

聚四甲基亚苯基硅氧烷及其共聚物的 亚微观结构与性能的关系

金祖铨

(天津大学石化中心 天津 300072)

周嘉芳

(天津大学自动化设备厂 天津 300072)

李思滔

(化工部晨光化工研究院 富顺 643200)

李德芬

(化工部成都有机硅中心 成都 610041)

摘 要 用 SAXS 法和偏光显微镜研究了 PTMPS 均聚物和 PTMPS-DMS 多嵌段共聚物熔体结晶的亚微观结构. 结果表明 PTMPS 和 PTMPS-DMS 的亚微观结构参数, 和球晶形态、晶体界面自由能表观积及基本物性参数等存在密切相关性. 当 DMS 含量为 50% 时亚微观结构参数均显示一个转折变化过程, 此时, 球晶形态、晶体界面自由能、熔点、玻璃化温度和结晶度指数亦呈现一个突变过程.

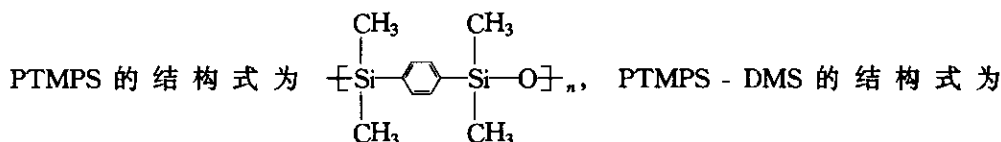
关键词 聚硅氧烷, 亚微观结构, SAXS

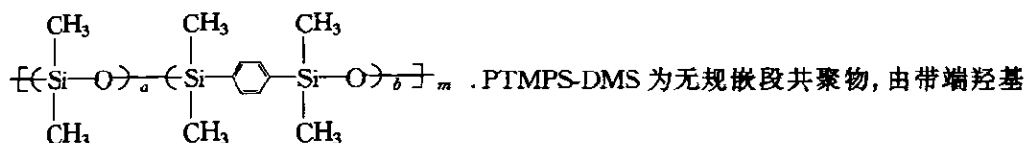
聚四甲基苯撑硅氧烷(PTMPS), 因在硅氧烷主链上引入苯撑基而具有优良的热稳定性和耐辐射性. 聚四甲基苯撑硅氧烷-二甲基硅氧烷(PTMPS-DMS)多嵌段共聚物, 因 TMPS 嵌段形成结晶增强微区具有“物理”交联作用, 从而显示出优良的力学性能. 有关 PTMPS 和 PTMPS-DMS 的微观结构、球晶形态和诸多性能已有较广泛的研究^[1-3], 但亚微观结构参数, 如长周期等随 DMS 含量的变化^[3]尚不能很好解释众多性能随组成的变化.

高分子材料的亚微观结构及性能, 不仅与其组成有关, 而且与其受热历史密切相关. 因此, 制样过程, 是研究高分子材料结构与性能的重要环节. 在以往有关 PTMPS 和 PTMPS-DMS 的研究工作中, 有的采用溶液结晶制样, 有的为使球晶得以充分成长, 熔体的结晶温度和结晶时间随组成而变. 前者显然不同于实际常用的热成型过程, 后者, 失去了同等分子热运动的受热过程中形成的可比性.

为此, 我们的制样过程, 不去追求球晶的充分成长, 而是不管材料的组成如何变化, 均严格采用相同的受热历史. 结果发现, 这种材料的亚微观结构参数及球晶形态, 与晶体界面性能及基本物性参数等存在密切的相关性.

1 实验部分





的聚二甲基硅氧烷和对-双(二甲基羟基硅烷基)苯共聚制取. PTMPS 试样的分子量为 1.9×10^5 . PTMPS-DMS 试样的分子量为 $10^5 \sim 10^6$, DMS 重复单元数 a 为 18.

1.1 SAXS 实验

将料片置于间距为 0.5mm 的两块聚四氟乙烯板之间,于 200℃ 恒温炉中加热 5min,然后迅速移至 80℃ 的结晶炉中保持 90min,自然冷却至室温.

SAXS(小角 x -射线散射)实验在日本 Rigaku-3015 x -射线衍射仪上进行,其上按置 2203E1 型小角 x -射线测角仪. 2θ 角测量范围为 $0.2 \sim 2.0^\circ$,阶宽 0.02° ,扫描速度 $0.5^\circ/\text{min}$,管压 40kv,管流 40mA, CuK_α 射线源, Ni 滤波. 第一和第二狭缝的尺寸分别为 $0.08 \times 15\text{mm}$ 和 $0.06 \times 20\text{mm}$.

1.2 球晶形态实验

将厚 0.5mm 的料片剪成约 $1 \times 1 \times 0.5\text{mm}$ 的小粒,夹在两盖玻片之间,两片间的距离为 0.1mm. 在 200℃ 下于熔融炉中熔融 5min,然后迅速移至偏光显微镜加热台上,加热台的温度为 $80 \pm 0.1^\circ\text{C}$,经 90min 结晶,观察球晶形态,并拍摄照片.

2 结构与讨论

2.1 亚微观结构参数

结晶聚合物的 SAXS 强度曲线经常出现一个或几个极大的峰值. 如果直接用 Bragg 公式计算长周期,存在以下两方面的问题. 一是测量值与其它实验方法,如电子显微镜得到的结果不一致,一级和二级衍射不能得到同样的计算值,二是仅仅使用 SAXS 极大值的位置 2θ ,浪费了实验所得的其它信息,实际上 SAXS 强度分布曲线携带着极其丰富的亚微观结构信息.

Tsvankin 和 Buchanan 发展了 SAXS 的分析方法,计算了各种有关超分子结构的 SAXS 曲线,分析了有关一级极大值位置及其半宽度的理论曲线,并建立了校正曲线. 由这些校正曲线和实验所得的 SAXS 曲线,即可计算“结晶”和“无定形”层交替组成的平均真实周期、平均结晶层厚度以及一维结晶度等重要亚微观结构参数.

PTMPS 和 PTMPS-DMS 的 SAXS 强度曲线经狭缝因子和洛伦兹因子校正后,采用 Tsvankin-Buchanan “一维”模型,用 Tsvankin-Buchanan 法^[4]计算长周期 c ,结晶层厚度 a 及

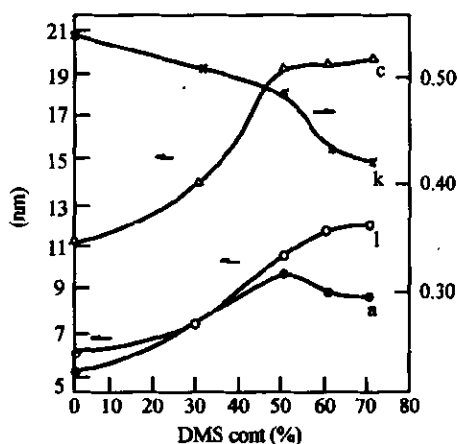


Fig.1 Plot of long spacing (C), crystal thickness (a), amorphous thickness (l) and crystallinity index of one dimension (k) vs. DMS content

一维结晶度 k 等. 有关结果示于表 1 和图 1. 其中, Bragg 长周期系在 SAXS 强度经狭缝因子和洛伦兹因子校正后用 Bragg 公式计算的晶面间距, 并不等于真实的长周期.

由图 1 可见结晶层厚度 a 随 DMS 含量的增加起初逐渐增加, 在 DMS 含量为 50% 处达极大值, 其后逐渐减小. 无定形层厚度 l 随 DMS 含量的增加而增大, 在 DMS 含量大于 50% 之后, 增长趋缓. 一维结晶度 k 随 DMS 含量的增加逐渐减小, 在 DMS 含量为 50% 时, 下降坡度突然加大. 长周期 c 随 DMS 含量的增加而增大, 在 DMS 含量为 50% 时, 呈现转折变化, 其后增长趋缓.

Table 1 The parameters of supermolecular structures for PTMPS and PTMPS-DMS

TMPS/DMS	Long spacing (nm)		Thickness (nm)		Crystallinity index
	Bragg	Tsvankin	crystal	amorphous	
100/0	9.6	11.1	6.0	5.1	0.54
70/30	12.3	14.8	7.5	7.3	0.51
50/50	16.3	20.2	9.7	10.5	0.48
40/60	17.0	20.5	8.8	11.7	0.43
30/70	17.6	20.8	8.7	12.1	0.42

2.2 球晶形态

聚二甲基硅氧烷(PDMS)的结晶熔融温度(T_m)和玻璃化温度(T_g)分别为 -43°C 和 -124°C , PTMPS 的 T_m 和 T_g 分别为 160°C 和 -20°C . 因此, 在本文讨论的温度条件下, DMS 链段属柔性链, 处于无定形状态, 而 TMPS 链段为有可能形成结晶相的刚性链.

PTMPS 和 PTMPS-DMS 从熔体冷却结晶时均形成球晶, 其偏光显微镜照片示于图 2.

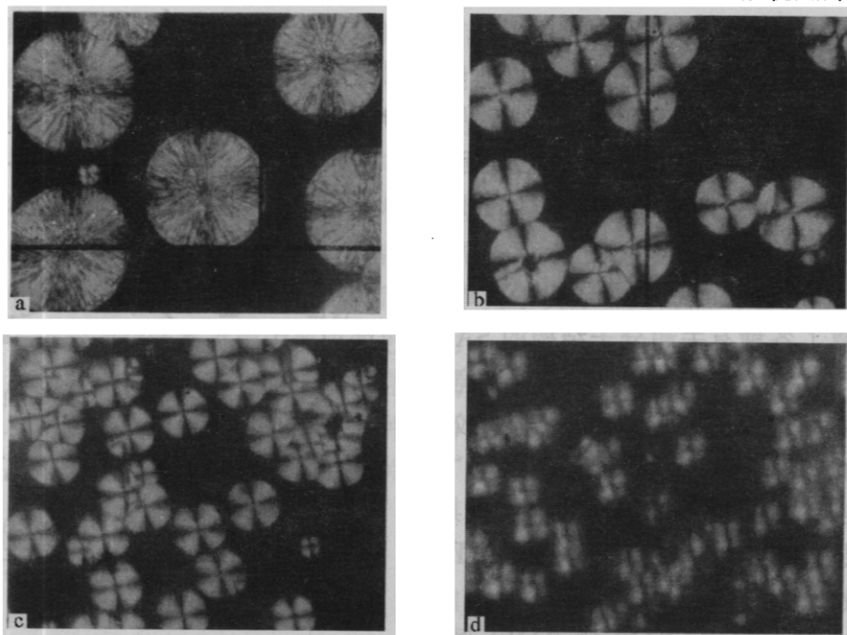


Fig. 2 The photographs of polarizing microscope for PTMPS and PTMPS-DMS
a DMS = 0%; b DMS = 30%; c DMS = 50%; d DMS = 70% (Mag 90)

不言而喻, PTMPS 中结晶片层和无定形片层分别由结晶的和无定形的 TMPS 链段

构成,而 PTMPS-DMS 结晶片层由进入结晶区的 TMPS 链构成,而无定形片层由无定形的 TMPS 链和 DMS 链段构成。

由图 2(a)PTMPS 的偏光显微镜照片可以看出,其中的球晶呈现典型的黑十字消光图像。自中心向边缘有清晰的放射条纹。球晶边界清晰,并带有向心的齿形边缘。由 PTMPS-DMS 偏光显微镜照片可以看出,当 DMS 含量 $\leq 50\%$ 时,球晶也显示出典型的黑十字消光图像,边界轮廓清晰。与 PTMPS 中球晶图形相比,放射条纹的清晰度降低,且无向心齿形边缘。图 2(b)和(c)分别示出 DMS 含量为 30%和 50%时的偏光显微镜照片。

当 DMS 含量 $> 50\%$ 时,球晶形态发生根本变化。图 2(d)示出 DMS 含量为 70%时的偏光显微镜照片。所含球晶虽仍可分辨出黑十字消光图像,但图像模糊,球晶边界不再清晰,外缘出现向四周伸展的条纹。

2.3 与晶体界面自由能的关联

结晶界面力能的状况可用结晶端表面自由能 σ_e ,或者侧表面自由能 σ 与端表面自由能 σ_e 的乘积 $\sigma \cdot \sigma_e$ 来描述。对于聚合物结晶来说, σ_e 即为折叠表面的自由能。图 3 示出 PTMPS 和 PTMPS-DMS 结晶侧和端表面自由能的表观积 $\sigma \cdot \sigma_e$ 随 DMS 含量的变化^[1]。

$\sigma \cdot \sigma_e$ 随 DMS 含量的增加而增大,其中有一个跃迁。DMS 含量为 50%时,正处跃迁的中心。

当 DMS 含量 $\leq 40\%$ 时, $\sigma \cdot \sigma_e$ 为 150~165 $\text{erg}^2 \cdot \text{cm}^{-4}$,当 DMS 含量 $\geq 60\%$ 时, $\sigma \cdot \sigma_e$ 为 200~217 $\text{erg}^2 \cdot \text{cm}^{-4}$ 。DMS 含量在 50%附近, $\sigma \cdot \sigma_e$ 的增幅高达 50 $\text{erg}^2 \cdot \text{cm}^{-4}$ 。这表明,此时,结晶界面的力能状态发生了质的变化,据此,可以推测,其界面结构形态必然发生重大变化。考察图 1 中诸条曲线和偏光显微镜照片,可以发现,与此现象相对应,亚微观结构显示出一个由量变到质变的转折变化过程。

2.4 与熔点、玻璃化温度及结晶度指数的关联

图 4、5 和 6 分别示出 PTMPS 和 PTMPS-DMS 的熔点 T_m 、玻璃化温度 T_g 和结晶度指数(d、s、c 法)随 DMS 含量的变化。由图 4 和 6 可看出, T_m 和结晶度指数随 DMS 含量的增加,起初均以恒定斜率下降,直至 DMS 为 50%。其后, T_m 随 DMS 含量的增加以逐渐增大的斜率下降,而结晶度指数呈现 S 型扭曲。由图 5 可见, T_g 随 DMS 含量的增加而降低,也呈 S 型扭曲状。在 DMS 含量为 50%时,出现扭曲的初始点,该点所出现的位置,几乎与结晶度指数曲线的扭曲初始点位置完全相同,而且与图 1 中一维结晶度 K

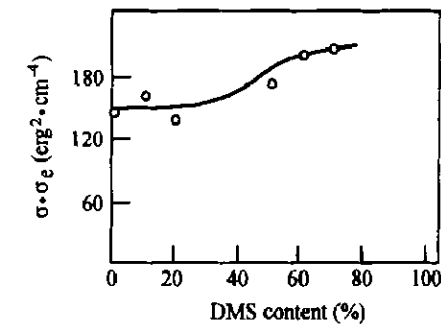


Fig. 3 Plot of σ, σ_e as a function of DMS content

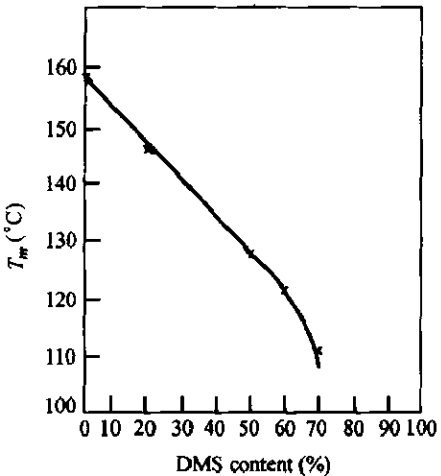


Fig. 4 Plot of T_m as a function of DMS content

的扭曲初始点位置也完全相同。

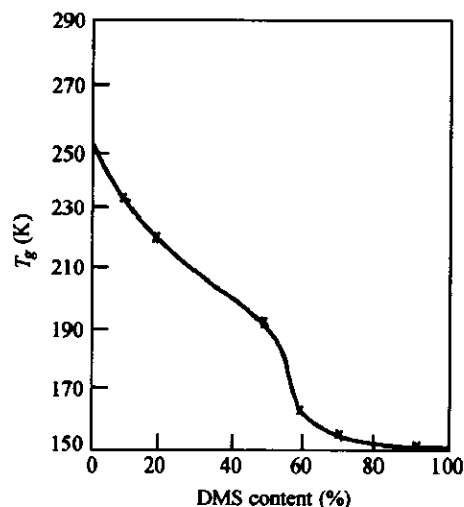


Fig. 5 Plot of T_g as a function of DMS content

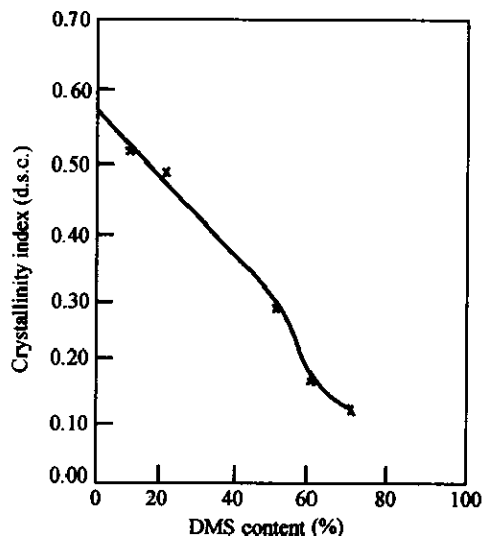


Fig. 6 Plot of crystallinity index (d.s.c.) as a function of DMS content

总之, PTMPS 和 PTMPS-DMS 的亚微观结构参数与球晶形态、晶体界面自由能表观积、熔点、玻璃化温度及结晶度指数之间存在极为密切的相关性. 在 DMS 含量为 50% 处, 各个亚微观结构参数均显示出一个转折变化过程, 与此相对应, 球晶形态、晶体界面自由能表观积、熔点、玻璃化温度及结晶度指数亦都呈现一个突变过程. 本文表明亚微观结构参数可颇为圆满地解释众多性能随组成变化的规律.

REFERENCES

- 1 Li H M, Magill J H. Polym Sci, Polym Phys Ed, 1978, 16: 1059~1070
- 2 Okui N, Li H M, Magill J H. Polymer, 1978, 19: 411~415
- 3 Li H M, Magill J H. Polymer, 1978, 19: 829~835
- 4 Buchanan D R. J Polym Sci, Part A-2, 1971, 9(4): 645~658

RELATIONSHIP BETWEEN MICROSTRUCTURE AND PROPERTIES FOR PTMPS AND PTMPS-DMS ORGANOSILOXANE POLYMERS

JIN Zuquan

(*R & D Center for Petrochem, Tianjin University, Tianjin 300072*)

ZHOU Jiafang

(*Automation Equipment Factory, Tianjin University, Tianjin 300072*)

LI Sitao

(*Chenguang Institute of Chemical Industry, Ministry of Chemical Industry, Fushun 643200*)

LI Defen

(*Chengdu Silicons Research Center, Ministry of Chemical Industry, Chengdu 610041*)

Abstract The microstructure of PTMPS and PTMPS-DMS were studied by SAXS and polarizing microscope. The results showed that the morphology of spherulites, the crystal surface free energies, T_m , T_g , crystallinity index(d , s , c) were in close relationship with long spacing, crystal thickness, amorphous thickness and crystallinity index of one dimension. A turning point was present at 50% of DMS content for any curve of above parameters vs. DMS content.

Key words Polyorganosiloxane, Microstructure, SAXS