

剪切流动对共混物相行为影响的研究进展

杨 杰

(四川联合大学材料科学技术研究所, 成都, 610064)

李光宪

(四川联合大学塑料工程系, 成都, 610065)

提要 介绍了国外80年代以来开展的剪切流动对聚合物共混物相容性影响的研究概况, 并着重介绍了采用最新的二维小角激光散射流变仪和光学显微流变仪对共混物体系在剪切应力作用下相行为的研究结果, 反映了该前沿领域的最新进展。

关键词 剪切, 共混物, 相容性

前言

人们研究流动对聚合物溶液相行为的影响已经40多年了, 然而, 流动, 尤其是在剪切应力作用下的流动, 对高分子共混物相行为的影响只是在80年代 Mazich 等人首先发现聚苯乙烯/聚乙烯甲基醚(PS/PVME)体系和聚苯乙烯/聚乙烯-乙烯基乙酸酯(PS/PEVA)体系在流动时会导致相转变温度升高之后才逐渐被人们重视^[1]。初期不多的研究显示, 剪切速率低于 1s^{-1} 都足以极大地影响共混物的相容性, 剪切常会导致相容混合^[2,4~7], 而随后 Katsaros 等人通过对 PS/PVME 的研究认为, 剪切也可导致相分离^[3]。随着这些现象的发现, 理论上的探索也随之展开。剪切流动对高分子共混物相行为的影响规律研究已成为当今多组分高分子领域中发展迅速、日益引起人们关注的一个新的方向。

1 理论探讨

经典的动力学方法^[8~11]和热力学方法^[2,5,12~16]都被用来研究剪切对共混物相行为的影响。Helfand 和 Fredrickson^[8]、Onuki 和 Kawasaki^[9,10]以及 Milner^[11]等人的动力学模型认为, 流动导致的相分离是由于流动过程中增大的浓度涨落引发的非平衡现象, 但此模型

不能解释流动导致的共混物相相容。热力学模型认为, 流动能改变体系的热力学状态并扰乱共混物的相平衡, 故热力学理论在自由能中新引入了一项, 用于计算在剪切流动时分子储存的能量, 这个储存的弹性能(Stored elastic energy)升高了混合自由能, 但同时也能改变自由能曲线的形状, 这些影响都可能改变共混物的相图。Kammer^[14]用平均场理论来分析共混物在剪切时的相行为, 指出剪切导致相转变依赖于过量弹性储能(Stored elastic excess energy), 一个负值的过量弹性储能将导致相容区的扩大; Horst 和 Wolf^[16]等人将储能看作剪切速率和具有速率依赖性的粘度的函数(给定剪切速率下的粘度值通过 Graessley 的聚合物缠结理论来计算), 模拟了聚合物共混体系的相图, 并指出, 根据剪切速率的不同, 剪切同一共混物体系既可导致共混物相容也可导致相分离。其



杨杰 副研, 1963年生, 1983年毕业于四川大学化学系, 之后留校工作。主要从事聚苯硫醚(PPS)树脂的合成、中试、表征及加工研究。作为主要研究人员及课题负责人先后承担了“863”项目、国家经济技术开发区、“八五”攻关以及北京中关村分析测

试基金等项目的研究工作。已在刊物上公开发表研究文章10余篇, 参与编写专著2部。

后, Hindawi^[19]等人的实验结果定性地验证了该理论。Mani 等人^[17,18]的研究也有相同结论。随着研究的深入和新型测试方法的出现,采用动态测试法研究共混物体系在剪切条件下的相行为变得越来越方便了。

2 研究方法及结果

2.1 初期研究手段

流动对相行为影响的表征以往依赖浊度、荧光或流变测定。研究初期 Mazich 等人^[1]利用粘-温关系的不连续变化、Katsaros 等人^[3,4]利用浊度变化作为相转变的证据。然而,其它非热力学的影响也可能使得浊度和流变性在流动情况下发生类似改变。

为判断更小尺度相区的混合相容, Larbi 等人^[20]在研究剪切对 PS/PVME 共混体系的影响时,在体系中加入痕量的荧光物质-蒽(闪烁晶体)标记的 PS*。加入 PS* 后的共混物的荧光强度被作为极小尺度相分离的敏感指示^[21]。Larbi 的样品在平板池中旋节点(Spinodal)温度之上 3K, 保持 1min 后施以剪切, 然后样品被迅速淬火到玻璃化温度以下, 测定作为径向距离函数的荧光强度, 结果显示随径向距离增加(即剪切形变增大), 荧光强度迅速下降, 同时显示体系内存在尺度为零点几纳米的相区的直接(intimate)混容。为获得更多的流动导致相转变的定量信息和消除淬火带来的潜在人为影响, 捕获可能被掩盖的瞬态效应, 实时测试随之出现了。

2.2 实时测试

2.2.1 小角激光散射法 Hindawi 和 Weiss 等人^[23]采用一台定制的流变仪用小角激光散射法实时测定 PEVA/SCPE(溶液氯化聚乙烯 Solution Chlorinated PE)体系在剪切条件下的相容性。在 140℃ 高于体系静态浊点 23℃ 和一恒定的小散射角度(10°) 情况下, 当一个恒定的剪切应力(23kPa) 被施加于平板池中的样品时, 体系的散射光强持续增加, 表明样品中正进行

着相分离。对体系施加剪切 10s 后, 垂直于流动方向的散射光强急速下降, 表明相区发生了相容, 一旦停止剪切, 散射光强在 100s 数量级内回复到剪切前水平并持续升高, 表明样品内重又发生相分离。通过以上实验, Hindawi 等人成功实现了样品在剪切条件下相行为的动态观察。

2.2.2 小角中子散射法 Nakatani 等人^[23]用小角中子散射法分别研究氘代的 PS 即 *d*-PS/PVME 和 *d*-PS/聚丁烯(PB)体系在一对同轴圆柱内沿剪切切线方向的浓度涨落。*d*-PS/PVME 体系中当组分分子量较高, 与大多数高分子量聚合物之共混物一样, 该体系相行为表现为低临界共溶温度(LCST), 而 *d*-PS/PB 体系中组分的分子量较低, 表现为高临界共溶温度(UCST)。对于 *d*-PS/PVME, 随剪切速度增加, 流动平行方向的旋节点温度增加, 而垂直方向则没有始终一致的变化, 由此他们得出结论: 在流动平行方向存在剪切导致的混容效果, 而流动垂直方向则没有一致的效应。而对于 *d*-PS/PB 体系, 他们发现在浊点以下, 无论流动的平行或垂直方向, 随着剪切速度的增加, 散射中子强度都下降, 表明剪切在两个方向都导致了混容。

2.2.3 荧光强度测定法 Main^[17,18]将荧光测定与改进的一种锥板流变仪相连接, 发展了一种实时荧光法研究剪切对共混体系 PS/PVME 相容性的影响, 并将剪切后的样品淬火, 用 TEM 测定其内层结构。共混物中大约 1% 的 PS* 链被用闪烁晶体蒽标记, 荧光强度的骤然降低被用作相容的指示, 该技术灵敏性高, 设计简单, 并且相转变易于确定, 较之小角中子散射法简单且节省费用。但荧光测量法不能从测定结果推导出微结构的定量的信息, 且为保持稳定的流动, 旋转的流变仪也被限制在一个中等的剪切速率。实验显示, 对相容的 PS/PVME 样品, 在其 LCST 之下 40K, 剪切将导致相分离, 荧光强度在某些情况下比样品在静态时高得多, 显示分离的相结构在剪切条件下能稳定

存在。依据样品的组成和温度变化,发生相分离的时间范围从数百秒到数千秒;而在另一些情况下,相分离只出现在剪切开始后一个较短的高应力时期,随着应力下降,样品重又相容了。停止剪切后,回复至相容状态过程需数千秒。剪切样品被淬火后,用 TEM 检测,证实确实存在相分离区,且 PVME 富集的相畴大小为 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 。

2.2.4 二维小角激光散射法 自光散射法出现后,由于其较之中子散射法和荧光测定在用作相分离的动力学观察方面更实用和方便,因而已成为普遍采用的测定共混物相容性或相分离的技术。近来,几个研究小组报告了采用最新的二维小角激光散射(光电感应管按二维直角坐标排列以测定散射光强)研究共混物在剪切条件下的相容性。

Takebe 等人^[24~28]用二维小角激光散射法研究了 PS/聚丁二烯(PBD)体系在近于临界组成的二辛基邻苯二甲酸酯半稀释溶液中于 Couette 容器以及锥板池内被剪切的情况。作者由散射测量结果断言,在剪切条件下,样品的形态结构被改变了。剪切前,体系在剪切池内分离为清晰的二相,散射光强非常小,剪切开始后,小角散射信号出现,作者将此现象归因为大范围的二相界面被破坏成了许多小液珠之故。随着剪切速率的升高,散射图样在流动的垂直方向上出现一个拉长的条状图样,作者认为,这是由于小液珠在剪切流动的平行方向聚集成为细长的大尺寸液珠之故。在更高的剪切速率下,该条状图样消失且散射光强急剧降低,从此现象中,作者认为,在此剪切速率下样品变成了均质体系(完全混合相容),而浓度的涨落是各向异性的,主要限制在流动的平行方向。

Lyngaae-Jorgensen 和 Sondergaard^[6,29]用锥板流变仪和二维小角激光散射法研究了苯乙烯-丙烯腈共聚物(SAN)/PMMA 体系。开始测定时,体系位于相图的二相区,其小角散射光是各向同性的(圆形),开始剪切后,圆形散射图样在垂直于流动方向上被拉长且在临界剪切速率

时散射图样消失。作者认为,在此点样品变为均相了。假若停止剪切,各向同性的散射图样将再次出现。

Werner 等人^[30]用二维小角激光散射和激基态荧光研究了 PS/PVME 体系,未剪切时样品是均相的,以 $\gamma = 8 \text{ s}^{-1}$ 的速度在一平板池内剪切样品 60 s ,散射图样首先变小,之后被拉长发展成为一“蝴蝶”图样。作者认为这些现象伴随着剪切导致的相分离。他们也将未剪切前是相分离的样品以 $\gamma = 16 \text{ s}^{-1}$ 的速度剪切 60 s ,随着剪切的进行,散射图样拉长,之后变形成为蝶形再消失,最后,模糊的蝶形图样再次回复。作者认为此现象的产生是由于浓度涨落被定向之故,在蝶形图样消失点样品是单一均相的。

Chen 和 Weiss 以及 Fernandez 等人^[31]用具有时间分辨的二维小角激光散射仪对 PS/PIB 和 PS/PVME 二个共混物体系在剪切条件下相容性的研究显示,对于较低分子量的体系,相行为表现为 UCST。在剪切条件下,PS/PIB 体系的相容性增加。未剪切时,体系处于相图的二相区,其散射图样为圆形,如图 1(a) 所示(图中空白部分);施加剪切后,散射图样由圆形变成垂直于剪切流动方向的各向异性的条棒状图样,如图 1(b);随着剪切速率的增加,散射图样最终消失,样品成为均相体系。这说明剪切导致完全相容产生于某一临界剪切速率,低于此速率,分散相在流动的平行方向只是被高度拉长(伸)而取向。对于 PS/PVME 体系,作者用两组不同分子量的样品进行了研究。由低分子量组分组成的共混物(但分子量还是足够大,以保证体系显示 LCST 行为)的行为类似于 PS/PIB 体系,随着剪切速率的增加,条棒状散射图样的散射光强度下降,但进一步增加剪切速率直至体系出现不稳定流动时,该强度较弱的条棒状图样仍将存在而不会消失,说明在此条件下,体系内仍存在两相,分散相在流动方向上被高度拉长(伸)而取向。对于高分子量的 PS/PVME 体系,在低剪切速率下($\gamma = 1.07 \text{ s}^{-1}$)体系静态浊点以上 1°C ,观察到了共混物体系的光散射图

样由各向同性逐步变为在剪切流动方向拉长呈椭圆形(作者称此图案为“H”形),如图2(a);随着时间的进行,在“H”形图样两边垂直于流动方向上的腰部出现了两个对称的较宽大的黑色缺口(作者称此图案为黑色条棒状图样或蝴蝶状图样),如图2(b);作者认为该图样的产生很可能是由于分散相在剪切流动方向上的拉伸之故,而相畴的拉伸不是一个简单的过程,共混物中二组份的缠结度,粘弹性对于形成黑色条状图样可能是重要的。停止剪切后,该黑色条棒状图样长时间也不消失,这是由于在比较低的温度下,该体系的高分子量和 high 粘度使得被剪切定向的分子链松弛慢之故。再对体系重施剪切后,该散射图样上的宽大缺口迅速变窄,如图2(c);最后在两个缺口位置上出现了明亮的条棒状图样,整个图样成为带两翼的圆形散射图案(作者称为明亮的条棒状图样),如图2(d)。若剪切持续,该图案将一直存在。而在同一温度下,较高剪切速率时($\gamma = 2.68\text{s}^{-1}$),体系很快就出现了明亮的条棒状图样,而该图案上明亮的两翼在持续剪切较长时间后将消失,图样成为一明亮的圆形,但在剪切流动方向的散射光强大于垂直方向的光强,这被认为是体系进入了稳定状态的结果。明亮条状两翼的消失,说明高的剪切速率下有利于形成相容体系。

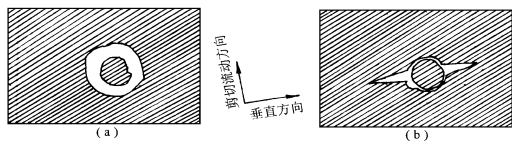


图1 PS/PIB 共混物的二维小角激光散射示意图

温度: 64.4°C , 剪切速率: (a) 0s^{-1} , (b) 0.9s^{-1}

Kwabena^[32]用流变仪与二维小角激光散射仪相连接,在静态和剪切条件下研究无定型共混物聚丁二烯/聚异戊二烯(PBD/PIB)的相容性控制参数,其静态光散射浊点测定显示,共混物在室温时是相容的,随着聚丁二烯中乙烯基(1,2结构)含量的增加,共混物相容性增大;加热共混物从单相区(60°C)进入双相区(75°C)。

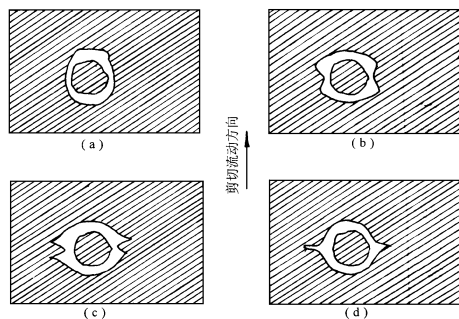


图2 PS/PVME 共混物的二维小角激光散射示意图

温度: 体系静态浊点以上 1°C , 剪切速率: 1.07s^{-1}

(a) 施加剪切后,呈“H”形;(b) 长时间剪切后,呈“黑色条棒”状;

(c) 停止剪切后,重施剪切;(d) 最后,呈“明亮的条棒”状。

后,施与剪切,同时监测散射图样及散射强度的变化,结果显示,在剪切的平行和垂直两个方向上,散射强度对剪切速率和剪切应力的响应有着较大的差别,即在剪切的垂直方向上散射强度随剪切速率和剪切强度的变化有着较大的改变,而在剪切流动方向上则不然;散射图形类似于 Chen、Weiss、Fernandez 等人对 PS/PVME 的研究结果:随着剪切速率或剪切强度的增加,散射图形由球形逐步变为椭圆形,其长轴垂直于剪切流动方向,最后,椭圆形发展成为一垂直于剪切流动方向的明亮的条棒状图样。作者认为这是由于流动使得共混物两相发生混合、液珠在流动方向上被拉长变形、破裂、进而产生相容的结果。但由于在流动的垂直方向上散射图样并不完全消失,作者认为,还不能得出一个剪切导致该共混物完全相容的结论。此外,将共混物由单相区(60°C)快速加热进入双相区(75°C),保持 60min 后,散射图形由最初的球形变为非对称图样,说明该体系内存在变形的球状结构或液珠。将该样品冷却到 60°C 以下,其散射图形将在 3h 内回复到原球形对称图样。而剪切后的样品,在时间的测定范围内(超过 24h),

其散射图形并不能回复到剪切前的球形散射图样。事实上,将剪切后的共混物冷却到室温后72h,其散射图样也只是部分地回复为原来的形状,成为一变形的椭圆形,说明此共混物不能回复到原单相状态。基于此及对共混物分散相与连续相的粘度比率估计,作者初步认为,共混物经剪切流动后在室温下表现的不相容性是由于应力在该体系内产生的定向相畴引起的,该应力定向相畴将导致在被剪切后的共混物中产生永久性的结构。

2.2.5 光学显微流变法 除小角激光散射仪外,Chen 和 Weiss 以及 Fernandez 等人^[31]又将显微镜、录像机和流变仪相连接,用于直接观察样品的变化过程。他们用卤灯作为照明光源,图样的变化被记录在录像带上。PS/PVME 体系在均相区,无论加热与否,只要开始剪切几秒钟后,显微图像上就表现出 $116\ \mu\text{m} \times 6\ \mu\text{m}$ 的“波纹”,其排列方向平行于剪切流动方向,而在此温度和剪切速率下,流动还未影响到样品的相容性,样品表现为单相,产生一个明亮条棒状图样的二维小角激光散射图。将样品设置于相图的二相区,在剪切条件下样品被加热也将出现波纹,随着温度的增高,波的大小和强度下降。这个相分离的样品在二维小角激光散射图上表现为小角散射图叠加在一极度明亮的条状图样上。作者认为,在显微图像中看到的波很可能是由于流动的不稳定性引起的。这与 Kammer 等人^[14]用光学显微流变仪研究 PMMA/SAN 体系而得出的结论是不同的,Kammer 认为这些波是被拉伸的相分离区域的表现。

Fernandez 等人^[33]在新近的研究中称,用流变显微仪观察到的波与在飞机上看到大海表面波浪极为相似,是由于不稳定流动引起的。作者列举了几点原因,第一,波的外观(状态)明显地与相分离不同,特别是在录像带上,人们能看到波的形成、波峰的升起、落下和新波的生成,犹如飞机上看到的大海,这些现象明显不同于相分离区域的表现;第二,波很长,大约为 $150\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$,存在时间为5或6s,假设波是相

分离区域,在一个这样大的尺寸和这样短的时间内产生相分离,其扩散系数将会大得难以想象。以最小尺寸的波 $5\ \mu\text{m}$ 为例,在 5s 内扩大到 $5\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 区域,其扩散系数将是 $5 \times 10^{-8}\ \text{cm}^2\ \text{s}^{-1}$,而以最大波计算,在5秒钟内达到 $150\ \mu\text{m} \times 5\ \mu\text{m}$ 这样大的区域结构,其扩散系数将是 $1.5 \times 10^{-6}\ \text{cm}^2\ \text{s}^{-1}$,这比同一体系在静止条件下 $10^{-13}\ \text{cm}^2\ \text{s}^{-1}$ 的扩散系数大约7个数量级;另一表明波与相分离无关的证据是一个被置于均相区的 PS/PVME 样品,剪切时,光学显微镜里可见波的结构,迅速将样品淬火后将具有波结构的共混物表层刮下,用 DSC 测定其玻璃化温度 T_g ,样品表现为单一的 T_g ,说明该共混物具有波结构的表面为均匀相容的材料。若将样品加热到相分离温度以上,样品出现浑浊,在光学显微镜里表现为波叠加在一些较小尺度的分散相上,样品淬火后,用 DSC 测定刮下的样品表层材料,发现有两个玻璃化温度,说明该共混物材料是不均匀的,为相分离结构。而将该样品在 DSC 样品池内于共混物的 T_g 之上、相分离温度以下退火半小时后,再测其 T_g ,其两个分离的 T_g 又合为一个了,表明该相分离的样品重又相容了。从以上这些结果,可以明确的得出结论:样品中的波与分离的玻璃化温度是无关的,因而波与相分离无关,此外,作者还用液体的两种不稳定流动模型对波进行了探讨。

3 展望

尽管最近在剪切对共混物相行为影响这个领域的研究变得活跃了,但由于研究的共混体系仍很单调,实验数据还不够充分,对影响体系的热力学和非热力学因素的研究还不够(如热焓、分子量及其分布等因素),以致剪切对共混物相行为造成影响这一现象的根本原理还远未弄清,相变是否是由于热力学温度影响、剪切应力或剪切速率对于剪切致相变是否是决定因素等目前仍不清楚,然而,这正是促进人们在实验和理论上进一步研究这一现象本质的动力。相

信随着研究的深入,人们对于这一现象会有本质上的更新,更深的理解。

4 参考文献

- 1 Mazich K A, Carr S H · J Appl Phys, 1983, 54, 5511
- 2 Rector L P, Mazich K A, Carr S H · J Macromol Sci Phys (B), 1988, 27, 421
- 3 Katsaros J D, Malone M F, Winter H H · Polym Bull, 1986, 16, 83
- 4 Katsaros J D, Malone M F, Winter H H · Polym Eng Sci, 1989, 29, 1434
- 5 Lyngaae-Jorgensen J, Sondergaard K · Polym End Sci, 1987, 27, 344
- 6 Lyngaae-Jorgensen J, Sondergaard K · Polym End Sci, 1987, 27, 351
- 7 Cheikh Larbi F B, Malone M F, Winter H H, Halary J L, et al · Macromol, 1988, 21, 3532
- 8 Helfand E, Fredrickson G H · Phys Rev Lett, 1989, 62, 2468
- 9 Onuki A J, Kawasaki K · Phys Lett, 1979, 72, 233
- 10 Onuki A J · Phys Soc Jpn, 1990, 59, 3427
- 11 Milner S T · Phys Rev Lett, 1991, 66, 1468
- 12 Evans D J, Hanley H J M, Hess S · Phys Today, 1984, 37, 26
- 13 Romig Jr K D, Hanley H J M · Int J Thermophys, 1986, 7, 877
- 14 Kammer H W, Kummer loewe C, et al · Polym, 1991, 32 (8), 1489
- 15 Rangel-Nafaile C, Metzner A B, Wissbrun K F · Macromol, 1984, 17, 1187
- 16 Horst R, Wolf B A · Macromol, 1992, 25, 5291
- 17 Mani S, Malone M F, Winter H H, Halary J L, Monnerie L · Macromol, 1991, 24, 5451
- 18 Main S, Malone M F, Winter H H · Macromol, 1992, 25, 5671
- 19 Hindawi I A, Higgins J S, Weiss R A · Polymer, 1992, 33, 3522
- 20 Larbi F B C, Malone M F, Winter H H, et al · Macromol, 1988, 21, 3532
- 21 Halary J L, Vbrich J M, Monnerie L, Yang H, Stein R S · Polym Commun, 1985, 26, 73
- 22 Hindawi I A, Higgins J S, Galambos A F, Weiss R A · Macromol, 1990, 23, 670
- 23 Nakatani A I, Kim H, Takahashi Y, et al · J Chem Phys, 1990, 93, 795
- 24 Takebe T, Sawaoka R, Hashimoto T · J Chem Phys, 1989, 91, 4369
- 25 Takebe T, Hashimoto T · Polym Commue, 1988, 29, 227
- 26 Takebe T, Hashimoto T · Polym Commue, 1988, 29, 261
- 27 Hashimoto T, Takebe T, Suehiro S · J Chem Phys, 1988, 88, 5874
- 28 Takebe T, Fujioka K, Sawaoka R, Hashimoto T · J Chem Phys, 1990, 93, 5271
- 29 Sondergaard K, Lyngaae-Jorgensen J · Polym Pheo and Proc · New York: Elsevier Appl Sci, 1990
- 30 Werner D E, Fuller G G, Frank C W · Proc XIth Int Congr on Rheo · Belgium, 1992
- 31 Chen Z J, Wu R · J, Shaw M T, Weiss R A, Fernandez M L, Higgins J S · Polym Eng Sci, 1995, 35, 92
- 32 Kwabena A N · Advances in Polymer Technology, 1996, 15, 245
- 33 Fernandez M L, Higgins J S, Richardson S M · Polymer, 1995, 36, 931

Research Progress on the Phase Behavior of Polymer Blends under Shear Flow

Yang Jie

(*Institute of Materials Science & Technology, Sichuan Union University, Chengdu 610064*)

Li Guangxian

(*Department of Plastics Engineering, Sichuan Union University, Chengdu 610065*)

Summary Research progress and experimental methods on the phase behavior of polymer blends under shear flow, which has been one of the rapid developing fields in polymer science since 1980', are reviewed with 33 references, especially the newest Rheo-Optical method, which combines a two-dimensional small-angle light scanner(SALS) and rheometer, and In Situ Optical Microscopy method, which combines a light micrograph and rheometer, to study the miscibility of polymer blends.

Key Words Shear, Polymer blends, Miscibility