

聚甲基丙烯酸甲酯/聚醋酸乙烯酯共混相分离过程的标度行为与逾渗结构*

宋 默 黄玉惠 丛广民

(中国科学院广州化学研究所, 广州, 邮政编码: 510650)

姜 炳 政

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 邮政编码: 130022)

摘 要

本文用激光光散射和光学显微镜方法研究了聚甲基丙烯酸甲酯/聚醋酸乙烯酯共混体系不稳相分离过程最大散射强度 $I_m(t, T)$ 和相应波矢 $q_m(t, T)$ 随时间变化规律及相区的逾渗结构。实验结果表明: $I_m(t, T)$ 和 $q_m(t, T)$ 与时间 t 满足简单的标度关系 $I_m(t, T) \sim t^\beta$, $q_m(t, T) \sim t^{-\alpha}$, 且标度关系 $\beta = 3\alpha$ 成立。揭示了相态结构的分维特征。给出了计算相态结构分维数的简便方法, 其分维数 D 值约为 1.64 ± 0.03 , 与逾渗模型给出的 D 值接近。

关键词 标度、分形、相分离、共混、逾渗

高分子共混体系不稳相分离过程已引起人们越来越多的注意, 它涉及非平衡态物理学。大分子运动过程极其复杂。它的研究对于加深理解大分子扩散机制、相态调制、结构与性能关系有着丰富的内容^[1-3]。

相态结构对材料性能如力学, 电学和光学性能有很大影响。不稳相分离的相态是界面互相渗透的结构。利用这种结构改善材料性能在金属合金研究领域已取得了极大成功。开创了金属合金改性的全新方法。由于高分子混合体系不稳相分离的研究是近十年的事情。虽然已做了大量工作^[4-5], 但对于相分离过程的大分子扩散, 相态选择与归并机制以及标度行为仍不十分清楚。类似于金属合金领域利用不稳相分离成果对材料改性工作研究较少。

本文采用激光散射技术和光学显微镜手段研究由分相引起的散射光强最大值 $I_m(t, T)$ 及相应波矢 $q_m(t, T)$ 与时间 t 的关系以及相态结构变化规律。基于分形理论对观察到的相态逾渗结构进行了分析。

实 验 部 分

样品: 聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 的分子量及其分布为 $\bar{M}_w = 1.98 \times 10^5$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n$

* 1990年11月19日收到; 国家自然科学基金资助课题

$\bar{M}_n = 2.5$; 聚醋酸乙烯酯 (PVAC) 的分子量及分子量分布为 $\bar{M}_w = 2.6 \times 10^6$, $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3.2$, 将试料按 PMMA/PVAC = 55/45 (重量比) 配制溶于氯仿中, 浓度为 3%, 搅拌过夜并滴膜于 $1.8 \times 1.8 \text{ cm}$ 的盖玻片上, 置于真空烘箱 50°C 下 72 小时以除去溶剂。

仪器: 激光光散射仪为 TSY-390 型^[6] He-Ne 激光散射仪, 光波波长为 632.8 nm 。光学显微镜为西德 Leitz 光学显微镜。

实验方法: 将热台加热到相图中不稳区域内的某一温度恒定(相图见图 1^[7]), 样品台控温误差为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$, 将备好的样品放于热台中, 记录时间和散射强度。对于不同分相时间的相态结构用固定于显微镜上的相机摄下其光学照片。

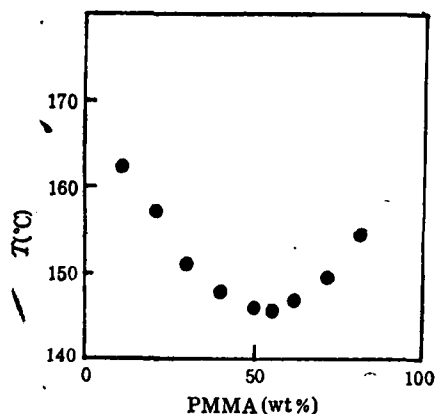


图1 PMMA 与 PVAC 共混体系相图

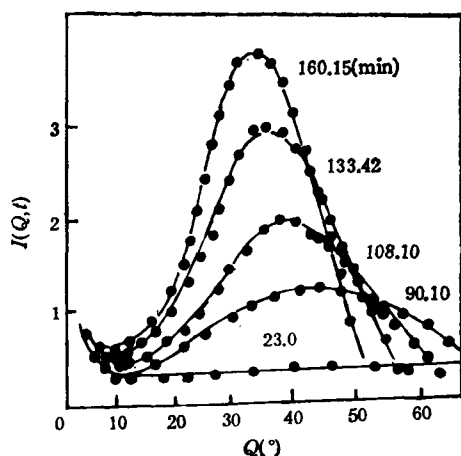


图2 散射强度随时间 t 的变化 ($T = 180.6^\circ\text{C}$)

结果与讨论

图 2 给出了在 180.6° 下 PMMA/PVAC (55/45) 混合体系相分离过程散射光强随时间的变化规律。这一过程的散射光强也在其它温度 177.4 、 175 和 172°C 被观察到了。随相分离时间增加, 散射光强增强, 且增强速度越来越快。峰位随时间增加向散射角度减小的方向移动。体系进入不稳相域后浓度涨落振幅增大, 两相形成, 相界面由模糊变锐。

相分离动力学过程可以分成三个阶段: 初期过程。其动力学可由 Cahn⁽⁸⁾ 理论描述。⁽⁹⁾ 其散射光强 $I(q, t)$ 与相分离时间 t 满足如下关系

$$I(q, t) = I(q, 0) \exp[2R(q)t] \quad (1)$$

其中 $R(q)$ 为相分离增长速率; 中期过程。此过程浓度涨落增大, 相区形成, 即 ΔC (C 为浓度) 和 $q_m(t, T)$ 随时间变化, 前者增大, 后者减小; 后期过程, 这时 ΔC 已达到平衡值, 不再随时间变化, 只有 $q_m(t, T)$ 随时间继续减小, 即相区增大。

在相分离过程中, $I_m(t, T)$ 和 $q_m(t, T)$ 与相分离时间 t 的标度关系为(2)

$$I_m(t, T) \sim t^\beta \quad (2)$$

$$q_m(t, T) \sim t^{-\alpha} \quad (3)$$

图 3 给出了体系 PMMA/PVAC(55/45) 在不同分相温度下 $q_m^{-1}(t, T)$ 随时间变化。图 4 描述了 $I_m(t, T)$ 在各种温度下随时间的变化。其结果清楚表明在相分离过程中由

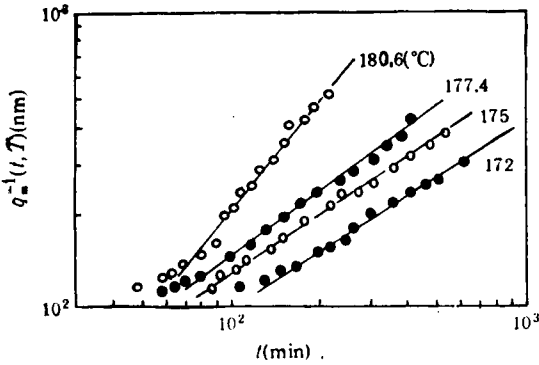


图3 $q_m^{-1}(t, T)$ 在不同相分离温度下随时间的变化

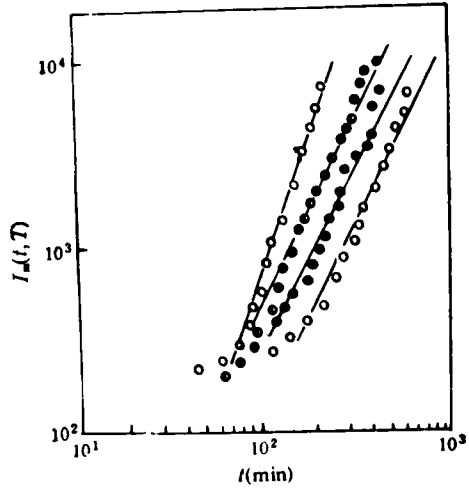


图4 $I_m(t, T)$ 在不同温度下的标度检验

表1 不同温度下 α 、 β 值

$T(^{\circ}\text{C})$	α	β	β/α
172.0	0.75	2.2	3
175.0	0.75	2.2	3
177.4	0.74	2.2	3
180.6	1.0	3.0	3

(2)(3)式给出的简单标度律是成立的,指数 α 、 β 不随相分离时间变化。表1给出了不同温度下得到 α 、 β 值。

在相分离过程中,由分相引起的散射光强可以表示成

$$I(q, t) \sim V \langle \eta^2(t) \rangle \xi(t)^3 \tilde{S}(q\xi(t)) \tag{4}$$

V 是散射元体积, $\langle \eta^2(t) \rangle$ 是折光指数的均方涨落 $\xi(t)$ 是相关长度

$$\xi(t) = q_m^{-1}(t) \tag{5}$$

在相分离后期,浓度涨落达到平衡, $\langle \eta^2(t) \rangle$ 不随时间变化, $\tilde{S}(q\xi(t))$ 是形状因子。

$$\tilde{S}_m = 1 \tag{6}$$

故在上述条件下

$$I(q, t) \sim C q_m^{-3}(t, T) \tilde{S}(q\xi(t)) \tag{7}$$

$$I_m(t) \sim C q_m^{-3}(t) \tag{8}$$

由(2)、(3)式可得

$$\beta = 3\alpha \tag{9}$$

表1的结果表明,对于 PMMA/PVAC = 55/45 体系,在相分离后期(9)式成立。这说明 PMMA 与 PAVC 共混体系相分离中期阶段是很短的,体系很快进入相分离后期。

Siggia⁽⁹⁾ 采用流体力学模型研究相分离动力学,得到在相分离后期 $\alpha = 1$ 、PMMA/PVAC = 55/45 体系在 180.6°C 得到的结果与 Siggia 理论值吻合。但其它温度下给出

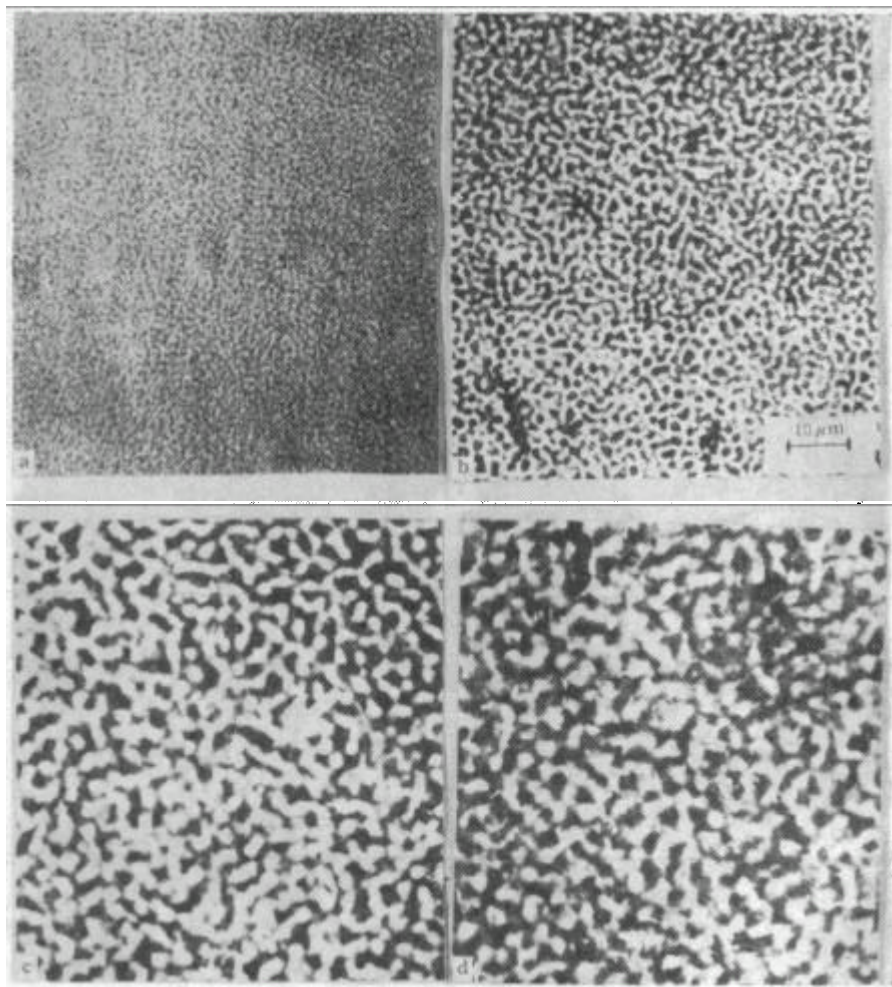


图5 PMMA/PVAC (55/45) 在 180℃ 下不同分相时间的形态结构
(a) 81min; (b) 138min; (c) 189min; (d) 214min

的结果与 Siggia 理论值不符。这说明在 180.6℃ 下相分离后期其动力学机理与其它三个温度下的动力学机理不相同。由于相分离过程十分复杂。到目前为止尚无统一理论描述。

在相分离过程中相态结构的变化一直是人们关心的问题。图 5 给出了体系 PMMA/PVAC(55/45) 在 180℃ 下不同分相时间的相态结构。我们可以从图 5 中发现在相分离过程中相态结构初始以交织连续状态出现,随着分相时间的增长,这种连续相结构逐渐被打破,相态发生归并长大。

图 5 中的 a、b、c 相态结构与非晶态固体物理中的逾渗结构^[10]非常相似。为清楚起见我们将图 5c 的一个大连续集团箭头处绘于图 6, 这个集团与 Reich^[11] 用计算机研究座逾渗的结果相吻合。这种相态在某一空间尺度下具有自相似性,这一性质可以用新建立起来的分形 (Fractal) 理论描述^[12]。

根据分形理论,分维数为 D , 长度为 L 的物体,其质量为

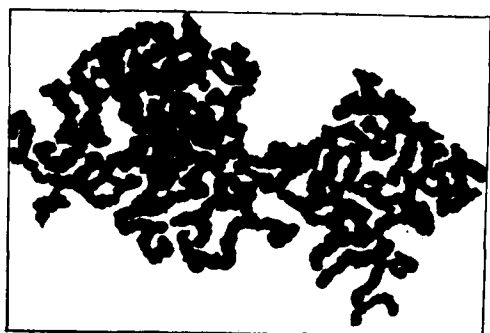
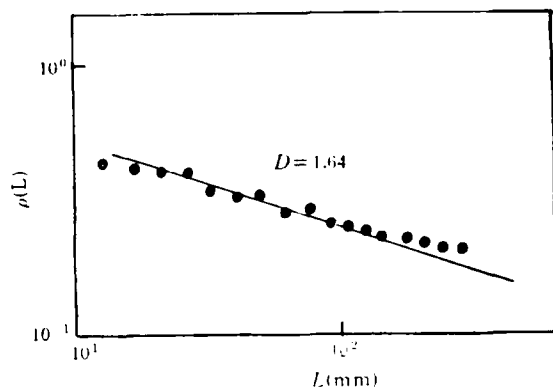
图6 二维逾渗结构 ($T = 180^{\circ}\text{C}$)

图7 分形维数计算

$$M(L) \sim L^D \quad (10)$$

由于分形物体有许多“洞”,故一般来说 D 小于欧氏几何维数 d 。

我们定义密度函数 $\rho(L)$ 为

$$\rho(L) = M(L)/L^d \sim L^{D-d} \quad (11)$$

对于三维空间 $d = 3$, 二维空间 $d = 2$ 。

对于二维相分离相态结构, 计算分维数的方法如下: 以半径为 L 的圆覆盖且有逾渗结构的相区, 计算落在 L 圆内相区面积 $S(L)$, 则分形物体密度为

$$\rho(L) \sim \frac{S(L)}{L^2} \quad (12)$$

做 $\rho(L)$ 随 L 的变化关系图, 结合定义式(11)可得 D 值。

图7为从图5c中获得的结果。其 $\rho(L)$ 与 L 遵从指数关系。分维数为 $D = 1.64 \pm 0.03$ 。这与 DLA 模型^[12]给出的 D 值 ($D = 5/3$) 极吻合。图5a, b 均有这种逾渗结构, 但 d 中这种逾渗结构就不明显^[7]。

关于相分离过程的逾渗结构亦在 SAN/PMMA 体系中发现。但是目前尚缺少足够的实验证据说明逾渗结构与散射函数的标度关系。我们的结果只表明在相分离过程中相态结构可以用分形概念描述。一旦研定 D 值与时间 t , 温度 T , 组分比中的关系, 就有可能理解相态调制过程。关于这方面工作我们正在进行着。

致谢 样品为沈阳化工学院李安东同志提供, 谨此致谢

参 考 文 献

- [1] Yang, H., Shibayama, M., Stein, R. S., Shimidzu, N., Hashimoto, T., *Macromolecules* **1986**, *19*, 1667
- [2] Snyder, H. L., Meakin, P. *J. Chem. Phys.*, **1983**, *79*, 5588
- [3] Kyu, T., Saldanha, J., *Macromolecules*, **1988**, *21*, 1021
- [4] 宋默、梁好均、姜炳政、高分子学报, **1990**, (2), 167
- [5] 黄玉惠、宋默、丛广民、高分子学报, **1991**, 6, 628
- [6] 杨秉新, JSY-390 Laser Light Scattering Spectrometre, in "Proceedings of A Multi-National Instrument Conference", **1983**, 183

- [7] 宋默, 梁好均, 姜炳政, *Polym. Bull.* **1990**, 6, 624
- [8] Cahn, J. W., *J. Chem. Phys.*, **1965**, 42, 93
- [9] Siggia, E. D., *Phys. Rev.*, **1979**, A20, 595
- [10] Zallen, R., "The Physics of Amorphous Solids" A Wiley-Interscience Publication, **1983**
- [11] Reich, G. R., Leath, P. L., *J. Stat. Phys.*, **1978**, 19, 611
- [12] Mandelbrot, B. B., "The Fractal Geometry of Nature" Freeman San Francisco, **1982**

SCALING BEHAVIOR AND PERCOLATION STRUCTURE OF SPINODAL DECOMPOSITION OF PVAc WITH PMMA BLENDS

SONG Mo, HUANG Yuhui, CONG Guangmin

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

JIANG Bingzhen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun, Post code: 130022)

ABSTRACT

In this paper the scaling behavior and percolation structure of spinodal phase separation in a binary polymer blend of poly (vinyl acetate) (PVAc) with poly(methyl methacrylate) (PMMA) were studied by using light scattering and optical microscope techniques. Unmixing process was found to give the scaling law on the wave number of the dominant Fourier component of the fluctuation q_m and on the maximum scattered intensity I_m as given by $q_m \sim t^{-\alpha}$ and $I \sim t^{\beta}$. The percolation structure was found in the phase separation process. The fractal dimension for 2d cluster of the spinodal decomposition can be obtained from microscope picture. The fractal dimension is about 1.64.

Key words Fractal, Phase separation, Scaling, Percolation, Blend