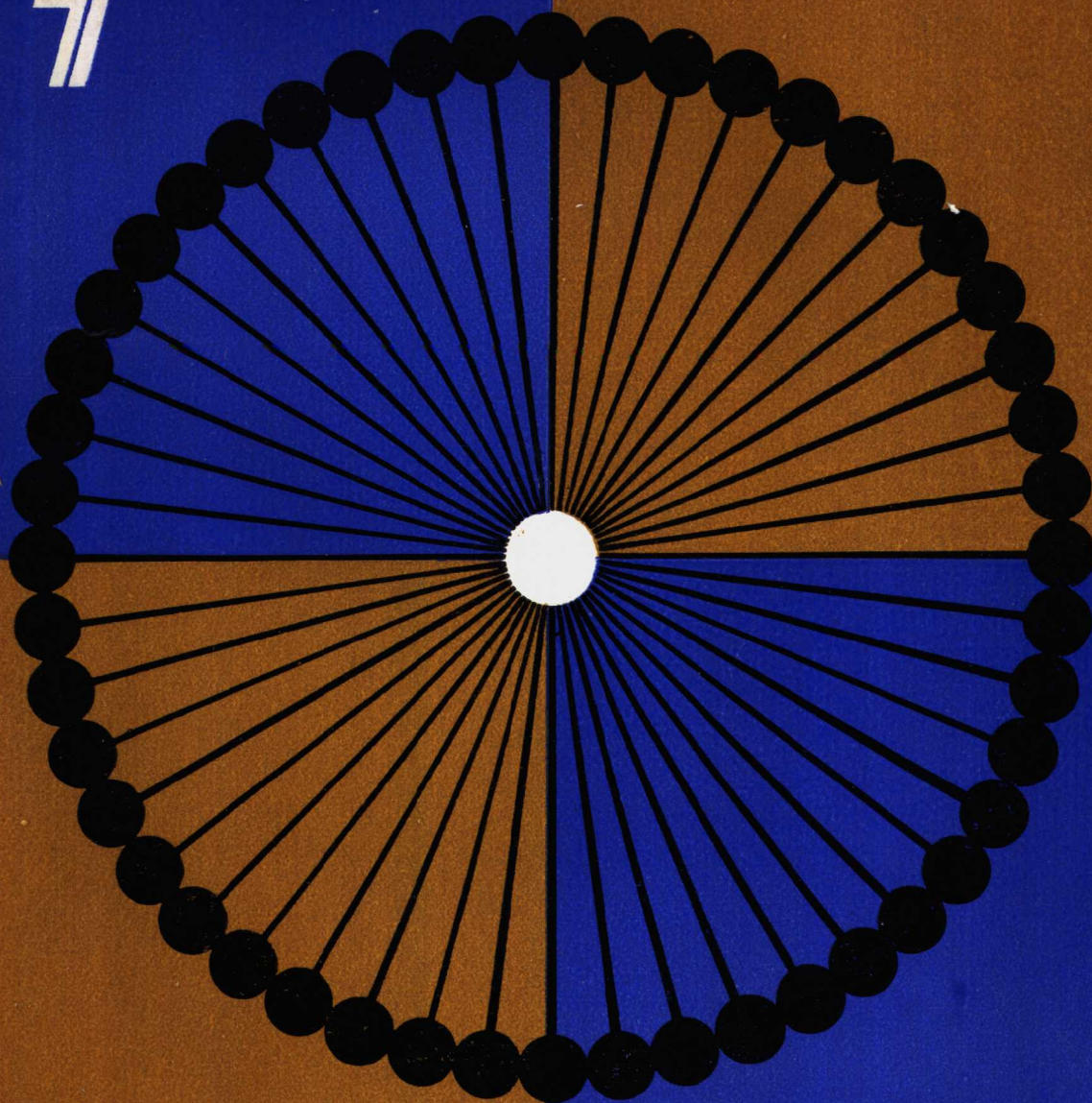


现代化学译丛

71



上海科学技术文献出版社

现代化学译丛

第七辑

上海科学技术文献出版社

现代化学译丛

(第七辑)

《现代化学译丛》编辑部编

*

上海科学技术文献出版社出版

(上海高安路六弄一号)

新华书店上海发行所发行

江苏省宜兴县南漕印刷厂印刷

*

开本 787×1092 1/16 印张 6.5 字数 159,000

1982年4月第1版 1982年4月第1次印刷

印数: 1—3600

书号: 15192·202 定价: 0.83元

《科技新书目》23-24°

E

目 录

高分子合金.....	1
液体金属和液体半导体.....	14
聚合物热降解制聚合碳.....	30
香味化学.....	43
视觉化学.....	50
用电子能量损失光谱来研究固体表面的被吸附分子.....	61
无机络合物的偏振低温晶体光谱.....	69
化学家除了化学外还需要懂得些什么?	84

基础讲座

最小化学距离的原则 (PMCD).....	90
-----------------------	----

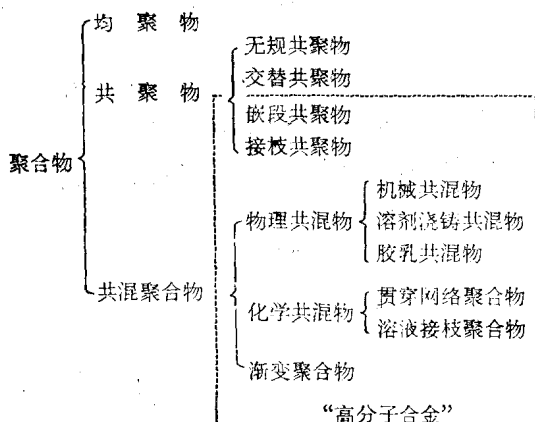
高 分 子 合 金

近几十年来已合成了数千种聚合物,但只有1~2%的品种被人们所大量利用。而此等少数的有应用价值的品种中,最主要的还不到十个,如聚乙烯、聚苯乙烯、聚丁二烯、尼龙及涤纶等。有一些新型聚合物虽具有独特的性能,但由于种种原因不能大规模工业生产。在冶金工业中为了找寻新的金属材料,最常采用的方法是把不同金属做成合金。对于高分子材料来说,也可采用这种方法,即把现有大规模生产的聚合物彼此有效地组合起来,使成为新型的高分子材料。这种材料可称为高分子合金。近年来世界各国对此十分重视。在美国、日本和欧洲几乎每年都有专题性的报告会,借以交流和促进高分子合金方面的研究工作。

一、高分子合金的分类及其制备方法

为了对高分子合金下一个明确而又合理的定义,今在表1中列入了按链结构为基准的聚合物分类表。由此可知,高分子合金是一种多组份的聚合物体系,是以“聚合物”这一水平为其组份的。如嵌段或接枝共聚物,是以不同的大分子长链为组份,借共价键相互连接而成。很明显,无规的或交替的共聚物不是高分子合金。在这类聚合物中,由不同单体单元所组成的序列较短,而这种短序列仅相当于“单体”水平,所以由“单体”水平为组

表1 按链结构对聚合物进行分类



份所组成的聚合物,不能算是高分子合金。两种或多种聚合物(均聚的或共聚的)相互混合得到的共混聚合物(简称共混物),显然也是一种高分子合金。至今高分子合金的定义还未完全统一。有人认为共混物才可算是高分子合金,而另一些人提出,只有当共混物的各个组份都是固体时才是高分子合金。本文中采用了前面所提出的定义,其涵义及范围较广。

制备高分子合金的方法很多,可分为物理共混法及化学共混法。最简便的物理共混法是将两种或多种均聚物,或者是共聚物(无规、交替接枝或嵌段的),利用机械方法使它们相互混合。最常见的是用较多量的塑料和另一种少量的橡胶共混而成。胶乳共混法是将两种或多种聚合物乳胶液混合,再一起凝聚之。还有一种溶剂浇铸法,先将各聚合物组份溶解于一种共同的溶剂中,随后把溶剂蒸发掉。在这类物理共混法中并不发生化学反应。

第二种是以化学反应为其特点的化学共混法。可分为贯穿网络法和溶液接枝法。将一个已交联的聚合体浸泡入另一种单体中,该聚合物被这种单体渗入而溶胀,随后使渗入的单体聚合,这样就生成两种不同聚合物

的网络,并相互贯穿其间。还有一种方法是把几种线型聚合物胶乳混合,加入交联剂,再凝聚和硫化之,得到各自交联的并相互贯穿的两种聚合物网络。这类网络称为贯穿网络(interpenetrating networks)。还有一种化学共混法称为溶液接枝法,即将一种线型聚合物溶解于另一种单体中,然后使这种单体聚合。此法常用来制备耐冲击的聚苯乙烯塑料。

由聚合物溶液的理论知道,两种聚合物是不易互相混溶的。对大多数共混物而言,在微观上虽然是非均相的,但在宏观上却都是均相的。如在一般的共混物样品上,若沿任一方向切下一小片,并观察其剖面的组织,可知它的结构与组成是相同的。然而人们已能制得另一种共混物,它的结构与组成却是不均一的,可沿着某一特定的方向而逐渐变化。这种聚合物称为渐变聚合物(gradient polymers)。最简单的渐变聚合物是把两片不同的聚合物组合在一起成为双层聚合物。若将许多片聚合物组合起来便成为多层聚合物。这类聚合物的某一特征性能可以随剖面的距离而改变。见图1(a)的例子中,从一层到另一层发生有阶梯形的渐变。也可制得剖面的渐变形态为线形的、双曲线形的或S形的[各见图1(b)、(c)和(d)]。渐变聚合物具有

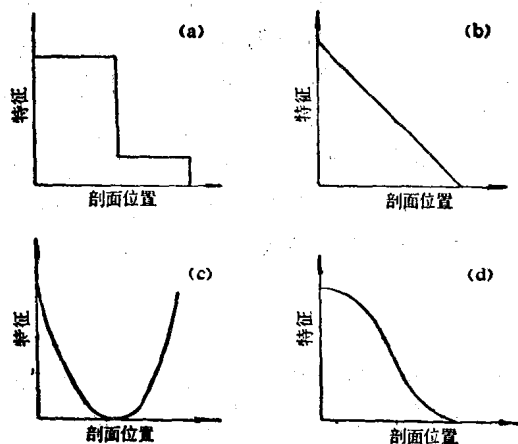


图1 各种渐变聚合物剖面组成示意图

(a) 层状 (b) 线形 (c) 双曲线形 (d) S形

的许多特性却是一般聚合物所不能达到的,将在后面说明。

二、聚合物的混溶性

两个或更多个体系能相互混合的热力学条件,是它们的混合自由能(ΔG_m)必须为负值。

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (1)$$

式中 ΔH_m 、 ΔS_m 各相应为混合焓和混合熵。聚合物长链分子混合时与小分子间的混合情况不同,其 ΔS_m 值通常是很小的,而 ΔH_m 常为正值,所以对大多数聚合物来说 ΔG_m 是正值,是不相混溶的。事实已经证明,只有在极个别的情况下才能得到聚合体的混溶物。

很久以前,Scott及Tompa早已利用经典的弗洛利-哈金斯(Flory-Huggins)理论发展了聚合物混合的理论。按这个理论,两聚合物混溶时的吉布斯自由能可由下式给出:

$$\Delta G_m = RT(V/V_r) \left(\frac{V_A}{x_A} \ln V_A + \frac{V_B}{x_B} \ln V_B + x_{AB} V_A V_B \right) \quad (2)$$

其中: V ——混合物的体积,

V_r ——聚合物链段的克分子体积,

V_A 、 V_B ——各为聚合物A、B的体积分数,

x_A 、 x_B ——各为聚合物A、B的聚合度,

x_{AB} ——两聚合物间的弗洛利-哈金斯作用参数。

由方程(2)可作出聚合体混合物的相图。亚稳态界线(Spinodal Curves),即亚稳态和不稳态组成间的分界线,可令 ΔG_m 的二阶导数等于零而求出:

$$\frac{\partial^2 \Delta G_m}{\partial V_A^2} = 0 \quad (3)$$

由此可得,

$$(x_{AB})_{sp} = \left[\frac{1}{2x_A(V_A)_{sp}} + \frac{1}{x_B(V_B)_{sp}} \right] \quad (4)$$

而稳态界线(Binodal Curves),即稳态和

稳态组成间的分界线,可由两相中各个聚合物的化学势相等而求出。这个理论在定性上通常能较好地符合实验数据。在某些特例中,则能定量地相符。

近十年来 Prigogine 和 Flory 进一步发展了聚合物溶液理论,已能计算得剩余函数(residual function)。利用这些函数可计算两聚合物混合时的剩余吉布斯自由能,并表明此值是很大的正值。McMaster 利用 Flory 状态方程计算了聚合体混合物的亚稳态界线和稳态界线。图 2 是两元聚合体混合物的示意相图。图中呈现出一个低临界会溶温度(LCST)。具有高临界会溶温度(UCST)的相图也是有的,但不常见。当 x_{AB} 值较小时,LCST 和 UCST 可同时存在,并随参数 x_{AB} 增大而合并。反之,负的 x_{AB} ,表明两聚合物的互溶性增加。图 2 中着重指出,两聚合物在某一温度下不可混溶,而在另一温度却能混溶。另外,它们可以在某一组成范围内相

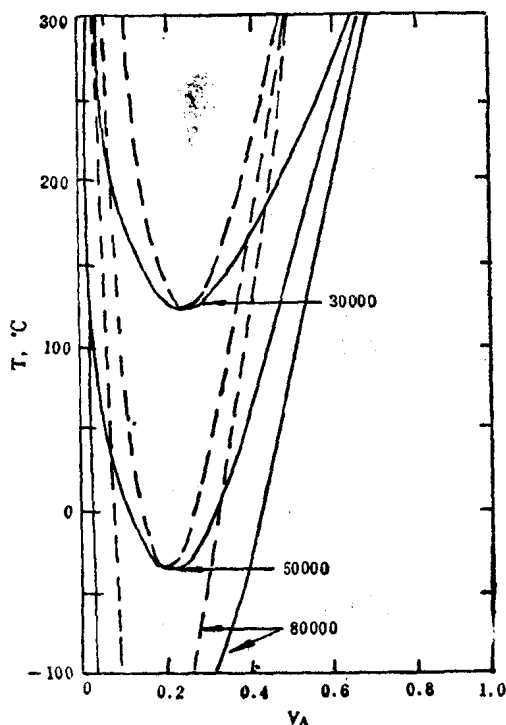


图 2 分子量大小(由图中数字表明)对两元聚合体混合物相图的影响。实线指稳态界线,虚线是亚稳态界线

溶,而在另一范围内不相溶,此仍取决于相图的形状。

两种聚合物若以共价键相连,象接枝和嵌段共聚物中的那样,则相分离热力学理论就必须修正。Krause 由弗洛利-哈金斯理论导出了单分散性嵌段共聚物中微观相分离(microphase separation)时的自由能变化,求得相互作用参数的临界值为:

$$(x_{AB})_{cr} = \frac{ZV_r}{(Z-2)V_A n_A V_B} \times [-\ln(V_A)^{V_A}(V_B)^{V_B} + 2(m-1)\Delta S_d/R - \ln(m-1)] \quad (5)$$

式中: Z ——配位数,

m ——共聚物的嵌段数,

ΔS ——解向熵,由于 A 、 B 嵌段间的连接处必须定位于两相界面上时所减少的熵值。

这个理论指出,随 m 值的增大,则发生微观相的分离就更加困难了。比较方程(4)和(5)后可知,具有相同分子量的两个聚合物,若连成嵌段聚合物就不易分相,而由它们单纯地混合时,就较易分相。

聚合物不相混溶的这种通性,如果在宏观范围内发生相分离,就不能制得有用的共混物。如果相的分离缩小到微观范围内,那末这个不相混溶的特性,就可变成有利的因素。在嵌段和接枝共聚物中,因聚合物链的尺寸有一定的限制,它们的相分离就必然是微观的(即只发生微观相分离)。如果嵌段或接枝共聚物的组成和共混的那些聚合物的组成相同,则在共混时加入这种嵌段或接枝共聚物,就会产生混溶效应。也就是说,当聚丁二烯(PB)与聚苯乙烯(PS)共混时,加入聚苯乙烯- g -丁二烯,可使 PB 的共混量高达 40%。若不加入这种接枝共聚物, PB 的共混量只有 10%。此时接枝共聚物起着乳化剂的作用,可促使各组份相互混溶。

在检定高分子合金相分离的许多方法中

最简便的是测定其转变温度,如采用动态力学测定法。图3中例示了两种丁二烯-苯乙烯共聚物的机械阻尼曲线,这两种共聚物具有相同的化学组成。无规共聚物在阻尼曲线上只显示出一个极大值,是无规共聚物的玻璃化转变温度。而嵌段共聚物却有两个极大值。在低温 -80°C 的极大值,是聚丁二烯嵌段的玻璃化转变温度(T_g),而在高温 100°C 的,是聚苯乙烯嵌段的 T_g 。多个阻尼峰的存在,是这类非均相高分子合金——不论是嵌段共聚物、接枝共聚物或共混物的特征。

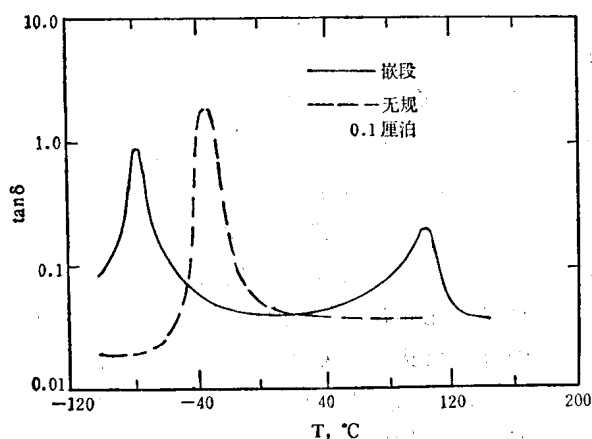


图3 两种共聚物的损失角正切值($\tan\delta$)与温度的关系 [实线为嵌段共聚物,虚线为无规共聚物。两共聚物的组成均为丁二烯(75%)和苯乙烯(25%)]

很明显,在平常的使用温度范围($0^{\circ}\text{C}\sim 40^{\circ}\text{C}$)内,由苯乙烯和丁二烯所构成的高分子合金,既具有橡胶的特性,又具有塑料的特性。PS中含有少量PB(约5~10%)时,是一种塑料,因有橡胶相存在,故具有较高的耐冲击强度。反之,当苯乙烯-丁二烯-苯乙烯嵌段共聚物(SBS)中PS含量在30%左右时,是一种热塑性弹性体。因为苯乙烯相既起着填料作用,又起着假交联的作用,所以不需要化学交联了。这种橡胶制品可采用塑料工业中常见的方法来加工成型,如挤出、模塑等。

利用 T_g 值来检定相的分离,并不总是如图3中所例示的那样明显。Macknight用

动态力学方法测定了PS和聚2,6-二甲基-1,4-苯撑氧(PPO)两者的共混物,发现有两个玻璃化温度。但是对同一个共混物用差热分析法来测定时却只有一个 T_g 。另一个判定混溶性的方法是测定本体混合物的透明性。不过,当两种聚合物具有相同的折光率时,不混溶的聚合物仍然是透明的。所以在确证聚合物的混溶性时必须十分仔细。

三、结 构

因聚合物具有不易相互混溶的通性,所以高分子合金中常常发生微观相的分离而呈现出各种各样形态的特性。通常采用电子显微镜及X射线小角衍射法研究这些现象。

无定形高分子合金

对于任一种给定的二元体系,可有五种基本的区域结构。图4是两种组份按不同比例组合下的结构形态示意图。由此图可知,若B很多而A较少,则B中包含了球状的A。随A量的增加,A就变成柱状体存在于B中。当A、B两者的含量差不多时,A和B都呈层状结构。A量再行增加,则两者的形态便发生互换。今拍摄了苯乙烯-异戊二烯两嵌段共聚物五个样品(皆由甲苯溶剂中浇铸而得,其苯乙烯含量各为20、40、50、60及70%)的电子显微镜照片,证实有图4中所示的五种结构。

若使嵌段共聚物的组成固定不变,而更换浇铸溶剂,也可使同一个嵌段共聚物的形态发生多种变化。如将组成为40/60的苯乙烯-异戊二烯两嵌段共聚物分别从甲苯、甲乙酮、环己烷、四氯化碳、正己烷和正庚烷溶剂中浇铸得六个样品,拍得的电子显微镜照片就显示出各种不同的结构形态。溶剂对嵌段共聚物形态之所以有影响,可归因于溶剂对共聚物中有关嵌段的溶解能力。甲苯对这两种嵌段都是良溶剂,因此只要考虑组成因素

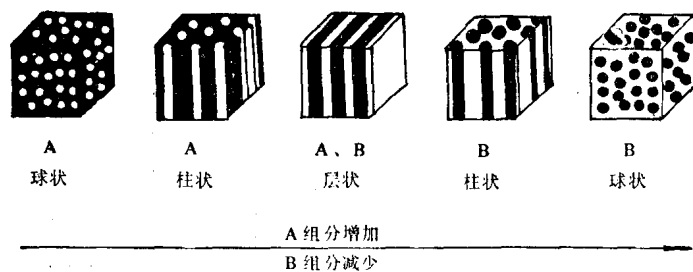


图4 高分子合金中两组份 A、B 不同组成时的五种基本区域结构——相分离结构的形态学模型

就可预计到它是层状结构的。甲乙酮对 PS 是良溶剂,对 PIP 却是不良溶剂。因此由甲乙酮浇铸得到的形态结构,可认为是层状的和分散柱状的 PIP 所组成的混合结构而包含在 PS 基块之中。环己烷的溶解性能和甲乙酮相反,所以观察到的是层状和分散柱状 PS 的混合结构,包含于 PIP 基块之中。对 PS 来说,四氯化碳、正己烷和正庚烷的溶解能力是逐步减弱的,所以分散的 PS 区域在各溶剂中也依次变得更不规则和更小了。实际上,正己烷和正庚烷的溶液是混浊的,这种溶液可看作是一种假溶液或胶悬体。沉淀的 PS 链是依靠溶剂化的 PIP 链段而悬浮在溶液之中。

必须指出,从不同溶剂中所得到的各种区域结构不一定是平衡的。当组成一定时,应该只有一个热力学上稳定的形态,而这些不平衡的区域结构,可通过适当的加热退火处理使转变成平衡结构。

将均聚物 A 或 B 混入它们的嵌段共聚物中,也可得到象图 4 那种随组成而连续改变其形态的情况。加入的均聚物被增溶而溶入嵌段共聚物中相应的区域内,因为这样的区域起着乳化剂作用。在这类共混物中,分子量是一个重要的因素,只有当均聚物的分子量等于或小于共聚物中相应嵌段的分子量时,这种乳化作用才能发挥。

区域形成的统计热力学

对大多数聚合物而言,任意两个均聚物的混合自由能往往总是正值。因此从热力学

角度来看,这些混合物很易发生宏观相的分离。然而在嵌段和接枝共聚物中,不混溶的聚合物链可借共价键而相互连接起来。这个限制作用防止了共聚物解混合过程 (demixing process) 所产生的宏观相分离。所以这种体系必定是处于正的而又是自由能最小的能位上,从而呈现出微观相的分离。

促使相分离的推动力,可能是由于区域尺寸的增大,引起了体系正值的表面自由能发生降低。对嵌段和接枝共聚物来说,区域尺寸的增大,使共聚物中连接点所处界面区的体积分数减小。另外,侧链的构型也必须改变,以便使区域内的密度变得均匀些。

按此概念导出了嵌段和接枝共聚物中形成区域的统计热力学理论。图 5 和图 6 各表示了嵌段和接枝共聚物中区域形成的示意图。早期的研究工作大多数是由 Meier 完成的。但是,他假设两相间的边界是很分明的。而 Leary 和 Williams 两人首先认识到相的界面必定是扩散的,并且具有相当的厚度。他们分别估算了焓和熵值,从而计算出解混合的吉布斯自由能。解混合焓值是根据正规溶液理论估算的。对三嵌段共聚物 (ABA) 则有:

$$\Delta H_m = -v_m V_A V_B (\delta_A - \delta_B)^2 + f v_m \overline{V_A V_B} (\delta_A - \delta_B)^2 \quad (6)$$

式中: δ_A, δ_B ——A、B 嵌段各自的溶解度参数;

v_m ——混合物的克分子体积;

V_A, V_B ——相应于 A、B 的体积分数;

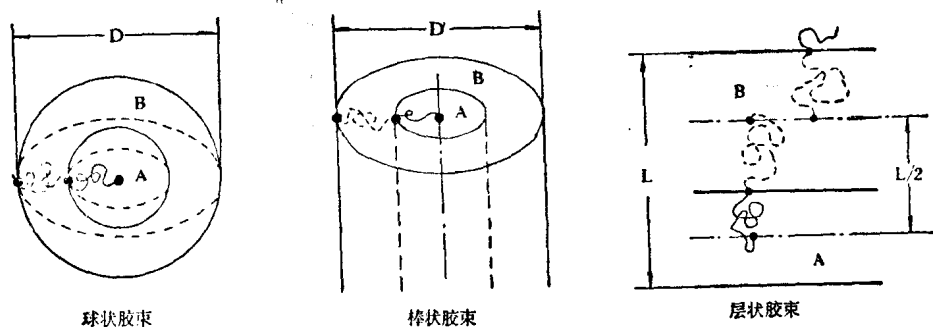


图5 二嵌段共聚物的区域中三种基本区域结构和分子排列的示意图

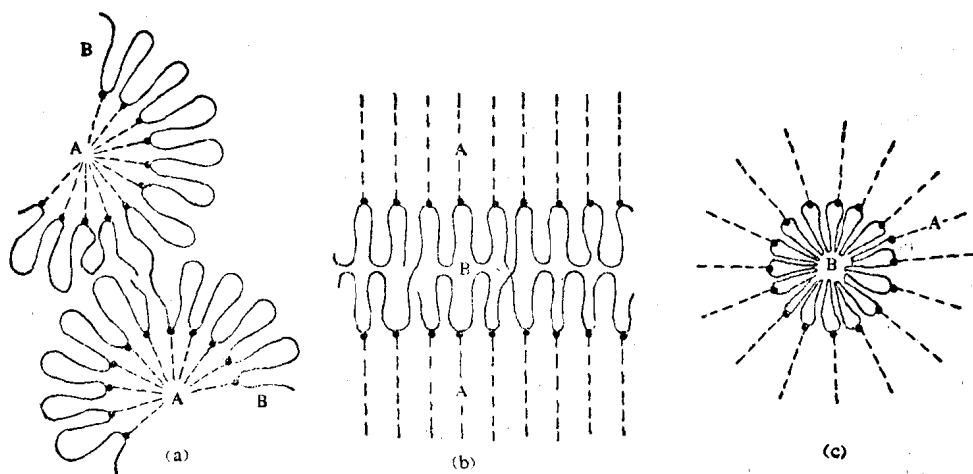


图6 接枝共聚物的区域中三种基本区域结构和分子排列的示意图

$\overline{V_A V_B}$ ——A、B两组份在混合区A、B
体积分数乘积的平均值；

f ——混合区的总体积分数。

式(6)中右边第一项是聚合物完全解混合时的焓值，而第二项是考虑到混合相界面区存在时的校正焓值。 f 是按嵌段共聚物的总组成计算的，它与区域的几何形状(球状、柱状或层状)有关。熵值项包括三个部分：

$$\Delta S_m = \Delta S_1 + \Delta S_A + \Delta S_B \quad (7)$$

其中： ΔS_1 ——A、B嵌段中一个连接点置于混合区中所需的熵变；

ΔS_A ——A链的一端置于混合区内，而另一端在A区内的熵变；

ΔS_B ——三嵌段共聚物中B链的两端都必须处于混合区内所引起的熵变。

从这些项次所得到的自由能取极小值，就可预计出三嵌段共聚物最合适的形态。此外，根据这个模型还提出一个“分离温度” T_s 。在此温度下，微观相分离的A、B体系将与均相的A、B混合体系处于平衡。可令嵌段共聚物的自由能等于零而求得 T_s 值，即 T_s 等于焓值与熵值之比。有些实验结果证明了这个预测的正确性。

半结晶的高分子合金

上述讨论的仅仅是由无定形聚合物间所形成的高分子合金，决定其形态的主要因素是这些组份的混合自由能。如果在各组份中有一个是能够结晶的，那末这一组份的结晶作用将对体系的形态起着一定的效应。

图7例示了一个假想的结晶嵌段共聚物的分子结构。结晶组份的微晶象它在均聚物

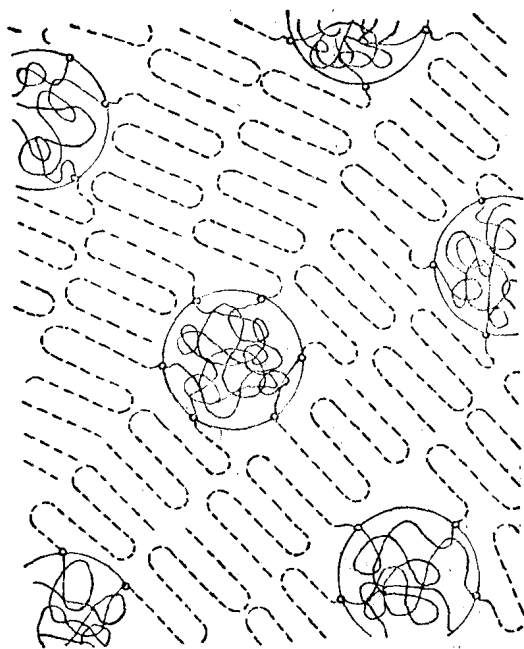


图7 半结晶嵌段共聚物区域中分子排列的示意图

中一样,可形成球状晶体,而无定形组份从微晶中被挤压出来,存留于微晶相之间。这个结构是由折迭链结晶构成的,也有人对链段嵌段共聚物采用缨状胶束组成的模型。

另外,浇铸溶剂的性质对半结晶高分子合金的形态也具有很重要的影响。而嵌段共聚物中球晶的大小似乎还和结晶性链段的含量有关。

四、性 能

弹性模量

因为大多数高分子合金是非均相的,所以它们可被看作是一种复合材料,但是它与通常的复合材料有所不同。例如玻璃纤维,其中所分散的纤维,它的尺寸已达到宏观的大小。而高分子合金中,分散相的尺寸仅仅是微观的大小。尽管如此,有许多适用于复合材料的弹性理论也可应用于高分子合金上,并已获得相当的成功。

图8(a)中所指的一个复合材料(左边),

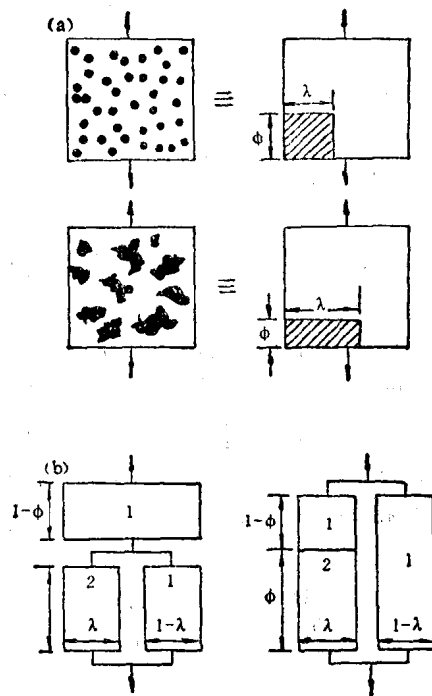


图8 (a)左边两相混合物用右边等价模型表示的示意图; (b)计算(a)中等价模型模量的力学模型

可用一个等价的模型来表示(右边),它取决于分散胶体的混合程度(λ)和分散胶体及基块的组成(ϕ)。假设各相之间是完全粘附着的,当这个等价模型被拉伸时,造成的应力可以单由基块来产生,或由基块和分散相两者共同产生。等价模型的模量可由两种力学模型来计算。在图8(b)中表示了两种模型,(I)串联型和(II)并联型。串联型复合材料的模量(动态的或瞬时的;剪切,抗张或体积的)为:

$$M = \lambda \left[\frac{\phi}{M_d} + \frac{(1-\phi)}{M_m} \right]^{-1} + (1-\lambda) M_m \quad (8)$$

并联型的则为:

$$M = \left[\frac{\phi'}{\lambda' M_d + (1-\lambda') M_m} + \frac{(1-\phi')}{M_m} \right]^{-1} \quad (9)$$

式中:下标 d 和 m 各指分散相的或基块块的;

V ——两相的体积分数,显然有 $\lambda\phi =$

V_d 。未加右上标“'”的是指串联型模型，如 λ 、 ϕ 是指串联型的，加有“'”的是指并联型的。若 $\lambda' = 1 - V_d - \phi$ ，那末这两种模型实际上是等价的。

Kerner 和 Christensen 还发展了另一种理论。他们研究了球状分散胶体包含于基块中的那种复合材料，并导出了这类模型的剪切模量和体积模量。

上述两种理论只适用于软质分散相和硬质基块的模型，而对于硬质分散相和软质基块的情况就不再适用了。Nielsen 研究了软质基块中含有硬质分散相的情况，他将 Halpin 和 Tsai 所导得的通式修改后得下式：

$$\frac{M}{M_m} = \frac{1 + ABV_d}{1 - B\phi V_d} \quad (10)$$

其中：

$$B = \frac{M_d/M_m - 1}{M_d/M_m + A} \quad (11)$$

$$A = k - 1 \quad (12)$$

$$\phi = 1 + (1 - V_d^*) V_d / V_d^* \quad (13)$$

式中： k ——广义的爱因斯坦系数，

ϕ ——与最大堆砌分数有关的函数，

V_d^* ——与形态有间接关系的数值，通常有 $0.5 < V_d^* < 0.9$ 。

对于相反的复合材料，即硬质基块和软质分散相的情况下，则有

$$\frac{M_m}{M} = \frac{1 + A' B' V_d}{1 - B' \phi V_d} \quad (14)$$

而

$$B' = \frac{M_m/M_d - 1}{M_m/M_d + A'} \quad (15)$$

$$A' = 1/A \quad (16)$$

右上标“'”是指此相反体系的有关符号。Halpin 和 Nielsen 理论的优点是考虑了两相体系的形态。如果某一个高分子合金的形态已知的话，按理采用方程(10)或(14)就可计算出它的模量。

抗张性质

现已工业生产的高分子合金大多数是由软质橡胶状的成份和另一种硬质玻璃状的成份，或在一给定的使用温度下是半结晶的成份所组成。而抗张性质可以反映出高分子合金的组成。图 9 表明了一系列 SBS 三嵌段

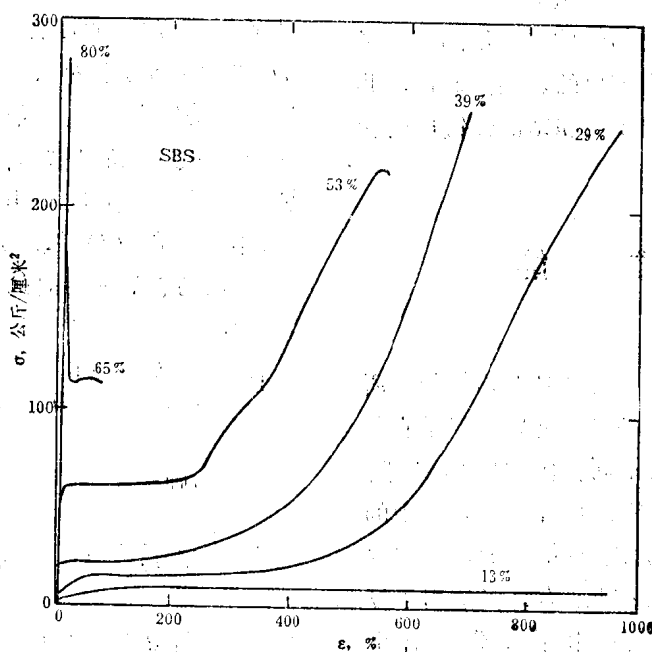


图 9 苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物的应力-应变曲线
(图中数字指苯乙烯含量)

共聚物的应力应变行为。当丁二烯含量较高时,这种材料可拉伸达1000%左右。这显然是橡胶高伸长度的特性。随苯乙烯含量提高,由于塑料区域的填料效应和交联效应,在同样应变下产生的应力亦会增高。苯乙烯含量为39%时,塑料区域就相互连接起来,因此在保持高伸长度的特性下,可于较低的应变范围内发生牵伸。若苯乙烯含量再行提高,那就会呈现出较低的伸长度(更象塑料了)。苯乙烯含量为80%时,则SBS在低应变下就会发生屈服和断裂。

高分子合金的拉伸行为和其形态间的关系是很有启发性的。Kawai等发现,从甲苯-甲乙酮混合溶剂中浇铸得到的50/50苯乙烯-异戊二烯两嵌段共聚物,其应力-应变曲线上已显示出屈服和牵伸(见图10)。

在适当条件下制备的样品,可观察到“应变诱发塑料-橡胶转变”的现象。对嵌段共聚物及共混物而言,在第一次应力-应变周期内,出现一个屈服点及牵伸范围。但是在第二次或更多次变形后,这种材料就会呈现出应变软化现象。图11所示的就是这种例子。除了PS含量为80%的样品发生有宏观相的分离外,所有样品都出现一个确定的屈服点及牵伸行为。牵伸过程中,在样品某一点

上的横截面会突然缩小,并且一直持续到整个样品的截面积都缩小后为止。这种现象和一般塑料中所出现的很相似,但在这个例子中,缩颈区不是塑性的,而是橡胶状的。开始时是塑性的样品,当缩颈过程遍及整个样品后,就变成橡胶了。完成转变后的应力-应变曲线就和橡胶的相似。由电子显微镜相片证明连续的聚苯乙烯区域已发生严重的破裂。若将此样品放置几天后,或在较高温度下退火处理之,就会出现“复原效应”,样品又可回复到原来的塑性状态。

聚合物在挤出、模压等加工过程中,往往要在熔融状态下流动,随后进行快速冷却。由于高分子合金固有的微观结构,在这种加工过程中就会产生各向异性的现象。图12表示了SBS嵌段共聚物的拉伸行为。样品先在高温下经受剪切作用,随后沿垂直或平行于剪切力的方向把拉伸试样切割下来。不同方向上切下的试样,其应力-应变曲线完全不相同。各向异性结构已由X-射线小角衍射数据所证实。这种现象可以这样解释它,熔融时的剪切作用,使球状区域沿着流动的方向发生变形。此拉长的区域易于相互合并,使聚苯乙烯区域得以连接起来。反之,在横的方向上,这些椭圆体之间只有较少的连

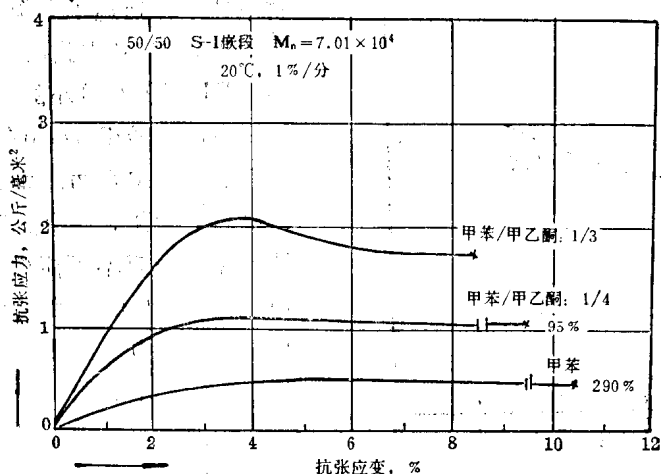


图10 苯乙烯-异戊二烯(50/50)两嵌段共聚物的应力-应变曲线
(样品从甲苯-甲乙酮混合溶剂中浇铸得到)

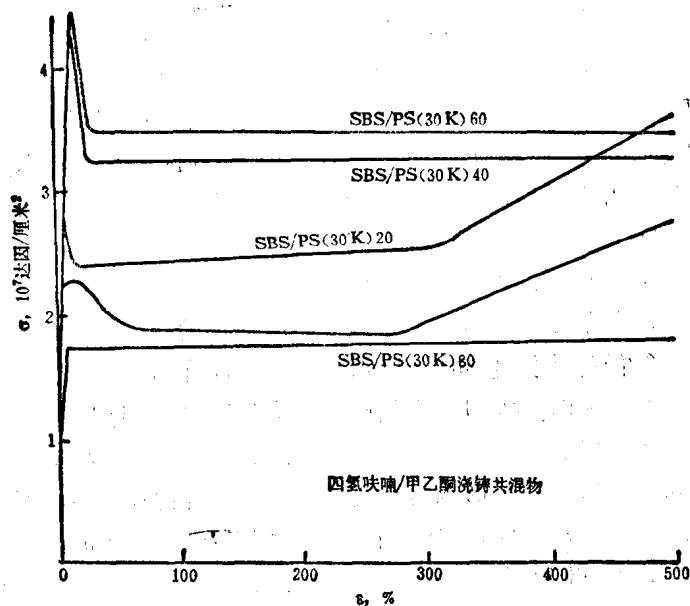


图 11 SBS 三嵌段共聚物及其共混物(SBS+PS) 的应力-应变曲线
(样品由四氢呋喃-甲乙酮混合溶剂中浇铸而得)

接点。这种解释符合于观察到的抗张数据，即纵向应力高于横向应力。

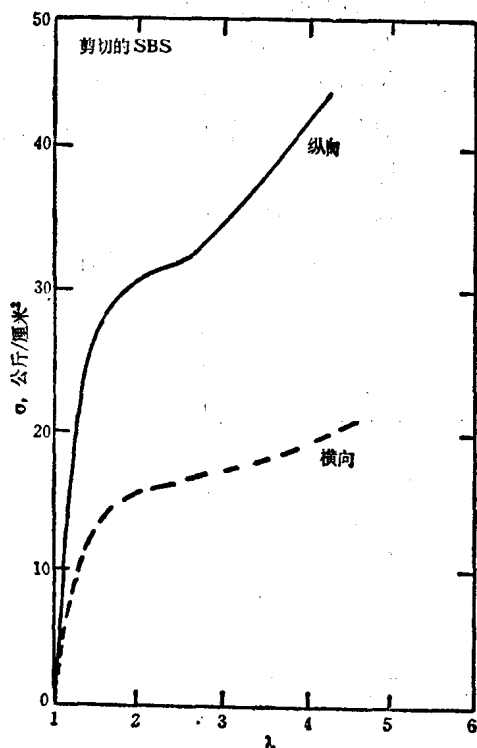


图 12 模塑、剪切的 SBS 三嵌段共聚物样品，沿流动方向的纵向和横向上所呈现的应力-应变曲线图

还有一类各向异性的高分子合金就是“渐变聚合物”。有一种制备渐变聚合物的方法，即将一种单体扩散入一片已交联的玻璃态高聚物中。在玻璃态聚合物中单体扩散的速率很慢。在还未到达溶胀平衡时就把聚合物从此单体浴中取出，并使扩散进去的单体急速聚合(扩散的单体在聚合物中有一个浓度剖面)，这样就能得到渐变聚合物。如果聚合物在单体中浸泡的时间太长，在整个聚合物中使单体到达了平衡浓度，那末得到的将是 IPN。图 13 中指出，纯聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA) 在较小的应变下就会发生脆折。由丙烯酸甲酯 (MA) 扩散入 PMMA 所制得的渐变聚合物，则随 MA 浓度的增加可提高它的断裂应变。对具有同样组成的 IPN 来说，就不可能得到相同的结果(见图 14)。由此可知，渐变结构使聚合物具有应力再分配的能力，因此在应力超过弹性限度而断裂之前产生屈服。

粘弹性

现已详知，聚合物材料通常都具有依赖于时间的机械性能，在性质上是属于粘弹性材料。高分子合金的粘弹性行为，与它本身

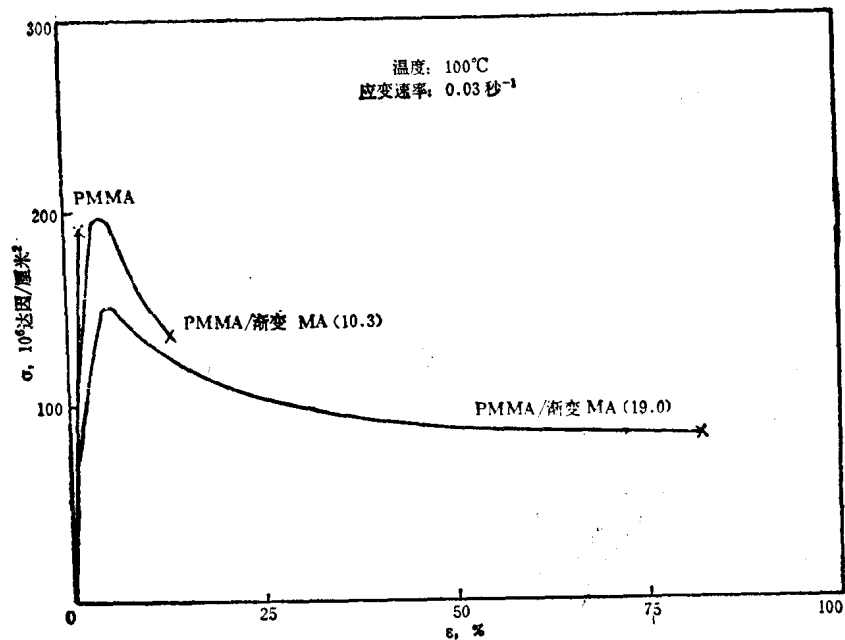


图 13 PMMA/MA 渐变聚合物的 σ - ϵ 曲线(样品是由 MA 经扩散进入 PMMA 中再行聚合而得)

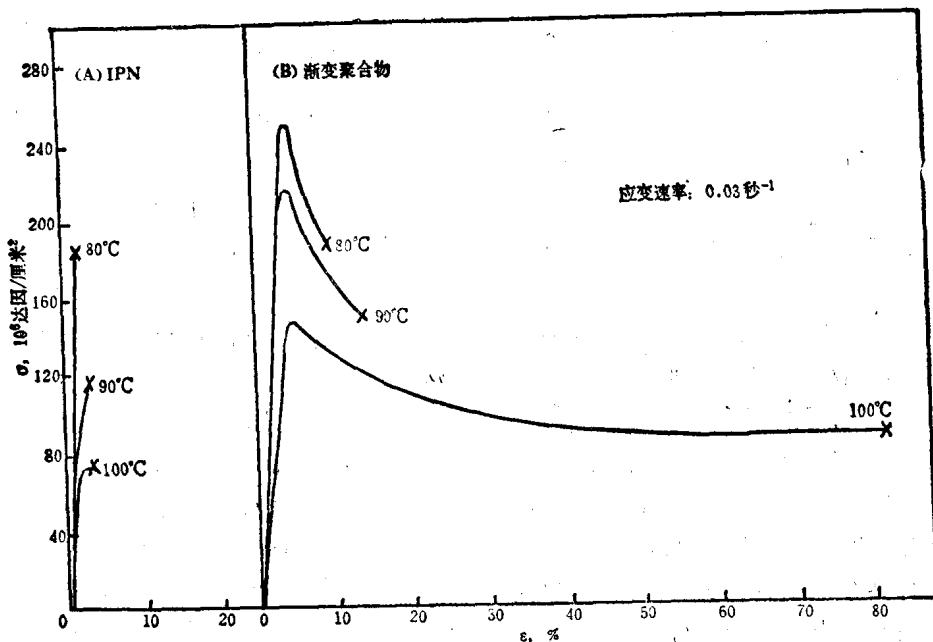


图 14 不同温度下 IPN(PMMA 中含 20%MA)与相同组成 PMMA/MA 渐变聚合物应力-应变曲线的比较

的结构形态是均相的或是非均相的而呈现出很大的区别。

研究聚合物粘弹性时, 有一种很有效的方法是“时间-温度迭加原理”。按此原理, 在

一系列不同温度下的模量-时间等温曲线, 可移动而迭加成单一的迭合曲线 (Master Curve)。其移动因子 (a_T) 必须服从 WLF 方程。对大量的均相聚合物而言, 这个方法已

被证明是完全正确的。将此方法应用于嵌段共聚物,若能得到满意的迭合曲线,就说明该共聚物是均相的(见图 15)。

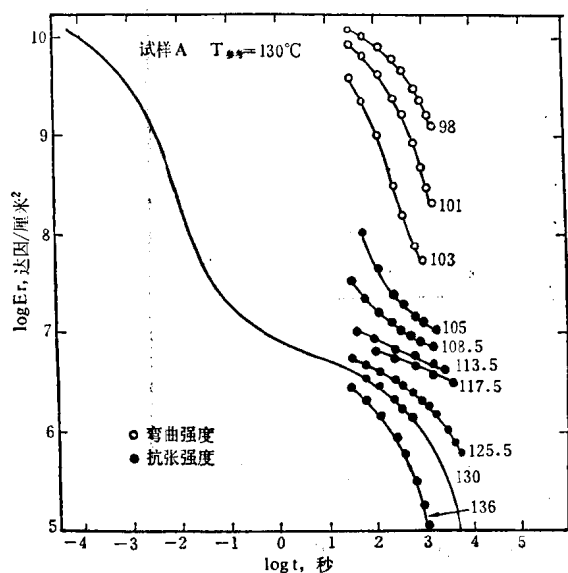


图 15 苯乙烯- α -甲基苯乙烯-苯乙烯三嵌段共聚物的应力-松弛等温曲线和迭合曲线(共聚物中 α -甲基苯乙烯含量为 5%)

因为均相高分子合金的粘弹性行为与常见的均聚物相似,故可采用均聚物的理论来研究高分子合金分子的运动。普遍公认的 RBZ 珠簧模型中,把高分子链看作是无规线团,它由 $N+1$ 个亚分子与 N 个弹簧连接而成。这种亚分子又称为“珠子”。高分子链在剪切力作用下,这些弹簧被拉伸。弹簧的弹性常数为 $3kT/b^2$,其中 k 为玻尔兹曼常数, T 为绝对温度, b^2 为亚分子的均方末端距。此中已规定亚分子的均方末端距也符合于高斯分布。当这些珠子在介质中运动时,产生一个粘性力,其摩擦系数为 f 。平衡时,弹性和粘性力相等,由此可计算得运动方程,而且可写成下列所示的简单形式:

$$\dot{x} = -\sigma Z x \quad (17)$$

式中: $\dot{x}$ 及 x ——各为珠子的速度和位置,

σ ——常数,等于 $3kT/b^2f$,

Z ——邻矩阵。

式(17)应用于嵌段共聚物时,就必须修

正之,因为嵌段共聚物中各个珠子不尽相同(均聚物中各个珠子却是等同的)。如式(17)应用于三嵌段共聚物“聚(α -甲基苯乙烯- b -苯乙烯- b - α -甲基苯乙烯)”时,要改写成下式:

$$\dot{x} = -\sigma_s D^{-1} Z x \quad (18)$$

其中: $\sigma_s = 3kT/b_s^2 f_s$, 下标 s 是指苯乙烯的亚分子, D^{-1} 是 D 的逆阵,

$$D = \begin{bmatrix} 1 & & & & \\ & 1 & & & \\ & & \ddots & & \\ & & & \delta_A \delta_A & \\ & & & & 1 \\ & & & & & 1 \\ & & & & & & \ddots \end{bmatrix} \quad (19)$$

$\delta_A = f_A/f_s$, 下标 A 指 α -甲基苯乙烯。

解出上述运动方程就可得到粘弹性松弛时间的分布。对苯乙烯(S)- α -甲基苯乙烯(α -MS)两嵌段共聚物, S- α -MS-S 三嵌段共聚物以及 α -MS-S- α -MS 三嵌段共聚物进行了实测,结果实验数据与理论的预计值能相互吻合。

虽然均相高分子合金的粘弹性行为与均聚物的相似,然而这类例子还是很少的。因为大多数高分子合金都是非均相的,可以预料到它们的粘弹性行为与均聚物会有很大区别的。

必须着重指出,如果温度对所有松弛机理的效应是等同的话,那末“时间-温度迭加原理”才是正确的。符合这一原理的物质,称为“简单热流变物质”(TSM)。换言之,在 T 温度下松弛时间 $t_i(T)$ 与参考温度 T_r 下松弛时间 $t_i(T_r)$ 之比为一常数 a_T 的物质,称为 TSM。 a_T 的表达式有:

$$a_T = t_i(T)/t_i(T_r) \quad (20)$$

对于非均相体系来说,聚合物各组份分别存在于分离的几个相中,产生其各自的松弛过程。这种非均相高分子合金必然是不符合式(20)的,故称为复杂热流变物质。图 16 是

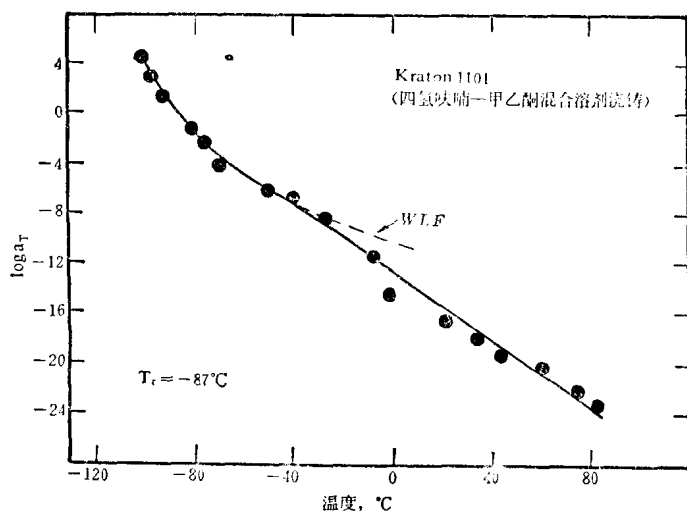


图 16 SBS 三嵌段共聚物(Kraton 1101)的时间-温度移动因子对数值与温度的关系

SBS(Kraton 1101) 的移位因子 a_T 对温度的曲线图。上半部分的曲线可用 WLF 来描述，而下半部分就不适合了。有人提出用修正了的 WLF 方程来满足下半部分的直线段。若对于 a_T 值需要用几个 WLF 方程的话，表明此物质是非均相的复杂热流变物质。Fesko 和 Tschoegl 将非均相嵌段共聚物的 a_T 值用下式来表示：

$$\log a_T = n_A \log a_{TA} + n_B \log a_{TB} \quad (21)$$

即分解成两个移动因子： a_{TA} 及 a_{TB} 。 n_A 及 n_B 各为权重因数。图 17 表示了权重因数与温度间的关系。在某一温度下，权重因数会

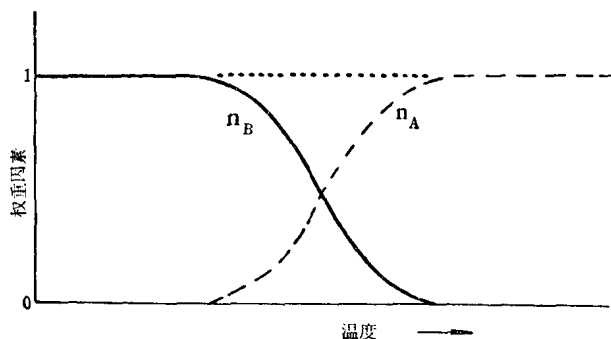


图 17 非均相材料时间-温度移动因子的权重因数示意图

突然转变，这就说明在不同的温度范围内， a_T 值可用不同形式的 WLF 方程来表达它。

嵌段共聚物的形态对其粘弹性的影响也已研究过，其中最重要的因素是区域间的连接作用。如果聚合物样品从某一种溶剂中浇铸得到，而此溶剂能使共聚物中的硬质区域（如 SBS 中的玻璃态聚苯乙烯）间有较多的连接点，那末在 PB 的玻璃-橡胶转变区和流动区范围内（高于 PS 的 T_g 值）它的模量就比较高。反之，若硬质区域是分散于软质基块（橡胶 PB 区域）之中，那末同

一个样品在上述范围内的模量就比较低些。

近年来还进一步研究了许多组成相同而嵌段链长度不同的 SBS 共聚物，发现缩短嵌段会降低玻璃态转变时 PS 区域的损失峰。各种嵌段共聚物与均聚物所构成共混物也进行过研究，发现在这些共混物中还存在有大分子链间的缠结松弛作用。

由于聚合物间不相容的本性，高分子合金常常会发生微观相的分离。这种相分离对它的性能有很大的影响，故必须深入了解之。本文概述了高分子合金中聚合物组份的相溶性，有关的热力学理论，以及高分子合金的结构与性能方面的研究工作。从技术的观点来看，如何将已有的聚合物组合成新的、有用的材料是一个很重要的课题。而从科学的观点来看，深入了解高分子合金的结构及其性能间的关系亦是其主要研究方向，总之，高分子合金的研究现今还处于初级阶段。

选自美国《AD 报告》
No. ADA 037240.

张慰盛节译