致共混物的界面自由能和 PP-MA 构象熵降低。由于构象熵变化较小, 从而共混物总自由能也下降。

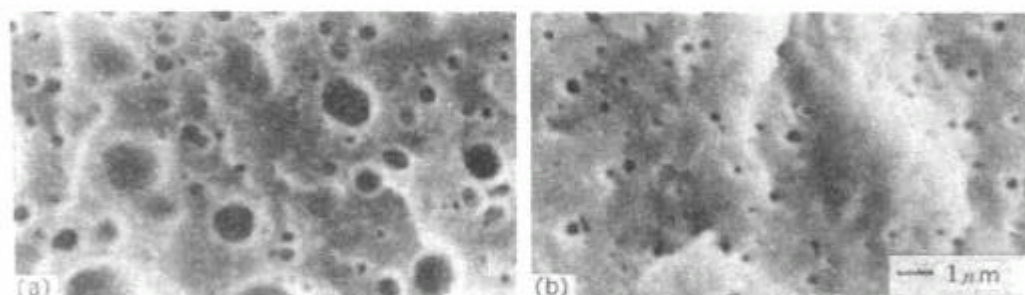


Fig.1 Effect of PP-MA on SEM micrographs of fracture surface morphology of PP/PMMA=3/1 blend

a. PP-MA: 0 wt%; b. PP-MA: 5 wt%

用具有不同表面亲和性的薄膜制备 PP-MA 样品, 使 PP-MA 上极性基团选择性地暴露, 可说明上面提出的物理图像。XPS 测试结果表明, 当具有高表面张力的聚酯(PET)膜作为模压 PP-MA 样品的衬里时, 所制备的 PP-MA 样品表面富集 MA 基团; 当低表面张力的聚四氟乙烯(Teflon)膜作衬里时, MA 基团在所制备的样品表面浓度低于本体浓度, 出现贫集现象(表 1)。因此, 当官能化聚合物作增容剂时, 它们往往在界面区域采取最有利的构象, 以便充分发挥增容作用。

Tab.1 Effect of lining material on surface composition of PP-MA (XPS measurements)

Lining material	Polyester	Teflon
Critical surface tension (10^{-3} N/cm, at 20 °C) ^a	43	18.5
Surface composition ^b (MA/100P)	1.47	0.38

a. Zisman W A. *Ind Eng Chem*, 1963, 55 (10): 19.

b. Bulk composition of PP-MA: 0.88MA/100P

2.2 接枝共聚物在聚合物共混物的界面区域的分子状态

不同于带有小分子极性基团的官能化聚合物，接枝共聚物的主链和侧链都具有一定长度。当接枝共聚物作为增容剂时，它们的主链和侧链都要向相容的本体聚合物相内扩散^[7]。共混体系的自由能此时达到最小值。通常，加入增容剂后共混体系的界面区域加宽^[11]，界面张力降低^[10,11]。由于缺少直接观察界面的方法，所以人们对共混体系界面的真实图象了解很少。正是由于实验方法的限制，接枝共聚物作为增容剂时，主、侧链向相应本体聚合物扩散的过程也未曾被直接观察到。

鉴于界面在多相共混物中起非常重要的作用，我们用本文实验部分所描述的实验方法研究界面区域的分子状态以便获得更多的有关界面结构的信息。从 SEM、DSC 和 FTIR 实验结果，我们明确了 LLDPE-g-PMMA 是 LLDPE/PVF₂ 共混物体系的有效增容剂^[9]。它的增容机理是：接枝物中 LLDPE 部分与本体 LLDPE 共晶相容；而 PMMA 部分与 PVF₂ 本体发生特殊相互作用而相容。因此 PMMA 支链从界面区域向 PVF₂ 本体中扩散。下面的实验将进一步说明这种增容剂的界面行为。

当 LLDPE /PVF₂ 复合膜浸在 110℃ 的环己酮中时，在 1min 之内，LLDPE 膜就与 PVF₂ 膜分离。在 PVF₂ 膜完全溶解之后将剩下的 LLDPE 浸入 110℃ 的纯环己酮内保持 30min，除掉残留的 PVF₂，再用乙醇清洗样品并干燥。XPS 结果表明暴露的界面不含氟原子(表 2)，即没有 PVF₂ 存在。这可从聚烯烃 / 极性聚合物之间不相容性得到解释。

Tab.2 Composition of interface of LLDPE/PVF₂ and LLDPE /LLDPE-g-PMMA/PVF₂ composite films^a (XPS measurements)

Sample	LLDPE /PVF ₂	LLDPE /LLDPE-g-PMMA /PVF ₂	
Time for heat treatment (h)	0	0	4
Time for separation ^b (min)	1	8	not observed
Composition of interface (mol%)			
LLDPE	100	69.4	20.2
PMMA	0	28.3	6.2
PVF ₂	0	2.3	73.6

a. The interface was exposed by dipping the composite films in cyclohexanone at 110℃ ;

b. Time needed for LLDPE and PVF₂ films to separate

对 LLDPE /LLDPE-g-PMMA(样品 LL-5) /PVF₂ 复合膜进行同样的环己酮溶剂处理，8min 之后 PVF₂ 膜与 LLDPE 膜发生分离。当 PVF₂ 膜完全溶解后，XPS 观察到暴露的界面含有氟原子(表 2)。这意味着 LLDPE-g-PMMA(LL-5) 中的 PMMA 在界面区域与 PVF₂ 相互作用，阻碍了一部分 PVF₂ 被环己酮从界面区域内溶解掉。这说明大分子间的某些特殊相互作用非常强，以至于用溶剂很难将它们分离掉。另外 LL-5 样品本体内含 8.5wt% 的 PMMA，但暴露的界面上却有 28wt% 的 PMMA，表明界面区域的接枝物中 PMMA 在 PVF₂ 一侧富集。

在另一个实验中, 为了让 PMMA 支链与 PVF₂ 相互间进行扩散, 先把 LLDPE / LL-5 / PVF₂ 复合膜进行热处理(高于 PVF₂ 熔点), 然后以环己酮处理. 对于热处理过的复合膜, LLDPE 与 PVF₂ 之间不很快分离, PVF₂ 一侧缓慢地在环己酮中溶解. 暴露的界面经清洗干燥, XPS 测试表明界面区域内氟原子含量非常高, PVF₂ 在界面的含量高达 73.6wt%(表 2).

为了验证上述结果, 又研究了 PP / PVC 和 PP / (PP-MA)-g-PEO / PVC 两种复合膜. 这两种复合膜的制备方法与前一个体系相似, 具体条件是 185 ℃ / 5.07 × 10⁵Pa 下保持 5min. 将这两种复合膜浸入四氢呋喃(THF)中, 大约 2min 之后, PP / PVC 复合膜中的 PP 膜与 PVC 膜发生分离, 随后 PVC 膜慢慢溶解. 而 PP / (PP-MA)-g-PEO / PVC 复合膜中的 PVC 膜则不和 PP 膜分离, 只是慢慢溶解. 表 3 给出了暴露界面的 XPS 结果.

Tab.3 Relative composition of interface of PP / PVC and PP / (PP-MA)-g-PEO / PVC composite films^a

Sample	PP / PVC	PP / (PP-MA)-g-PEO / PVC
Time of separation ^b (min)	2	not observed
Composition of interface (mol%)		
C	88.9	80.6
O	8.5	5.3
Cl	2.6	14.1

a. The interface was exposed by dipping the composite films in tetrahydrofuran;

b. Time needed for PP and PVC films to separate

PP / PVC 复合膜的暴露界面含有氧原子和氯原子. 氧原子可能是由于 PP 表面在制样过程中发生氧化; 而由于一定量氧原子存在, 通过极性基团间特殊相互作用, 少量 PVC 分子吸附在界面上(2.6wt%). PP / (PP-MA)-g-PEO / PVC 复合膜的暴露界面上则含有大量氯原子(—14wt%)和一定量的氧原子. 很明显, 由于接枝物中 PEO 支链和 MA 与 PVC 间的特殊相互作用, 使一部分 PVC 分子被接枝物牢牢抓住而不被 THF 所溶解.

2.3 带有反应性基团的聚合物共混物界面区域的分子状态

从 IR^[12]、SEM^[13] 和 TEM^[14] 实验结果可知, PP-MA 是 PP / 尼龙(PA)共混物的优良增容剂, 其增容机理是 PP-MA 上的 MA 与 PA 的端胺基(—NH₂)发生反应而生成接枝共聚物(PP-MA)-g-PA^[13]. 我们认为, 还应考虑在实现增容时的另一重要过程, 即反应性基团 MA 和 NH₂ 在 PP / PA 界面区域的富集.

在氩气气氛下将 PP / PA12 和 PP-MA / PA12 两种复合膜在 172 ℃ 热处理 2h, 然后把复合膜浸在 120 ℃ 的二甲苯溶剂内, 试图将复合膜内的 PP、PP-MA 层溶解掉. 在 2min 内, PP / PA12 复合膜内的 PP 层与 PA12 层发生分离, 但在 PP-MA / PA12 复合膜内没有这种分离现象. 在后一种情况下, PP-MA 以凝胶形式存在于 PA12 层上.

Tab.4 Relative composition of interface of PP /PA12 and PP-MA /PA12 composite films^a

Sample	PP /PA12	PP-MA /PA12	
Time for heat treatment (h)	2	2	4
Time for separation ^b (min)	2	not observed	not observed
Relative composition of interface (mol%)			
C	86.5	93.4	92.6
O	6.9	6.6	7.4
N	6.6	0	0

a. The interface was exposed by dipping the composite films in xylene at 120 ℃ ;

b. Time needed for PP and PA12 films to separate

经过足够长的时间浸泡后, PP /PA12 复合膜暴露界面的组成与纯 PA(C, 6.6; O, 6.6; N, 86.8mol%) 完全相同(表 4)。但在 PP-MA /PA12 暴露界面上却没有氮原子存在(表 4), 表明在 XPS 可探测到的表层内没有 PA12, 即有些 PP-MA 与 PA12 反应形成(PP-MA)-g-PA12 接枝共聚物, 从而不被二甲苯溶解掉。有关 PP-MA 与 PA12 之间的化学反应, 我们将用 FTIR-ATR 进行详细研究。

参 考 文 献

- [1] Voyutskii S S. Autohesion and Adhesion of High Polymers. Wiley, New York, 1963
- [2] Vasenin R M. *Adhes Age*, 1965, 8: 18
- [3] Kim Y-H, Wool R P. *Macromolecules*, 1983, 16: 1115
- [4] Adolf D, Tirrell M, Prager S. *J Polym Sci*, Phys Ed, 1985, 23: 413
- [5] Imachi M. *J Polym Sci*, Let Ed, 1986, 24: 537
- [6] Cho K, Brown H R, Miller D C. *J Polym Sci*, Phys Ed, 1990, 28: 1699
- [7] Inoue I, Soen T, Hashimoto T, et al. *Macromolecules*, 1970, 3: 87
- [8] Felix J M, Gatenholm P. *Polym Mater Sci Eng*, 1991, 64: 123
- [9] Li L, Tang T, Pang D R, et al. Proceedings of Fourth Asian Chemical Congress. Beijing, 1991, p. 679
- [10] Paul D R, Locke C E, Vinson C E. *Polym Eng Sci*, 1973, 13: 202
- [11] Whitmore M D, Noolandi J. *Macromolecules*, 1985, 18: 657
- [12] Borggreve R J M, Gaymans R J. *Polymer*, 1989, 30: 63
- [13] Ide F, Hasegawa A. *J Appl Polym Sci*, 1974, 18: 963
- [14] Hosoda S, Kojima K, Kanda Y, et al. *Polym Networks Blends*, 1991, 1: 51

MOLECULAR STATE OF POLYMER IN THE INTERFACIAL AREA OF POLYOLEFIN AND POLAR POLYMERS

TANG Tao, CHEN Hui, ZHANG Xuequan, LI Lin, HUANG Baotong

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022)

Abstract In order to solve the characterization of interface in polymer blends, a new method that the interface is exposed by solvent dissolving selectively was put forward. By means of X-ray photoelectron spectrometry, we studied the molecular state of compatibilizer in the interfacial area of polyolefin and polar polymer, including functionalized polymer, graft copolymer and polymer with reactive groups. The experimental results showed that when using as compatibilizers, functionalized polymer adopted favorable conformation to develop completely compatibilization efficiency in the interfacial area; the backbone polymer and branch polymer of graft copolymer diffuse into the corresponding miscible polymer bulks; and the reactive groups enriched in the interfacial area before polymer with reactive groups reacting with some polymer bulks.

Key words Interface, Polymer blend, Compatibilizer