

SMMA/SMA 共聚物共混物的自由体积的热动态特性 与相分离行为的 PALS 研究^{*}

蒋中英^{1,2,†} 郁伟中³⁾ 黄彦君²⁾ 夏元复²⁾ 马淑新¹⁾

1) 伊犁师范学院物理系, 伊宁 835000)

2) 南京大学物理系, 南京 210093)

3) 清华大学物理系, 北京 100084)

(2005 年 11 月 18 日收到, 2005 年 12 月 12 日收到修改稿)

基于自由体积理论, 利用正电子湮灭寿命谱仪(PALS)分别研究在不同升温速率条件下, 聚苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(SMMA)和聚苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)混合物(30/70)的自由体积参数的温度依赖性, 探索相容共混物相行为的热动态特性. 在 PALS 实验中, 在玻璃化转变温度 T_g 以上, 当结构松弛的弛豫时间与等温停留时间相当, 发现在某一段温度范围内, 共混物的自由体积参数随着温度的变化明显地偏离线性关系. 从自由体积孔的浓度 I_3 值在该段的变化趋势, 初步推断共混物在该温度段经历了相分离的成长阶段.

关键词: 正电子湮没, 正电子素, 聚合物共混物, 相分离

PACC: 7870B, 3610D, 6470P, 6500

1. 引言

近 20 年来, 高分子学者研究发现了一类新的相容共混物, 其中组分间并不存在特殊相互作用, 或者说虽存在, 但并不能影响体系的相容性, 显然体系相容性的驱动力来自于其他因素. 这类体系存在一个共同特征: 共混物诸组分中至少存在一个或多个无规共聚物, 一些彼此不相容的均聚物, 一旦成为无规均聚物, 或者与某一均聚物共混, 在一定组成含量范围内却可得到均相共混物. 一个典型例子是苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)与 PMMA, 它们在一定的 AN 含量范围内是相容的, 但是相应组分的均聚物 PS, PAN, PMMA 彼此均不相容. 类似的例子有苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)与 PMMA 共混等. 目前对这一体系相容性机理的研究提出了两种机理: 一是导致均相体系的驱动力来自于同一均聚物分子内不同单体链段的相互排斥性作用^[1,2]; 二是导致均相体系的驱动力来自共混物中不同组分之间的相互吸引作用^[3]. 而对于 SMMA 与 SMA 的共混物及 SMMA 和 SAN 的共混物此系列含相同聚苯乙烯基共

聚物的共混物的相容性研究和组分间的相互作用研究引起人们的兴趣.

聚合物共混物的物理性能与共混物成分之间的相容性有着很重要的关系. 目前已有的研究共混物相容性的方法有: 一类是测定玻璃化转变温度 T_g , 如体积膨胀法、动态力学法、热分析法、介电松弛法等; 另一类是测定共混物的形态结构, 譬如光学显微镜、电子显微镜法. 无论哪一种方法都存在一定的使用范围和前提条件. 对于实际意义而言, 各种实验方法测得的关于聚合物之间相容性结论具有一定的相对性. 均相和多相只有热力学统计的意义, 并非完全绝对的概念. 是否均相则依赖于鉴定的标准——空间尺度和时间尺度. 对于新发展起来的 e^+ 谱学技术而言, e^+ 作为探针针对高聚物非晶区的低原子密度区域具有优先选择性和极端灵敏性, 因而 e^+ 谱学技术是极少数几种能探测聚合物中原子尺度自由体积的实验技术之一. 正电子注入高分子后, 不断损失能量, 接近热化的正电子从周围环境获得一个电子可形成正电子素原子 $P(e^+e^-)$ (正电子和电子的束缚态). 在聚合物材料中 P_s 优先被原子尺度的自由体积孔洞所局域并在其中湮灭, 测量 P_s 的湮没参

^{*} 新疆维吾尔自治区高等学校科学研究计划(批准号: XJEDU2005127)资助的课题.

[†] E-mail: jiangzhying@163.com

数就得到自由体积孔洞的大小、数量及其分布。虽然 e^+ 谱学应用在聚合物研究中已经近 50 年^[4-10],但目前用 e^+ 谱学研究聚合物的相容性尚处于发展阶段^[10-18]。2002 年 Faupel 等^[19]人首次用正电子湮没寿命谱法研究了共混物 $PMS_{0.5}\text{-co-AN}_{0.5}$ (Luran) $PMMA_{0.95}MA_{0.05}$ (Lucryl) 的自由体积参数随着温度和时间变化关系,确定了该共混体系在玻璃化转变温度之上存在相分离,即该体系存在低临界溶解温度(LCST)相行为,得到了双结点和旋节点的温度,并与 TEM 方法、DSC 方法和光学显微镜法测试结果比较,得出基本一致的结论,为用 PALS 法原位研究聚合物共混物的相行为的热动态特性即研究共混物的高临界溶解温度(UCST)相行为和 LCST 相行为开辟了先河。

本文首次基于自由体积理论,在先前的研究基础^[8,13]上,继续利用正电子湮没寿命谱仪研究在不同升温速率条件下,共聚物混合物 SMMA/SMA(30/

70)的自由体积参数温度的依赖性,探索相容聚合物共混物的相行为的热动态特性。

2. 实验结果与讨论

2.1. 材料准备

聚苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物(SMMA)包含重量百分比为 40% 的聚苯乙烯和聚苯乙烯-马来酸酐共聚物(SMA)包含重量百分比为 7% 的马来酸酐(MA)。它们的化学结构和相关参数见表 1 和图 1。共溶在四氢呋喃溶剂中,经磁力搅拌器搅拌 8h 后,浇铸在聚四氟乙烯盘中,让其自然挥发 7d,然后放在温度为 25℃ 真空干燥箱中,让样品中的溶剂充分挥发,直到样品的质量不变化时,把样品存放在干燥器皿中。所有样品在测试前在干燥器皿中存放 20d。

表 1 SMMA 和 SMA 的化学特性

聚合物	M_w (GPC)/ $1.0^5\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_g/^\circ\text{C}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{min}^{-1}$	材料来源
SMMA	1.00—1.50	101.0	0.100	Aldrich (U.S.A.)
SMA7	2.24	120.0	0.170	Aldrich (U.S.A.)

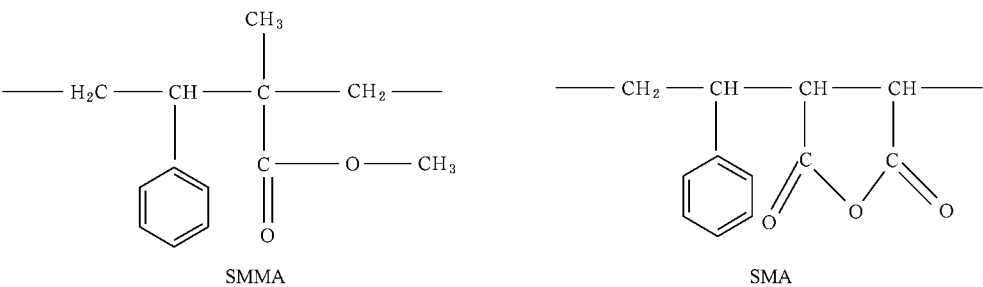


图 1 SMMA 和 SMA 的化学结构

2.2. 正电子湮灭寿命谱仪(PALS)

使用 EG&G ORTEC 快-快符合寿命谱仪,进行了正电子湮灭寿命谱变温测量(实验室为暗室)。在测量中,放射源为以 Ti 为衬底的²²Na 夹心源,源强为 2.0×10^5 Bq。本实验采用的控温系统由程序控温仪、样品室(抽低真空)组成。装入样品后,先用机械泵把样品室抽成真空,时间为 3h。从室温开始测量,测试温度范围为 26—190℃,步长为 10℃;控温精度达 0.2℃。

2.3. 实验条件设置

聚合物的玻璃化转变温度的测量依赖于测量时升温速率,一般升温速率越快,测量的 T_g 值越大,反之,则越小。在本实验中,对 SMMA/SMA(30/70)共混物进行了两种升温速率的 PALS 测量。即一种是取温度点的间隔为 10℃,在每个温度点停留 1h 后开始正电子寿命谱的测量,测量时间为 4h,每个谱的总计数为 1×10^6 左右;另一种是其他条件相同,不同的是在每个温度点停留延长为 20h。

3. 结果与讨论

图 2 显示 SMMA/SMA(30/70) 共混物的正电子素寿命 τ_3 随着温度的变化曲线. 可清楚地看到, 在 30—100℃ 和 100—190℃ 温度范围内, τ_3 值随着温度升高分别以不同的增长速率线性增加, 也就是说自由体积孔的尺寸随着温度的增加而增长. 曲线中的 50℃ 处的拐点对应于该共混物的 β 转变, 这是由于分子链上的侧基苯环运动造成. 在玻璃化转变温度以下和以上, 共混物分别处在塑性状态和橡胶态, 而在橡胶态的自由体积孔的热膨胀率明显地大于在玻璃态的自由体积孔的热膨胀率. 这与高分子均聚物的热膨胀规律完全一致. 把线性交叉点(线性拟合方程如(1)和(2)式)对应的温度定义为共混物的玻璃化转变温度. 由此可得该共混物只有一个玻璃化转变温度, 且为 99.2℃. 由 PALS 方法测定的玻璃化转变温度常比 DSC 结果的 T_g 小 13℃, 可能原因为: 一是玻璃化转变过程是一个松弛过程, 它与测量时间有关, 而 PALS 在每一个温度点停留的时间比 DSC 要长的多; 二是 PALS 是一种微观测试手段, 它比 DSC 方法手段对材料的结构的变化更敏感的缘故.

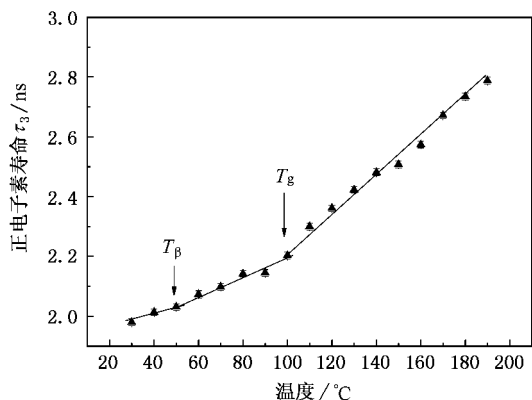


图 2 SMMA/SMA(30/70) 共混物的 o-Ps 寿命 τ_3 随着温度的变化曲线

$$\tau_3(t) = (1.635 \pm 0.007) + (6.05 \pm 0.06) \times 10^{-3}(t + 273) \quad (50-100^\circ\text{C}), \quad (1)$$

$$\tau_3(t) = (1.001 \pm 0.098) + (3.2 \pm 0.28) \times 10^{-3}(t + 273) \quad (100-140^\circ\text{C}). \quad (2)$$

图 3 和图 4 分别呈现了在 30℃ 到 190℃ 的范围内, 每个温度点相差为 10℃, 在每一个测量点弛豫 20h 后所测的正电子素寿命和强度随温度的变化关

系. 比较图 3 和图 2, 可以看出它们的变化曲线具有相似性, 但又有明显的不同. 在图 3 中, 曲线上有四个拐点, 50℃ 的拐点确定为共混物的主链上的苯基扭转运动松弛, 90℃ 的拐点确定为该共混物的玻璃化转变温度 T_g , 比图 2 中拟合得到的 T_g 小 9℃, 这说明在每个测量点停留的时间长短将影响 T_g 的测量值, 测量时间越短与 DSC 的测量值便越接近, 但 PALS 方法升温速率总是远大于 DSC 测量时的升温速率, 且 PALS 是属于等温测量, 且等时测量; 180℃ 处的拐点可看作共混物进入粘流态; 而对于 130℃

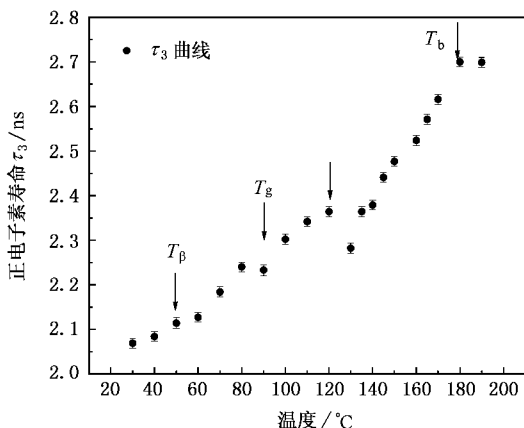


图 3 SMMA/SMA(30/70) 共混物的 o-Ps 寿命 τ_3 随温度的变化关系(在每个测量点弛豫 20h, 测量时间为 4h)

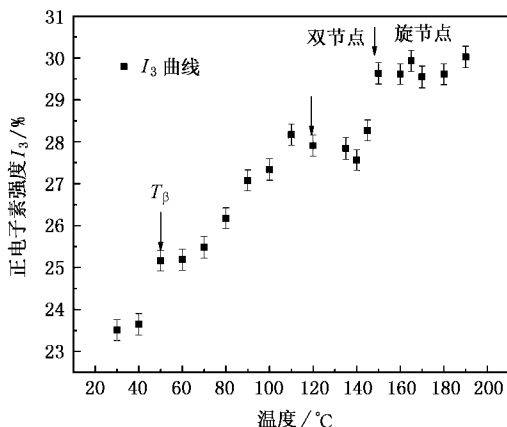


图 4 SMMA/SMA(30/70) 共混物的 o-Ps 强度 I_3 随温度的变化关系(在每个测量点弛豫 20h, 测量时间为 4h)

的突变点, 必须慎重对待. 从 SMMA 和 SMA 共混物结构和相互作用形式来看, 虽然共混物的组分都具有相互排斥作用的共聚物, 但当它们共混后, 组分之间存在特定的相互作用, 使得 SMMA 和 SMA 共混物在一定的混合窗内是相容的, 且随着 SMA 中含 MA

的分量增大,SMMA 和 SMA 的相容性增强^[13].比较图 2 和图 3,可以看到在图 2 在 150℃ 出现偏离均相共混物在橡胶态的孔的线性膨胀规律,而在图 3 中在 130℃ 处 τ_3 值出现大的阶跃下降.通过比较可以看出 τ_3 值随着时间的增加而减小,归功于共混物的均相状态被破坏^[19],其机理还需要进一步的研究.在此,把 130℃ 处可确定为 SMMA/SMA(30/70)的 LCST 行为的相分离临界温度点.这是由于随着温度的升高,高分子的扩散运动加剧,高分子间的距离增大,使得不同分子间的相互作用减弱,相界面增大,最终两相完全分离(从图 4 中 I_3 值的变化曲线可以发现).观察图 4 中的曲线,发现 I_3 有两个阶跃上升的突变点.其中在 50℃ 温度, I_3 的阶跃增大归功于组分中大量的苯基扭转运动开始,而在 110℃ 到 150℃ 的温度区域内, I_3 值的变化经历了逐渐减小和突然增大的过程,把这一过程可看作相分离的成长过程^[19].把 120℃ 处的点称为双结点,150℃ 处的点称为旋节点即两相完全分离的温度点.

根据高分子链运动相关知识,在不同的温度,高分子结构松弛的弛豫时间是不同的,温度越高,高分

子结构松弛的弛豫时间越短.在每一个温度点停留时间为 20h,在 T_g 温度以上,结构松弛的弛豫时间已与等温停留时间相当,可认为所测得的自由体积参数值是在每个温度点材料达到热动态平衡时的值,因此这一温度的自由体积参数可与该温度下共混物处于平衡态的相行为相关联.

4. 结 论

在 PALS 实验,以不同升温速率,测得该共混物 τ_3 值(对应着自由体积孔的尺寸)随着温度的变化关系,确定该共混物都只有一个 T_g ,而且其值是有所不同的,这说明由于玻璃化转变过程是一个松弛过程,它依赖于测量时间.在每一个温度点停留时间为 20h,在 T_g 温度以上,结构松弛的弛豫时间已与等温停留时间相当,从 PALS 测量结果发现在某一段温度范围内,共混物的自由体积参数明显地偏离线性关系.从 I_3 值在该段的变化趋势,认为共混物在该温度段经历了相分离的成长阶段.

[1] Brannock G R , Barlow J W , Paul D R 1991 *J. Polym. Sci. Part B. Polym. Phys.* **29** 413

[2] Fowler M E , Barlow J W , Paul D R 1987 *Polymer* **28** 1177

[3] Feng H Q , Shen L F , Feng Z L 1995 *Eur. Polym. J.* **31** 243

[4] Tao S J 1972 *J. Phys. Chem.* **56** 5499

[5] Eldrup M , Lightbody D , Sherwood J N 1981 *J. Chem. Phys.* **63** 51

[6] Brandt W , Berko S , Walker W W 1960 *Phys. Rev.* **120** 1289

[7] Jean Y C 1990 *Microm. J.* **42** 72

[8] Jiang Z Y , Jiang X Q , Huang Y J *et al.* 2005 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **245** 491

[9] Jiang Z Y , Yu W Z , Xia Y F 2005 *Acta Physica Sinica* (in chinese) **54** 3434 [蒋中英、郁伟中、夏元复 2005 物理学报 **54** 3434]

[10] Hill A J , Zipper M D , Tant M R *et al.* 1996 *J. Phys. : Condens. Matter* **8** 3811

[11] Li H L , Ujihira Y , Nanasawa A , Jean Y C 1999 *Polymer* **40** 349

[12] McCullagh C M , Yu Z , Jamieson A M *et al.* 1995 *Macromolecules* **28** 6100

[13] Jiang Z Y , Jiang X Q , Yang Y X *et al.* 2005 *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* **229** 309

[14] Wästlund C , berndtsson H , Maurer F H 1998 *Macromolecules* **31** 3322

[15] Dlubek G , Pionteck J , Bondarenko V *et al.* 2002 *Macromolecules* **35** 6313

[16] Dlubek G , Taesler C , Pompe G *et al.* 2002 *J. Appl. Polym. Sci.* **84** 654

[17] Liu J , Jean Y C 1995 *Macromolecules* **28** 5774

[18] Wästlund C , Maurer F H J 1997 *Macromolecules* **30** 5870

[19] Günther-Schade K , Schubert D W , Faupel F 2002 *Macromolecules* **35** 9074

Phase behavior and thermal dynamic properties of free volume on SMMA/SMA copolymer blend studied by PALS method^{*}

Jiang Zhong-Ying^{1,2,†} Yu Wei-Zhong³⁾ Huang Yan-Jun²⁾ Xia Yuan-Fu²⁾ Ma Shu-Xin¹⁾

1) *Department of Physics, Yili Normal institute, Yining 835000, China*

2) *Department of Physics, Nanjing University, Nanjing 210093, China*

3) *Department of Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China*

(Received 18 November 2005 ; revised manuscript received 12 December 2005)

Abstract

The temperature dependence of the free volume in SMMA/SMA (30/70) blend was investigated by the positron annihilation life spectroscopy (PALS) at different heating rates according to the free volume theory , and the thermodynamics characteristics of the phase behavior of the polymer blends was also explored . At temperatures above T_g , we found from the positron annihilation life spectra that when the structural relaxation time is comparable with the retention time , the temperature dependence of the free volume parameters obviously departs from the linear relation . Based upon the change tendency of the free volume concentration I_3 with temperature , it is postulated that there is a growing stage of the phase separation in the same temperature range .

Keywords : positron annihilation , positronium , polymer blends , phase separation

PACC : 7870B , 3610D , 6470P , 6500

^{*} Project supported by the Scientific Research Program of the Higher Education Institute of Xinjiang Province , China (Grant No. XJEDU2005127).

[†] E-mail : jiangzhying@163.com