

文章编号: 1005 - 8893 (2004) 02 - 0018 - 05

部分相容聚合物共混体系相容程度的一种表征方法^{*}

张 伟^{1,2}, 林明德¹, 俞 强¹

(1. 江苏工业学院 材料科学与工程系, 江苏 常州 213016; 2. 南京工业大学 材料学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 在对聚合物共混体系相容性表征的常用方法进行简单综述的基础上, 介绍了通过测定共混体系中组分玻璃化转变温度的变化计算共混聚合物之间相互作用参数的方法。该方法将 Flory - Huggins 溶液热力学理论应用于聚合物共混体系, 处理过程简单, 适用性强, 可以较好地表征聚合物合金的相容性。

关键词: 聚合物合金; 相容性; 部分相容; Flory - Huggins 参数; PC/ABS 合金

中图分类号: TQ 323.4

文献标识码: A

聚合物合金以其优异的综合性能受到人们的广泛关注和重视。近 20 年来, 聚合物合金的产量以远高于通用塑料的发展速度高速增长。在欧美发达国家, 聚合物合金的产量在塑料产量中已经占到 20% ~ 30%。

在现有的聚合物中, 热力学上完全相容的种类很少, 大多数聚合物的共混物是热力学不相容体系, 具有分散相形态。这种共混体系的物理机械性能取决于分散相的分散程度以及相界面之间的结合力。如果共混物中分散相的分散程度不高, 与基体树脂间缺乏附着力 (即不相容), 共混物在受到载荷作用时极易产生应力集中现象, 导致材料的物理机械性能劣化。通过对聚合物进行化学改性, 或者引入增容剂对聚合物共混组分进行相容化处理, 可以使分散相形成细小均匀的分散, 并且在相界面之间形成牢固结合。这种部分相容共混体系不但具有两种共混聚合物组分的优点, 而且还可能会表现出原有树脂所不具备的一些优异性能^[1]。

对于聚合物合金的制备, 合金组分之间的相容性是关键因素。因此近年来相容性已成为聚合物共混体系研究的一项重要内容, 而对相容性进行精确的表征则是研究聚合物共混体系的基础。本文首先对聚合物相容性表征的一般方法进行简单的综述, 然后介绍一种通过测定共混合金组分玻璃化转变温

度来计算聚合物相互作用参数, 并由此定量表征共混组分相容性的方法。这种方法比较适合于部分相容聚合物共混体系相容性的表征。

1 聚合物相容性表征的一般方法

1.1 聚合物共混物的分散形态

扫描电子显微镜和透射电子显微镜已广泛用于观察和分析聚合物共混体系的结构与形态。这种方法具有制样简单、分析快速、直观等优点^[2]。电子显微镜照片可以清晰地表现出共混体系内部两相的分散状态以及相界面之间的结合情况, 通过对分散相在基体中的分散形态、尺寸大小以及相界面结构的表征可以对共混体系中组分的相容程度进行定性的评价。近年来随着计算机图象分析技术与电子显微镜的结合, 已经可以使用电子显微镜对聚合物共混体系的分散形态和相容性进行定量的表征。

1.2 共混组分玻璃化转变温度的变化

使用聚合物共混体系中组分玻璃化转变温度的变化表征共混体系相容性的依据, 是这种组分玻璃化转变温度的漂移与组分间形成分子尺度混合的程度有直接关系。当组成共混体系的两聚合物之间形成具有一定程度的分子尺度混合时, 两相之间会有

^{*} 收稿日期: 2003 - 12 - 08

作者简介: 张伟 (1969 -), 男, 江苏南京人, 硕士研究生; 联系人: 俞强。

一定程度的扩散, 这时表现为两个玻璃化转变温度相互靠近, 且靠近的程度取决于分子尺度混合的程度, 即相容性的尺寸。

通常使用示差扫描量热计 (DSC) 测量共混样品中组分玻璃化转变温度的变化。这种方法所需试样量少, 测量速度快。但是在共混组分含量较低或者在有结晶、交联结构存在下, 测量误差比较大。此时可以使用测量动态力学性质的仪器, 例如动态粘弹谱仪, 在较小的振幅下测定样品的储存模量、损耗模量和损耗正切 $\tan \delta$ 随温度变化的情况。根据 $\tan \delta$ 曲线的峰值或者模量曲线发生转折的位置来确定共混组分的玻璃化转变温度。

1.3 红外吸收谱带的漂移

任何具有特征分子结构的聚合物, 在红外光谱图中都会表现为一特定的吸收峰。对于具有一定相容性的共混体系, 由于组分之间具有较强的相互作用, 其所产生的光谱相对于两聚合物组分的谱带而言, 会产生较大的偏离 (谱带频率的移动和峰形的不对称加宽等), 由此表现出共混组分的相容程度。但是红外光谱法的不足之处是聚合物之间相容性的尺寸难以用谱带偏离程度进行定量表征。

1.4 共混体系透光率的变化

一些聚合物共混体系在一定的配比和温度范围内可以形成完全相容的均相体系, 而一旦超出此范围, 则会发生相分离成为两相体系。当共混物由均相体系转变成两相体系时, 其透光率会出现明显改变, 共混样品由透明转变为混浊。通过光学显微镜以及光散射仪可以测定出相转变点, 这种方法就称为浊点法^[3]。该方法经常用于聚合物相容性的理论研究。

1.5 共混体系中相界面层厚度

对于部分相容聚合物共混体系, 尽管共混后仍为两相体系, 但在两相的界面间聚合物会发生一定程度的溶解和扩散, 形成相界面层, 而且界面层的厚度与聚合物的相容程度直接相关。聚合物之间相容性越好, 界面层厚度就越大, 共混物的物理机械性能就越佳。

除了使用透射电子显微镜可以测量共混体系的界面层厚度之外, 近年来学者们相继建立了其它一些精确测量界面层厚度的方法, 例如光散射、中子散射以及正电子湮灭技术。中子散射方法对于界面

层厚度具有极高的分辨率, 测量精度可以达到 0.2 nm, 但是该方法需要对样品进行氘化处理。最近有报道使用一种称为椭圆光度计的仪器来测定共混体系的界面厚度可以大大简化对样品的处理过程及测量的复杂性^[4], 但是它要求聚合物之间折光指数差不应超过 0.02, 并且样品具有极平的表面。

通过测量平衡状态下共混体系中相界面层厚度, 使用 Helfand 等人的理论^[5], 可以计算出聚合物相互作用参数。

$$\chi = \frac{2b}{\sqrt{6}} \left[1 + \frac{\ln 2}{AB} \left(\frac{1}{A} - \frac{1}{B} \right) \right]$$

式中, i 是每个聚合物分子链上链段的数目; b 是 Kuhn 链段长度。由于 Kuhn 链段长度很难通过实验测得, 而链段数目又必须通过聚合物分子链的总长度与链段长度的比值来计算, 因此需要先设定一个近似的链段长度值。该值可以使用根据聚合物分子链上单体单元的范德华体积所计算出的直径来代替。当然由此计算得到的聚合物相互作用参数会出现一定的偏差。

2 计算聚合物相互作用参数的方法

2.1 玻璃化转变温度与组成的关系

对于均相聚合物共混体系中玻璃化转变温度与组成的关系, 经过多年的研究已经建立了许多关联式。Couchman 充分考虑了发生玻璃化转变时比热差所引起的热量变化, 并且在推导中忽略混合焓, 建立了如下关系式^[6]:

$$\ln T_g = \frac{\sum_i w_i C_{pi} \ln T_{gi}}{\sum_i w_i C_{pi}} \quad (1)$$

式中: T_g 为二元聚合物均相共混物的玻璃化转变温度; w_i 、 T_{gi} 分别为聚合物 i 的质量分数及玻璃化转变温度; C_{pi} 为聚合物 i 玻璃化转变时的热容增量。

对 Couchman 公式进行适当处理还可以得到下列简化形式:

$$\sum_i w_i C_{pi} (T_{gi} - T_g) = 0 \quad (2)$$

另外, 根据自由体积理论, 可以推导出适合于均相聚合物共混体系玻璃化转变温度与共混组成的 Gordon - Taylor 方程^[7]:

$$T_g = \frac{T_{gA} + (K T_{gB} - T_{gA}) w_B}{1 + (K - 1) w_B} \quad (3)$$

式中: T_{gA} 、 T_{gB} 分别为组分 A、B 共混前的玻璃

化转变温度; T_g 为共混后的玻璃化转变温度; w_B 为组分 B 的质量分数; $K = k_B/k_A$, 其中 k_A , k_B 分别为聚合物共混体系中组分 A、组分 B 的特征常数。

通过对 Gordon - Taylor 方程进行处理, 还可以得到其它一系列玻璃化转变温度与组分的关系式:

用体积分数 代替质量分数 w

$$T_g = \frac{T_{gA} + (KT_{gB} - T_{gA})}{1 + (K - 1)} \quad (4)$$

取 $K = 1$

$$T_g = T_{gA} + T_{gB} \quad (5)$$

取 $K = T_{gA}/T_{gB}$

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_A}{T_{gA}} + \frac{w_B}{T_{gB}} \quad (6)$$

关系式 (6) 即为著名的 Fox 方程。

通过测定部分相容聚合物共混体系中各组分在共混前后的玻璃化转变温度, 将其代入以上各方程式, 即可计算出共混体系中两相的组成, 并由此做出共混体系中聚合物组分之间相容程度的判断。

以 Couchman 方程为例。将式 (1) 经过重排可写成如下形式:

$$w_1 = 1 - w_2 =$$

$$\frac{C_{p2} (\ln T_{g1,b} - \ln T_{g2})}{C_{p1} (\ln T_{g1} - \ln T_{g1,b}) + C_{p2} (\ln T_{g1,b} - \ln T_{g2})} \quad (7)$$

式中, w_1 和 w_2 分别为聚合物 1 和 2 在以聚合物 1 为主体的相态中所占的表观质量分数; T_{g1} 、 T_{g2} 分别为共混前聚合物 1 和 2 的玻璃化温度; C_{p1} 、

C_{p2} 分别为聚合物 1 和 2 在各自玻璃化转变温度前后的比热差; $T_{g1,b}$ 是共混物中聚合物 1 为主体相态的玻璃化温度。

2.2 聚合物相互作用参数的计算

二元均相共混体系的吉布斯自由能可以表示为如下形式^[8]:

$$\frac{G_m}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + \chi_{12} \phi_1 \phi_2 (m_1 n_1 + m_2 n_2) \quad (8)$$

式中: R 为气体常数; T 为该体系的共混加工温度; n_1 及 n_2 分别为聚合物 1 和 2 的物质的量; ϕ_1 及 ϕ_2 为聚合物 1 和 2 在共混体系中所占的体积分数; m_1 、 m_2 则分别为聚合物 1 和 2 的聚合度, 且 $m_1 = v_1/v_0$, $m_2 = v_2/v_0$ (v_1 、 v_2 分别为聚合物 1

和聚合物 2 的摩尔体积, v_0 为聚合物中一个单分子的假想摩尔体积); χ_{12} 即为共混体系中聚合物相互作用参数 (Flory - Huggins 参数)。

聚合物共混后组分 i ($i = 1$ 或 2) 的化学位可通过对公式 (8) 求偏导得到:

$$\begin{aligned} \frac{\mu_1}{RT} &= \ln \phi_1 + \left(1 - \frac{m_1}{m_2} \right) \phi_2 + m_1 \chi_{12} \phi_2^2 \quad (9) \\ \frac{\mu_2}{RT} &= \ln \phi_2 + \left(1 - \frac{m_2}{m_1} \right) \phi_1 + m_2 \chi_{12} \phi_1^2 \quad (10) \end{aligned}$$

当共混体系达到平衡时, 同一相中各个组分的化学位相同。因而可得到下面两个关系:

$$\mu_1 = \mu_1 \quad (11)$$

$$\mu_2 = \mu_2 \quad (12)$$

由此可将公式 (9) 及 (10) 转变为如下形式:

$$\chi_{12} = \frac{\ln (\phi_1 / \phi_1) + (1 - m_1 / m_2) (\phi_2 - \phi_2)}{m_1 (\phi_2^2 - \phi_2^2)} \quad (13)$$

$$\chi_{12} = \frac{\ln (\phi_2 / \phi_2) + (1 - m_2 / m_1) (\phi_1 - \phi_1)}{m_2 (\phi_1^2 - \phi_1^2)} \quad (14)$$

上两式中, ϕ_1 、 ϕ_2 分别为聚合物 1、聚合物 2 在聚合物 1 主体中的表观体积分数; ϕ_1 、 ϕ_2 分别为聚合物 1、聚合物 2 在聚合物 2 主体中的表观体积分数。

以上两个公式均可用来计算聚合物共混体系中两组分之间的相互作用参数, 而且理论上从 2 式计算所得的结果应该相等。但是由于在玻璃化转变温度的测量过程中存在的实验误差, 2 式计算出的 Flory - Huggins 参数会有一定的偏离。为了避免这种情况, 我们可对公式 (13) 及 (14) 进行平均化处理, 从而得到下式:

$$\begin{aligned} \chi_{12} = & \frac{(\phi_2^2 - \phi_2^2) \left\{ m_2 \ln \frac{\phi_1}{\phi_1} + (m_1 - m_2) (\phi_2 - \phi_2) \right\}}{2 m_1 m_2 (\phi_1^2 - \phi_1^2) (\phi_2^2 - \phi_2^2)} + \\ & \frac{(\phi_2^2 - \phi_2^2) \left\{ m_1 \ln \frac{\phi_2}{\phi_2} + (m_2 - m_1) (\phi_1 - \phi_1) \right\}}{2 m_1 m_2 (\phi_1^2 - \phi_1^2) (\phi_2^2 - \phi_2^2)} \quad (15) \end{aligned}$$

该式中各符号的意义同前。利用公式 (15) 可以计算部分相容聚合物共混体系中聚合物组分间的相互作用参数, 从而可以定量地对共混体系组分的相容性进行表征。但是, 因为 Flory - Huggins 理论

是在热力学平衡状态下所建立起来的，所以将该方法应用到聚合物共混体系时必须考虑该共混体系是否处在热力学平衡状态下。

3 PC/ABS 聚合物合金相容性的表征

PC/ABS 合金体系属于部分相容的聚合物共混体系^[9]。共混体系中相界面间具有良好的粘结并且在应力作用下保持优异的力学性能。研究发现^[10~13]，当 ABS 树脂中的 SAN 共聚物中丙烯腈 (AN) 含量约为 24 % 左右时，PC/ABS 合金具有最优的物理机械性能。许多学者已经从分散相的尺寸、界面张力、界面层厚度、玻璃化转变温度等测量结果说明了在该 SAN 组成时 PC 与 ABS 的相容性最佳^[4,13~15]。我们将以此为例，通过计算 PC 与 ABS 之间相互作用参数随 SAN 组成的变化，对 PC/ABS 合金的相容性进行评价。

实验测得的 PC、ABS 树脂的基本特征参数见表 1。

表 1 PC 与 ABS 树脂的特征参数

	T_g / K	$C_p / J g^{-1} K^{-1}$	m_n	m_n / m_w	$\rho / (g / cm^3)$
PC	427.8	0.240	25 955	2.33	1.203
ABS - 15.2	376.7	0.227	58 930	2.16	0.976
ABS - 20.9	379.6	0.215	53 082	2.27	0.990
ABS - 24.0	378.1	0.231	50 970	3.01	0.991
ABS - 26.9	383.0	0.250	37 892	2.91	1.028
ABS - 30.1	382.4	0.289	49 092	3.17	0.996

说明：密度数据由 25 °C 下比重瓶法测定；分子量数据由 GPC 测定，以聚苯乙烯标样为标准；树脂玻璃转变温度 T_g 及转变前后的 C_p 由 DSC 测定，升温速率为 20 °C/min；表中第一列 ABS 后的数字均指 SAN 相中 AN 的质量分数。

将 PC 与各种不同 AN 含量的 ABS 树脂熔融共混后，测定各共混 PC/ABS 合金中两相的玻璃化转变温度 $T_{g1,b}$ 和 $T_{g2,b}$ ，使用表 1 中的数据，可以计算出共混合金的 Flory - Huggins 参数。结果见表 2。

表 2 PC/ABS 合金体系中聚合物相互作用参数

	$T_{g1,b} / K$	$T_{g2,b} / K$	1	2	12
PC/ABS - 15.2	425.4	379.4	0.943 1	0.956 3	0.019 1
PC/ABS - 20.9	424.9	382.9	0.924 4	0.945 6	0.018 2
PC/ABS - 24.0	421.4	382.6	0.850 8	0.922 5	0.016 9
PC/ABS - 26.9	424.2	385.7	0.915 0	0.943 1	0.018 8
PC/ABS - 30.1	424.2	384.4	0.972 8	0.953 6	0.019 4

说明： χ_1 、 χ_2 由 Couchman 方程计算得到，且 $\chi_2 = 1 - \chi_1$ ， $\chi_{12} = 1 - \chi_1 - \chi_2$ 。

从表 2 可以看出，起初随着 AN 含量增加， χ_{12} 不断减小，在 AN 含量为 24.0 % 时达到最小值。此后随着 AN 含量进一步增加， χ_{12} 则开始不

断增大。该结果表明，当 ABS 树脂中 SAN 相丙烯腈含量为 24 % 左右时，PC/ABS 共混合金的相容性最好。从而与许多通过其它相容性研究方法所得到的结论相吻合^[4,13~15]。

4 结束语

聚合物合金化是当今高分子材料研究最活跃的领域之一，对共混合金相容性进行准确地表征是聚合物共混改性研究过程中必须解决的问题。通过测定共混体系中聚合物组分玻璃化转变温度的变化，并根据 Flory - Huggins 热力学理论计算出共混体系中聚合物相互作用参数，可以对聚合物共混体系的相容性进行精确的表征，而且实验方法简单，应用非常方便。

参考文献：

[1] 林明德，俞强，姜德文，等．尼龙 6 与马来酸酐接枝聚乙烯共混体系的结晶行为、流变行为以及界面状态的研究 [J]．江苏石油化工学院学报，1994，6 (1 - 2)：1 - 8.

[2] Trent T S. Electron Microscopy of PS/PMMA and Rubber Modified Polymer Blends: Use of Ruthenium Tetroxide as a New Staining Agent [J]. J Polym Sci Polym Lett Ed, 1981, 19: 315 - 331.

[3] 吴培照，张留成．聚合物共混改性 [M]．北京：中国轻工业出版社，1996.

[4] Li H, Yang Y, Fujitsuka R, et al. Studies on Miscibility in Polycarbonate/ Poly (styrene - co - acrylonitrile) Blends by Ellipsometry [J]. Polymer, 1999, 40: 927 - 933.

[5] Broseta D, Fredrickson G H, Helfand E, et al. Molecular Weight and Polydispersity Effects at Polymer - Polymer Interfaces [J]. Macromolecules, 1990, 23: 132 - 139.

[6] Couchman P R. Compositional Variation of Glass - Transition Temperature. 2. Application of Thermodynamic Theory to Compatible Polymer Blends [J]. Macromolecule, 1978, 11: 1 156 - 1 162.

[7] 何曼君，陈维孝，董西侠．高分子物理（修订版）[M]．上海：复旦大学出版社，1990.

[8] Kim W N, Burns C M. Thermal Behavior, Morphology, and the Determination of the Flory - Huggins Interaction Parameter of Polycarbonate - Polystyrene Blends [J]. J Appl Polym Sci, 1987, 34: 945 - 967.

[9] Mendelson R A. Miscibility and Deformation Behavior in some Thermoplastic Polymer Blends Containing Poly (styrene - co - acrylonitrile) [J]. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1985, 23: 1 975 - 1 988.

[10] Keitz J D, Barlow J W, Paul D R. Polycarbonate Blends with Styrene/ Acrylonitrile Copolymers [J]. J Appl Polym Sci, 1984, 29: 3 131 - 3 148.

- [11] Cheng T W, Keskkula H, Paul D R. Property and Morphology Relationship for Ternary Blends of Polycarbonate, Brittle Polymers and an Impact Modifier [J]. Polymer, 1992, 33: 1 606 - 1 619.
- [12] Quintens D, Groeninckx G, Guest M, et al. Phase Morphology Characterization and Ultimate Mechanical Properties of 60/40 PC/ SAN Blends: Influence of the Acrylonitrile Content of SAN [J]. Polym Eng Sci, 1991, 31: 1 215 - 1 221.
- [13] Callaghan T A, Takakuwa K, Paul D R. Polycarbonate - SAN Copolymer Interaction [J]. Polymer, 1993, 34: 3 796 - 3 808.
- [14] Callaghan T A, Paul D R. Estimation of Interaction Energies by the Critical Molecular Weight: 1. Blends with Polycarbonates [J]. J Polym Sci, Part B: Polym Phys, 1994, 32: 1 813 - 1 845.
- [15] Kim C K, Paul D R. Interaction Parameters for Blends Containing Polycarbonates: 3. Polycarbonate Copolymers/ Styrene - Based Copolymers [J]. Polymer, 1992, 33: 4 941 - 4 950.

A Method for Characterization of Compatibility in Partly Miscible Polymer - Polymer Blends

ZHANG Wei^{1,2}, LIN Ming - de¹, YU Qiang¹

(1. Department of Materials Science and Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China; 2. College of Materials Science and Engineering, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: The morphology of a polymer blend is mainly determined by the compatibility between components in the polymer blending system. Therefore, the precise characterization of the compatibility in the polymer blending system becomes imperative. Several useful methods for characterization of compatibility in polymer blending systems were briefly reviewed, and the emphasis was put on the introduction of a newly - developed method in which polymer - polymer interaction parameters (Flory - Huggins parameters) could be calculated through a series of equations, based on the measurements on the migration of glass transition temperatures of polymer components in the blending systems. The Flory - Huggins parameters will give a clear and quantitative characterization on the extent of compatibility in the partly miscible polymer - polymer blends, with simple treatments and good applicability.

Key words: polymer alloys; compatibility; partly miscible; Flory - Huggins parameter; PC/ ABS alloy