

多相聚合物共混过程中的相结构研究及在线分析

蔡志江 盛京*

(天津大学材料科学与工程学院, 天津, 300072)

提要 叙述了多相聚合物共混过程中相结构的形成及变化机理,并综述了多相聚合物共混加工在线分析的几种方法。介绍了天津大学自己研制的动态激光背散射在线分析系统。

关键词 多相聚合物共混, 在线分析

前言

半个世纪以来,高分子材料的应用已遍及国民经济各个部门。为了获得理想的综合性能,需要对高分子材料进行高性能化、高功能化及高附加值化的改性工作。将不同种类的聚合物采用物理或化学方法进行共混,以改进原聚合物的性能或形成崭新性能的聚合物共混物(Polymer Blends),已成为高分子科学中的一个新领域。

近年来,国内外聚合物共混改性研究的中心集中在共混体系的形态结构、相容性、相分离等问题上,因为高分子合金(Polymer Alloy)的物理机械性能强烈依赖于这些因素。共混物的相结构分为不相容、部分相容和相容三大类。完全相容体系以单相存在,性能常为原始聚合物的几何平均,不能显示高分子合金的特点,完全不相容体系是相分离的,相间粘着力小,无法得到良好的力学性能;理想的体系应是组分间部分相容或是不相容,但界面应结合良好^[1~4]。聚合物共混过程中相的形成及结构变化规律是近年来研究者所关心的另一个重要问题,因为这一动态过程的变化规律将决定静态材料的结构与性能。

1 多相聚合物共混相结构形成过程的研究及在线分析

1.1 多相聚合物共混相结构形成过程的研究

高分子共混物的成型,是从最初的宏观形状混合到最终的微观结构的变化过程。通过改变混炼设备结构、混炼控制条件就能有效地控制共混物结构,从而影响材料的力学性能。这一工作早在共混加工这一高分子改性方式产生不久就已开展,到目前为止有关初期结构发展的机理已有一个初步的认识^[5~12]。

Plochccki 等人^[5]利用一种工业混炼机混炼聚苯乙烯(polystyrene)/线性低密度聚乙烯(linear low-density polyethylene)试探性提出早期分散可能是宏观颗粒以固体形式或软化时,在与加工设备内壁接触并磨擦时产生的。从而提出了“磨擦”机理。认为最初的熔融或软化发生在粒子表面,此时的温度较低,表现出更多的弹性而不是粘性,这时两相可以相互分散,而后经过聚结形成连续相。



蔡志江 男,天津市人,1974年生。1992年考入天津大学材料科学与工程系高分子专业学习,1996年考入天津大学材料学院就读研究生,主要从事高聚物共混的相形态及改性研究。已发表论文一篇。

* 通讯联系人。

Favis^[6]对聚丙烯(polypropylene)/聚碳酸酯(polycarbonate)共混时间对结构的影响进行了研究,采用密炼机一次性装料、混炼,同一配料混炼时间变化从2 min至20 min。结果发现随混炼时间的延长,共混物分散相尺寸并没有太大的降低。但作者发现混炼过程中转矩变化比与体系粘度变化比近似一致,由此得出结论,在共混的最初2 min,材料正处于熔融或软化过程中,体系的结构将发生极大的变化。

Lindt 和 Ghosh^[7]利用单螺杆挤出研究聚苯乙烯与丁苯橡胶(styrene-butadiene copolymer)、乙烯-乙酸乙烯酯(ethylene-vinyl acetate)共混结构,在混炼初期,发现良好的薄片状(lamellar)结构,厚度约为4μm,这种结构在材料熔融过程中持续存在,后来由于表面受到张力而破坏,破裂成一系列小颗粒(droplet)。

Sundararaj^[8]在其论文工作中对几种体系研究中发现,混炼初期形成的带状结构在剪切力作用下非常稳定,但当剪切力停止时,这种带状结构随即发展成具有许多小孔,孔洞被连续相基质填充。当孔洞发展到足够大时,多孔层状开始破裂成不规则小块,这就是中期观察到的大颗粒。随共混的进行,不规则小块继续分裂成近乎球状的小颗粒。

Scott^[9]对五种不同共混物所进行的研究,结果与许多其他研究报道有一致结论^[6~8],即分散相尺寸急剧减小主要发生在软化或熔融阶段。作者根据自己长期工作总结与有关研究报道,提出了在混炼初期结构发展的初始机理,如图1所示。按照这一机理,分散相组份首先分离出部分渗入连续相组份中形成层状或带状分散相。至于这种层状或带状结构是怎样形成的还不太清楚,可能是混炼中流动场作用而撕裂的,也可能是混炼室热内壁摩擦而破裂出的小块形成的。带状结构随即发展成具有许多小孔,这些孔洞被连续相基质所填充。当孔洞发展足够大时,多孔层状由于剪切应力作用开始破裂成不规则小块,这就是中期观察到的大颗粒。随共混过程的进行,不规则小块继续分裂形成近乎球状的小颗粒。在以后的共混过程中,球状小颗粒粒径大小只有较小的变化,这就是许多研究中观察到的在共混2 min以后颗粒尺寸没有太大变化的原因。

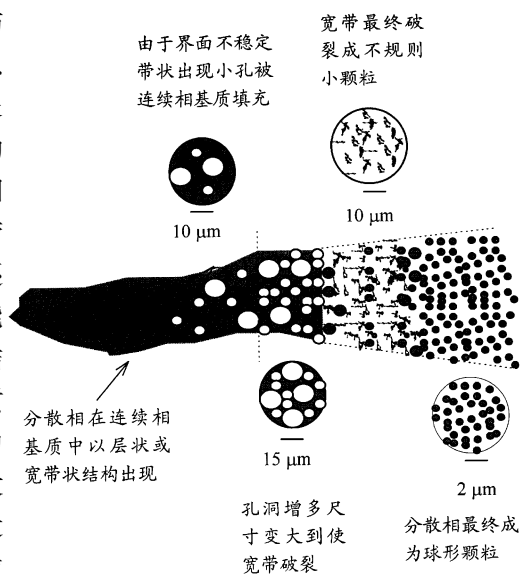


图1 聚合物机械共混初期结构发展机理(1)

Elemans^[10]在以分散相Nylon-6与连续相聚丙烯共混的研究中发现,层状结构的破裂不是由于结构带中间出现孔洞,既而孔洞发展而导致结构带的分裂,而是从边缘开始的,即从边缘撕裂而分离出小块,这一过程逐渐发展最后导致整个带状结构的消失。在剪切流动过程中,分离小块可能因碰撞而聚集,这种聚集与分离最终达到平衡而形成最终结构。如图2所示。

1.1.1 共混初期理论 Elemens^[10]提出了在混炼初期结构发展的初始机理,如图2所示。按照这一机理,聚合物的差传热性使宏观颗粒的最初软化或熔融先在表面发生,由于温度比较低,表现主要是弹性而非粘性。具最小弹性模量的组分趋于被拉伸破坏,变成分散相,这发生在两种小球接触界面,内部仍是牢固的,这样混合早期分散发生。在这一点任一相都可分散在另一相中,若必要可在后期发生相反转。分散相组分首先分离出部分渗入连续相组分中形成层状或带状分散相,这种层状或带状结构的形成,也可能是混炼室内壁摩擦而破裂出的小块形成的,带状结构在剪切力的作用

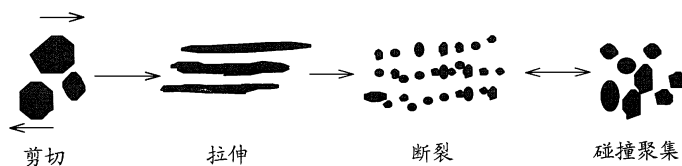


图 2 聚合物机械共混初期结构发展机理(2)

下撕裂分离出小块,这一过程逐渐发展最后导致整个带状结构的消失。

1.1.2 中后期理论 在结构发展过程中,在应力场的作用下,分离的小块可能因碰撞而发生聚结(coalesce)。随混合时间,分散相逐渐细化(break-up),尺寸越小,细化越难;另一方面,分散相超过一定体积分数,在 50:50 比率附近表现互穿网络的构象,这时负荷越大,粒子尺寸越大,表明分散相粒子随体积的增加发生了聚结。在共混初期,分散相尺寸较大,以细化为主,以后聚结与细化最终达到平衡而形成最终结构,如图 2 所示。由此建立了理论模型:

(1) 细化作用:

分散相细化的速率与分散相颗粒数目成正比,

$$\frac{dn}{dt} = K_1 n$$

经推导得细化速率常数:

$$K_1 = \eta \dot{\gamma} / (E_{DK} + 3\sigma/R)$$

(2) 聚结作用:

聚结在混合过程中发生,在聚结动力学中,聚结过程分两步:

A·碰撞, B·聚结

假定碰撞慢,为速率控制步骤,则第二步可忽略,

$$\frac{dn}{dt} = K_2 n$$

经推导得聚结速率常数:

$$K_2 = (4/\pi p \Phi \gamma)$$

达到平衡时 $K_1 = K_2$, 推出:

$$R = \frac{(12/\pi p \sigma \Phi)}{\eta \gamma - (4/\pi p \Phi E_{DK})} \approx \frac{12 p \sigma \Phi / (\pi \eta \gamma)}{1 - 4 p \Phi E_{DK} / (\pi \eta \gamma)}$$

式中 R —— 分散相平均粒径;

η —— 连续相(基质)粘度;

γ —— 剪切速率;

p —— 有效碰撞几率;

E_{DK} —— 分散相破碎能;

σ —— 分散相界面张力;

Φ —— 分散相体积分数;

R —— 分散相尺寸。

当 η 上升, γ 加大或降低 Φ 、 σ 及 E_{DK} , 都使 R 减小, 提高分散效果。由上面的公式可以看出, 剪切速率增加, 分散速率将增加; 聚结速率也将增加, 二者处于竞争状态, 最终的结果为二者相竞争的

结果。

Macosko^[11]在研究聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)以30:70比例与聚苯乙烯共混中发现,即使加入1%的苯乙烯-甲基丙烯酸甲酯嵌段共聚物也会使聚甲基丙烯酸甲酯粒子尺寸显著减小。这主要是由于共聚物降低了表面张力。图3描述了聚合物-聚合物熔融共混过程中加入或不加共聚物相态变化的机理。

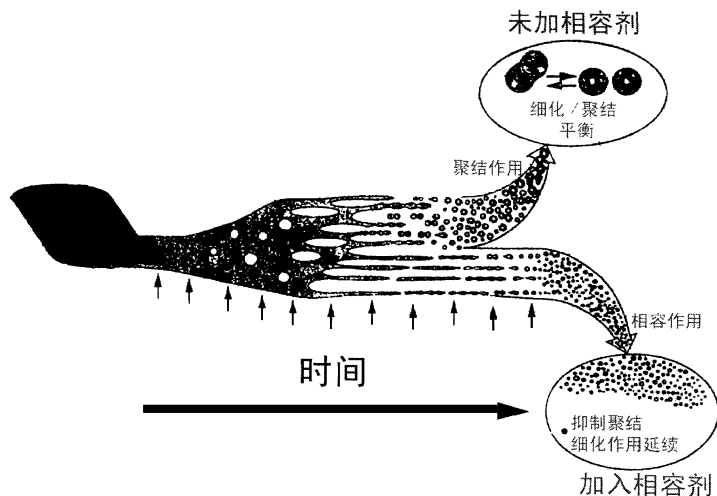


图3 聚合物共混初期结构发展简图

分散相粒子在剪切力的作用下,在表面形成层状结构,随着体系的流动这些层状结构延伸,厚度可达到约1 μm ,最后被撕裂或是发展成孔洞。孔洞间的区域延伸成为纤维状,最终破裂成为亚微米颗粒。在没有加入增容剂时,颗粒在表面迅速聚结,最终颗粒的尺寸取决于聚结与细化之间的平衡(如图3右上所示)。如果加入足够的增容剂,共聚物就可以扩散到新生成的界面以降低界面张力,从而使得层状结构延伸的更长也更薄,还可以防止小颗粒的聚结(见图3右下所示)。

Shin Horiuchi^[12]等人在研究三元不相容共混体系的相态变化时发现,通过界面间的反应可以很好地改变体系的相结构。一般的三元不相容体系有二个分散相分散在连续相中。假定为聚合物1、2、3,其中聚合物3是连续相,能够形成三种相态(如图4所示)。(a)由聚合物1包裹2形成“胶囊”型;(b)聚合物1和2堆集一起形成“堆栈”型;(c)聚合物1和2各自分散形成“独岛”型。

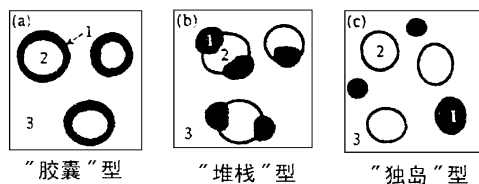


图4 三元共混体系能形成的三种相态

研究中发现尼龙6、聚碳酸酯及聚苯乙烯形成的是以聚碳酸酯为连续相的“堆栈”型相态。而改用聚苯乙烯接枝马来酸酐代替就可以显著地改变相结构的形成。通过聚苯乙烯接枝马来酸酐与尼龙6中的氨基在熔融共混中的反应,聚苯乙烯接枝马来酸酐相分散进尼龙6连续相中,同时聚苯乙烯接枝马来酸酐相也包裹了聚碳酸酯。界面间的相互反应,使得相结构从“堆栈”型转变成为“胶囊”型。这种转变的动力来源于界面间的反应降低了界面张力。

1.2 聚合物共混在线分析

聚合物的共混过程极大地影响着材料的力学性能,通过改变混炼设备结构,改变混炼控制条件

就能有效地控制共混物结构。共混过程的在线分析,就是研究结构在共混时是如何变的,从而研究混炼条件对材料性能的影响。

在线分析很早以前就已开始,用于结构研究的最为典型的例子就是相分离过程的研究,其包括两种,一是结晶过程的监测,如 Yu Long 等人^[13]作过的系统综述。另一就是多相体在温度改变时从均相到两相的相分离研究,这一方面以工作以 Cahn^[4]关于旋节线相分离初期机理的研究为起点展开了近几十年的工作^[5],后来发现很多聚合物两相体相分离过程中后期产生的不规则枝状相分离结构具有同样的自相似形,可利用分形理论来描述^[16~18]:

$$\rho_{(R)} \propto R^{D-d}$$

$\rho_{(R)} = M_{(R)} / V_R$ 是密度函数, $M_{(R)}$ 是在半径为 R 的球内的质量, D 是分数维数, d 是欧氏维数。该关系已得到实验证明^[17]并取得了成功,上述工作很多都是利用静态在线分析方法(如光学显微镜等)完成的^[16~18]。

对于无定形固态聚合物及其共混物, Masami Okamoto 等人^[19]利用小角激光光散射在线分析方法跟踪试样在拉伸过程中内部结构的空化过程,其实验装置设计如图 5 所示。

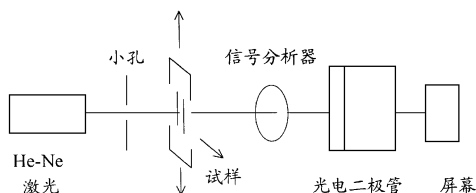


图 5 高聚物拉伸试验光散射在线分析装置

流变-光学技术(Rheo-optical technique)则是利用流变技术和光散射技术结合研究聚合物结构的有效分析方法。流变光学技术最早用在固态高聚物中^[20],后来发展到高分子液晶^[21~23],这方面的前期工作主要是 Pochan 等人^[24~26]进行,后来 Asada 等人^[21,23]将这种方法应用于高分子液晶。

1986 年 Takeji Hashimoto 等人^[27]将流变-光学技术进一步发展,其装置能同时测量高分子体系在液态或溶解状态下的流变特性和小角光散射特性,其装置如图 6,这种流动状态下小角光散射(Flow-SALS)比以前的各种流变-光学装置(如 flow-firefringence, transmittance)能提供更多的信息,这种流变光散射仪(图 6)核心部分是用石英玻璃制作的一个光学透明锥体(E)和一个光学透明平板(G)组成的容器,被测试样(F)盛于其中,整个核心部分由一热装置(H)所封闭,加热炉中开两个由石英玻璃制作的窗口以便入射光和散射光通过。入射光源采用 He-Ne CW 气体激光光源,入射光束经滤光片(interference filter)(B)保证除波长为 632.8nm 以外的其它波长光不能通过,入射光偏振方向由起偏镜 D(Polarizer)调节。入射光被平面镜(M₁)反射,通过窗口和锥体 F 投射在试样上,散射光穿过板 G 和窗口射出,经反射镜(M₂)进入分析器(K),入射光强度由密度片(density filter)(C)调节。为定量测量散射光强,反射镜(M₁)和(M₂)对水平偏振和垂直偏振光反射产生的偏差进行了严格校正。

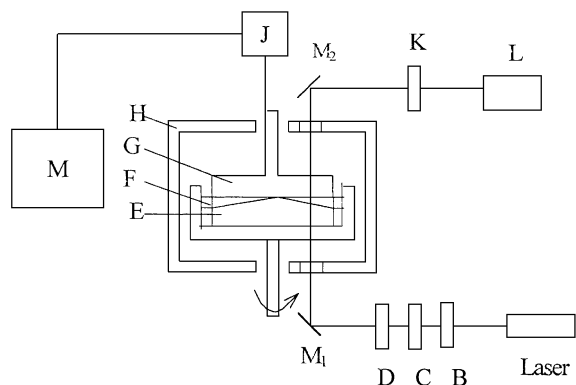


图 6 流动状态小角激光光散射
在线分析装置结构简图

这种高聚物在线分析装置,将流变与光学结合起来,同时监测分析共混体系流变学参数(如 η 与小角光散射(前向散射)结构参数(见图 6),对于分析两相体系熔融共混中相结构的变化是很有帮助的。

Sundararaj 和 Macosko^[28]在研究聚苯乙烯和聚丙烯共混过程中相结构变化时,采用的一种 Baker-Perkins 特殊结构的共轴双螺杆挤出机,与别的挤出机不同的是它是由二部分组成,

通过 8 个螺栓连接在一起(如图 7 示)。

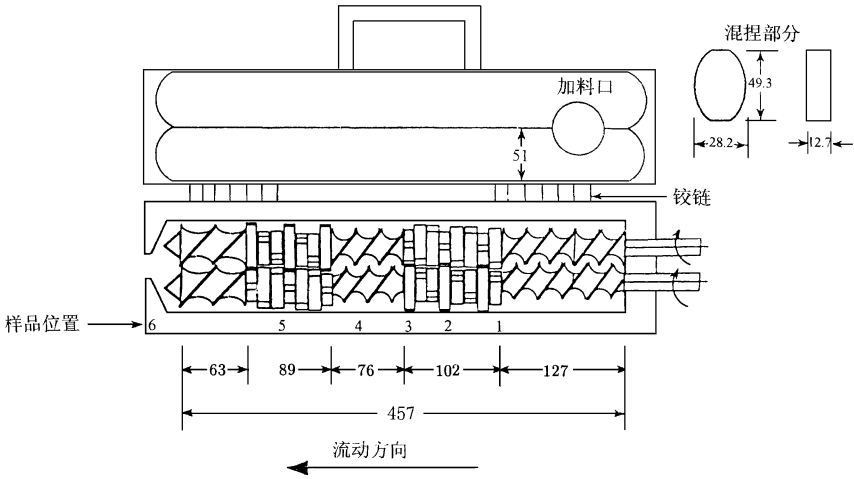


图 7 Baker-Perkins 共轴双螺杆挤出机解剖简图(单位 cm)

在共混过程中可以随时停车, 拆开 8 个螺栓就可打开挤出机, 可以在不同位置取样(总共约需要 40s~60s), 在液氮中淬冷后, 用来观察样品的相结构。用这种特殊结构的挤出机就可以解决以前挤出机不能取样的问题, 还可以同时在不同位置取样品, 以研究相结构的连续变化, 可以得到比较完整的相结构变化的信息。但是, 它不能连续在线取样。

1993 年, 日本 Masami Okamoto 等人^[29]设计出一种高聚物加工装置, 用于分析两相体系熔融共混中相结构的变化。图 8 是这种装置结构原理, 图中①为混炼转子, ②为密闭混炼室, 由加热炉⑥所包围, ③为共混材料, ⑤是固定在混炼室底部的非平坦底盘, 用于加强混炼效果, ④是出料控制杆, 当控制杆抽出时, 共混料由出料孔⑦射出。此装置可准确控制出料时间, 并且密炼室体积可由转子①自由移动进行调节, 可以在不影响混料的同时进行连续出料, 进行小角激光散射和电子显微镜分析。

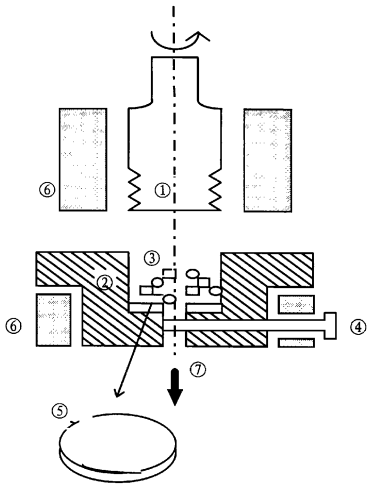


图 8 聚合物加工装置结构原理图

以上所介绍的在线分析均是共混取样后进行的, 它的分析已脱离了共混过程, 所以不是真正意义上的在线分析。真正的在线分析应该是在共混过程中进行监测和

分析。为了能直接监测到聚合物共混过程中结构变化, 美国 Du Pont 公司的 Chikai Shih^[3]在研究共混体系的相反转机理时, 采用了在设备(见图 9)中打开窗口, 通过即时摄象法监测共混初期两相体系宏观结构变化的全过程。

当前研究发展需要一种对聚合物边加工边跟踪检测在线分析系统, 以便能随

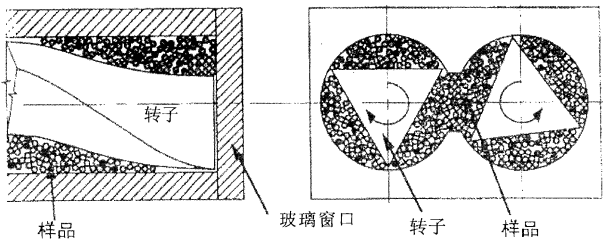


图 9 实验用混炼设备结构简图

时反应共混过程中结构变化情况。天津大学设计并研制了光散射在线分析系统^[31]。图 10 是这种装置结构简图,图中光源为 He-Ne 激光光源,保证发出波长为 632.8nm 单色光;D 为密度片(Density),用于调节入射光强度以便得到适度的散射信号;P₁ 为起偏镜(Polarizer),使入射光为线偏振光;线偏振光经半透半反镜 M 反射后投射在被测物上;当被测物正处于加工阶段时,密炼室(Mixing Chamber)开以玻璃窗口以便入射光投射在加工试样上;由被混料散射产生的背散射光穿过半透半反镜 M 进入光学系统 O 及检偏器(P₂) 然后被电荷耦合器件 CCD(charge-couple device) 接收并转变成电信号送入计算机进行信息处理。这一装置可称为激光背散射在线分析系统,它可以连续采集和分析动态过程中的信息,并计算出所需的结果。对于一般固态高聚物薄片,也可作为内部结构分析,只需将密炼机密炼室代之以被分析试样即可达到目的。

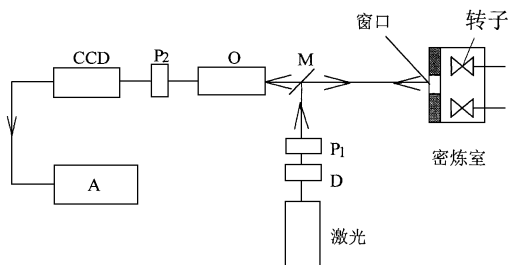


图 10 光散射在线分析装置结构简图

射光穿过半透半反镜 M 进入光学系统 O 及检偏器(P₂) 然后被电荷耦合器件 CCD(charge-couple device) 接收并转变成电信号送入计算机进行信息处理。这一装置可称为激光背散射在线分析系统,它可以连续采集和分析动态过程中的信息,并计算出所需的结果。对于一般固态高聚物薄片,也可作为内部结构分析,只需将密炼机密炼室代之以被分析试样即可达到目的。

2 结束语

聚合物共混相结构的研究已有几十年了,虽然提出了一些关于相结构变化的机理,但这些机理仅涉及共混的初期阶段,提出的模型也仅适于特定的体系,这主要是由于研究设备及手段的局限。近几年,随着高科技的应用,研究聚合物共混的设备由封闭→可视式、不能取样→不同位置取样→连续取样;研究手段也由静态方法(如电镜等)发展到静态方法和动态方法(如小角激光背散射等)相结合。今后研究的任务是能建立起一种广泛适应的聚合物共混的动态模型,并找出聚合物共混物的结构参数(如界面层厚度、分散颗粒半径等)与性能之间的定量关系,并与流变学相结合,为聚合物合金的计算机模拟设计提供依据。这对塑料工业的发展有着重要的意义。

3 参考文献

- 1 Utracki L A · Polymer Alloys and Blends · Hanser, Munich, 1989, 25
- 2 Xanthos M, Dagli S S · Polym · Eng · Sci · 1991, 31: 929
- 3 R · S · 斯坦讲授, 徐懋等译. 散射和双折射方法在高聚物结构研究中的应用 · 北京: 科学出版社 · 1983
- 4 吕晓龙, 盛京 · 第三届全国光散射学术会议论文集 · 1985, 261
- 5 Plochocki A P, Dagli · et al · Polym Eng Sci, 1990, 30: 741
- 6 Favis B D · J Appl Polym Sci, 1990, 39: 285
- 7 Lindt J T, Ghosh A K · Polym Eng Sci, 1992, 32: 1802
- 8 Sundararaj U · Phd Thesis · University of Minnesota, 1994
- 9 Scott C E · Phd Thesis · University of Minnesota, Univ · Microfilms Int · No 9112727, 1990
- 10 Elmans P H M · Phd Thesis · Eindhoven Univ · Tech · Netherlands, 1989
- 11 Macosko C W, Philippe Guegan · Macromolecules, 1996, 29: 5590
- 12 Shin Horiuchi, et al · Macromolecules, 1997, 30: 3664
- 13 Yu Long, et al · Prog Polym Sci, 1995, 20: 651
- 14 John W · Cahn · J Chem Phys, 1964, 42: 93
- 15 Eleanor D, Siebert, Charles M · Knobler, Phys Rev Lett, 1985, 54: 819
- 16 左桀, 陈天红 · 高分子材料科学与工程, 1992, 4: 1
- 17 Mo Song, et al · Polymer Bulletin, 1991, 25: 515

18 Izumitani T, et al·J Chem Phys, 1990, 92, 3213

19 Masami Okamoto, et al·Polymer, 1993, 34, 4868

20 Papers in special issue of Polym Eng Sci 24(1984) which is devoted in honor of R·S·Stein upon his receiveing the American Chemical Society Award in Polymer Chemistry, Seattle, 1983

21 Asada T, Murahashi Y, et al·Nippon Reorogi Gakkaishi, 1975, 3, 129

22 Asada T, Muramatsu H, et al·Macromolecules, 1980, 13, 867

23 Asada T, Toda K, Onogi S·Mol Cryst Liq Cryst, 1981, 68, 231

24 Pochan J M, Marsh D G·J Chem Phys, 1972, 57, 1193

25 Marsh D G, Pochan J M· J Chem Phys, 1973, 58, 2835

26 MarshD G, Pochan J M, Erhardt P·J Chem Phys, 1973, 58, 5795

27 Takeji Hashimoto, Tomoaki Takebe, Shoji Suehiro·Polymer Journal, 1986, 18, 123

28 Sundararaj U, Chan H T, et al·Polymer Engineering and Science, 1992, 32, 1814

29 Masami Okamoto, Takashi Inoue·Polym Eng Sci, 1993, 33, 175

30 Chi-Kai Shih·Polymer Engineering and Science, 1995, 35, 1688

31 Zhou Jiamin, Sheng Jing·Polymer, 1997, 38, 3727

Phase Morphology and On-line Analysis of Multi-Phase Polymer During Melting

Cai Zhijiang, Sheng Jing

(College of Materials Science and Engineering, Tianjing University, Tianjin 300072)

Summary In this paper, the development and mechanism of phase morphology of multiphase polymer during melting were reviewed. The on-line analysis methods of multi-phase polymer blending were summarized. At the end, introducing a new on-line analysis system-Dynamic Laser Back Scattering System.

Key words Multi-phase polymer blending, On-line analysis