

羧化聚苯醚与聚苯乙烯共混体系 相分离初期分子量影响的光散射研究*

黄玉惠 宋 默 丛广民

(中国科学院广州化学研究所广州, 邮政编码: 510650)

摘 要

本文用激光光散射方法研究了具有特殊相行为[(低临界溶解温度(LCST), 高临界溶解温度(UCST)** 共存]共混体系羧化聚苯醚和聚苯乙烯在 UCST 域内的不稳相分离初期分子量对动力学参数的影响。结果表明: 相分离初期动力学过程与 Cahn 理论吻合; 随着分子量增加, 表现扩散系数 D_{pp} 明显减小; 该体系的表现扩散系数为 $10^{-14} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ 数量级, deGennes 管子模型可很好地描述不稳相分离初期大分子扩散行为。

关键词 羧化聚苯醚、聚苯乙烯、共混、相分离、扩散。

共混体系不稳相分离的研究虽然已取得了很大成就, 但是仍有许多问题尚未清楚。尤其是高分子混合体系不稳相分离的研究只是近几年的事情^[1,2]。由于不稳相分离的研究涉及高分子物理化学、理论物理中的非平衡态统计热力学和标度理论。无疑它的研究有助于加深理解非平衡统计热力学和合作现象。不稳相分离的相态是连续, 相互贯穿, 界面渗透结构。利用不稳相分离成果, 金属合金改性取得了极大的经济效益^[2]。高分子混合体系相分离仍处于积累数据, 总结规律阶段。尤其是大分子运动机理尚不十分明了^[3], 而应用其原理进行高分子改性工作尚未开始。本工作选择具有特殊相行为体系 [LCST, UCST 共存]^[4] 羧化聚苯醚 (C-PPO) 和聚苯乙烯 [PS], 用激光光散射方法跟踪该体系在 UCST 域内的不稳相分离过程、考察分子量对相分离动力学参数的影响, 并用 deGennes 的“管子”模型进行了讨论。

实 验 部 分

PPO 为美国 Aldrich 公司产品, C-PPO 羧化度为 8 mol% (3)。PS 为 Polymer Lab, Inc 产品, PPO 和 PS 的分子量及分子量分布如表 1。

将 C-PPO/PS 按 50/50 (重量比) 溶于苯和二氧六环混合溶剂中(1/6 重量比), 搅拌过夜, 于 80℃ 下成透明膜, 置于真空烘箱 60℃ 下 96 小时除去溶剂。

激光光散射仪为中国科学院长春应用化学研究所研制的 JSY-390 型激光散射仪^[5],

* 1990 年 6 月 14 日收到; 国家自然科学基金和中国科学院高分子物理开放实验室资助项目。

表 1 PPO 和 PS 的分子量及其分布

样 品 名 称	$\bar{M}_w(10^4)$	$\bar{M}_n(10^4)$	$\bar{M}_w/\bar{M}_n$
PPO	0.68	0.29	2.38
PS(1)	6.0	5.7	1.06
PS(2)	1.9	1.8	1.06
PS(3)	1.1	1.0	1.06

光源为 2 mW He-Ne 气体激光器。在真空中的波长为 $\lambda_0 = 632.8 \text{ nm}$, 样品台最大散射角为 87 度, 温度控制误差为 ± 0.1 度。

将热台加热到不稳区域内某一温度达到平衡 (本实验为 189 和 192.0℃)。放入测试样品, 机械扫描记录其散射光强的变化, 同时记录相应的时间, 其真实散射角 Q 与实验测得的散射角 Q' 关系为

$$\sin Q = \sin Q'/n \tag{1}$$

n 为样品的折射率。

数据处理按文献[8]。

结 果 与 讨 论

图 1 为 C-PPO/PS (50:50) 混合体系在 189℃ 下的不稳相分离散射光强随时间的变化。其纵坐标为相对光强, 横标为实验测得的散射角 Q' 。当相分离进行到一定时间后, 散射曲线出现干涉峰。这表明体系的两相浓度差和浓度相关长度增大, 且散射峰移向波矢减小的方向。与其他研究者的结果相比^[5-8], C-PPO/PS 混合体系相分离散射峰出现的时间较晚, 其原因可能是该体系大分子运动速率较慢, 初步形成两相结构后, 由于 C-PPO 玻璃化温度较高^[3], 使得 C-PPO 富集相的玻璃化转变温度高于淬火温度, 阻碍了相分离的进一步发展。

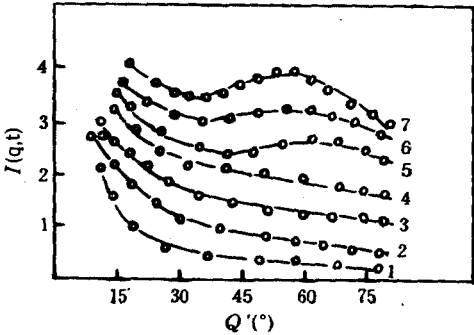


图 1 散射光强随时间的变化
 $t(\text{min})$ 1.7.55; 2.120.10; 3.220.47; 4.275.30
5.312.21; 6.372.11; 7.480.33

Cahn 理论^[9]指出: 分相体系的散射光强 $I(q,t)$ 与分相时间呈指数关系

$$I(q,t) = I(q,0)\exp(2R(q)t) \tag{2}$$

其中 $R(q)$ 为相分离增长速率

$$R(q) = -Dq^2 \left[\frac{\partial^2 f}{\partial C^2} + 2Kq^2 \right] \tag{3}$$

其中 D 为扩散率, f 为体系自由能密度, C 为体系某一组份浓度, K 为常数。

图 2 为散射光强 $I(q,t)$ 的对数对相分离时间 t 作图, 可以看出, 在相分离早期, 二

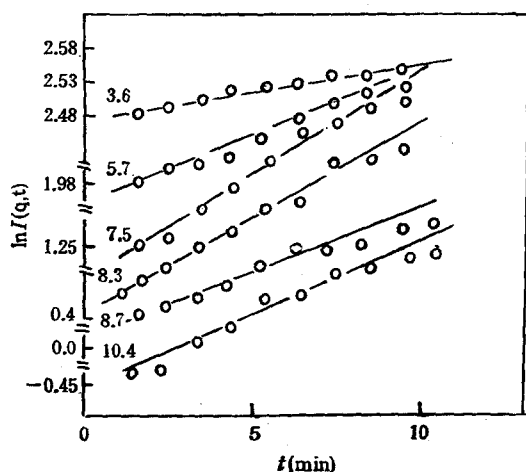


图2 光散射强度在不同波矢随时间的变化 $q \times 10^4 (\text{cm}^{-1})$

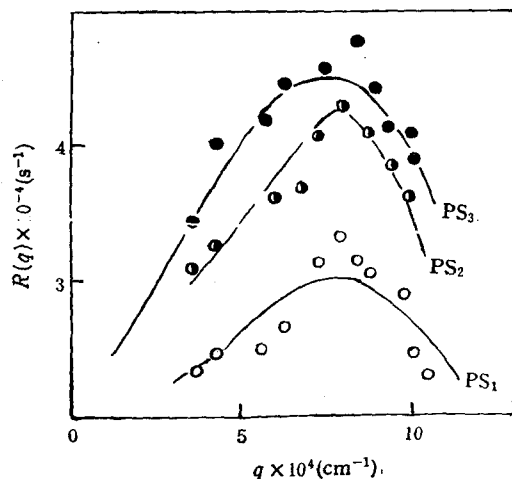
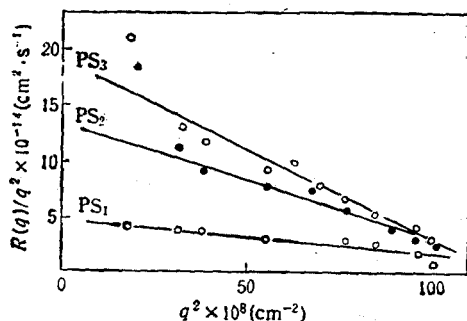


图3 $R(q)$ 随 q 的分布规律

者成很好的线性关系,即(2)式成立。随时间增长,这种指数关系出现了明显的偏差,这时涨落变得很大,扩散方程的高次项已起作用, Cahn 线性理论已不再适用。

可以从图2的直线斜率确定相分离初期增长速率 $R(q)$ 。图3为 C-PPO/PS(1), C-PPO/PS(2), C-PPO/PS(3) 体系在 192°C 下分相得到的相分离增长速率 $R(q)$ 随波矢 q 变化的规律。结果表明: 在小波矢, q 的增加, $R(q)$ 增加、在大波矢, 随 q 的增加, $R(q)$ 减小, 在 $q = q_m$ 处, $R(q)$ 达极值。我们得到的 $R(q)$ q 的分布规律与文献[8]报道的结论一致。再次证实了 $R(q_m)$ 的存在。

作 $R(q)/q^2$ 与 q^2 的关系图, 外推至 $q = 0$ 可得表观扩散系数 D_{app} 。图4为其结果。从图4我们可以看到, $R(q)/q^2$ 与 q^2 成很好的线性关系。按 Cahn 理论定义表观扩散系数为

图4 $R(q)/q^2$ 对 q^2 作图

$$D_{app} = -D \frac{\partial^2 f}{\partial C^2} \quad (4)$$

则 $R(q)$ 与 D_{app} 关系为

$$R(q) = D_{app} q^2 - 2DKq^4 \quad (5)$$

如果 $R(q)/q^2$ 对 q^2 作图, 将成一直线。至此, Cahn 理论得到了全部验证。即 Cahn 理论适合于描述相分离早期过程

随着分子量的变化, 表观扩散系数发生了明显的变化, 其结果示于表 2, 分子量增大, 扩散变慢。

表 2 D_{app} 随分子量的变化

样 品 名 称	$D_{app}, 10^{-14} (\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1})$
PS(1)	4.3
PS(2)	13.2
PS(3)	19.5

假如大分子扩散是以蛇行方式进行^[10-13], 则

$$D_K = D_{iK} N_{eK} N_K^{-2} \quad (K \text{ 代表组份 A 或 B}) \quad (6)$$

D_{iK} 是微扩散系数, N_{eK} 是相邻两缠结点链节数, N_K 是聚合度。假设^[14-16] $N_A = N_B$, $D_A = D_B = D$, 且具有相同的链段长度 $a_A = a_B = a$, 或者满足

$$D_{1A} N_{eA} = N_{eB} D_{1B} = N_e D_1 \quad (7)$$

则

$$q_m^2 D_{app}^{-1} = \frac{9}{D_1 N_e a^2} [N_B \phi_A + N_A \phi_B] \quad (8)$$

对于不稳相分离, 如果动力学服从蛇行模式则有^[10,12]

$$q_m^2 D_{app}^{-1} \sim N \quad (9)$$

N 是聚合度。

设相容体系有效聚合度 N_{eff} 为

$$N_{eff} = \phi_A N_B + \phi_B N_A \quad (10)$$

表 3 相分离初期 $q_m^2 D_{app}^{-1}$ 和 N_{eff} 参数

体 系	$q_m^2/D_{app}(10^{22})$	$\phi_A N_B + \phi_B N_A(10^3)$
PS(1)	13.0	3.01
PS(2)	5.2	1.02
PS(3)	3.2	0.67

我们的计算结果和实验结果列于表 3。 并将 $q_m^2 D_{pp}^{-1}$ 与 $\phi_{C-PPO} N_{PS} + \phi_{PS} N_{C-PPO}$ 作图，结果示于图 5，三个共混体系获得的实验结果表明 q_m^2/D_{app} 与 $\phi_{PS} N_{C-PPO} + \phi_{C-PPO} N_{PS}$ 成很好的线性关系。这表明在不稳相分离初期，大分子的扩散方式以蛇行模式进行。同时这也为 deGennes 等的蛇行理论提供了一个证据。

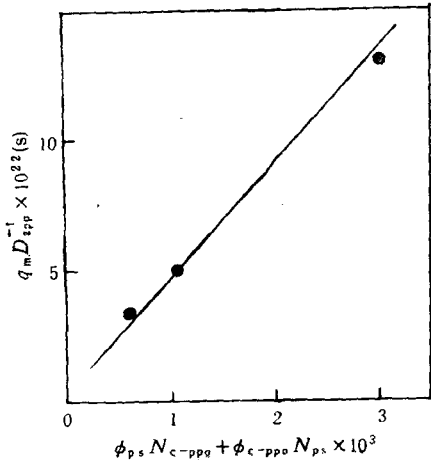


图 5 大分子扩散的蛇行模式验证

参 考 文 献

[1] Nose, T. *Phase Transition*, 1987, 8, 245.
[2] 郭貽诚、王震西,“非晶态物理学”,科学出版社,1984.
[3] Cong, G., Huang, Y., MacKnight and W. J., Karasz, F. E. *Macromolecules* 1986, 19, 2765.
[4] 杨秉新,“Proceedings of a Multi-national Instrument Conference”, 1983, 183.
[5] Nojima, S., Tsutszmi, K., Nose, T., *Polym. J.*, 1982, 14, 225.
[6] Hashimoto, T., Kumaki, J., Kawai, H. *Macromolecules* 1983, 16, 641.
[7] Gilmer, N., Goldstein, J., Stein, R. S., *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 1982, 20, 2219.
[8] 宋默、梁好均、姜炳政,高分子学报,1990,2,174.
[9] Cahn, J. W., *J. Chem. Phys.*, 1965, 42, 93.
[10] De Gennes, P. G., *J. Chem. Phys.*, 1971, 55, 572.
[11] De Gennes, P. G., “Scaling Concepts in Polymer Physics”, Cornell University, Ithaca, 1979.
[12] Doi, M., Edwards, S. F., “The Theory of Polymer Dynamics”, Clarendon Press, London, 1986.
[13] Doi, M., Edwards, S. F., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1978, 74, 1989.
[14] De Gennes, P. G., *J. Chem. Phys.*, 1980, 72, 4756.
[15] Pincus, K., *J. Chem. Phys.*, 1981, 75, 1996.
[16] Binder, K., *J. Chem. Phys.*, 1983, 79, 6387.

THE EFFECT OF MOLECULAR WEIGHT ON DYNAMICAL PROCESS OF PHASE SEPARATION IN POLYMER BLENDS OF POLYSTYRENE WITH CARBOXYLA- TED POLY (2,6-DIMETHYL PHENYLENE OXIDE)

HUANG Yuhui, SONG Mo and CONG Guangmin

(Guangzhou Institute of Chemistry, Academia Sinica, Guangzhou, Post code: 510650)

ABSTRACT

The effect of molecular weight on dynamical process of spinodal phase separation of polystyrene(PS) with carboxylated poly(2,6-dimethyl phenylene oxide) (C-PPO) has been investigated by using time resolved light scattering technique. In the early stage, the effect of molecular weight on dynamical parameters of phase separation, such as the growth rate, $R(q)$ of phase separation and apparent diffusion coefficient, are distinct. As the molecular weight increasing, the apparent diffusion coefficient, D_{app} , decreases. Experimental results obtained from three mixtures tend to support the relationship of q_m^2/D_{app} proportional to the degree of polymerization (N), and the diffusion behaviour coincides the reptation mechanism.

Key words Phase separation, Light scattering, Reptation, polystyrene, Poly(phenylene oxide)