

• 研究简报 •

聚甲基丙烯酸甲酯/聚醋酸乙烯酯共混分相过程 结构函数的标度分析和相凝聚*

宋 默

(中国科学院广州化学研究所, 广州, 邮政编码: 510650)

关键词 共混、相分离、标度、结构函数、自相似

高分子共混体系相分离动力学研究已取得了很大的进展。Cahn 理论^[1]可很好地描述相分离初期过程, de Gennes^[2]的蛇行理论可较好地描述相分离初期大分子扩散^[3]。在相分离后期, 人们已经发现动力学参量的标度行为, 但实验结果不一, 标度成因尚不十分清楚^[4]。本文研究了聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)/聚醋酸乙烯酯 (PVAc) 共混体系相分离后期过程。分析了结构函数的标度行为, 初步讨论了相凝聚特征。

1. 实验方法

样品: PVAc 为美国 Adrich 化学公司生产 ($\bar{M}_w = 2.6 \times 10^6$, $\bar{M}_n = 8.0 \times 10^5$) PMMA 为商业产品* ($\bar{M}_w = 1.98 \times 10^5$, $\bar{M}_n = 7.7 \times 10^4$)。

仪器: 光散射仪为 TSY-390 型激光散射仪, 光波波长为 632.8nm。

样品处理: 将 PMMA 和 PVAc 按不同比例配制成 3% 的溶液, 溶剂为三氯甲烷, 滴膜于盖玻片上, 置于真空烘箱 60℃ 72h 以除去溶剂。

实验方法: 将散射仪的加热台加热到某一分相温度恒定。将备好的样品放于热台中, 记录时间和散射强度。

2. 结果与讨论

图 1 为 DMMA/PVAc (55/45 重量比) 体系在 180.6℃ 下相分离过程中的散射强度曲线、随时间 t 的变化, 散射光强增加, 初始阶段无散射峰, 这一阶段为线性阶段, 大量的实验结果已表明^[5,6], Cahn 理论成功地描述了这一过程, 经过一段时间后, 散射强度增长较快, 出现了散射峰, 浓度涨落振幅增大, 这是一个非线性过程^[7]。随时间的变化, 散射峰位向散射角减小的方向移动。两相形成, 相区长, 相区界面由模糊变锐, 这一过程可用图 2 描述。 ϕ_A 、 ϕ_B 为两相的平衡浓度, 浓度涨落幅值 $\Delta\phi$ 与时间 t 在分相初期成指数增长^[1]。波长 Λ 不发生变化; 在非线性阶段, 浓度涨落幅值 $\Delta\phi$ 与波长 Λ 均随时间增长; 在后期阶段, 浓度涨落达到平衡, 此时只有 Λ 发生变化。在这一阶段分相结构有自相似性^[8]

$$\phi_A\left(\frac{r}{\Lambda_1}, t_1\right) = \phi_A\left(\frac{r}{\Lambda_2}, t_2\right) \quad (1)$$

* 1991 年 5 月 28 日收到; 国家自然科学基金资助课题

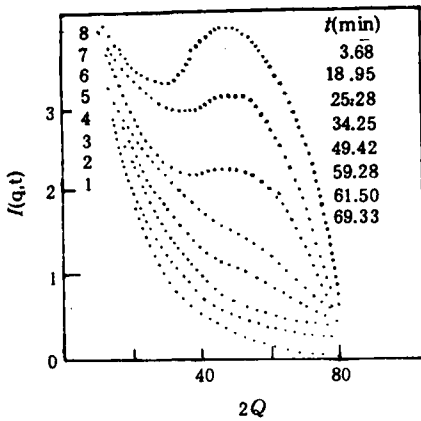


Fig. 1 Time-evolution of scattered intensity obtained from PMMA/DV-Ac [55/45 wt/wt] at 180.6°C. The time is indicated on each curve in minute

$t(\text{min}): 3.68, 18.95, 25.28, 34.25, 49.42, 59.28, 61.50, 69.33$

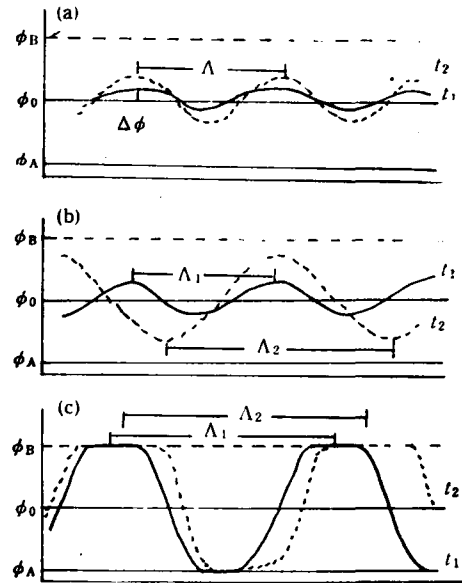


Fig. 2 Scheme of Phase Separation
(a) linearized stage (b) non-linearized stage (c) Late stage

结构函数的动态标度分析 (Dynamical Scaling)。结构函数 $s(q, t)$ 的运动方程为^[8]

$$\frac{\partial s(q, t)}{\partial t} = 2M(t)K_B T q^2 \{1 - \chi^{-1}(q, t)s(q, t)\} \quad (2)$$

$M(t)$ 是扩散率, χ^{-1} 是一个与时间和波矢有关的非线性函数, K_B 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度。在相分离后期, 由于浓度达到平衡, 此时相分离过程可用相区尺寸 $R(t)$ 的变化描述方程式(2)具有标度解^[9]

$$s(q, t) \sim R(t)^d \tilde{s}[qR(t)] \quad (3)$$

d 为空间维数, q 为散射矢量, $q = 4\pi/\lambda \sin(\theta/2)$, λ 是波长, θ 为散射角, $\tilde{s}(X)$ 为一标度函数。

$$\tilde{s}(X) \sim \frac{X^2}{y/2 + X^{2+y}} \quad (4)$$

$$X = R(t)q$$

对于临界体系 $y = 2d$, 对于非临界体系 $y = d + 1$ 图 3 为临界体系在 177.4 和 180.6°C 相分离标度函数 $\tilde{s}(X)$ 与 X 的关系。实线为理论线。图 4 为非临界体系分别在 175.0°C 和 184.2°C 下相分离标度函数 $\tilde{s}(X)$ 与 X 的关系。结果表明对于临界共混体系标度函数为

$$\tilde{s}(X) \sim \frac{X^2}{3 + X^8} \quad (5)$$

对于非临界共混体系标度函数 $\tilde{s}(X)$ 为

$$\tilde{s}(X) \sim \frac{X^2}{2 + X^6} \quad (6)$$

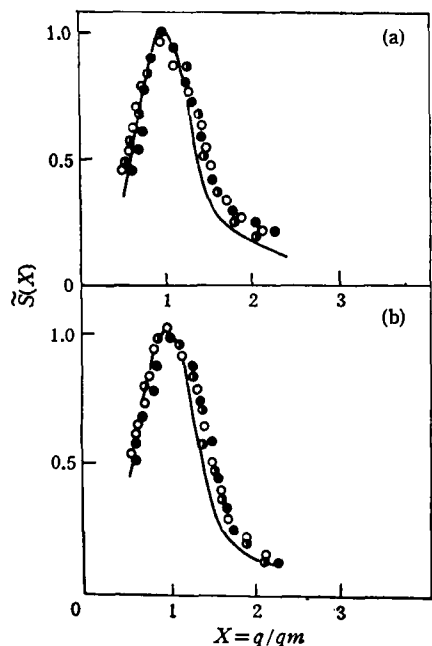


Fig. 3 Test of scaling (a)177.4°C(b)180.6°C
(a)-○-325min;-●-359min;-●-417min; (b)-○-197min, -●-221min,-●-241min

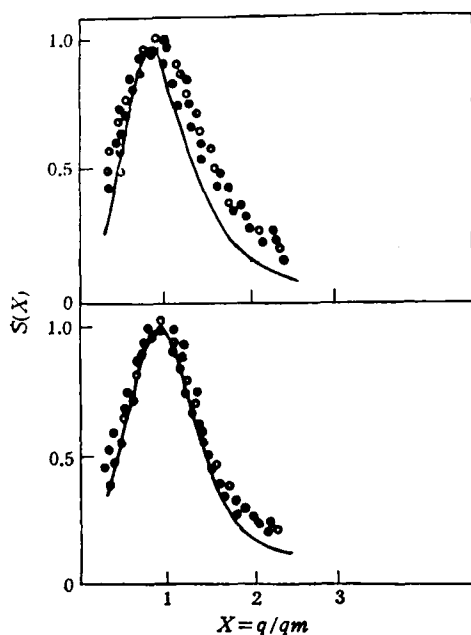


Fig. 4h Test of scaling (a)175.0°C; -○-303min;-●-331min,-●-349min,-○-391min;(b)184.2°C,-●-241min,-○-281min,-●-300min, -○-320min

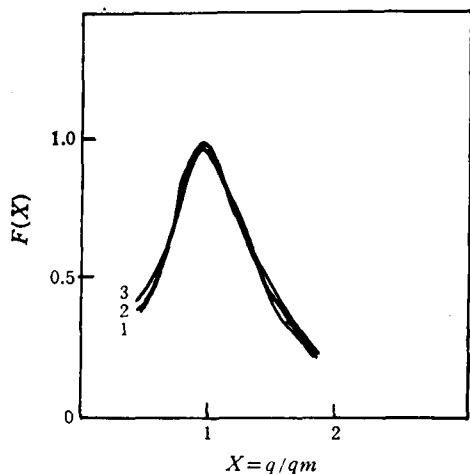


图5 The relationship between $F(X)$ and X at three temperatures for PMMA/PVAC blends (55/45 Wt/Wt)
1,172.0°C;2,177.4°C;3,180.6°C

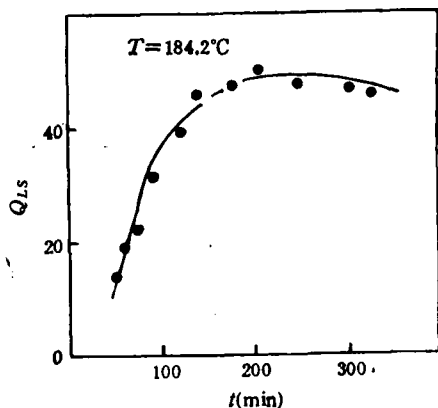


Fig. 6 The change of Light Scattering Invariant with time

在给定的时间内,对于守恒序参量系统,散射光强 $I(q, t)$ 为

$$I(q, t) \sim V \langle \eta^2 \rangle \xi(t)^3 [q \xi(t)] \quad (7)$$

V 是散射体积, $\langle \eta^2 \rangle$ 为浓度均方涨落, $\xi(t)$ 是相关长度 $s[q \xi(t)]$ 是结构因子, 定义 $F(X)$ 为

$$F(X) \equiv \xi(t)^{-3} I(q, t) \quad (8)$$

在线性和非线性阶段, $\langle \eta^2 \rangle$, $\xi(t)$ 均随时间变化, 显然 $F(X)$ 将依赖于时间, 当浓度涨落达到平衡时, $F(X)$ 将不随时间变化, 此时相区构造具有明显的自相似性^[9], 相态结构的整体是局部的放大, 图 5 为 PMMA/DVAC 临界共混体系三个温度相分离得到的 $F(X)$ 与 X 关系。其中 $F(X)$ 作归一化处理。

$$F_1(X) = F(X)/F_{\max}(X) \quad (9)$$

我们可以发现 $F(X)$ 形状基本不受分相温度影响, 具有明显的自相似性^[9]。

在相分离后期, 浓度涨落达到平衡, 只有相区尺寸发生变化, 定义积分不变量

$$Q_{SL} = \int_0^\infty I(q, t) q^2 dq \quad (10)$$

当两相体系界面分明时^[9]

$$Q_{SL} \sim \phi_1 \phi_2 (\alpha_1 - \alpha_2)^2 \quad (11)$$

积分不变量 Q_{SL} 只与两相体系的体积分数 ϕ 和两相之间折射率 (α) 之差有关。折射率与浓度有关, 如果发生纯相凝聚, $\phi_1 \phi_2$, $\alpha_1 - \alpha_2$ 不发生变化, 故积分不变量为一常数, 图 6 为在分相温度 184.2°C 下得到的光散射积分不变量随时间 t 的变化, 结果清楚表明在相分离后期发生了纯相凝聚。

最近, 我们研究了 PMMA/PVAC 共混体系分相形态的分形行为^[10], 发现其分形维数几乎不随时间变化、相区以自洽方式增长, 材料的力、热、光、电性能与材料结构及其分形维数有关^[11]。如果能加深对相结构-分形维数-物性关系的认识, 无疑对材料加工是有益的。

参 考 文 献

- [1] Cahn, J. W., *J. Chem. Phys.*, **1965**, *42*, 93
- [2] DeGennes, P. G., *J. Chem. Phys.*, **1980**, *72*, 4756
- [3] 黄玉惠、宋默、丛广民, 高分子学报, **1991**, *6*, 678
- [4] Snyder, H. L., Meakin, D., *J. Chem. Phys.*, **1983**, *79*, 5588
- [5] 宋默、梁好均、姜炳政, 高分子学报, **1990**, *2*, 176
- [6] Hashimoto, T., *Macromolecules*, **1983**, *16*, 641
- [7] Langer, J. S., Bar-on, M., Miller, H. D., *Phys. Rev.*, **1975**, *A11*, 1417
- [8] Furukawa, H., *Adv. Phys.*, **1985**, *34*, 703
- [9] Stein, R. S., 散射和双折射方法, 科学出版社, **1981**
- [10] 宋默、孙振华, *Polym. Bull.*, **1991**, *25*, 515
- [11] Mandelbrot, B. B., "The Fractal Geometry of Nature", New York, Freeman, **1983**

SCALING ANALYSIS OF STRUCTURE FUNCTION AND PHASE AGGREGATION OF SPINODAL DECOMPOSITION IN POLYMER BLENDS

SONG Mo

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

ABSTRACT

Phase separation of quenched critical and off-critical polymer blends of poly(methyl methacrylate) and poly(vinyl acetate) was studied by using light scattering technique. The results show $I(q, t) \sim q_m^{-3} \tilde{s}(q/q_m)$; $\tilde{s}(X) \sim X^2/(3 + X^8)$ and $X^2/(2 + X^6)$ for critical off-critical mixtures, respectively. In the late stage of phase separation, the self-similarity of the structure is preserved and the coarsening processes are one that the domains increase with self-similar.

Key words Phase separation, Light scattering, Scaling, Mixture