

纳米无机粒子在聚合物合金中的选择性分布与迁移机理^{*}

于杰^{1,2} 胡世军^{1,2} 郭建兵² 何敏^{1,2} 秦舒浩²

(1. 国家复合改性聚合物材料工程技术研究中心, 贵阳 550014; 2. 贵州大学材料与冶金学院, 贵阳 550003)

摘要 概括了决定纳米无机粒子在聚合物共混物中选择性分布的有关因素, 强调了聚合物对纳米无机粒子的浸润这一热力学因素和与共混过程有关的动力学因素的影响, 并综述了纳米无机粒子迁移的3种可能的机理。

关键词 聚合物合金 纳米无机粒子 选择性分布 迁移

由于纳米无机粒子的自身结构特征^[1-4]及其与聚合物共混物组分之间相互作用的不同^[4-7]、聚合物共混物各组分的粘度差异^[8]、纳米无机粒子对分子链的吸附^[9]等因素影响, 纳米无机粒子在聚合物共混物中的分布通常是不均衡的, 存在选择性^[1-4, 6-8, 10]。当具备一定的热力学或动力学条件时, 纳米无机粒子会从聚合物共混物的某一相迁移至另一相或两相界面^[11-13]。

研究纳米无机粒子的选择性分布和迁移, 进而利用其控制聚合物共混物的形态与性能并获得预期性能, 已成为开发聚合物纳米复合材料的新途径。笔者对纳米无机粒子的选择性分布和迁移机理等方面的研究成果进行了总结, 以期指导聚合物纳米复合材料的研究及开发。

1 纳米无机粒子的选择性分布机理及影响因素

1.1 纳米无机粒子的选择性分布机理

纳米无机粒子在聚合物共混物中的分布取决于其与聚合物共混物各组分相互作用的强弱, 并能通过浸润系数进行预测。根据 Young's 的研究, 纳米无机粒子在聚合物 1、聚合物 2 的共混物中的分布位置可由浸润系数 ω_2 判断, 它代表纳米无机粒子被聚合物 1、2 浸润的能力^[14]。

$$\omega_{12} = (\gamma_{s-2} - \gamma_{s-1}) / \gamma_2$$

式中: γ_{s-1} ——纳米无机粒子与聚合物 1 之间的界面张力;

γ_{s-2} ——纳米无机粒子与聚合物 2 之间的界面张力;

γ_{12} ——聚合物 1 与聚合物 2 之间的界面张力。

当 $\omega_{12} < 1$ 时, 纳米无机粒子优先分布在聚合物 1 中; 当 $\omega_{12} < -1$ 时, 纳米无机粒子优先分布在聚合物 2 中; 当 $-1 < \omega_{12} < 1$ 时, 纳米无机粒子优先分布在聚合物 1 与 2 的界面处。

表面张力 γ 可以分为色散部分和极性部分^[15], 即:

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p$$

式中: γ^d ——表面张力的色散分量;

γ^p ——表面张力的极性分量。

通常以界面张力的调和平均值、几何平均值来表征两相之间的界面张力^[16]:

界面张力的调和平均值的计算方法如下:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 4[\gamma_1^d \gamma_2^d / (\gamma_1^d + \gamma_2^d) + \gamma_1^p \gamma_2^p / (\gamma_1^p + \gamma_2^p)]$$

式中: γ_1 ——组分 1 的表面张力;

γ_2 ——组分 2 的表面张力;

γ_1^d 、 γ_2^d ——组分 1、组分 2 的表面张力的色散分量;

γ_1^p 、 γ_2^p ——组分 1、组分 2 的表面张力的极性分量。

界面张力的几何平均值的计算方法如下:

$$\gamma_2 = \gamma_1 + \gamma_2 - 2(\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} + \sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p})$$

当共混物组分的表面张力较大时, 常用几何平均值算法计算共混体系的界面张力。

1.2 影响聚合物表面张力的主要因素

(1) 温度

聚合物的表面张力与小分子液体一样, 随温度 T 的不同而不同^[17], 计算方法如下:

$$\gamma = \gamma_0(1 - T/T_c)^{(11/9)}$$

式中: γ ——温度为 T (K) 时的表面张力;

γ_0 —— $T=0$ K 时的表面张力;

T_c ——临界温度。

得到聚合物表面张力的温度系数为:

$$-\frac{d\gamma}{dT} = \frac{11\gamma_0}{9T_c}(1 - \frac{T}{T_c})^{(2/9)}$$

大多数聚合物的 $T_c \approx 1000$ K, 因此, 在通常温度下, 即 T_c 时, $-d\gamma/dT$ 是恒定不变的。

(2) 密度

根据 Macleod's 关系式, 聚合物的表面张力随密度 ρ 变化而变化^[15]:

$$\gamma = \gamma^0 \rho^\beta$$

式中: γ^0 、 β 是与温度无关的常量, β 为 Macleod 系数, 对于聚合物来说, β 通常取 3.0 ~ 4.5。

近似估计, γ^0 由化学组分决定, 它与 Sugden's 等张比容有关^[15], 在忽略末端基效应时:

$$\gamma^0 = \sum P_i / M_i$$

式中: $\sum P_i$ ——重复单元的等张比容;

M_i ——重复单元的分子质量。

等张比容是一组相加量, 它与温度无关, 并可查表得到。

(3) 分子质量

聚合物的表面张力随数均分子质量 M_n 的变化而变

* 贵州省省长基金项目[黔省专合字(2009)77号]

收稿日期: 2009-11-06

化^[18], 即:

$$\gamma^{1/4} = \gamma_{\infty}^{1/4} - k_1/M_n$$

式中: γ_{∞} ——无穷大分子质量时的表面张力;

k_1 ——常数。

上式是由 Macleod's 关系式直接得到的, 另外的经验公式为^[16]:

$$\gamma = \gamma_{\infty} - k_2/M_n^{(2/3)}$$

式中: k_2 为常数。

数均分子质量增加, 表面张力增大。当数均分子质量大于 3000 时, 表面张力约为 1 mN/m。因此, 除了低聚物, 大多数聚合物的分子质量对表面张力的影响通常可以忽略。

与此类似, 聚合物 1、2 间界面张力与聚合物 1、2 的数均分子质量 M_{n1} 、 M_{n2} 的关系为^[16]:

$$\gamma^{1/4} = k_0 - k_3/M_{n1} - k_4/M_{n2}$$

或为:

$$\gamma_{12} = k_0' - k_3'/M_{n1}^{(2/3)} - k_4'/M_{n2}^{(2/3)}$$

式中: k_0 、 k_3 、 k_4 、 k_0' 、 k_3' 、 k_4' 均为常数。

(4) 玻璃化转变

聚合物在玻璃化转变时, 表面张力连续, 但温度系数不连续。 $T < T_g$ (玻璃化转变温度) 时的 $(d\gamma/dT)_g$ 与 $T > T_g$ 时的 $(d\gamma/dT)_r$ 的关系为^[16]:

$$(d\gamma/dT)_g = (\alpha_g/\alpha_r)(d\gamma/dT)_r$$

式中: α_g ——聚合物在玻璃态的等压体热膨胀系数;

α_r ——聚合物在橡胶态(高弹态)的等压体热膨胀系数。

$\alpha_g < \alpha_r$, 并且在玻璃态时的表面张力随温度的变化比橡胶态时小。由于 $-d\gamma/dT$ 通常很小, 因此, 在温度变化范围较小时, 该影响可以忽略。

(5) 熔融结晶转变^[16]

熔融结晶转变对表面张力的影响如下:

$$\gamma_c = (\rho_c/\rho_a)^{\beta} \gamma_a$$

式中: γ_c ——聚合物晶相的表面张力;

ρ_c ——聚合物晶相密度;

ρ_a ——聚合物非晶相密度;

β ——常数, 取值为 3.0 ~4.5;

γ_a ——聚合物非晶相的表面张力。

(6) 化学组成

表面张力取决于表面化学组成和密度^[18]。因此, 一个给定的表面组成对应某一特定的表面张力。部分常见聚合物的表面张力及温度系数如表 1 所示。

1.3 粘土等纳米填料的表面张力

目前, 用来计算低能矿物材料的表面张力是基于接触角的 Van Oss – Good – Chaudhury (VOGC) 等式^[20~22], 该等式适用于组分极性张力 $\gamma^0 < 72$ mN/m 时。VOGC 理论模型假设固体或液体的表面张力分为 3 部分, 即:

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}$$

其中 $\gamma^{AB} = 2(\gamma^{\oplus} + \gamma^{\ominus})^{1/2}$

表 1 部分常见聚合物的表面张力及温度系数^[16,19]

材料	20℃ 时表面张力 / mN · m ⁻¹	温度系数 / (mN · m ⁻¹) · K ⁻¹
线性聚乙烯 (PE)	35.7	-0.057
接枝 PE	35.3	-0.067
等规聚丙烯 (PP)	30.1	-0.058
聚异丁烯	33.6	-0.064
聚苯乙烯 (PS)	40.7	-0.072
聚氟乙烯	36.7	
聚偏氟乙烯	30.3	
聚四氟乙烯	20	-0.058
聚氯乙烯	41.5	
聚偏氯乙烯	45.0	
聚乙烯醇	36.5	-0.066
聚甲基丙烯酸	41.0	-0.077
聚丙烯酸乙酯	37.0	-0.077
聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)	41.1	-0.076
聚氧化乙烯	42.9	-0.076
聚对苯二甲酸乙二酯	44.6	-0.065
聚酰胺 (PA) 66	46.5	-0.065
PA12	40.7	
PA6	38.4	
聚碳酸酯	34.2	-0.04
聚二甲基硅氧烷	19.8	-0.048
聚醚醚酮	42.1	

式中: γ^{LW} ——表面张力的 Lifshitz van der Waals 部分;

γ^{AB} ——表面张力的极性部分;

$\gamma^{\oplus}$ ——极性表面张力的电子受体(路易斯酸)部分;

$\gamma^{\ominus}$ ——极性表面张力的电子供体(路易斯碱)部分。

通常, 蒙脱土 (MMT)、云母等大多数纳米无机粒子的 $\gamma^{\ominus} > 28$ mN/m, 因此, 它们是亲水性的。除滑石粉外, 烷基伯铵阳离子对无机粒子表面张力的 Lifshitz van der Waals 部分和 $\gamma^{\oplus}$ 值影响较小, 但使得 MMT 的 $\gamma^{\ominus}$ 值产生显著变化, 烷基分子链越长, $\gamma^{\ominus}$ 值越小。烷基分子链含 15 个碳原子时, $\gamma^{\ominus}$ 值降为 0。而烷基季铵盐对 MMT 的 $\gamma^{\ominus}$ 值的影响则相对较小^[23], 如表 2 所示。

表 2 季铵盐阳离子交换前后 MMT 和锂皂石的表面张力^[22]

材料	阳离子交换剂	γ^{LW} / mN · m ⁻¹	$\gamma^{\oplus}$ / mN · m ⁻¹	$\gamma^{\ominus}$ / mN · m ⁻¹
MMT	未处理	40.7 ±1.4	1.5 ±1.0	29.2 ±3.2
	四甲基铵	41.5	3.0	12.9
	三甲基铵	43.2	2.8	16.9
	十六烷基三甲基氯化铵	40.0	0.5	8.7
	三甲基苯基铵	41.3	3.1	9.7
	四乙基铵	41.3	1.5	19.5
锂皂石	未处理	41.3 ±1.8	0.9 ±0.5	24.2 ±1.2
	四甲基铵	44.4	1.5	31.2
	十六烷基三甲基氯化铵	43.0	0.6	24.7

1.4 动力学因素对纳米无机粒子选择性分布的影响

动力学因素与共混过程和聚合物的粘度有关。当两种聚合物与纳米无机粒子共混时, 因为聚合物熔体粘度较大,

动力学因素对聚合物相区的形状、尺寸及纳米无机粒子的分布、分散程度有较大影响。

(1) 共混过程

两种聚合物与纳米无机粒子共混时,共混物组分的添加顺序非常关键。对所有组分同时加入的共混过程而言,如果一种聚合物的熔点显著低于另一种聚合物,即使这种聚合物与纳米无机粒子没有更强的相互作用,纳米无机粒子也可能优先分散在这种聚合物基体中,此时的分布与热力学平衡态时的分布不同,因此,纳米无机粒子将存在迁移或不迁移至首选相或界面两种可能。另外一种情况是,如果先将纳米无机粒子与一种聚合物混合后再加入另外一种聚合物,纳米无机粒子有可能从一相迁移到另外一相来达到其分布的平衡,这就包含了纳米无机粒子在共混物内的迁移。

最早研究纳米无机粒子在共混物中迁移时所采用研究手段是将纳米无机粒子与低亲和力的聚合物预先混合,然后加入高亲和力的聚合物^[24-26]。

L. Elias 等^[13]选择 PP/PS/二氧化硅共混物作为研究对象,研究了共混顺序对二氧化硅分布的影响。他们将 PP 先与二氧化硅共混再与 PS 混合,结果表明,在几分钟的共混时间内,亲水的二氧化硅从 PP 中全迁移到 PS 中。

F. Gubbels 等^[27-29]先将炭黑与 PS 共混,然后加入 PE,研究了炭黑(CB)在 PS/PE(45/55)共混物中的分布情况。结果发现,随着共混时间的增加,CB 越过界面向 PE 相迁移的趋势增加,如果在适当时间停止共混,并冷却共混物熔体,CB 将以非平衡态停留在界面。

总之,通过使纳米无机粒子在与之相互作用有差别的两相间迁移而导致纳米无机粒子分布在两相界面,并利用这种非平衡态(在界面聚集)的方法,可称为动力学控制。另一方面,如果通过表面化学处理使得纳米无机粒子的表面极性与聚合物相匹配,使之分布在界面时为热力学平衡态,则共混时间对其影响不大。因此,如果需要纳米无机粒子位于特殊位置(如界面),应采用动力学因素控制。

(2) 粘度

在聚合物熔体类的粘性媒介物中,动力学效应与聚合物的剪切粘度直接相关,然而目前还没有开展剪切粘度对纳米无机粒子分布位置影响的系统研究。

F. Gubbels 等^[27]在研究动力学和热力学控制的 CB 在 PE/PS 合金中的选择性分布时认为,当纳米无机粒子处在粘性较大的相中时,其迁移较为缓慢,但粘度变化的同时,热力学相互作用也在改变,因此很难说明问题。

Feng Jiyun 等^[8]研究了 PP/PMMA/CB 体系。结果表明,只有当粘度比为 1 时,CB 才分布在 PMMA 中。当 PMMA 粘度大于 PP 基体时,CB 主要分布在两相界面或 PP 相中。

J. Clarke 等^[30-31]也报道了 CB 填充体系的这种粘度效应。他们发现,正常工艺条件下 CB 分布在粘度较小的相中。他们认为界面能因素只有在粘度比约等于 1 的情况下才起决定作用。

因此,粘度强烈影响纳米无机粒子的分布位置,但是很难得到准确的解释。实际上,很难将动力学效应及热力学效应隔离开来解释。共混是一个动态的过程,此时两相聚合物为熔融态,还包含形态的演化及纳米无机粒子的加入、分散、迁移、分布等。局部与暂时的粘度改变是巨大的,要定量分析几乎不可能,除非特定的体系。而且考虑到共混是一个过程,研究形态的演化而不是某一特定时间的形态则更为复杂。更为特殊的是,还须考虑对聚合物的粘度及界面的移动等有影响的填料的解聚、剥离等状态。

2 纳米无机粒子迁移机理

L. Elias 等^[32]讨论了纳米无机粒子在聚合物共混物各相间迁移的 3 种机理。第 1 种为纳米无机粒子的布朗运动(自扩散)。半径为 α 的球形纳米无机粒子在温度为 T 、粘度为 η 的聚合物熔体中的扩散系数 D_0 可表示为:

$$D_0 = k_B T / 6 \pi \eta \alpha$$

式中: k_B 为波尔兹曼常数。

因此,一个纳米无机粒子移动到约等于其半径的距离 α 时需要的时间 t_D 为: $t_D = \alpha^2 / D = 6 \pi \eta \alpha^3 / k_B T$

假设纳米无机粒子聚集体的 $\alpha \approx 100$ nm, 当 $\eta = 2.5 \times 10^3$ Pa · S (PP 的粘度)、 $T = 473$ K 时, $t_D \approx 7500$ s。这个粗略的计算表明,纳米无机粒子通过布朗运动进行扩散需要的时间远超过共混时间(约几分钟)。因此,由于聚合物熔体的高粘度,纳米无机粒子很难通过布朗运动在静态的聚合物熔体中发生迁移。

第 2 种机理为纳米无机粒子在剪切场作用下可能的移动。共混过程中,纳米无机粒子与分散相在剪切场作用下发生移动,因此纳米无机粒子与分散相液滴之间可发生碰撞。碰撞频率可通过下式计算:

$$C = 8 \dot{\gamma} \phi / \pi$$

其中: C ——液滴碰撞的频率;

$\dot{\gamma}$ ——剪切速率;

ϕ ——分散相的体积分数。

L. Elias 等^[32]发现纳米无机粒子可以从基体迁移到分散相液滴,但这不是唯一的迁移方式,从分散相迁移到基体也是可能的,但该迁移过程很缓慢,且不彻底。J. R. Austin 等^[33]观察到 MMT 从 PP 分散相向马来酸酐接枝(乙烯/丙烯)共聚物的迁移。这表明纳米无机粒子运动是聚合物液滴内部的速度场导致,并且依靠纳米无机粒子与液滴碰撞类似的机理,纳米无机粒子可能穿越界面并最终移动到基体。

第 3 种机理为当两个液滴碰撞时,纳米无机粒子可能停留在液滴碰撞区。在这种情况下,聚合物液滴的聚集对纳米无机粒子的迁移有影响。其有效性取决于液滴的尺寸及可变形程度,高度变形的液滴可能使纳米无机粒子更容易在界面被捕获。由于在聚合物共混物中聚合物液滴碰撞的几率非常高,所以这种机理的影响不可忽略。

上述机理与纳米无机粒子在不同聚合物熔体中的运动有关。此外,还必须考虑到表面效应。当纳米无机粒子从一

相移动到另外一相时要经过界面, 意味着吸附在纳米无机粒子表面的大分子链要解吸附, 同时吸附另外一种聚合物的分子链(相互作用力更强)。如果解吸附的能垒过高, 这个过程将需要一定的时间, 因此, 纳米无机粒子将在界面停留一段时间^[34]。相对于聚合物溶液体系而言, 聚合物共混物熔体在纳米无机粒子表面吸附竞争的研究较少, 但须考虑其影响, 因为这一阶段对描述迁移的整个过程至关重要^[35-37]。同时, 由于纳米无机粒子的存在, 聚合物的表面张力在几个纳米的尺度范围内可发生改变, 因此还需要进一步研究。

3 结语

随着纳米科技的发展, 聚合物纳米复合材料的研究得到了大量的关注。具有不同形状(球形、纤维、板状)的纳米无机粒子在聚合物合金中的选择性分布和迁移将影响聚合物共混物的形态和性能。控制纳米无机粒子的分布有助于共混物形态与性能的控制。获得稳定的具有优异的热学、力学和流变性能的纳米复合材料一直是一个尚待解决的问题^[38-41]。因此, 研究纳米无机粒子在聚合物共混物中的选择性分布与迁移机理及影响其分布和迁移的因素具有重要的实用价值。

参考文献

[1] Liu Yiqun, et al. Polymer, 2006, 47: 7731 - 7739.
[2] Lee H S, et al. Polymer, 2005, 46: 11 673 - 11 689.
[3] Kelnar I, et al. Polymer, 2007, 48: 5 332 - 5 339.
[4] Krasovitski B, et al. J Adhes, 2005, 81: 869 - 880.
[5] Joung Sook Hong, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108: 565 - 575.
[6] Zhang C, et al. Materials Letters, 1998, 36: 186 - 190.
[7] Andreas Go ¨del, et al. Macromol Rapid Commun, 2009, 30: 423 - 429.
[8] Feng Jiyun, et al. Polym Eng Sci, 2003, 43(5): 1 058 - 1 063.
[9] Masayuki Kawazoe, et al. Macromolecules, 2008, 41: 2931 - 2937.
[10] Joung Sook Hong, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108: 565 - 575.
[11] Hong J S, et al. Polymer, 2006, 47: 3 967 - 3 975.
[12] Zaikin A E, et al. Colloid J, 2001, 63: 53 - 59.
[13] Elias L, et al. Polymer, 2007, 48: 6 029 - 6 040.
[14] Sumita M, et al. Polymer Bulletin, 1991, 25(2): 265 - 271.

[15] Wu S. Polymer Interface and Adhesion[M] . New York: Marcel Dekker, 1982.
[16] Brandrup J, et al. Polymer Handbook[M] . New York: John Wiley & Sons, 1998.
[17] Menachem Lewin, et al. Polym Adv Technol, 2005, 16: 429 - 441.
[18] van Krevelen D W. Properties of Polymers[M] . Amsterdam: Elsevier, 1976.
[19] 美国科诺工业有限公司. Solid surface energy data (SFE) for common polymers. <http://www.kinochina.com/kinochina-Down-16261>. 2009-07-14.
[20] van Oss C J, et al. Chem Rev, 1988, 88: 884 - 889.
[21] van Oss C J, et al. Langmuir, 1988, 4: 884 - 891.
[22] van Oss C J, et al. Sep Sci Tech, 1989, 24: 415 - 421.
[23] Menachem Lewin, et al. Polym Adv Technol, 2005, 16: 429 - 441.
[24] Hess W M, et al. Rubber Chem Technol, 1967, 40: 371 - 384.
[25] Callan J E, et al. Rubber Chem Technol, 1971, 44(3): 814 - 837.
[26] Sircar A K, et al. Rubber Chem Technol, 1973, 46(1): 178 - 191.
[27] Gubbels F, et al. Chem Mater, 1998, 10(5): 1 227 - 1 235.
[28] Gubbels F, et al. Macromolecules, 1994, 27(7): 1 972 - 1 974.
[29] Gubbels F, et al. Macromolecules, 1995, 28(5): 1 559 - 1 566.
[30] Clarke J, et al. Plast Rubber Compos, 2001, 30: 39 - 44.
[31] Zhou Ping, et al. J Appl Polym Sci, 2007, 103: 487 - 492.
[32] Elias L, et al. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 2008, 46: 1 976 - 1 983.
[33] Austin J R, et al. Polym Eng Sci, 2006, 46(11): 1 491 - 1 501.
[34] Zaikin A E, et al. Polym Sci Ser A, 2007, 49: 328 - 336.
[35] Csempesz F, et al. Colloid Surf A Physicochem Eng Asp, 1998, 141: 419 - 424.
[36] Stark R, et al. Macromolecules, 2007, 40: 4 088 - 4 091.
[37] David K, et al. Surf Sci, 2007, 601: 1 781 - 1 788.
[38] Douglas L, et al. MRS Bull, 2007, 32: 323 - 327.
[39] Manias E, et al. Chem Mater, 2001, 13: 3 516 - 3 523.
[40] Yuan Q, et al. Polymer, 2006, 47: 4 421 - 4 433.
[41] Chrissopoulou K, et al. Polymer Sci(Part B) : Polym Phys, 2008, 46: 2 683 - 2 695.

STUDY ON MECHANISM OF SELECTIVE LOCALIZATION AND MIGRATION OF INORGANIC NANOPARTICLE IN POLYMER BLENDS

Yu Jie^{1,2}, Hu Shijun^{1,2}, Guo Jianbing^{1,2}, He Min^{1,2}, Qin Shuhao²

(1. National Engineering Research Center for Compounding and Modification of Polymeric Materials, Guiyang 550014, China;
2. College of Materials and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550003, China)

ABSTRACT The determinant factors of selective localization of inorganic nanoparticles in polymer blends are summarized and a particular emphasis is given on the thermodynamic wetting of the inorganic nanoparticles by the polymeric phases and kinetic control of the filler localization directly linked to the rate of the mixing process. Three possible mechanisms of migration of inorganic nanoparticles are introduced.

KEYWORDS polymer blends, inorganic nanoparticles, selective localization, migration