



聚合物玻璃化转变温度的异常变化及其机理探讨

王湘, 戚桂村, 张晓红, 高建明, 李秉海, 宋志海, 乔金梁*

中国石化北京化工研究院, 北京 100013

*通讯作者, E-mail: qiaojl.bjhy@sinopec.com

收稿日期: 2011-11-29; 接受日期: 2011-12-18; 网络版发表日期: 2012-03-29

doi: 10.1007/s11426-012-4521-1

摘要 根据教科书和专著中的经典理论, 具有相分离结构的二元聚合物共混物的两个玻璃化转变温度(T_g)应向相互靠近的方向移动或保持不变, 具体值取决于两聚合物的相容性. 在橡塑共混物中, 具有较高玻璃化转变温度的塑料相的 T_g 应该维持不变或向较低的橡胶相 T_g 方向移动. 我们在研究中发现了反常现象: 在粒径为 100 nm 左右的超细橡胶粒子与塑料的共混物中塑料相的 T_g 会反常地升高, 这很难用现有理论解释. 本文详细讨论了这种异常现象, 并对其机理进行了探讨.

关键词

橡塑共混
玻璃化转变温度
超细橡胶粒子
机理
界面

1 引言

根据教科书^[1]和专著^[2]中的经典理论, 具有相分离结构的二元聚合物共混物的两个玻璃化转变温度(T_g)应向相互靠近的方向移动或保持不变, 具体值取决于两聚合物的相容性. 在橡塑共混物中, 具有较高玻璃化转变温度的塑料相的 T_g 应该维持不变或向较低的橡胶相 T_g 方向移动. 因此, 用橡胶改性塑料, 塑料的韧性会提高, 但耐热性通常会下降. 这对很多改性塑料材料是致命的缺陷, 已经影响了这些材料的应用. 我们在研究中发现了 T_g 反常的变化规律: 在粒径为 100 nm 左右的超细橡胶粒子与塑料的共混物中, 塑料相的 T_g 不但不降低, 还会反常地升高(如图 1 所示), 可使塑料的韧性和耐热性同时得到提高. 这很难用现有理论解释. 本文将对这种异常现象进行详细讨论, 并对其机理进行探讨.

2 超细橡胶粒子(UFRP)

本文中用于改性塑料的橡胶粒子不同于通常改性塑料用的橡胶, 均为粒径为 100 nm 左右的“超细全硫化橡胶粒子”. 它是在合成橡胶胶乳中加入助剂和

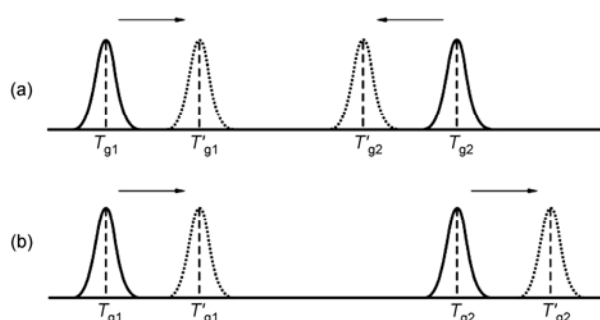


图 1 传统部分相容聚合物(a)和超细橡胶粒子改性塑料(b)的两相玻璃化温度变化示意图

交联敏化剂, 经 Co^{60} 源产生的 γ -射线或电子加速器产生的电子射线辐射交联后, 再经喷雾干燥制备的初级粒子粒径与橡胶乳液粒子粒径相同的具有特殊结构的超细全硫化橡胶粒子^[3, 4]. 初级粒子粒径一般为 100 nm 左右, 其凝胶含量为 80% 以上, 具有表面交联度高于内部的特点. 已经商业化的品种包括硅橡胶粒子(S-UFRP)、羧基丁腈橡胶粒子(CNBR-UFRP)、丁腈橡胶粒子(NBR-UFRP)、丁苯吡橡胶粒子(BSP-UFRP)和羧基丁苯橡胶粒子(CBS-UFRP)等. 这些橡胶粒子能以初级粒子尺度分散在相容性较好

的聚合物基体中,可以同时提高这些塑料的韧性和耐热性.

3 超细橡胶粒子对塑料玻璃化转变温度的影响

3.1 对热固性塑料的影响

我们的研究表明^[5~7],加入超细橡胶粒子,热固性塑料的 T_g 和韧性可以同时得到提高.例如,加入 12 phr CNBR-UFPR,环氧树脂的 T_g 提高 5 °C,韧性从 11 kJ/m² 提高到 22 kJ/m². 环氧树脂的 T_g 随橡胶用量的变化如图 2 所示. 加入 5 phr CNBR-UFPR,不饱和聚酯的 T_g 从 38.3 °C 升高至 41.0 °C,韧性从 2.8 kJ/m² 提高到 3.6 kJ/m²^[8]; 当加入 5 wt% NBR-UFPR 或者 CNBR-UFPR,酚醛树脂的 T_g 分别从 36.1 °C 升高至 46.9 °C 和 51.8 °C,韧性从 5.2 kJ/m² 提高到 7.7 kJ/m² 和 8.7 kJ/m²,材料的热变形温度从 141.5 °C 提高到 160.3 °C 和 167.9 °C^[9].

3.2 对热塑性塑料的影响

加入超细橡胶粒子,热塑性塑料的 T_g 和韧性也可同时得到提高.例如,添加 8 phr NBR-UFPR, PVC 的 T_g 从 77.5 °C 升高至 85.5 °C,冲击强度从 3.1 kJ/m² 提高到 5.5 kJ/m²^[10]. 此外,质量分数达 70% 以上, CBS-UFPR 仍然可以均匀分散在尼龙-6 中,并使其 T_g 从 49.5 °C 升高至 51.1 °C^[11]; 随着 CBS-UFPR 的含量从 0 phr 增加到 20 phr,二氧化碳/环氧丙烷共聚物 (PPC) 的 T_g 逐渐从 29.3 °C 升高至 36.9 °C (图 3).

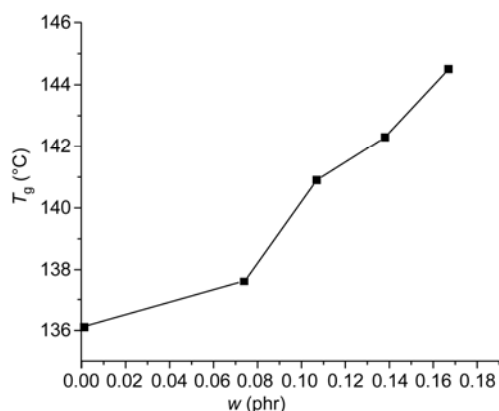


图 2 环氧树脂的 T_g 与 CNBR-UFPR 用量的关系(T_g 用 DMTA 方法测定)^[6]

4 机理探讨

4.1 分散性

我们发现,当超细橡胶粒子以约 100 nm 的初级粒子尺度分散在塑料相中时(图 4),塑料的韧性和耐热性可同时得到提高.如果超细橡胶粒子在塑料中分散较差(粒径为微米尺度),则韧性提高减少, T_g 不升反降(表 1)^[12].

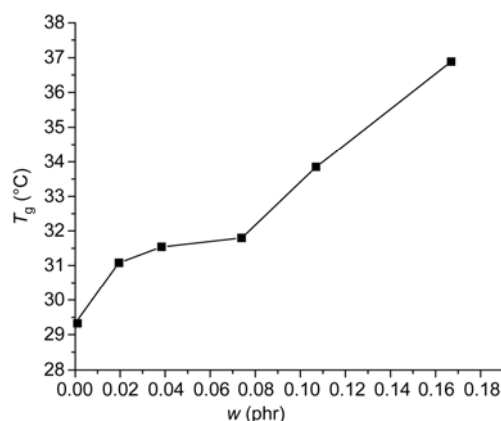


图 3 PPC 的 T_g 与 CBS-UFPR 用量的关系(T_g 用 DSC 方法测定)

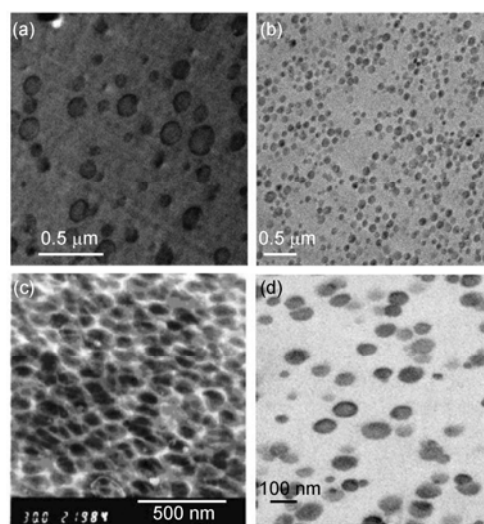


图 4 超细橡胶粒子在塑料中的 TEM 图(OsO_4 染色). (a) 5 wt% CNBR-UFPR 改性酚醛树脂^[9]; (b) 20 phr CNBR-UFPR 改性环氧树脂; (c) 70 wt% CNBR-UFPR 改性尼龙^[11]; (d) 8 phr NBR-UFPR 改性聚乙烯^[10]

表 1 分散性对环氧树脂性能的影响^[5]

橡胶含量 (phr)	分散性	T_g (°C) (DSC 测得)	IZOD 冲击强度 (kJ/m ²)
0		108.9	11.4
12	分散差	103.0	12.1
12	分散好	114.2	22.3

4.2 粒径及界面相互作用

从表 2 中可以看出, 直径为 90 nm 的橡胶粒子对 PVC 的改性效果比直径为 150 nm 的好, T_g 可多升高 4 °C. 这与前面橡胶粒子分散好, T_g 才可升高是一致的. 表明大的界面是产生 T_g 反常升高的基本条件.

从表 2 中还可以看出, 与含 33% 丙烯腈的 NBR-UFPR 相比, 含 26% 丙烯腈的 NBR-UFPR 与 PVC 之间相互作用变弱, 使 PVC 的 T_g 升高幅度变小. 尽管粒径仅 70 nm, 小于含 33% 丙烯腈的 NBR-UFPR, 但是 T_g 却少升高了 5 °C, 表明两聚合物界面强相互作用对 T_g 的反常升高是十分重要的.

4.3 UFPR 改性热固性塑料的可能机理

前期的研究结果显示热固性塑料玻璃化转变温度升高的原因是橡胶粒子与环氧树脂间氢键作用以及大的相界面^[9]. 深入研究发现, 在环氧树脂与粉末橡胶间存在一个界面层. 从 CNBR-UFPR/环氧树脂样品抛光表面的 AFM 相位图(图 5)上可以看到, 几乎每个 CNBR-UFPR 周围都有一个厚度大约 7 nm 的亮圈, 而且这个圈比环氧树脂基体的更亮, 表明橡胶粒子和环氧基体之间的界面层比环氧树脂更硬. 为深入研究这个特殊的界面层, 采用 DSC 和 In-situ FTIR 红外研究了环氧预聚物的固化动力学. 如图 6 所示, 当只有环氧树脂和固化剂时, 曲线(I)并没有放热峰, 当添加 CNBR-UFPR 后曲线(II)出现了明显的放热峰. 可见, CNBR-UFPR 能够催化环氧树脂的固化反应. 图 6(b) 上 2236 cm⁻¹ 处的峰为 CNBR-UFPR 上腈基的吸收峰, 130 °C 时其强度随时间逐渐降低, 表明

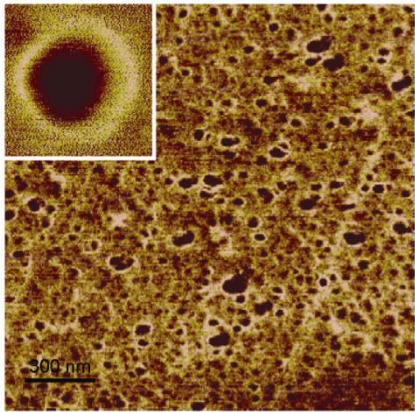


图 5 CNBR-UFPR/环氧树脂样品抛光表面的 AFM 图. 插图 为单个橡胶粒子的放大图^[7]

CNBR-UFPR 上的腈基参与了固化反应. 为了进一步证实该实验结果, 采用不含羧基的 NBR-UFPR 替代含有羧基的 CNBR-UFPR, 发现 CN 基的碱性催化作用进一步提高, NBR-UFPR 使环氧树脂的 T_g 提高了 12 °C, 比采用 CNBR-UFPR 多提高了 5 °C. 更进一步在实验配方中去掉了与腈基催化反应竞争的三乙醇胺(环氧树脂固化促进剂), 发现环氧树脂的 T_g 又有了大幅度提高, 与含有三乙醇胺的配方相比, T_g 又提高了 19 °C, 比纯环氧树脂提高了 31 °C^[7].

综上所述, 超细橡胶粒子提高热固性塑料玻璃化转变温度的主要机理是由于界面层的产生. 这个界面与橡胶粒子和环氧树脂本体均以化学键相联. 且由于橡胶粒子直径不到 100 nm, 这个界面层的曲率半径很小, 可以在很大的压力下保持不变形, 这也是改性材料热变形温度大幅度提高的主要原因.

4.4 UFPR 改性热塑性塑料的可能机理

上述机理并不能解释热塑性塑料 T_g 提高的原因. 那么超细橡胶粒子提高热塑性塑料 T_g 的可能原因是什么呢?

正电子湮没寿命谱(PALS)作为一种探测与表征

表 2 纯 PVC 以及含 8 phr 不同 NBR-UFPR 的 NBR-UFPR/PVC 的性能^[10]

编号	橡胶尺寸(nm) (丙烯腈含量%)	缺口冲击强度 (kJ/m ²)	拉伸强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	玻璃化转变温度 (°C)
PVC	—	3.1	41.7	144	78
PVC-1	150(33)	4.1	43.1	208	82
PVC-2	90(33)	4.6	44.2	216	86
PVC-3	70(26)	6.3	39.8	136	81

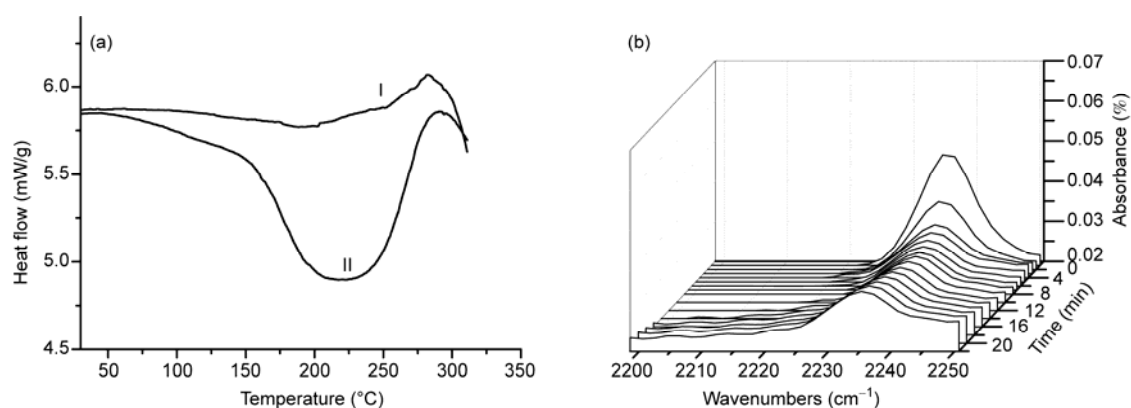


图 6 不同组成的环氧树脂固化过程的 DSC 曲线和原位 FTIR 谱图. (a) 不同环氧体系的 DSC 曲线. 配方: (I) 100 phr 环氧单体和 75 phr 固化剂; (II) 100 phr 环氧单体, 75 phr 固化剂和 12 phr CNBR-UFPR; (b) 130 °C CNBR-UFPR 上腭基的吸收峰随时间变化的原位 FTIR 谱图^[7]

表 3 PPC、CBS-UFPR 和改性后的 PPC 的正电子湮没参数

样品	$\tau_1(\text{ns})$	$I_1(\%)$	$\tau_2(\text{ns})$	$I_2(\%)$	$\tau_3(\text{ns})$	$I_3(\%)$
PPC	0.184	35.70	0.450	33.70	1.809	30.61
PPC+20 phr CBS-UFPR	0.191	41.18	0.482	29.69	1.845	29.12
CBS-UFPR	0.206	45.54	0.506	28.63	2.144	25.83

聚合物共混体系微观结构的方法得到了越来越广泛的应用^[14, 15]. PALS 主要用于表征自由体积尺寸和浓度. 根据现有玻璃化转变的自由体积理论, 聚合物分子间相互作用越强, 自由体积越少, 聚合物链的活动受约束的程度越大, T_g 升高的越多. 我们采用 PALS 表征了 PPC、CBS-UFPR 和改性后的 PPC 自由体积, 具体数值如表 3 所示. 如果 PPC 和 CBS-UFPR 之间没有相互作用, “空穴”的强度 I_3 应该与添加的体积分数 ϕ 成线性关系^[14], 即:

$$I_3 = I_3(\text{PPC}) \phi(\text{PPC}) + I_3(\text{CBS-UFPR}) \phi(\text{CBS-UFPR}) = 29.65$$

而实测值为 29.12. 根据文献报道^[14], 如果实测值低于计算值, 则表明两聚合物之间有相互作用. 所以, PPC 与 CBS-UFPR 之间存在具有相互作用的界面层.

另据文献报道^[16, 17], 界面对热塑性聚合物的 T_g 影响很大. 按照颗粒材料改性热塑性塑料的双层模型^[18, 19], 在颗粒材料改性热塑性塑料中, 存在过渡层, 当颗粒材料粒径较大时, 过渡层含量不高, 其对塑料的 T_g 影响不大. 但当颗粒材料的粒径较小时, 过渡层含量会大幅度提高, 对塑料的 T_g 有很大影响. 在界面区域, 聚合物链与颗粒之间的相互作用越强, 聚合物链的运动能力越低, T_g 会越高. 我们在超细橡胶粒子改性 PVC 中的实验结果与这个模型非常吻合. 因此,

我们以颗粒材料改性热塑性塑料的双层模型为基础, 提出了超细橡胶粒子改性热塑性塑料可能的机理示意图(图 7). 超细橡胶粒子提高热塑性塑料玻璃化转变温度的主要原因是橡胶粒子和热塑性塑料之间存在一定的相互作用, 形成一个过渡层. 在这个层的区域内, 聚合物链的运动能力越低, 塑料相的玻璃化转变温度越高. 但是, 由于两者之间的相互作用没有热固性塑料与橡胶粒子之间的大, 橡胶粒子对热塑性塑料的玻璃化转变温度提高的幅度不大. 只有进一

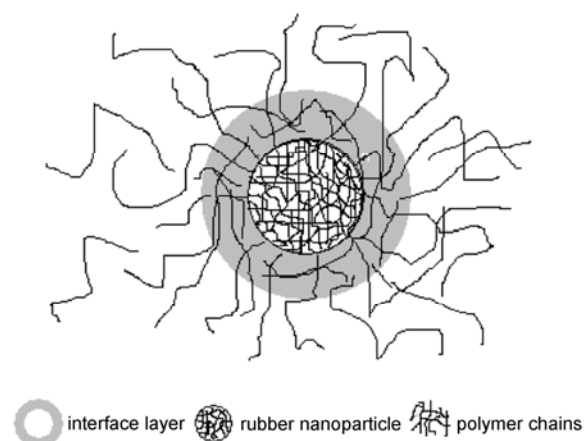


图 7 超细橡胶粒子改性热塑性塑料的机理示意图

步提高橡胶粒子与热塑性塑料之间的相互作用, 或借鉴改性热固性塑料的结果, 使过渡层硬度提高, 才能大幅度提高橡胶改性塑料的 T_g .

5 展望

(1) 如文中所述, 在粒径为 100 nm 的 UFPR 改性环氧树脂中, 橡胶用量为 12 phr, 橡胶粒子与环氧树脂界面的硬过渡层为 7 nm, 硬过渡层的含量高达 5.8 phr, 因此, 过渡层对环氧树脂的 T_g 和耐热性产生了很大的影响. 但是, 传统的橡胶/塑料共混物中, 橡胶的粒径通常大于 1 μm , 硬过渡层的含量会小于 0.5 phr, 过渡层对环氧树脂的 T_g 和耐热性的影响已经小到可以忽略不计的程度. 教科书和相关专著关于共混物中两相聚合物玻璃化温度变化的经典理论是建立在橡胶粒子粒径为微米尺度基础之上的, 当橡胶

相尺度远远小于微米尺度时, 该理论不再适用, 应该修改和补充. 纳米尺度橡胶粒子改性塑料的相关机理还需要进一步深入研究, 这对聚合物共混理论的完善是十分重要的.

(2) 无论是超细橡胶粒子改性热塑性塑料还是热固性塑料, 使塑料 T_g 提高的主要原因均为两相界面过渡层的存在. 只要橡胶粒子的粒径在 100 nm 左右或更小, 且与塑料有一定的相互作用, 在橡胶粒子表面形成足够量的高硬度或高交联度过渡层, 改性塑料的韧性和 T_g 可同时得到提高, T_g 提高的幅度取决于过渡层的含量和强度. 同时大幅度提高韧性和耐热性对韧性差且耐热性不高的无定型塑料改性是十分重要的, 特别是对聚乳酸(PLA)和二氧化碳/环氧丙烷共聚物(PPC)等生物可降解材料就更加重要. 通过进一步深入研究, 同时大幅度提高这类高分子材料的韧性和耐热性是可能的.

致谢 感谢中国科学院高能物理所核分析室提供的 PALS 测试.

参考文献

- 1 励杭泉, 张晨. 聚合物物理学. 北京: 化学工业出版社, 2007: 94-95
- 2 Sperling LH. *Introduction to Physical Polymer Science*. 4th ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2006
- 3 Liu YQ, Zhang XH, Wei GS, Gao JM, Huang F, Zhang ML, Guo MF, Qiao JL. Special effect of ultra-fine rubber particles on plastic toughening. *Chinese J Polym Sci*, 2002, 20: 93-98
- 4 (a) Qiao JL, Wei GS, Zhang XH, Zhang SJ, Gao JM, Zhang W, Liu YQ, Zhang FR, Zhai RL, Shao JB, Yan KK, Yin H. Fully vulcanized powdery rubber having a controllable particle size, preparation and use thereof. US Patent 6423760 B1, 2002; (b) 乔金梁, 魏根栓, 张晓红, 张师军, 高建明, 张薇, 刘轶群, 李久强, 张凤茹, 邵静波, 翟仁立, 阎坤凯, 尹华. 全硫化可控粒径粉末橡胶及其制备方法和用途. CN 00816450, 2004-06-2
- 5 Huang F, Liu YQ, Zhang XH, Wei GS, Gao JM, Song ZH, Zhang ML, Qiao JL. Effect of elastomeric nanoparticles on toughness and heat resistance of epoxy resins. *Macromol Rapid Commun*, 2002, 23: 786-790
- 6 (a) Huang F, Liu YQ, Zhang XH, Gao JM, Song ZH, Tang BH, Wei GS, Qiao JL. Interface and properties of epoxy resin modified by elastomeric nano-particles. *Sci China Ser B*, 2005, 48: 148-155; (b) 黄帆, 刘轶群, 张晓红, 高建明, 宋志海, 谭邦会, 魏根栓, 乔金梁. 弹性纳米粒子改性环氧树脂的研究. 中国科学 B 辑: 化学, 2004, 34: 432-440
- 7 Qi GC, Zhang XH, Li BH, Song ZH, Qiao JL. The study of rubber-modified plastics with higher heat resistance and higher toughness and its application. *Polym Chem*, 2011, 2: 1271-1274
- 8 黄帆, 乔金梁, 刘轶群, 张晓红, 高建明, 宋志海. 一种增韧热固性树脂及其制备方法. CN 01136381, 2004-12-1
- 9 Ma HY, Wei GS, Liu YQ, Zhang XH, Gao JM, Huang F, Tan BH, Song ZH, Qiao JL. Effect of elastomeric nanoparticles on properties of phenolic resin. *Polymer*, 2005, 46: 10568-10573
- 10 Wang QG, Zhang XH, Liu SY, Gui H, Lai JM, Liu YQ, Gao JM, Huang F, Song ZH, Tan BH, Qiao JL. Ultrafine full-vulcanized powdered rubbers/PVC compounds with higher toughness and higher heat resistance. *Polymer*, 2005, 46: 10614-10617
- 11 Zhang XH, Liu YQ, Gao JM, Huang F, Song ZH, Wei GS, Qiao JL. Crystallization behavior of nylon-6 confined among ultra-fine full-vulcanized rubber particles. *Polymer*, 2004, 45: 6959-6965
- 12 黄帆. 纳米级羧基丁腈粉末橡胶改性环氧树脂的研究. 硕士学位论文. 北京: 北京化工研究院. 2002
- 13 王庆国, 张晓红, 桂华, 东为富, 赖金梅, 高建明, 宋志海, 乔金梁. 超细全硫化粉末橡胶对聚氯乙烯性能的影响. 高分子学报, 2007,

4: 332–336

- 14 Wang CL, Wang SJ, Zheng WG, Qi ZN. Positron annihilation study on PP/EPDM polymer blend. *Phys Stat Sol (A)*, 1994, 141: 253–260
- 15 Awad S, Chen HM, Chen GD, Gu XH, Lee JL, Abdel-Hady EE, Jean YC. Free volumes, glass transitions, and cross-links in zinc oxide/waterborne polyurethane nanocomposites. *Macromolecules*, 2011, 44: 29–38
- 16 Park JY, Gregory BM. Size and confinement effects on the glass transition behavior of polystyrene/*o*-terphenyl polymer solutions. *Phys Rev B*, 2000, 61: 6667–6676
- 17 Brown D, Marcadon V, Mélé P, Albérola ND. Effect of filler particle size on the properties of model nanocomposites. *Macromolecules*, 2008, 41: 1499–1511
- 18 Berriot J, Montes H, Lequeux F, Long D, Sotta P. Evidence for the shift of the glass transition near the particles in silica-filled elastomers. *Macromolecules*, 2002, 35: 9756–9762
- 19 DeMaggio GB, Frieze WE, Gidley DW. Interface and surface effects on the glass transition in thin polystyrene films. *Phys Review Lett*, 1997, 78: 1524–1527

The abnormal behavior of polymers glass transition temperature increase and its mechanism

WANG Xiang, QI GuiCun, ZHANG XiaoHong, GAO JianMing, LI BingHai, Song ZhiHai, QIAO JinLiang*

Sinopec Beijing Research Institute of Chemical Industry, Beijing 100013, China

*Corresponding author (email: qiaojl.bjhy@sinopec.com)

Abstract: In terms of the classical theory in textbooks, the two components with phase separation in a binary polymer blend will, depending on their compatibility, have their respective T_g get closer or remain in their original values. According to the classical theory, the T_g of plastic component shall remain unchanged or move toward the lower T_g of rubber component in a rubber/plastic blend. However, ultra-fine full-vulcanized powdered rubber (UFPR) with a diameter of ca. 100 nm can simultaneously increase the toughness and the T_g of plastics, which is abnormal and is difficult to explain by classical theory. In this feature article, the abnormal behavior and its mechanism are discussed in detail.

Keywords: rubber/plastic blend, glass transition temperature, ultra-fine full-vulcanized powdered rubber (UFPR), mechanism, interface