

• 研究论文 •

## A/B/A-*b*-B/(A-*b*-B)<sub>4</sub> 四元共混体系相行为的自洽场理论研究

王月强 唐 萍\* 杨玉良

(聚合物分子工程教育部重点实验室 复旦大学高分子科学系 上海 200433)

**摘要** 为了模拟多组分高抗冲聚丙烯(HIPP)的相分离及其形态, 我们运用自洽场理论(self-consistent field theory, SCFT)研究了均聚物 A/均聚物 B/两嵌段共聚物 A-*b*-B/交替共聚物(A-*b*-B)<sub>4</sub> 四元共混体系的相分离及形态演化, 着重讨论了各种组分的链长和含量对体系形成各种多层核壳结构的影响。

**关键词** 自洽场理论; AB 两嵌段共聚物; 交替共聚物; 四元共混物

## Phase Behavior of A/B/A-*b*-B/(A-*b*-B)<sub>4</sub> Tetra-Component Blends by Using Self-Consistent Field Theory

Wang, Yueqiang Tang, Ping\* Yang, Yuliang

(Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymer, Ministry of Education, and Department of Macromolecular Science, Fudan University, Shanghai 200433)

**Abstract** Self-consistent field theory was employed to calculate the morphology of A/B/A-*b*-B/(A-*b*-B)<sub>4</sub> quaternary blending system, which can be used for simulating the phase structure of high impact polypropylene (HIPP). We focused on the influence of chain length as well as the volume fraction of each component on the phase behavior of blends and confirmed that the system can phase-separate into various core-shell structures.

**Keywords** self-consistent field theory (SCFT); AB diblock copolymer; alternating copolymer; tetra-component blends

对聚丙烯进行改性以赋予其优良的抗冲性能一直是这一领域的研究热点。制备高抗冲聚丙烯(HIPP)的方法可以通过向基体中掺入弹性体如乙烯丙烯无规共聚物(EPR)来实现。除了可以采用传统的机械共混的方法外, 通过多级反应生产高抗冲聚丙烯的方法由于制备简单而得到迅速发展<sup>[1,2]</sup>。首先通过配位聚合制备等规均聚聚丙烯(*i*PP), 然后加入乙烯单体共聚, 在后面一阶段主要形成乙烯丙烯的无规共聚物。聚合完成后得到的 HIPP 为颗粒状, 可以直接加工成型。根据分级实验的结果, 高抗冲聚丙烯是一个多相多组分的共混体系。体系中除了含有等规聚丙烯(*i*PP)以及乙烯和丙烯的无规共聚物(EPR)外, 还含有少量的聚乙烯(PE)和乙烯-丙

烯两嵌段共聚物(PP-*b*-PE)。

对于多组分 HIPP, PE 和 PP 由于热力学不相容性而发生相分离, 生成 EPR 分散在 PP 基体中的“海岛”结构。一方面 PP 基体为塑料相, 可保证材料的弹性模量和硬度不至于过分下降; 而分散的 EPR 橡胶相可作为应力集中区诱发银纹, 从而吸收大量的冲击能。因此, 这种两相结构可在保证其他力学性能的情况下提高聚丙烯材料的抗冲性能。而另外两种含量更少的组分, PE 和 PE-*b*-PP, 也可以改善体系的抗冲性能<sup>[3]</sup>。文献报道 HIPP 体系分相可形成多相核壳结构<sup>[3~5]</sup>, 例如, 外层包裹有 EPR 的 PE 内核分散在 PP 的基体中, 而 PP-*b*-PE 则主要分散在 EPR 和 PP 的界面附近, 进一步起到增容

\* E-mail: pingtang@fudan.edu.cn

Received June 4, 2010; revised August 16, 2010; accepted September 19, 2010.

国家重点基础研究发展计划(No. 2005CB623800)、国家自然科学基金(No. 20874020)资助项目。

的作用.

为制备多相核壳结构的 HIPP, 生产过程中需要控制共混组分的链长、含量以及共聚物组成等, 这对于实验来说是一件极为繁重的工作. 我们试图通过计算机模拟考察各种参数对体系相形态的影响. 自洽场理论 (Self-Consistent Field Theory, SCFT) 是近年来用于模拟和预测共混体系或嵌段共聚物体系相分离形态的方法<sup>[6,7]</sup>. 相比较其他理论, 自洽场理论在预测体系相结构上是最为精确的方法. 本文针对 HIPP, 采用自洽场理论详细计算了含有均聚物、嵌段共聚物等的四元共混体系的微相分离及相结构形成规律.

## 1 理论模型

我们用均聚物 A 和 B 分别表示 HIPP 体系中的均聚聚丙烯和聚乙烯. 为方便计算, 用交替八嵌段共聚物 (A-b-B)<sub>4</sub> 模拟无规共聚物 EPR. 假定体系中含有  $n_{hA}$  个长度为  $N_{hA}$  的均聚物 A, 含有  $n_{hB}$  个长度为  $N_{hB}$  的均聚物 B; 含有  $n_D$  个长度为  $N_D = N_{DA} + N_{DB}$  的两嵌段共聚物 A-b-B ( $N_{DA}$  和  $N_{DB}$  分别为嵌段 A 和 B 的长度, 则  $f_{DA} = N_{DA}/N_D$ ,  $f_{DB} = 1 - f_{DA} = N_{DB}/N_D$ ), 含有  $n_R$  个链段数为  $N_R = 4(N_{RA} + N_{RB})$  的交替八嵌段共聚物 (A-b-B)<sub>4</sub>,  $N_{RA}$  和  $N_{RB}$  分别为小嵌段 A 和 B 的长度, 设  $\Delta f_{RA} = N_{RA}/N_R$ ,  $\Delta f_{RB} = N_{RB}/N_R$ , 则 EPR 中 PP 组分的总含量  $f_{RA} = 4\Delta f_{RA}$ . 为简化计算, 我们假设每种链段占有相同的体积  $1/\rho_0$  和相同的 Kuhn 链长  $b$ , 那么第  $i$  种分子的体积分数是  $f_i = n_i N_i / \sum_{i=hA, hB, D, R} n_i N_i$ . 根据文献中实验所测的 PP 和 PE 的相互作用参数  $\chi = -1.8 \times 10^{-2} + 11.0/T$ <sup>[8,9]</sup>, 以及高抗冲聚丙烯体系的聚合度  $N = 1120 \sim 1570$ <sup>[10,11]</sup>, 可估算为  $\chi N = 22 \sim 31$ . 由 AB 两嵌段共聚物的相图可知,  $\chi N$  基本上不影响体系的相形态<sup>[12]</sup>, 因此在计算中我们设  $\chi N = 40$ , 其中  $N$  为参考链长, 本文取  $N = 100$ , 并设链长比  $\alpha_i = N_i/N$ ,  $i = hA, hB, D, R$ .

根据自洽场理论 (SCFT), 一条链长为  $N$  的高分子链经过“粗粒化”处理, 可被近似看成空间中无规运动的“Brown 粒子”扩散  $N$  步所走过的一条“路径”. 路径变量  $s$  可作为沿高分子链段的曲线坐标 (标记沿高分子链的各个链段), 链的起点和端点分别定义成  $s=0$  和  $s=1$  (链的路径  $s$  以  $N$  为标度).  $q(\mathbf{r}, s)$  为在位置  $\mathbf{r}$  处找到第  $s$  个链段的几率, 对于均聚物 A 和均聚物 B,  $q(\mathbf{r}, s)$  满足如下扩散方程:

$$\frac{\partial q_i(\mathbf{r}, s)}{\partial s} = \frac{Nb^2}{6} \nabla^2 q_i(\mathbf{r}, s) - w_i(\mathbf{r}) q_i(\mathbf{r}, s) \quad (1)$$

$i = hA \text{ or } hB$

初始条件为  $q_i(\mathbf{r}, 0) = 1$ , 其单链配分函数

$$Q_i = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} q_i(\mathbf{r}, \alpha_i).$$

嵌段共聚物 A-b-B 满足相同形式的扩散方程. 但由于这时高分子两个端点不同的嵌段, 需要计算与其共轭的包含另一端点的链段几率分布函数  $q^+(\mathbf{r}, s)$ :

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_D(\mathbf{r}, s)}{\partial s} &= \frac{Nb^2}{6} \nabla^2 q_D(\mathbf{r}, s) - w_i(\mathbf{r}) q_D(\mathbf{r}, s) \\ - \frac{\partial q_D^+(\mathbf{r}, s)}{\partial s} &= \frac{Nb^2}{6} \nabla^2 q_D^+(\mathbf{r}, s) - w_i(\mathbf{r}) q_D^+(\mathbf{r}, s) \\ i &= \begin{cases} A & \text{if } 0 < s < \alpha_D f_{DA} \\ B & \text{if } \alpha_D f_{DA} < s < \alpha_D \end{cases} \end{aligned} \quad (2)$$

$q_D^+(\mathbf{r}, s)$  也满足同样的初始条件, 即  $q_D^+(\mathbf{r}, 0) = 1$ , 其单链配分函数  $Q_D = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} q_D(\mathbf{r}, \alpha_D)$ .

对于交替八嵌段共聚物 (A-b-B)<sub>4</sub>, 设  $\Delta f_R = \Delta f_{RA} + \Delta f_{RB}$ , 其扩散方程为:

$$\begin{aligned} \frac{\partial q_R(\mathbf{r}, s)}{\partial s} &= \frac{Nb^2}{6} \nabla^2 q_R(\mathbf{r}, s) - w_i(\mathbf{r}) q_R(\mathbf{r}, s) \\ - \frac{\partial q_R^+(\mathbf{r}, s)}{\partial s} &= \frac{Nb^2}{6} \nabla^2 q_R^+(\mathbf{r}, s) - w_i(\mathbf{r}) q_R^+(\mathbf{r}, s) \\ i &= \begin{cases} A & \text{if } \alpha_R m \Delta f_R < s < \alpha_R (m \Delta f_R + \Delta f_{RA}) \\ B & \text{if } \alpha_R (m \Delta f_R + \Delta f_{RA}) < s < \alpha_R (m+1) \Delta f_R \end{cases} \\ m &= 0, 1, 2, 3 \end{aligned} \quad (3)$$

其单链配分函数  $Q_R = \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} q_R(\mathbf{r}, \alpha_R)$ . 因此, 体系的自由能为:

$$\begin{aligned} \frac{F}{nk_B T} &= \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \chi N \phi_A(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r}) - \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \left\{ \frac{w_A(\mathbf{r}) \phi_A(\mathbf{r})}{w_B(\mathbf{r}) \phi_B(\mathbf{r})} + \right. \\ &\quad \left. - \frac{1}{V} \int d\mathbf{r} \xi(\mathbf{r}) \{1.0 - \phi_A(\mathbf{r}) - \phi_B(\mathbf{r})\} + \right. \\ &\quad \left. \sum_{i=hA, hB, D, R} \frac{f_i}{\alpha_i} \left( \ln \left( \frac{f_i}{Q_i} \right) - 1 \right) \right\} \end{aligned} \quad (4)$$

根据方程 (4), 采用鞍点近似, 可得如下 SCFT 方程组:

$$w_A(\mathbf{r}) = \chi N \phi_B(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}) \quad (5)$$

$$w_B(\mathbf{r}) = \chi N \phi_A(\mathbf{r}) + \xi(\mathbf{r}) \quad (6)$$

$$\phi_A(\mathbf{r}) + \phi_B(\mathbf{r}) = 1 \quad (7)$$

$$\begin{aligned} \phi_A(\mathbf{r}) = & \frac{f_{hA}}{\alpha_{hA} Q_{hA}} \int_0^{\alpha_{hA}} ds q_{hA}(\mathbf{r}, s) q_{hA}(\mathbf{r}, \alpha_{hA} - s) + \\ & \frac{f_D}{\alpha_D Q_D} \int_0^{\alpha_D f_{DA}} ds q_D(\mathbf{r}, s) q_D^+(\mathbf{r}, s) + \\ & \frac{f_R}{\alpha_R Q_R} \sum_{m=0}^3 \int_{\alpha_R m \Delta f_R}^{\alpha_R (m+1) \Delta f_R} ds q_R(\mathbf{r}, s) q_R^+(\mathbf{r}, s) \end{aligned} \quad (8)$$

$$\begin{aligned} \phi_B(\mathbf{r}) = & \frac{f_{hB}}{\alpha_{hB} Q_{hB}} \int_0^{\alpha_{hB}} ds q_{hB}(\mathbf{r}, s) q_{hB}(\mathbf{r}, \alpha_{hB} - s) + \\ & \frac{f_D}{\alpha_D Q_D} \int_{\alpha_D f_{DA}}^{\alpha_D} ds q_D(\mathbf{r}, s) q_D^+(\mathbf{r}, s) + \\ & \frac{f_R}{\alpha_R Q_R} \sum_{m=0}^3 \int_{\alpha_R (\Delta f_{RA} + m \Delta f_R)}^{\alpha_R (m+1) \Delta f_R} ds q_R(\mathbf{r}, s) q_R^+(\mathbf{r}, s) \end{aligned} \quad (9)$$

上述自洽场方程组在二维空间求解<sup>[13]</sup>: 首先生成随机初场  $w_A(\mathbf{r})$  和  $w_B(\mathbf{r})$ ; 然后运用伪谱法在二维矩形格子求解扩散方程(1)~(3)<sup>[14]</sup>, 其中长度以 Kuhn 链段长度  $b$  为标度, 并设  $b=1$ , 空间步长为  $\Delta x = \Delta y = 1.0$ , 时间步长为  $\Delta s = 0.01$ ; 求解空间中各点浓度  $\phi_A(\mathbf{r})$  和  $\phi_B(\mathbf{r})$ ; 采用如下简单共混的方式更新场:

$$w_A(\mathbf{r})^{\text{new}} = w_A(\mathbf{r})^{\text{old}} + \lambda [\chi N (\phi_B(\mathbf{r}) - f_B) + \xi(\mathbf{r}) - w_A(\mathbf{r})^{\text{old}}] \quad (10)$$

$$w_B(\mathbf{r})^{\text{new}} = w_B(\mathbf{r})^{\text{old}} + \lambda [\chi N (\phi_A(\mathbf{r}) - f_A) + \xi(\mathbf{r}) - w_B(\mathbf{r})^{\text{old}}] \quad (11)$$

$$\xi(\mathbf{r})^{\text{new}} = \xi(\mathbf{r})^{\text{old}} + \gamma (\phi_A(\mathbf{r}) + \phi_B(\mathbf{r}) - 1.0) \quad (12)$$

式中  $\lambda$  和  $\gamma$  参数均用来调整数值迭代的收敛速度, 最终结果与其具体数值无关. 本文中选择  $\lambda=0.05$  和  $\gamma=2.0$ . 重复以上步骤, 直到本次计算的自由能和上次的自由能的差值达到  $10^{-4}$ . 为消除格子尺寸和初始的场对最终结果的影响, 我们在模拟中使格子尺寸在  $4R_g \sim 8R_g$  范围内变化, 同时改变随机初场, 选取自由能最低的相结构为最终的热力学平衡态结构.

为简化计算, 根据 HIPP 中各组分的大致含量, 设均聚物 PP, PE, 无规共聚物 EPR 和两嵌段共聚物 PP-*b*-PE 四种组分的体积分数变化范围分别如下:  $f_{hA}=0.6 \sim 0.65$ ,  $f_{hB}=0.05 \sim 0.08$ ,  $f_R=0.2 \sim 0.27$  及  $f_D=0.05 \sim 0.08$ . 四种组分的链长设为  $N_{hA}=60$ ,  $N_{hB}=20 \sim 60$ ,  $N_D=20 \sim 100$  以及  $N_R=50 \sim 100$ . 我们着重讨论多层核壳结构的形成, 首先讨论了 PE 的链长及含量, EPR 的链长及其嵌段组成等因素对形成 PE 内核的影响; 然后讨论少组分的嵌段共聚物 PP-*b*-PE 在多层核壳结构中的浓度分布.

## 2 结果与讨论

### 2.1 PE 内核的形成

在 HIPP 即 PP/PE/PE-*b*-PP/EPR 四元共混体系中, 均聚物 PE 由于与 PP 非常不相容, 容易发生相分离, 使得 PE 倾向于形成被 EPR 包裹的内核. 根据 SCFT 模拟计算, 结果表明其相形态的形成主要与均聚物 PE 的链长及其含量、EPR 的链长、EPR 的嵌段组成有关, 包括: (1) 均聚物 PE 溶胀在 EPR 中, 基本观察不到明显的 PE 内核; (2) 均聚物 PE 在 EPR 中形成明显的内核; (3) 均聚物部分 PE 虽然能在 EPR 中形成核, 但有被排斥出去的倾向.

#### 2.1.1 均聚物 PE 的含量 $f_{hA}$ 的影响

设  $N_{hA}=60$ ,  $N_{hB}=20$ ,  $N_D=20$ ,  $N_R=100$ ,  $f_{hA}=0.63$ ,  $f_R=0.2$ ,  $f_{RA}=0.125$ ,  $f_{DA}=0.7$ ,  $\chi N=40$ . 图 1 是均聚物 PE 的含量  $f_{hA}$  对共混体系相形态的影响. 当均聚物 PE 的浓度较低, 如图 1(a1)所示, 均聚物 PE 几乎

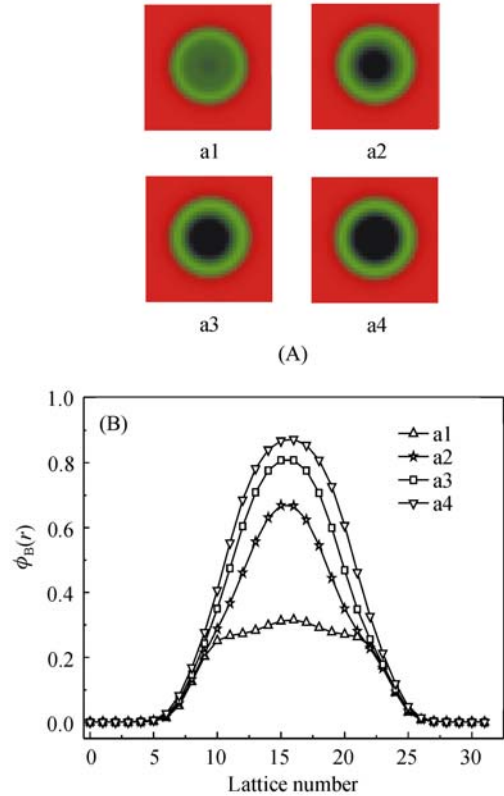


图 1 PE 含量对 HIPP 四元共混体系相形态的影响

(A) 共混体系的相分离形态. 红色: PP; 黑色: PE; 绿色: EPR, 蓝色: PP-*b*-PE; (B) (A)中四种相形态分别沿核壳结构中心水平方向 PE 的浓度分布. a1:  $f_{hB}=0.05$ ; a2:  $f_{hB}=0.07$ ; a3:  $f_{hB}=0.08$ ; a4:  $f_{hB}=0.10$

**Figure 1** Effects of volume fraction of PE on the phase morphology of HIPP tetra-component system

(A) self-assembled morphology of HIPP; (B) density profile of PE along horizontal direction of core-shell center corresponding to a1, a2, a3 and a4, respectively. a1:  $f_{hB}=0.05$ ; a2:  $f_{hB}=0.07$ ; a3:  $f_{hB}=0.08$ ; a4:  $f_{hB}=0.10$

全部溶解在EPR中, 图1B中可以清楚地看到PE在EPR中呈现出均匀分布. 随着PE浓度逐渐增大, 均聚物PE开始在EPR中心富集, 形成明显的核.

### 2.1.2 均聚物PE链长 $N_{\text{hB}}$ 的影响

设均聚物PE的体积分数为 $f_{\text{hB}}=0.08$ , 改变均聚物PE的链长 $N_{\text{hB}}$ , 其它参数选择同图1. 当改变均聚物PE的链长时, 如图2所示, 微相分离形态的变化与图1类似. 当PE链很短, 如图2(a1)所示, 短链PE均匀溶胀在EPR中, 看不到明显的核; 随着PE链长增加, 均聚物PE开始在EPR中心富集, 形成明显的核, 见图2(a2); 而当PE链长继续增大时, 虽然能形成明显的内核, 但是核开始偏离EPR的中心, 倾向于被EPR排斥出去, 如图2(a3)和图2(a4). 这是因为随着均聚物PE的链长增加, PE开始与EPR中的PP发生相分离, 易于与EPR中的PE嵌段在一起, 从而促进了EPR的微相分离. 当均聚物PE链长进一步从 $N_{\text{hB}}=30$ 增加到 $N_{\text{hB}}=40$ 时, 均聚物PE在EPR中的浓度分布无明显变化.

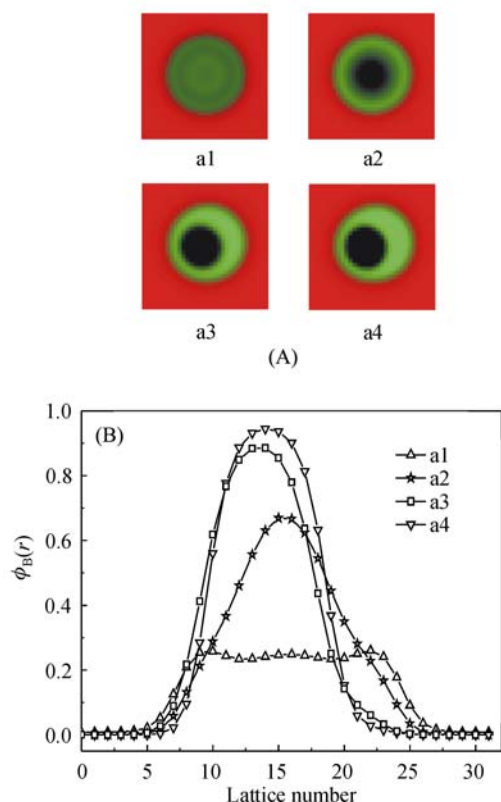


图2 PE的链长对HIPP四元共混体系相形态的影响

(A) 共混体系的相分离形态. 红色: PP; 黑色: PE; 绿色: EPR, 蓝色: PP-*b*-PE; (B) (A)中四种相形态分别沿核壳结构中心水平方向PE的浓度分布. a1:  $N_{\text{hB}}=10$ ; a2:  $N_{\text{hB}}=20$ ; a3:  $N_{\text{hB}}=30$ ; a4:  $N_{\text{hB}}=40$

**Figure 2** Effects of chain length of PE on the morphology of HIPP tetra-component system

(A) self-assembled morphology of HIPP; (B) density profile of PE along horizontal direction of core-shell center corresponding to a1, a2, a3 and a4, respectively. a1:  $N_{\text{hB}}=10$ ; a2:  $N_{\text{hB}}=20$ ; a3:  $N_{\text{hB}}=30$ ; a4:  $N_{\text{hB}}=40$

### 2.1.3 无规共聚物EPR链长 $N_{\text{R}}$ 的影响

设 $f_{\text{hB}}=0.08$ , 改变无规共聚物EPR的链长 $N_{\text{R}}$ , 其它参数同图1. 如图3所示, 均观察到均聚物PE为核EPR为壳的核壳结构. 由图3B可见, 增加无规共聚物EPR的链长不会影响PE内核的形成, 只会影响均聚物PE在EPR中的浓度分布. 当EPR链长较短时, 如图3(a1)和图3(a2), 均聚物PE仍然可以形成位于EPR中心的核. 增加EPR的链长几乎不会影响均聚物PE在EPR中的浓度分布. 进一步增加EPR的链长, 均聚物PE的浓度分布开始发生变化, 从而偏离EPR的中心, 如图3(a3), 到逐渐形成EPR中的PP嵌段被均聚物PE包裹的结构, 见图3(a4). 这是由于EPR是多嵌段共聚物, 随着嵌段长度和组成不同得到不同的微相分离自组装形态<sup>[15]</sup>. 均聚物PE的加入改变了共聚物EPR的嵌段组成, 从而影响EPR的微相分离.

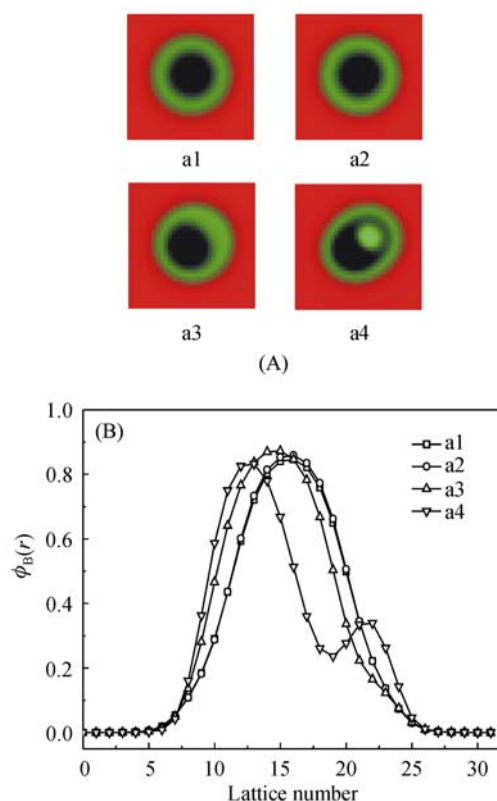


图3 EPR链长对HIPP四元共混体系相形态的影响

(A) 共混体系的相分离形态. 红色: PP; 黑色: PE; 绿色: EPR, 蓝色: PP-*b*-PE; (B) (A)中四种相形态分别沿核壳结构中心水平方向PE的浓度分布. a1:  $N_{\text{R}}=56$ ; a2:  $N_{\text{R}}=80$ ; a3:  $N_{\text{R}}=104$ ; a4:  $N_{\text{R}}=152$

**Figure 3** Effects of chain length of EPR on the morphology of HIPP tetra-component system

(A) self-assembled morphology of HIPP; (B) density profile of PE along horizontal direction of core-shell center corresponding to a1, a2, a3 and a4, respectively. a1:  $N_{\text{R}}=56$ ; a2:  $N_{\text{R}}=80$ ; a3:  $N_{\text{R}}=104$ ; a4:  $N_{\text{R}}=152$

### 2.1.4 无规共聚物 EPR 的嵌段组成 $f_{RA}$ 的影响

设  $f_{hB}=0.08$ , 改变无规共聚物 EPR 的组成  $f_{RA}$ , 其他参数同图 1. 当 EPR 中的 PP 含量较少时, 如图 4(a1), 图 4(a2) 及图 4B, 均聚物 PE 几乎均匀分布在 EPR 中, 观察不到明显的 PE 内核; 随着 EPR 中 PP 含量上升, 如图 4(a3), 均聚物 PE 开始在 EPR 中形成内核. 但是随着 EPR 中 PP 含量的进一步增大, 如图 4(a4), 虽然也形成明显的 PE 内核, 但由于此时 EPR 和均聚物 PP 的相容性增加, 使得 EPR 所形成的壳层变小. 因此为了在使均聚物 PE 成核的同时不影响 EPR 壳层的厚度, EPR 中的 PP 嵌段的含量应略大于 PE 嵌段的含量.

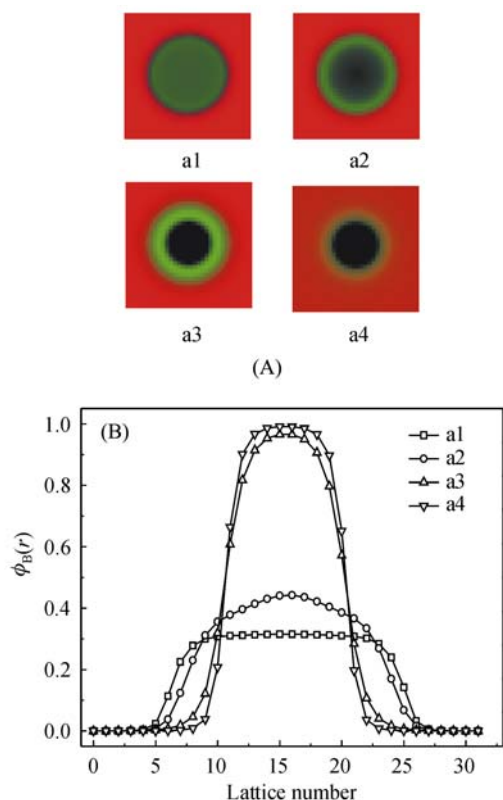


图 4 EPR 中 PP 嵌段含量对 HIPP 四元共混体系相形态的影响

(A) 共混体系的相分离形态. 红色: PP; 黑色: PE; 绿色: EPR, 蓝色: PP-b-PE; (B) (A) 中四种相形态分别沿核壳结构中心水平方向 PE 的浓度分布. a1:  $f_{RA}=0.2$ ; a2:  $f_{RA}=0.4$ ; a3:  $f_{RA}=0.6$ ; a4:  $f_{RA}=0.8$

Figure 4 Effects of volume fraction of PP in EPR on the morphology of HIPP tetra-component system

(A) self-assembled morphology of HIPP; (B) density profile of PE along horizontal direction of core-shell center corresponding to a1, a2, a3 and a4, respectively. a1:  $f_{RA}=0.2$ ; a2:  $f_{RA}=0.4$ ; a3:  $f_{RA}=0.6$ ; a4:  $f_{RA}=0.8$

## 2.2 嵌段共聚物 PP-b-PE 在多层核壳结构中的浓度分布

### 2.2.1 PP-b-PE 中 PP 含量 $f_{DA}$ 的影响

设  $f_{hB}=0.08$ , 改变两嵌段共聚物 PP-b-PE 中 PP 的

含量  $f_{DA}$ , 其它参数选择同图 1. 当  $f_{DA}$  即 PP 含量较低时, 如图 5(a1), PP-b-PE 中较长的 PE 嵌段会均匀分布在 EPR 中, 观察不到 PP-b-PE 在 EPR 中的分相. 随着  $f_{DA}$  逐渐增加, 如图 5(a2), 使得 PP-b-PE 更易与均聚物 PP 相容, 这时 PP-b-PE 在 EPR 和 PP 的界面上富集, 形成 PE 为内核, EPR 为内层壳, PP-b-PE 为外层壳的多层核壳结构. 当 PP-b-PE 中 PP 含量进一步增加, 如图 5(a3) 和图 5(a4), 大部分 PP-b-PE 会溶入均聚物 PP 相中, 从而观察不到明显的 PP-b-PE 壳层. 由图 5B 可见, 当  $f_{DA}=0.7$  时(图 5(a3)), 即 PP-b-PE 中 PP 嵌段的含量略多于 PE 嵌段时, PP-b-PE 可分布在 EPR 和基体 PP 的界面上, 同时不影响 PE 内核的形成.

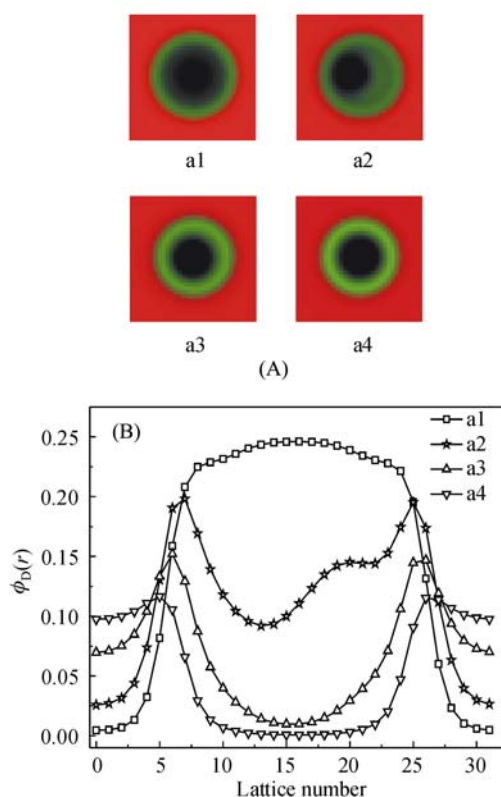


图 5 PP-b-PE 中 PP 含量对 HIPP 四元共混体系相形态的影响

(A) 共混体系的相分离形态. 红色: PP; 黑色: PE; 绿色: EPR, 蓝色: PP-b-PE; (B) (A) 中四种相形态分别沿核壳结构中心水平方向 PP-b-PE 的浓度分布. a1:  $f_{DA}=0.3$ ; a2:  $f_{DA}=0.5$ ; a3:  $f_{DA}=0.7$ ; a4:  $f_{DA}=0.9$

Figure 5 Effects of volume fraction of PP in PP-b-PE on the morphology of HIPP tetra-component system

(A) self-assembled morphology of HIPP; (B) density profile of PP-b-PE along horizontal direction of core-shell center corresponding to a1, a2, a3 and a4, respectively. a1:  $f_{DA}=0.3$ ; a2:  $f_{DA}=0.5$ ; a3:  $f_{DA}=0.7$ ; a4:  $f_{DA}=0.9$

### 2.2.2 PP-b-PE 链长 $N_D$ 对体系相形态的影响

设均聚物 PE 的体积分数为  $f_{hB}=0.08$ , 改变两嵌段共聚物 PP-b-PE 的链长  $N_D$ , 其它参数同图 1. 如图 6 所示, 虽然增大 PP-b-PE 的链长会使 PP-b-PE 在核壳结构



最外层的浓度有所增加,但是内层的 PE 核也会同时向外迁移,如图 6(a2)。这是因为嵌段共聚物 PP-*b*-PE 链长增加,影响了 EPR 的微相分离,从而进一步影响了 EPR 中 PE 内核的形成。此外,两嵌段共聚物 PP-*b*-PE 在 EPR 和基体 PP 界面上的分布也随着  $N_D$  的增加变得更不均匀,PP-*b*-PE 倾向于附集在 EPR 中 PE 含量较多的一侧,如图 6(a3)和图 6(a4)。即  $N_D$  增加不仅改变了核壳结构中 PE 内核的分布,同时改变了 PP-*b*-PE 在 EPR 和 PP 基体界面上的浓度分布。因此,欲使 PP-*b*-PE 能在 EPR 的外部形成明显的壳层,PP-*b*-PE 的链长不能太长,且 PP-*b*-PE 中 PP 的链长应大于 PE。

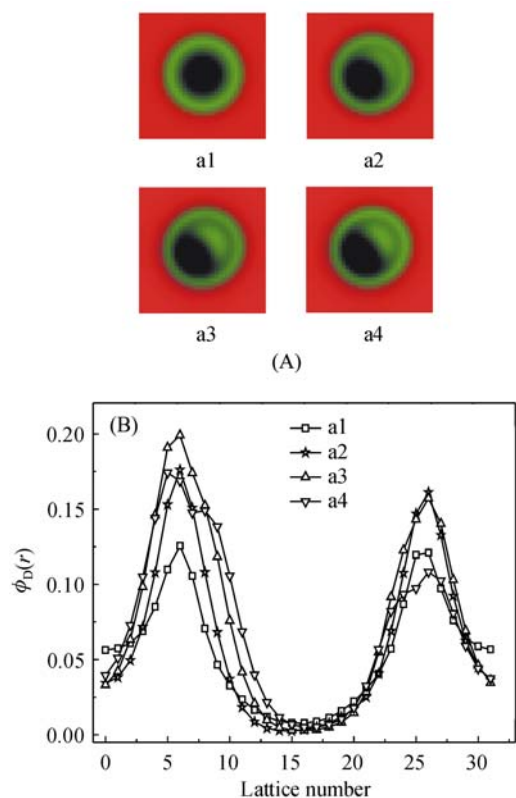


图 6 PP-*b*-PE 链长对 HIPP 四元共混体系相形态的影响 (A) 共混体系的相分离形态。红色: PP; 黑色: PE; 绿色: EPR, 蓝色: PP-*b*-PE; (B) (A)中四种相形态分别沿核壳结构中心水平方向 PP-*b*-PE 的浓度分布。a1:  $N_D=20$ ; a2:  $N_D=40$ ; a3:  $N_D=60$ ; a4:  $N_D=80$

Figure 6 Effects of chain length of PP-*b*-PE on the morphology of HIPP tetra-component system

(A) self-assembled morphology of HIPP; (B) density profile of PP-*b*-PE along horizontal direction of core-shell center corresponding to a1, a2, a3 and a4, respectively. a1:  $N_D=20$ ; a2:  $N_D=40$ ; a3:  $N_D=60$ ; a4:  $N_D=80$

### 3 结论

通过将多组分高抗冲聚丙烯 HIPP 看成含有两种均聚物、两嵌段共聚物和无规共聚物组成的四元共混体系

A/B/A-*b*-B/(A-*b*-B)<sub>4</sub>, 我们运用自洽场理论计算了均聚物 PE 的链长和含量、无规共聚物 EPR 的链长和其共聚组成以及两嵌段共聚物 PP-*b*-PE 的链长和其共聚组成对形成多层核壳结构的影响。结果表明: (1)短的均聚物 PE 链易于形成位于 EPR 中心的明显的核; (2)无规共聚物 EPR 中 PP 和 PE 两种嵌段长度接近有助于均聚物 PE 形成内核; (3)当均聚物 PE 链长一定时,减小 EPR 的链长有助于 PE 成核; (4)欲使两嵌段共聚物 PP-*b*-PE 在 EPR 的外层形成明显的壳层,PP-*b*-PE 链长不能太长,且 PP-*b*-PE 中 PP 的链长应略大于 PE。

致谢 特别感谢中国石油化工股份有限公司北京化工研究院乔金樑教授,长春应化所杨德才教授,与他们的多次讨论为本论文提供了很好的启发和帮助。

### References

- Simonazzi, T.; Cecchin, G.; Mazzullo, S. *Prog. Polym. Sci.* **1991**, *16*, 303.
- Galli, P.; Haylock, J. C. *Prog. Polym. Sci.* **1991**, *16*, 443.
- Petrovic, Z. S.; BudinskiSimendic, J.; Divjakovic, V.; Skrbic, Z. *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *59*, 301.
- Hemmati, M.; Nazokdast, H.; Panahi, H. S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82*, 1129.
- Chen, Y.; Chen, Y.; Chen, W.; Yang, D. *Eur. Polym. J.* **2007**, *43*, 2999.
- Matsen, M. W.; Bates, F. S. *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 2436.
- Yang, Y.-L.; Qiu, F.; Tang, P.; Zhang, H.-D. *Sci. China, Ser. B* **2006**, *49*, 21 (in Chinese).  
(杨玉良, 邱枫, 唐萍, 张红东, 中国科学 B 辑, **2006**, *49*, 21.)
- Jeon, H. S.; Lee, J. H.; Balsara, N. P. *Macromolecules* **1998**, *31*, 3328.
- Lee, J. H.; Balsara, N. P.; Chakraborty, A. K.; Krishnamoorti, R.; Hammouda, B. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7748.
- Wang, Z.; Wang, L.-S.; Guo, M.-F.; Sheng, J.-F.; Huang, H.-H.; Yin, X.-H.; Wei, D.; Xu, H.; Luo, H.-Y.; Song, W.-B.; Wu, H.-M.; Qiao, J.-L. *Acta Polym. Sinica* **2005**, (6), 885 (in Chinese).  
(王重, 王良诗, 郭梅芳, 盛建方, 黄红红, 殷旭红, 魏东, 徐焕, 罗航宇, 宋文波, 吴红枚, 乔金樑, 高分子学报, **2005**, (6), 885.)
- Zhou, Y.; Niu, H.; Kong, L.; Zhao, Y.; Dong, J.-Y.; Wang, D.-J. *Polymer* **2009**, *50*, 4690.
- Matsen, M. W.; Schick, M. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 2660.
- Drolet, F.; Fredrickson, G. H. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 4317.
- Tzeremes, G.; Rasmussen, K. O.; Lookman, T.; Saxena, A. *Phys. Rev. E* **2002**, *6504*, 1806.
- Li, W.-H.; Shi, A.-C. *Macromolecules* **2009**, *42*, 811.