

多相聚合物体系的归并行为研究进展

陈绪煌¹, 余 鹏¹, 李纯清¹, 盛 京²

(1. 湖北工业大学化学与环境工程学院, 武汉 430068;

2. 天津大学材料科学与工程学院, 天津 300072)

摘要:多相聚合物体系的相归并指热力学不相容的聚合物共混体系, 发生相分离后, 分散相粒子发生有效碰撞, 分散颗粒聚集而长大的过程。本文综述了多相聚合物体系的相归并机理、研究方法 & 加工过程的归并行为。归并过程可以在退火条件下进行, 也可以在剪切条件下进行。多相聚合物在熔融状态下的退火会引起分散相颗粒之间的聚集, 称为静态归并。在一定的流动条件下由剪切流动导致的分散相颗粒的聚集称为剪切诱导归并。小角激光散射技术可以在流变仪中原位、实时的在线观测, 适合进行理论研究。注射、挤出等研究加工过程中的归并行为不便用光散射方法, 因而主要是加工过程中在线取样, 用 TEM 和 SEM 分析样品的形貌研究多相聚合物加工过程的归并。相归并主要集中在流变仪中的理论研究, 而加工过程归并行为更有实用意义, 但研究不多。研究加工过程的相归并规律、机理及其动力学方程, 设计合适的界面结构及加工工艺等控制其加工过程的相归并行为, 可以实现材料相态结构的稳定。

关键词:多相聚合物; 相形态; 归并; 理论

聚合物共混物的形态主要由两个动力学过程决定: 一个是剪切条件下颗粒的破裂过程, 另一个是颗粒的归并过程。多相聚合物体系的相归并, 又称相聚集, 指热力学不相容的聚合物共混体系, 发生相分离后, 分散相粒子发生有效碰撞, 分散颗粒聚集而长大的过程。多相聚物的相态结构主要包括相的形态、相尺寸和分布、相间关系与结构, 很大程度上由聚合物共混过程相态结构的形成及演变决定。聚合物共混过程中相态的形成及变化规律将决定静态材料的结构与性能, 相态结构又与材料组成、界面张力及加工条件有关, 这些方向引起了众多研究者的关注。为了得到具有优良性能的聚合物共混新材料, 在共混过程中控制合金的相态结构是其中的关键环节。研究多相聚合物体系在共混过程中相态结构的形成与演变, 对预测共混物的相态结构的变化过程、优化加工工艺、改善其加工流动性等方面具有重要意义, 才能进一步控制聚合物的相态结构, 优化其性能, 实现多相聚合物体系材料设计。

1 归并机理

归并过程可以在退火条件下进行, 也可以在剪切条件下进行。聚合物共混物在熔融状态下的退火会引起合金内分散相颗粒之间的归并, 这一归并过程将会导致更大的分散相尺寸。另一方面, 即使是在聚合物共混过程中, 颗粒之间的碰撞与归并也是不可避免的。因此, 对相形态演变研究的另一方面就是对在一定的流动条件下由剪切流动导致的归并以及聚合物共混物在熔融状态下的静态归并过程的研究。

1.1 静态归并

多相聚合物在熔融状态下的退火会引起分散相颗粒之间的聚集, 这一聚集过程会导致更大的分散相尺寸, 称为静态归并。大多数聚合物共混物是非热力学相容的, 热力学上不稳定的体系, 其在退火过程中的静态归并行为热力学上解释为共混体系界面区域和界面能的减少而引起的^[1]。Lifshitz^[2] 和 Wagner^[3] 提出了 Ostwald 机理 (LSW 机制): 分子从小粒子表面蒸发, 然后在大粒子上凝聚的动力学过程。该理论认为分子从高曲率的区域流向低曲率的区域从而导致了高曲率界面的消失, 使分散相粒子的平均尺寸增加。Binder^[4] 和 Siggia^[5] (BS 机制) 把归并行为看作是粒子间的自由热扩散所导致的碰撞 (布

作者简介:陈绪煌(1971), 男, 副教授, 博士。主要从事高聚物的结构与性能、功能高分子等方面研究; Tel: 027-88032316

* 通讯联系人: E-mail: cxh213@126.com

朗运动)引起的,而并不存在相互作用,通过布朗运动,粒子相互间发生有效碰撞,而后凝聚以降低系统的自由能。通过这两种理论得出的平均粒子半径(R)和退火时间(t)关系的结论是一致的。即:

$$R^3 = R_0^3 + Kt \quad (1)$$

从上式可以看出,颗粒平均粒径的三次方与归并时间之间成线性关系。式中的 R_0 为初始粒径, K 是归并速率常数,对于不同的归并机理 K 的表达式虽然不同,但都与扩散系数成正比。然而,由以上两种归并机理预测的理论值与实验数据通常相差 2~3 个数量级^[1]。Fortelny 等^[6]考虑到聚合物高粘性的特征,对布朗运动理论进行了修正,得出平均粒径公式为:

$$R^3 = R_0^3 + \frac{4\sqrt{3}\Phi}{\pi} \sqrt{\frac{kTR_0^3 t}{\eta}} + \frac{12\Phi^2 kTt}{\pi^2 \eta} \quad (2)$$

式中的 Φ 是分散相的体积分数, η 是基体相粘度。以上归并机理都不能很好地解释共混体系中存在共聚物时能使共混形态趋于稳定^[7]。Hu 等^[1]首次提出归并的驱动力是范德华力,考虑到了分散相颗粒与基体相之间存在界面滑移,得出颗粒平均粒径增长公式:

$$\frac{dR}{dt} = \frac{A \exp\left(-\frac{\sigma}{R}\right)}{9\pi\eta\beta R^2} \quad (3)$$

式中的 β 是界面滑移长度 $b = \frac{\alpha N^3}{N_e^2} \sqrt{\chi}$, 粒径 R , 颗粒表面平均距离 h 的函数。上述理论把存在共聚物时归并速率的降低解释为参数 b 值的减小。

Fortelny^[8~11]提出了静态归并的另一个模型,将分散相粒子的归并过程分成四个阶段:(I)颗粒相互靠近并形成基体液膜;(II)基体液膜的排出;(III)基体液膜的破裂;(IV)液滴回缩,并把基体液膜的排出看作是整個归并过程的控制步骤,其归并示意图如图1所示:

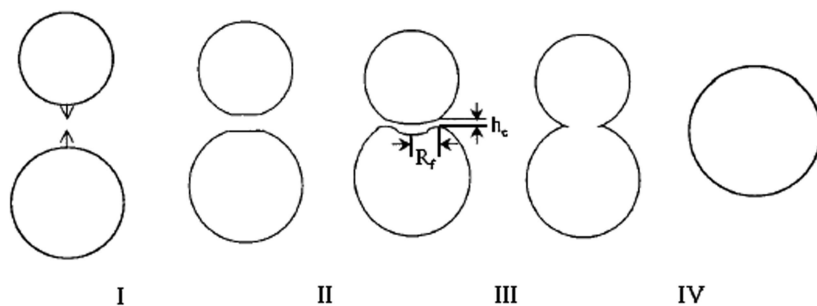


图1 颗粒归并过程示意图

Figure 1 Sketch of dispersed phase particles coalescence

考虑到不同的界面流动性和归并驱动力,得出颗粒平均粒径与时间的不同关系式。然而,理论预测的归并速率仍然比实验观测值较大。

在实际的归并过程中,不同的体系其归并速率控制步骤是不相同的,而且在静止的退火过程中,分散相的粒子要受到热搅拌、浮力、范德华力、界面张力和黏度的影响。因此,需要综合考虑这些因素提出一种新的归并机制。Zhou 等^[12]考虑到在实际归并过程中控制归并的各种因素,提出了一个理论模型,同样也将归并过程分成四个阶段,与 Fortelny 模型不同的是,该模型认为归并时间应包括基体液膜排除时间和颗粒的合并时间。他们同时讨论了体积分数、界面张力、黏度以及温度对 PS/PMMA 共混体系归并行为的影响。研究结果发现低分散相体积分数、低界面张力和高基体黏度将会导致分散相粒子尺寸和退火时间之间近似直线($R \sim kt$)关系。相反,将会背离直线,并遵循 $R \sim kt^\alpha$ (α 小于 1)。同时,提高温度也能加强粒子尺寸的增长速度。由于聚合物共混物最终的性能不仅取决于平均粒子尺寸而且还和粒径分布有关,Zhou 等^[13]重点研究了粒子尺寸的多分散性。他们将单分散系统中所提出的机制和 Population Balance 方程相结合,模拟了 PS/PMMA 多分散体系的归并行为。实验结果发现,利用 Population Balance 方程模拟的模型和实验结果有很好的吻合,粒子尺寸的分布在退火的后期吻合程度也较好,但多分散系统的模型却未能很好的预测平均粒子尺寸。

Yuan 等^[14]研究了双连续相共混物 PS/HDPE 在静态退火过程中的归并现象,利用水银孔隙法测量颗粒的粒径与退火时间的关系,实验发现,对于非增容共混体系,粒径与退火时间呈线性关系,其关系式为: $R \sim kt$, 其中 k 与界面张力,黏度比等有关。采用二嵌段共聚物增容共混体系,粒径与退火时间将偏离线性关系,并且二嵌段共聚物比三嵌段共聚物更能有效的抑制颗粒归并。

1.2 剪切诱导归并

多相聚合物在一定的流动条件下由剪切流动导致的分散相颗粒的聚集称为剪切诱导归并。聚合物共混体系在混炼后期,剪切力减小,在剪切流动场的作用下,分散相颗粒发生有效碰撞而归并,聚合物共混物的最终形态是细化和归并相竞争的结果。

剪切诱导归并机制较静态归并机制简单,因此在研究归并过程的机制中更适合作为研究对象。有很多研究工作致力于剪切诱导归并理论模型,最早可以追溯到 Smoluchowski^[15] 提出的理想碰撞理论:把归并过程看作是粒子间的理想相互碰撞过程,并计算出了在简单剪切流作用下的归并速率表达式:

$$J_{ij}^0 = n_i \cdot n_j \cdot R_{ij} = \frac{1}{6} n_i n_j (D_i + D_j)^3 \gamma \quad (4)$$

式中, n_i 是粒子直径为 D_i 的粒子数, R_{ij} 是归并速率系数, γ 是剪切速率。Smoluchowski 归并理论的缺陷是没有考虑颗粒间的相互作用。Zeichner^[16] 和 Wang 等^[17] 进一步完善 Smoluchowski 归并理论,提出了 Trajectory 理论,如图 2 所示,

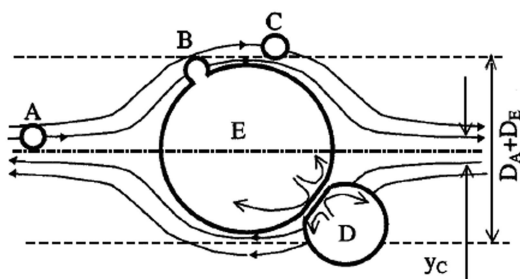


图 2 轨迹归并理论示意图

Figure 2 Sketch of trajectory coalescence theory

在不存在粒子间相互作用的情况下,粒子的运动轨迹是直线型的,在柱体直径为 $D_A + D_E$ 的范围内均可发生粒子间的有效碰撞。考虑到粒子间的相互作用,粒子的运动轨迹将偏离直线,只有在柱体直径为 y_c 的区域内才能发生有效碰撞,在 y_c 区域外的粒子将遵循流线型运动轨迹,与大粒子不发生碰撞。该理论考虑到粒子间的流体动力相互作用,引入了归并效率,其定义为修正后的归并速率与 Smoluchowski 归并速率的比值,与 $y_c^2 / (D_A + D_E)^2$ 成正比:

$$E_{ij} = \frac{J_{ij}}{J_{ij}^0} \propto \left(\frac{y_c}{D_1 + D_2} \right)^2 \quad (5)$$

Trajectory 理论假设粒子在发生归并时没有变形, Yiantios 等^[18,19] 的研究工作表明,当毛细管数 $[D \eta_m \gamma / \Gamma] \cdot [D/h]$ 大于某一数量级时,粒子的表面将会发生变形, h 是粒子间基体液膜的厚度, D 是分散相平均粒径。颗粒发生变形将会增加粒子间的相互流体作用力,最终导致归并速率下降。Chesters^[20] 与 Janssen 等^[21] 考虑到粒子的这种形变,提出了基体液膜排出理论,该理论认为当两粒子间基体液膜的厚度达到临界值 h_c 时,基体液膜开始破裂,粒子发生变形回缩。理论研究得到临界厚度 h_c 的表达式为:

$$h_c = \left[\frac{AD}{16\pi\Gamma} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (6)$$

式中, A 是 Hamaker 常数, D 是分散相粒子的平均粒径, Γ 是界面张力。基体液膜排出理论并没有考虑到粒径分布对多分散体系相归并的影响。而且,与轨迹理论不同的是,该理论并没有考虑到由于粒子运动轨迹而导致的动力学相互作用。Rother 等^[22] 把 Trajectory 理论和粒子变形都考虑进去,预测归并效率随着剪切速率的增加和尺寸比的减少而降低,但却未能正确的预测归并效率与黏度比之间的关系。

剪切诱导归并的研究方法是首先将高聚物在高剪切速率下均匀混合,以形成小的并且相对稳定的颗粒形态,然后降低剪切速率,使颗粒在较低的剪切场下发生归并,这样就能确保把剪切导致的归并与破裂分离开来,以保证在不存在颗粒破裂的条件下对其归并过程进行研究。在归并实验研究方面展开了许多工作, Vinckier 等^[23]利用上述研究方法探讨了聚异丁烯/聚二甲基硅氧烷(PIB/PDMS)共混体系在剪切诱导作用下的归并现象,讨论了剪切速率和分散相浓度对归并过程的影响,提出一种理论模型用来描述实验结果,实验发现,归并时间与分散相体积分数的平方成反比例。Lyu 等^[24]利用 cone-cup 剪切设备首先在高剪切速率下混炼 PS/HDPE 共混物,然后降低剪切速率观测剪切诱导归并,研究了不同的剪切速率、分散相体积分数、黏度比以及嵌段共聚物对归并过程的影响,并将实验结果与不同的理论模型进行了对比,通过分析比较他们发现归并过程的主要机理表现为颗粒之间的碰撞。Kim 等^[25]研究了 PS/PMMA 体系在相容剂(SAN/PCHMA)存在条件下的归并过程。Borschig 等^[27]研究了 PS/PMMA 共混体系剪切诱导归并的动力学过程,认为颗粒增长速率是总应变的函数而与剪切速率无关,Rusu^[28]也报道了他们的研究成果。这些实验研究都得出了一致的结论:归并速率随着分散相浓度的增加而增大;归并效率随着剪切速率的增大而减小。这些结论分别可以通过 Smoluchowski^[15]的理想碰撞理论和 Chesters^[20]的基体液膜理论来作定性分析,增大分散相的浓度自然就增加了颗粒间的碰撞几率,在高剪切速率情况下颗粒更容易发生变形,而这种变形可以有效的阻止归并的发生。Lyu 等^[24]的研究工作还发现,当分散相颗粒的尺寸差别增大时,归并效率减小,归并速率随着黏度比的增加并不是单调的减小,而是呈现先增加后减小的趋势。对于相互碰撞的颗粒之间的尺寸差别对归并效率的影响可以借助颗粒 Trajectory 理论模型加以分析。

2 归并行为的研究手段

2.1 小角激光散射

小角激光散射技术是研究多相聚合物相态结构最重要的方法之一,它可以提供原位、实时的观测手段。多相聚合物体系,其散射强度对角度的依赖性曲线不同,根据散射的角度分布,可得到反应体系结构信息的结构参数^[13, 27, 28]。

Priore 等^[29]利用小角激光散射技术研究 PIB 和 PDMS 共混体系相归并过程,实验发现,归并速率和分散相的尺寸与共混体系的黏度比成反比例。随着分散相(PDMS)体积分数的增加,颗粒粒径达到假稳态所需时间是减少的。

Madbouly 等^[30]利用光散射技术研究了剪切历史对归并行为的影响,实验采用聚苯乙烯(PS)/聚乙烯基甲基醚(PVME)(30/70)共混体系,利用平行板流变仪来产生不同的剪切历史,研究结果表明,在低速剪切条件下,剪切历史可以促进归并过程,而在高速剪切条件下,剪切历史可以有效的抑制归并。此外,研究体系的分散相尺寸的变化服从指数定律: $R^3(t) = R^3(0) + Kt$,说明剪切历史仅仅影响分散相相畴的增长速率而并不改变归并机理。Hanafy 等^[31]也利用光散射技术研究剪切历史对 PC/SAN 共混体系归并过程的影响,实验研究得出一致的结论。

2.2 TEM和SEM分析

研究加工过程中的归并行为不便利用光散射和流变学方法,因而主要是加工过程中在线取样,然后用 TEM 和 SEM 分析样品的形貌得到多相聚合物加工过程的相态结构^[13, 14, 24, 25]。

Hanafy 等^[31]利用透射电子显微镜(TEM)研究剪切历史对 PC/SAN 共混体系粗化过程的影响,通过对停止剪切后不同时刻的显微照片分析,认为停止剪切后共混体系首先经历一个快速相分离过程,然后进入正常颗粒粗化过程,这可能是由于停止剪切后体系并不是完全的两相结构而处于部分相容状态。

Perilla 等^[32]在运用时间标度方法研究加工流场中的归并现象时,用扫描电子显微镜照片(SEM)表征 PP/PS 共混物在毛细管口模中不同剪切速率条件下的相形貌,发现 PP 分散相含量较大时归并速度较快并且最终的尺寸也较大,除了尺寸较大的圆形颗粒,纤维状的颗粒形貌也被观察到,这主要是由于在毛细管口模的入口处存在拉伸流动,使得颗粒在流动方向形成纤维状。Huitric^[33]等也利用扫描电子显微

镜照片表征 PE/PA 共混体系含不同含量相容剂时的相形貌,通过分析显微镜照片,分散相的尺寸随着相容剂含量的增多而显著的减小。Sarazin 等^[34]利用密炼机在不同的温度下混炼聚己内酯(PCL)/聚苯乙烯(PS)共混体系,通过扫描电子显微镜照片表征共混体系的相形貌,旨在研究不同温度下的温度诱导归并对相尺寸和双连续相浓度范围的影响。实验发现,当分散相的浓度超出 20% 时,归并对相形态的影响是显著的,在高温时分散相以球形颗粒存在,而在低温时分散相由于归并过程而形成双连续相结构。

2.3 流变仪

利用流变技术容易实现静态和定量剪切,因此利用和光散射技术结合是研究多相聚合物体系归并行为的有效分析方法^[14]。Filipone 等^[35]利用流变学以及流变-光学技术(Rheo-optical technique)研究了 LDPE 和 PA6 共混体系微观结构的演变过程。在静态退火过程中观测到颗粒间的归并现象,根据 Ostwald 归并机理,提出了静态归并速率方程式:

$$\frac{dR_v}{dt} \cong \frac{1}{3\eta^*} \left[\Phi \left\{ 1 - \exp \left\{ - \frac{9\Phi [AR_v]^{1/3}}{[8\pi\Gamma]^{1/3} 2(1-\Phi) R_v} \right\} \right\} \right] 2 \sqrt[3]{2\Gamma} \quad (7)$$

式中的参数 A 代表着颗粒间的相互作用。实验研究表明,在共混体系中加入相容剂,参数 A 的值减小,这主要是由于两相界面之间存在共聚物,导致分散相间的屏蔽效应而引起的。 A 值的减小意味着颗粒之间必须要到达更小的临界厚度才能诱发归并($h_c \propto A^{1/3}$),最终是导致归并速率的降低。

Wildes 等^[36]利用 Brabender 流变仪探讨了基体相的粘度和增容剂对剪切诱导归并的影响。实验采用 PC 和 SAN 共混体系,首先将共混物在高转速下预混炼 10min,当粒径分布达到平衡后继而转到低转速下继续混炼 5min。实验发现,在低剪切速率下,颗粒之间能发生有效的碰撞,当颗粒粒径达到某一数值后,归并速率明显下降。PC 连续相的粘度对归并时间有着重要影响,实验采用三种不同分子量的 PC 体系(H-PC、M-PC、L-PC),结果发现,在低分子量的 PC 基体相中,SAN 分散相颗粒的平均粒径较大,并且起始归并速率也较大。低连续相粘度有利于颗粒间基体液膜的排出,加速归并速率。在共混体系中加入少量的增容剂就能有效的抑制颗粒归并,得到更小的分散相颗粒。

3 加工过程中的归并研究

在流变仪中很容易实现静态和定量剪切,且光散射容易实现在线分析,因而归并研究主要集中在旋转流变仪中的理论研究。在加工过程中,定量剪切不易实现,也不容易实现真正意义上的在线研究,所以实际加工过程中的归并研究不是很多。但加工过程中静态和剪切归并行为很大程度上影响着制品中聚合物的最终相态结构,进而影响制品的性能,这方面的研究也引起了学者们的注意。

3.1 密炼

Li 等^[37]利用扫描电子显微镜的表征技术对密炼机密炼过程聚丙烯(PP)/聚苯乙烯(PS)剪切诱导归并过程中相形成及演变的规律进行了研究。颗粒尺寸的变化可以分为两个阶段:在归并的前期,颗粒尺寸大幅增加,到归并的后期,尺寸进入假稳态,变化不大;颗粒尺寸的变化受体系组成和剪切速率的双重影响:在归并的前期,由于体系内颗粒数目较多,因此转速的提高可以增加颗粒之间的碰撞次数,从这一角度上讲,转子转速的提高是有利于颗粒的归并的,但在归并的后期,由于颗粒的归并使得颗粒的数目变少,此时如果提高转速,反而会降低颗粒碰撞后相互接触的时间,这是不利于颗粒的归并的。

3.2 挤出

Sundararaj 等^[7]比较了在密炼和挤出流动场中共混物形态的发展,研究了分散相的浓度和增容作用对归并过程的影响,对于非相容共混体系,分散相的最终粒径依赖于分散相的浓度,在低分散相浓度下,存在一个最低临界分散相尺寸,分散相浓度较高的共混体系,归并过程更容易发生。通过比较共混物形态在不同流动场下的发展,实验发现,在双螺杆挤出机中分散相的粒径比在密炼机中略微大一些,并且粒径分布也较宽。实验还研究了不同的增容机理对归并速率的影响,活性聚合物抑制归并比嵌段共聚物更有效,并且嵌段共聚物增容比活性聚合物得到较大的分散相尺寸和较宽的粒径分布。考虑到聚合物弹性和界面张力因素,实验还研究了不同剪切速率对分散相粒径的影响,提出了最低分散相粒径公式:

$$D_{\min} = \frac{\Gamma}{\eta_m \gamma_{cr, \min} - 2G'_d \left(\omega = \gamma_{cr, \min} \right)} \quad (8)$$

式中的 $2G'_d$ 近似于弹性力的大小。

3.3 注射

注射流动场将提供很强的剪切力,即便在高剪切速率下也能观测到分散相的归并现象。Perilla 等^[32]利用时间标度的(Time-Scale Approach)方法研究了 PS/PP 毛细管口模和注射模塑中的归并,实验发现,在远离口模壁和口模轴线的区域,归并速率随着组分浓度和剪切速率而变化。在注射模腔中,熔融共混物在流动特定长度后发生归并现象,提出一种半定量的理论模型用来描述实验现象。

4 结束语

聚合物共混物的性能很大程度上决定于其形态,共混体系的分散相颗粒在分散后期,特别在流场作用下被剪切和拉伸而破碎,另一方面又因发生有效碰撞而归并。共混物的最终形态是细化和归并相竞争的结果。归并将导致分散相粒径的增大以及粒径分布变宽,从而影响到聚合物共混物的机械性能。由于归并对共混体系最终形态具有很大影响,因此研究多相聚合物相归并很有意义。但现在研究主要集中在流变仪中的理论方法,而加工过程中的静态和剪切归并行为很大程度上影响着制品中聚合物的最终相态结构,从而在很大程度上影响制品的性能,这方面的研究更有实用意义,但研究不多,应该加强这方面的研究。

参考文献:

- [1] Hu G H, Li H X, Feng L F. AICHE J, 2002, 48; 2620.
- [2] Lifshitz I M, Slyozov V V. J Phys Chem Solids, 1961, 19; 35.
- [3] Wagner C Z. Elektrochemie, 1961, 65; 581.
- [4] Binder K, Stauffer D. Phys Rev Lett, 1974, 33; 1006.
- [5] Siggia E D. Phys Rev A, 1979, 20; 595.
- [6] Fortelny I, Kovar J. Polym Compos, 1988, 9; 119.
- [7] Sundararaj U, Macosko C W. Macromolecules, 1995, 28; 2647.
- [8] Fortelny I, Kovar J. Polym Compos, 1988, 9; 119.
- [9] Fortelny I, Zivny A. Polymer, 1995, 36; 4113.
- [10] Fortelny I, Zivny A. Polymer, 1998, 39; 2669.
- [11] Fortelny I, Zivny A, Juza J. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 1999, 37; 181.
- [12] Yu W, Zhou C X, Inoue T. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2000, 38; 2378.
- [13] Yu W, Zhou C X, Inoue T. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2000, 38; 2390.
- [14] Yuan Z H, Favis B D. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2006, 44; 711.
- [15] Smoluchowski V. Z Phys Chem, 1917, 92; 129.
- [16] Zeichner G R, Schowalter W R. AICHE J, 1977, 23; 243.
- [17] Wang H, Zinchenko A Z, Davis R H. J Fluid Mech, 1994, 265; 161.
- [18] Yiantsios S G, Davis R H. J Fluid Mech, 1990, 217; 547.
- [19] Yiantsios S G, Davis R H. J Colloid Interface Sci, 1991, 144; 412.
- [20] Chesters A K. Trans IchemE, 1991, 69; 259.
- [21] Janssen J M H, Meijer H E H. Polym Eng Sci, 1995, 35; 1776.
- [22] Rother M A, Davis R H. Phys Fluids, 2001, 13; 1178.
- [23] Vinckier I, Moldenaers P, Terracciano A M, Grizzuti N. AICHE J, 1998, 44; 951.
- [24] Lyu S P, Bates F S, Macosko C W. AICHE J, 2000, 46; 229.
- [25] Lyu S P, Bates F S, Macosko C W. AICHE J, 2002, 48; 7.
- [26] Kim J R, Jamieson A M, Hudson S D, Zloczower I M, Ishida H. Macromolecules, 1998, 31; 5383.
- [27] Börschig C, Fries B, Grönski W, Weis C, Friedrich C. Polymer, 2000, 41; 3029.
- [28] Rusu D, Peuvrel-Disdier E. J Rheol, 1999, 43; 1391.
- [29] Priore B E, Walker L M. AICHE J, 2001, 47; 2644.

- [30] Madbouly S A, Ougizawa T, Inoue T. *Polymer*, 2004, 45; 4483.
- [31] Hanafy G M, Madbouly S A, Ougizawa T, Inoue T. *Polymer*, 2005, 46; 705.
- [32] Perilla J E, Jana S C. *Polym Eng Sci*, 2004, 44; 2254.
- [33] Huitric J, Moan M, Carreau P J, Dufaure N. *J Non-Newtonian Fluid Mech*, 2007, 145; 139.
- [34] Sarazin P, Favis B D. *Polymer*, 2005, 46; 5966.
- [35] Filippone G, Netti P A, Acierno D. *Polymer*, 2007, 48; 564.
- [36] Wildes G, Keskkula H, Paul D R. *Polymer*, 1999, 40; 5609.
- [37] Li Y Y, Chen Z Q, Huang Y, Sheng J. *J Appl Polym Sci*, 2007, 104; 666.

Advance in Research of the Coalescence Behavior of Multiphase Ploymer Blends

CHEN Xu-huang¹, YU Peng¹, LI Chun-ting¹, SHENG Jing²

(1. *School of Chemical and Environmental Engineering, Hubei University of Technology, Wuhan 430068, China;*

2. School of Materral Science and Engineering, Tianjin 300072, China)

Abstract: The coalescence of multiphase polymer systems is a process which effective collision and coarsening behavior of dispersed particles happened after phase separation of thermodynamics incompatible polymer blending systems. In this paper, the phase coalescence mechanism and research methods of multiphase polymer systems and the coalescence behavior during processing were summarized. The coalescence process could happened either in annealing conditions or in shearing conditions. Static coalescence means the aggregation of dispersed particles caused by multiphase polymers' annealing under molten status. Flow driven coalescence means the aggregation of dispersed particles caused by polymers' shearing flow under certain flow conditions. SALS (small-angle laser light scattering) is a in situ and in real time on-line observation technique, which is fit for theoretical research. Because it is inconvenient to use light scattering method in injection and screw, on-line sampling method was mainly used to research the coalescence of multiphase polymers during processing by TEM and SEM. Current coalescence researches were mainly focused on theoretical method of rheometer. Researches on coalescence behavior during processing were few although its was more significant in practice. Not only the research of regularity, mechanism and dynamical equation of coalesceduring processing, but also the design of appropriate interfacial structure and processing technology to control the coalescence behavior of processing could achieve the stability of phase structure.

Key words: Multiphase polymer; Phase morphology; Coalescence; Theory