

聚合物合金相容性的预测和表征

叶佳佳 杨青芳 张爱军 梁建锋

(西北工业大学理学院应用化学系,西安 710072)

摘要 介绍混合焓变原则和溶解度参数原则等预测聚合物合金相容性的方法,以及表征聚合物合金相容性的方法,如共同溶剂法、玻璃化转变温度法、稀溶液粘度法、显微镜法、红外光谱法、超声波技术和小角中子散射法等。指出多种表征方法的综合应用可使聚合物合金相容性的评价结果更加准确可靠。

关键词 聚合物合金 相容性 相容性预测 相容性表征

现代科学技术的发展要求聚合物材料具有多方面的综合性能,将已有的聚合物材料进行共混制备聚合物合金可使不同聚合物的特性优化组合于一体,从而明显改进原聚合物材料性能或赋予其崭新性能,现已成为聚合物材料开发和利用的主要方向之一。

聚合物之间的相容性是决定聚合物合金性能的关键,是研究聚合物合金结构与性能关系的基础,因而预测和表征聚合物间的相容性就显得十分重要。

1 聚合物合金相容性的预测

1.1 混合焓变原则

将两种聚合物混合时,形成相容体系的热力学条件是: $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0$,其中 ΔG_m 为混合自由能, ΔH_m 、 ΔS_m 分别为混合焓、混合熵。由于聚合物混合时 ΔS_m 变化很小,因此可用 ΔH_m 来判断共混体系的相容性。B. Schneier^[1] 将适用于不同液体溶胀硫化橡胶的热焓变化公式应用于聚合物共混体系,推导出了两组分共混聚合物的混合焓计算公式:

$$\Delta H_m =$$

$$\left[x_1 M_1 \rho \left(\bar{q}_1 - \bar{q}_2 \right)^2 \left[\frac{x_2}{\left(1 - x_1 \right) M_1 \rho + \left(1 - x_2 \right) M_2 \rho} \right]^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

式中: $x_{1,2}$ 、 $\rho_{1,2}$ 、 $M_{1,2}$ ——分别为两组分的摩尔分数、密度和单体单元分子量;

$\bar{q}_{1,2}$ ——两组分的溶解度参数。

ΔH_m 的临界值为 0.0419 J/mol。以 ΔH_m 对聚合物合金体系的不同配比作图,当 ΔH_m 均小于此临界值时,为完全相容体系;当 ΔH_m 均大于此临界值时,为完全不相容体系;当体系 ΔH_m 与临界值相交时,为部分相容体系。刘伯林等^[2] 根据式(1)计算了当聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的质量分数为 2%、4%、6%、8% 时, PET/聚乙二醇(PEG)共混体系的 ΔH_m 值均大于 0.0419 J/mol,从而推算该体系为热力学不相容体系。朱思君等^[3] 采用相同的方法预测了聚醚酮(PESU)/酚酞基聚醚酮(PESU-C)体系的相容性。研究发现,当以 PESU 为组分 1 时,共混体系的 ΔH_m 与临界值相交,即 PESU/PE-SU-C 为部分相容体系;而以 PESU-C 为组分 1 时,共混体系的 ΔH_m 值均在临界值以下,即 PESU/PESU-C 为完全相容体系,所以推断 PESU/PESU-C 体系的相容性与组成有关,PE-

SU/PESU-C 不是完全不相容体系,后文中稀溶液粘度法的表征结果与该预测结果一致。

1.2 溶解度参数原则

J. H. Hildebrand 的溶解度参数原则为^[4]: $\Delta H_m = V_m (\delta_1 - \delta_2)^2 \phi_1 \phi_2$, 其中 ΔH_m 、 V_m 分别为混合焓、混合物总体积, δ_1 、 ϕ_1 分别为两组分的溶解度参数、摩尔体积分数。从热力学角度考虑, $\Delta H_m \rightarrow 0$ 时有利于自发相容过程的进行,所以从 J. H. Hildebrand 的溶解度参数原则公式中可以判断, δ 值接近的合金体系有自发相容的趋势。但是溶解度参数理论仅适用于非极性聚合物合金体系,因为其仅考虑了分子间色散力对 ΔH_m 的贡献,实际上很多聚合物体系分子间的作用力还存在极性基团间的偶极力及氢键的作用。Hansen 建议采用包括上述三种力的三维溶解度参数来判别相容性^[5]。游长江等^[6] 用三维溶解度参数方法预测了聚氯乙烯(PVC)与聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)等 8 种均聚物、PVC 与丁腈橡胶(NBR)等 6 种共聚物的相容性,并指出对于共聚物可以通过调节共聚组成来改变溶解度参数,使两种聚合物在三维空间的距离缩短,以提高共聚物与均聚物的相容性。采用三维溶解度参数来判别相容性,实验的准确性无疑得到了提高,但是由于较为繁琐,使用并不普遍,多数情况下仍采用一维溶解度参数判别相容性,但对于极性聚合物合金,除了看两种聚合物的 δ 值外,还需考虑它们的极性相近。

2 聚合物合金相容性的表征

2.1 共同溶剂法

这种方法是用同一种溶剂将两种聚合物溶解,配制成一定浓度的溶液。在一定温度下放置,如果此溶液可以长期稳定、不发生分层现象,则为相容体系。反之,放置一段时间后若出现分层,则为不相容体系。影响此法实验结果的因素很多,所以这种方法表征的只是在一定聚合物浓度、溶剂种类、温度等条件下聚合物间的相容性。

2.2 玻璃化转变温度(T_g)法

这是表征聚合物间相容性最常使用的方法之一。测定 T_g 的方法有热分析法[主要指差示扫描量热(DSC)法]、动态热机械分析(DMA)法、介电松弛法、膨胀计法等,其中前

两种方法最为常用。假设二元合金体系中两种聚合物的 T_g 分别为 T_{g1} 和 T_{g2} ($T_{g1} < T_{g2}$), 若:

(1) 合金体系只出现一个 T_g , 且 $T_{g1} < T_g < T_{g2}$, 为完全相容体系;

(2) 合金体系出现二个 T_g (T_{g1}' 和 T_{g2}'), 且 $T_{g1}' = T_{g1}$ 、 $T_{g2}' = T_{g2}$, 为完全不相容体系;

(3) 合金体系出现二个 T_g (T_{g1}' 和 T_{g2}'), 且 $T_{g1}' < T_{g1}$ 、 $T_{g2}' < T_{g2}$, 为部分相容体系。

S. W. Kuo^[7] 等采用 DSC 法研究聚乙烯基苯酚 (PVPh) / 聚乙烯基吡咯烷酮 (PVP) 共混物的相容性。不同配比的 PVPh/PVP 共混物均呈单一的 T_g , 表现出单相的特性, 即在整个共混组成范围内 PVPh 与 PVP 都是相容的。其原因可能是 PVPh 的羟基与 PVP 的羰基形成分子间氢键。Guo Tianying 等^[8] 用 DMA 仪分析了苯乙烯/氧化乙烯二元嵌段共聚物 (SbEO) 对尼龙 (PA) 6/聚苯乙烯 (PS) 的增容作用。PA6/PS 的 $T - \lg \delta$ 谱图上显示两个尖锐的 T_g ($T_{g1}' = 35^\circ\text{C}$, $T_{g2}' = 115^\circ\text{C}$), 分别对应 PA6/PS 的 T_g 38.4 $^\circ\text{C}$ 、117 $^\circ\text{C}$, 表明 PA6/PS 为不相容体系。当加入 2 份 SbEO 后, T_{g1}' 移动至 44.5 ~ 52.5 $^\circ\text{C}$ 区域, 且峰型变宽, 这表明 SbEO 大分子迁移至 PA6/PS 界面, 增加了两相的相互作用, 相容性提高, 同时 SbEO 链段上的 $-\text{CH}_2\text{O}-$ 可与 PA6 的 $-\text{NHCO}-$ 形成氢键, 这可能是 T_{g1}' 变化显著的原因。B. Nandan 等^[9] 用熔体挤出方法制备了 PESU/PA6 共混物, 并利用 DMA 仪、DSC 仪研究了它们的相容行为。DMA 测试结果显示, 与 PA6 的 T_g 相应的损耗角正切峰位于 60 $^\circ\text{C}$, 并不随共混物组成而变, 表明 PESU/PA6 共混物是不相容的。DSC 结果表明, 将 PA6 与 PESU 共混时, PESU 影响了 PA6 的结晶和熔化行为。另外如纳米聚氨酯/环氧树脂互穿网络体系^[10]、PVC/聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)^[11] 等聚合物合金体系也可用 T_g 法来研究相容性。

如果合金体系中两种聚合物的 T_g 比较接近, 或合金体系中一种聚合物的含量很少, 或某些结晶的聚合物合金由于结晶使非晶区含量相对减少, 这时使用 T_g 法判断相容性是有困难的^[6]。

2.3 稀溶液粘度 (DSV) 法

DSV 法不需要复杂的仪器, 操作简便, 而且可以表征 T_g 相近的聚合物合金的相容性^[12-13]。当聚合物合金溶解在某种共同溶剂中形成共混物溶液时, 组分间的相互作用 (吸引或排斥) 将对溶液粘度产生影响。DSV 法就是通过溶液粘度的变化来表征聚合物之间的相容性。目前文献报道的 DSV 法的判据有^[14-16]: 稀溶液粘度 - 聚合物共混组成曲线、实验所测溶液和理想混合溶液特性粘度之差 ($\Delta\eta$)、热力学参数 (α)、修正的热力学参数 (β)、实验所测溶液与理想混合溶液总粘度相互作用参数之差 (Δb_m) 及其修正值 ($\Delta b_m'$) 等。V. N. Kuleznev 等^[17] 的研究表明, 溶液的粘度可以揭示聚合物合金溶液的相容程度。在不同溶液浓度下, 以粘度对聚合物的组成作图, 如果呈线性关系, 则表明聚合物之间达到了分子水平的完全相容; 如果呈非线性关系, 则为部分相容; 如

果呈现 “S” 形曲线, 表明两种聚合物完全不相容。Y. P. Singh 等^[18] 在研究中发现, PMMA/聚乙烯醇 (PVA) 体系的绝对粘度与组成呈线性关系; PVC/PVA 呈非线性关系; 而 PMMA/PS 体系则呈现 “S” 形曲线, 表明三种体系的相容性依次变差。

R. García 等^[15] 提出的 $\Delta[\eta]_m$ 判据为: 定义 $\Delta[\eta]_m = [\eta]_m^{\text{exp}} - [\eta]_m^{\text{id}}$, 推算出 $[\eta]_m^{\text{id}} = [\eta]_1 w_1 + [\eta]_2 w_2$, 其中 $[\eta]_m^{\text{exp}}$ 、 $[\eta]_m^{\text{id}}$ 、 $[\eta]_2$ 分别为实验所测溶液、理想混合溶液和聚合物组分溶液的特性粘度, $w_{1,2}$ 为两聚合物组分的质量分数, 将 $[\eta]_m^{\text{id}}$ 与 $[\eta]_m^{\text{exp}}$ 进行比较, 若 $\Delta[\eta]_m \geq 0$ 时, 聚合物分子间的相互作用表现为吸引, 两种聚合物相容; 若 $\Delta[\eta]_m < 0$ 时, 聚合物分子间的相互作用表现为排斥, 两种聚合物不相容。朱思君等^[3] 采用 DSV 法预测 PESU/PESU-C 体系为部分相容体系, 实验结果与混合焓变原则预测结果相同。

2.4 显微镜法

相差显微镜原理是使光的直射振动对衍射振动周相移动 $\pi/2$, 将物体内微小的周相差转变为相的亮度差, 因而使透明物体的可见度大为改善^[19], 分辨率可达 1 μm 。只要两相的折光指数存在微小差异就可以观察到不相容体系的分离形态。电子显微镜法主要指透射电镜 (TEM) 法和扫描电镜 (SEM) 法, TEM 的分辨率小于 10 nm, 配以适当的染色技术, 可成为观察相区尺寸、形状和相界面最直观的方法。

2.5 红外光谱 (IR) 法

相容性很好的合金体系的 IR 谱图会偏离单组分 IR 谱图的平均值。因为不同聚合物之间存在较强的相互作用, 导致有关基团的红外吸收谱带发生移动或峰形不对称加宽。但不能从其偏离程度相应地预测其相容程度, 所以这种方法只可以定性研究聚合物间的相容性。IR 法可以发现聚合物合金中氢键的存在, 进而表征相容性^[20]。Chung Taishung 等^[21] 利用 FTIR 测定了纯 PA 膜和聚苯并咪唑 (PBI) /PA (80/20) 膜中羰基的伸缩振动, 发现共混膜的波峰从 1471 cm^{-1} 移至 1730 cm^{-1} , 这种迁移表明在共混膜中存在着分子间氢键的相互作用, 同时共混体系的热分析和力学分析表明, 此体系为相容体系。

使用 IR 法还可以表征互穿网络、反应增容等聚合物共混技术中新基团或价键的生成, 进而表征聚合物合金的相容性。Chen Yingzi 等^[22] 用超声波处理 PP/(乙烯/丙烯/二烯) 共聚物 (EPDM), FTIR 分析表明, 721 cm^{-1} 处为 $[\text{CH}_2]_n$ ($n \geq 4$) 的吸收峰, 从而表征了 EPDM 原位接枝到 PP 分子链上所起的增容剂作用, 使相容性增加; DSC 分析也表明 EPDM 与基体 PP 的相容性增加。

2.6 其它表征方法

除了以上方法外, 超声波技术^[18,23]、小角中子散射 (SANS)^[24] 法、X 射线衍射^[25-26] 法、核磁共振 (NMR) 法^[27-29] 等也可用于聚合物合金相容性的表征。超声波技术是通过测量超声波速度及聚合物合金对超声波的吸收系数

来表征相容性。判断依据为:穿过相容聚合物合金的超声波速度与合金的质量组成呈线性关系,而穿过不相容聚合物合金的超声波速度则大大偏离线性关系;聚合物合金对超声波的吸收系数与质量组成的曲线只有一个最大或最小值时为相容体系,出现多个最大或最小值时则为不相容体系。M. A. Sidkey 等^[23]用超声波技术研究了聚氨酯(PUR)/NBR、PUR/天然橡胶(NR)等几种固体橡胶合金体系的相容性,发现结果与DSC、SEM分析结果吻合,并认为超声波技术可以作为表征聚合物合金相容性的一种新技术。SANS法可以用于固态聚合物分子链的均方末端距及均方回转半径的直接测定。例如对于PMMA/(苯乙烯/丙烯腈)共聚物(SAN)合金体系,发现当SAN中丙烯腈含量为28.7%时,用SANS法测得合金体系中SAN的均方末端距与在稀溶液中无干扰条件下的值相近,证明SAN无规分散在PMMA中,属于热力学相容体系。而在PMMA/聚 α 甲基苯乙烯(PMS)合金体系中测得PMS的均方末端距比在稀溶液情况下的值大16倍,证明两者是不相容体系^[24]。X射线衍射法则主要用于测定合金组分的结晶度,由于结晶度与合金体系分子间的相互作用相联系,从而可以用来表征相容性。NMR法则通过测量¹H自旋-晶格弛豫时间等参数来确定聚合物合金的相互作用,进而判断其相容性。

3 结语

从理论上预测并初步判断聚合物合金的相容性,可以为聚合物合金的开发和使用提供前提准备,因而十分有意义。聚合物合金相容性的表征方法中, T_g 法是一种简便易行且最常用的方法之一,但是如果合金体系两种聚合物的 T_g 比较接近,或合金体系中一种聚合物的含量很少,或者对于某些结晶的聚合物合金, T_g 法判断相容性比较困难。DSV法不需要复杂的仪器,操作简便,而且聚合物合金在溶液中可能实现分子水平上的混合,可以减少固态聚合物合金由于扩散延迟而很难达到真正热力学平衡的问题,即此法结果不受聚合物合金形态、结晶度的影响,加之DSV法可以表征 T_g 相近的聚合物合金的相容性,因而很值得推广应用。借助IR分析可以为聚合物合金的相容性提供聚合物彼此之间相互作用存在的证据。NMR和电子显微技术则能在某种小尺度上评价聚合物合金的相容性。不仅如此,一些新的技术也

日益被用于聚合物合金相容性的表征,如超声波技术、SANS、X射线衍射法等。不同的测试方法可能导致不同的相容性表征结果,多种测试方法的综合应用可以使聚合物合金相容性的评价结果更加准确可靠。

参考文献

- [1] Schneier B. J Appl Poly Sci, 1973, 17(10): 3 175 - 3 185.
- [2] 刘伯林,等. 东华大学学报:自然科学版, 2001, 27(5): 1 - 3.
- [3] 朱思君,等. 功能高分子学报, 2005, 18(3): 465 - 468.
- [4] Hildebrand J H, et al. The solubility of non-electrolytes[M]. New York: Dover, 1964.
- [5] 封朴. 聚合物合金[M]. 上海: 同济大学出版社, 1997: 33 - 34.
- [6] 游长江,等. 高分子材料科学与工程, 2001, 17(1): 162 - 165.
- [7] Kuo S W, et al. Macromolecules, 2001, 34(15): 5 224 - 5 228.
- [8] Guo Tianying, et al. Eur Polym J, 2001(37): 241 - 246.
- [9] Nandan B, et al. J Therm Anal Calorim. 2001, 64(2): 529 - 537.
- [10] 贾庆明,等. 科学通报, 2006, 51(1): 21 - 24
- [11] Kamira Aouachria, et al. Polymer Testing, 2006, 25(8): 1 101 - 1 108.
- [12] 蒋文华,等. 化学物理学报, 1999, 12(1): 117 - 122.
- [13] 朱平平,等. 功能高分子学报, 1997, 10(3): 436 - 442.
- [14] Wanchoo R K, et al. Eur Polym J, 2003, 39(7): 1 481 - 1 490.
- [15] García R, et al. Eur Polym J, 1999, 35(1): 47 - 55.
- [16] Mathew M, et al. Polymer, 1998, 39(25): 6 235 - 6 241.
- [17] Kuleznev V N, et al. Eur Polym J, 1978, 14(6): 455 - 461.
- [18] Singh Y P, et al. Eur Polym J, 1983, 19(6): 535 - 541.
- [19] 罗川南,等. 化工科技, 2002, 10(5): 44 - 48.
- [20] 谷晓昱,等. 高分子材料科学与工程, 2004, 20(1): 5 - 8.
- [21] Chung Taishung, et al. Polym Eng Sci, 1990, 30(1): 1 - 6.
- [22] Chen Yingzi, et al. Polymer, 2005, 46(18): 7 707 - 7 714.
- [23] Sidkey M A, et al. Materials Chemistry and Physics, 2002, 74(1): 23 - 32.
- [24] 姜胶东. 高分子通报, 1993(3): 178 - 184.
- [25] Lai Juinyih, et al. Separation Sci and Technol, 1995, 30(3): 461 - 476.
- [26] Tsuyoshi Furukawa, et al. Polymer, 2007, 48(6): 1 749 - 1 755.
- [27] Tavares M I B, et al. Polymer Testing, 2000, 19(4): 399 - 404.
- [28] Asano A, et al. Macromolecules, 2002, 35(23): 8 819 - 8 824.
- [29] 刘灿强,等. 塑料工业, 2005, 33(5): 1 - 4.

FORECAST AND CHARACTERIZATION OF THE POLYMER ALLOYS COMPATIBILITY

Ye Jiajia, Yang Qingfang, Zhang Aijun, Liang Jianfeng

(Department of Applied Chemistry, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710072, China)

ABSTRACT Several forecasting methods of compatibility between polymers such as polymer heat of mixing and solution parameter were discussed, and the characterization methods of compatibility including co-solvent, T_g method, dilute solution viscosity, microscopic analysis, IR, ultrasonic techniques, small angle neutron scatter method and so on were also mentioned. It was pointed out that the integrated application of characterization methods could keep the compatibility estimate results of polymer alloys exact and credible.

KEYWORDS polymer alloy, compatibility, compatibility forecast, compatibility characterization