

相形态对聚合物反应共混过程的影响*

周伟俞炜** 周持兴

(上海交通大学化学化工学院流变学研究所 上海 200240)

摘要 通过采用典型的热力学不相容共混体系聚烯烃弹性体/聚苯乙烯(POE/PS),利用流变学和形态研究的方法,考察了不同相形态(海岛结构和双连续结构)对聚合物反应共混过程的影响.研究发现相形态对聚合物原位增容共混反应有显著的影响,界面反应的进程与界面形态的变化能力直接相关.对于双连续结构的共混物,其形态稳定性最差,因而最有利于界面反应的发生;而在海岛结构的共混体系中,界面反应的进程则取决于界面变形的难易程度,黏度比小的体系更容易发生界面反应.

关键词 反应共混,相形态,POE/PS

聚合物材料由于具有低成本、高性能、加工较容易等特点,在当今生产生活中应用十分广泛.过去,人们更多地追求合成新的聚合物来满足所要求的性能,但这会受到成本、技术等多方面因素的限制;而现在,人们将更多的注意力集中在通过采用聚合物共混、复合增强等方法来改善现有聚合物的性能使之符合我们的需要.

现有聚合物绝大部分是热力学上不相容的,而设计共混物的关键是改善聚合物组分间的相容性,在不相容共混物中,相容性好坏体现在界面区域内聚合物之间的相互作用及行为^[1],相容性的好坏直接决定聚合物共混物的最终性能.聚合物反应共混是改变聚合物相容性的有效手段之一.聚合物反应共混中,聚合物之间的化学反应发生在不相容聚合物的界面.在共混过程中,反应物首先通过对流和扩散两种方式迁移到两相界面,随着反应的进行,所生成的接枝聚合物或共聚物会在界面累积.在流场的作用下,反应产物会在界面上发生迁移,导致界面各处反应产物的分布不均匀;同时反应产物也可能会离开界面,降低产物在界面的浓度,从而促使界面反应的进一步发生.因此,在反应共混过程中,界面更新的过程非常重要,这其中包括界面面积和形态的改变、界面层内物质的迁移以及界面层与本体的物质交换.相形态的变化对反应共混过程的影响非常复杂,一方面,不同的相形态在流场中界面形态演变的动力学过程不同;另一方面,反应产物在界面累积所造成的增容的效果,对不同相形态演变的影响也可

能存在差异.然而,这是目前尚未解决的问题^[2].

本文以典型的热力学不相容共混体系(乙烯-辛烯共聚物,又称聚烯烃弹性体 POE/聚苯乙烯 PS)为研究对象,采用在体系中加入无水三氯化铝 AlCl_3 强 Lewis 酸催化剂,通过 Friedel-Crafts 烷基化反应对 POE/PS 进行原位增容,研究不同相形态对聚合物反应共混过程的影响.

1 实验部分

1.1 原料

POE(牌号 815A, DuPont & Dow Company, USA,密度为 0.868 g/cm^3 ,数均分子量为 7.7×10^4 ,重均分子量^[3]为 19.2×10^4 ,辛烯含量为 25 wt%,零剪切黏度为 $27134 \text{ Pa}\cdot\text{s}$),PS(牌号 MC3700, Chevron Phillips Chemical Company,密度为 1.05 g/cm^3 ,数均分子量为 10.5×10^4 ,重均分子量为 26.3×10^4 ,零剪切黏度为 $11340 \text{ Pa}\cdot\text{s}$),无水三氯化铝(AlCl_3 ,分析纯,上海美兴化工股份有限公司).

1.2 试样制备

物理共混是在 180°C 、 50 r/min 的条件下,将不同质量比的 POE 和 PS 同时加入到转矩流变仪中(XSS-300 转矩流变仪,上海科创橡塑机械设备有限公司)混合 10 min 后停止.

反应共混是将固定质量的无水 AlCl_3 加入到 POE 中,并用正庚烷保护防止其吸水,将少量苯乙烯单体滴加到 PS 中(苯乙烯的加入量为每 50 g 样品 PS 和 POE 质量和加入苯乙烯单体 0.5

* 2009-10-10 收稿,2009-12-07 修稿;国家自然科学基金(基金号 50390095)和上海交通大学晨星青年学者奖励计划资助项目;

** 通讯联系人,E-mail:wyu@sjtu.edu.cn

mL), 在 180℃ 的条件下, 同时加入到转矩流变仪中, 混合至预定时间后停止.

从转矩流变仪中取出来的样品, 立刻在平板硫化机上以 12 MPa 的压力热压成 1 mm 厚的薄片, 然后再经冷压待用.

1.3 流变测试

所有测试在 Bolin Gemini 200HR 旋转流变仪上进行. 首先进行动态应变扫描, 测试温度 180℃, 应变扫描范围为 0.1% ~ 100%; 随后, 在线性黏弹区域内进行动态频率扫描, 在设定温度下对试样施加小振幅振荡剪切, 频率扫描范围为 0.01 ~ 100rad/s.

1.4 形态观察

所有试样经液氮淬断、喷金后, 在扫描电子显微镜 (SEM, S-2150 型, Hitachi High-Technologies Corp., Japan) 上观察共混物的相形态.

1.5 转化率分析

采用 Soxhlet 索式抽提器对共混物进行两次抽提, 所用溶剂分别为丁酮和正庚烷, 丁酮是 PS 的良溶剂, 经加热后的正庚烷是 POE 的良溶剂. 试样经研磨成粉后, 先用对应的溶剂抽提掉较多的组分, 然后再用另外一种溶剂除去少量的组分, 残余的部分 (PS 和 POE 的接枝共聚物) 经真空干

燥除去残余溶剂后, 称量计算得到接枝率:

$$DG_{wt\%} = \frac{w_{graft}}{w_{total}} \times 100\%$$

2 结果与讨论

2.1 物理共混相形态分析

首先对不同质量比的 POE/PS 共混物进行分析, 找出海岛结构和双连续结构的分界点. 判断相结构最直接的方法是通过形态观察. 图 1 显示了 POE/PS 共混物在不同共混比例下的扫描电子显微镜照片. 从图 1 可以看出, 当 PS 的质量分数为 80% 时, 共混物形态呈明显的海岛结构, 此时连续相为 PS; 而当 PS 的质量分数减少到 60%, 可以看出共混物形态处于海岛结构和双连续结构的过渡状态; 当 PS 的质量分数继续减少到 50% 时, 共混物形态呈现出明显的双连续结构; 当 PS 的质量分数继续减少到 40%, 形态又呈现出海岛结构和双连续结构的过渡状态, 而此时的形态与 PS 的质量分数占 60% 时的形态相比更加倾向于海岛结构, 这可归于和 POE 相比, PS 的密度大和黏度小两因素共同作用的结果. 从图 1 中可以得到, PS 的质量分数在大于 40%、小于 60% 时, 共混物的形态基本呈现出双连续结构.

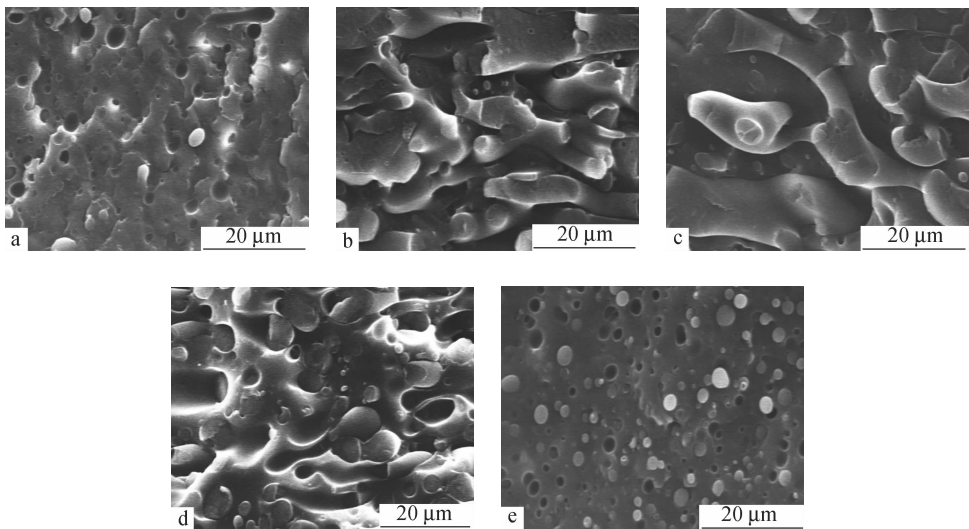


Fig. 1 SEM images of POE/PS physical blends, from (a) to (e), the weight fraction of PS is 80%, 60%, 50%, 40% and 20%, respectively

另外, 聚合物共混体系的相结构也可以通过流变的方法来判断. 对于不同的相结构, 在线性黏弹性的表征中, 相界面对小振幅振荡剪切的响应程度不同, 因而导致了在低频区域的黏度、模量、相位角等流变参数对共混物组成具有明显的依赖

性^[4]. 图 2 显示了在 180℃ 下不同组成的共混物的动态储能模量对角频率和共混物组成的依赖性. 从图 2 可以看出, 当 PS 的质量分数从 0 增加到 100% 时, 在频率扫描的曲线上, 末端区 (图中画出了在 0.01 rad/s 频率下的储能模量) 的储能

模量 G' 先是逐渐升高,在 PS 质量分数达到 40% 时出现一极大值,随后又在 70% ~ 80% 出现一极大值,可以认为在两极大值之间,共混物呈双连续结构,而在其他区域,共混物呈现出海岛结构. 用流变方法得出的相形态分布范围和 SEM 方法基本相同,至于两者之间的细微差别,可以归于实验方法不同而造成的.

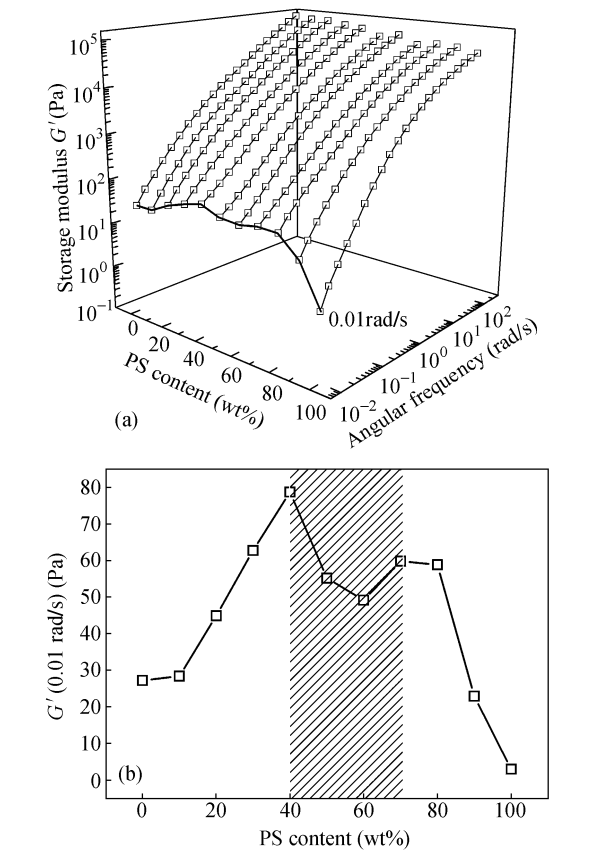


Fig. 2 Storage modulus versus frequency at 180°C
a) Storage modulus versus frequency at 180°C for the complete composition range; b) Storage modulus at 0.01 rad/s versus the content of PS

2.2 反应共混研究

分别选择了 PS 的质量分数为 20% ,50% 和 80% 3 个共混体系,通过上面的分析可知 50/50 共混体系具有双连续相结构,20/80 和 80/20 共混体系具有明显的海岛结构. 可以预计在相同的流场中双连续相和海岛结构的演变过程并不相同,并且由于两组分黏度的差异(零剪切黏度比 $\eta_{0,POE}:\eta_{0,PS}\approx2.4$),即使对于同样的海岛相结构,20/80 共混物和 80/20 共混物在流场中的形态演变也不同,从而可能对界面反应产生影响.

图 3 是 POE/PS/ $AlCl_3$ (0.5 wt% $AlCl_3$) 共混体系在转矩流变仪中混合过程的扭矩曲线,转子

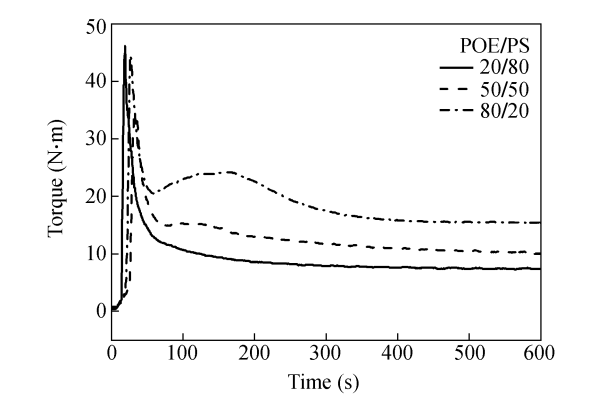


Fig. 3 Torque versus time of three blends at rotational speed 50 rpm during the mixing

转速为 50 r/min. 从图中可以看出,随着混合时间的增加,POE/PS 20/80 共混体系的扭矩单调下降直至达到稳态;POE/PS 50/50 共混体系在 120 s 左右出现一个微弱的扭矩峰,而 POE/PS 80/20 共混体系则在 160 s 左右出现一个显著的扭矩峰. 扭矩的增加表明体系中产生了能够显著提高共混物黏度的结构或物质,而反应过程中扭矩并不是单调增加,而是达到一个峰值之后又会逐渐降低,其原因可能是开始时烷基化反应以及 POE 自身的偶合反应占主要地位,导致扭矩增加,而随着反应的进行,烷基化反应逐渐变慢,而无水 $AlCl_3$ 对体系(特别是 PS)的降解作用开始占主导地位,从而导致体系扭矩的降低. 从共混物的接枝率(表 1)也可以看出,在 POE/PS 组成为 20/80 时,共混物的接枝率很低,只有 1%;而在 POE/PS 组成为 50/50 和 80/20 时,共混物的接枝率则相对较高,与扭矩曲线的变化是吻合的,而 80/20 共混物扭矩更高的原因是其中连续相 POE 的黏度远大于 PS 的黏度.

Table 1 The degree of grafting (DG) of the different compositions

Compositions	POE/PS 20/80	POE/PS 50/50	POE/PS 80/20
DG (wt%)	1%	10%	8%

反应产物的流变学性质可以反映出材料的微观结构特征. 图 4 显示了共混物黏度与动态模量与角频率的关系. 与物理共混相比,POE/PS 20/80 体系的反应产物黏度对频率的依赖性基本相同,但绝对值有所降低,这与 PS 为连续相时容易发生降解有关. 同样是海岛结构的 POE/PS 80/20 反应共混体系,其黏度在较高频率下与物理共混的结果基本一致,而在较低频率下的黏度较物理共混体系的黏度有较大幅度的提高(图 4a). 由于

高频的响应主要体现在聚合物组分的贡献,因而可以说在这个反应共混体系中,组分基本没有发生改变,所产生流变性质的变化可归结于界面反应的结果. 在 POE/PS 50/50 体系中也观察到类似的现象. 同时,界面反应还造成共混体系弹性模量的变化(图 4b),POE/PS 20/80 体系的 G' 仍然远小于 G'' ,而 POE/PS 50/50 和 80/20 体系的 G' 已经与 G'' 比较接近,表明体系弹性的大幅增加.

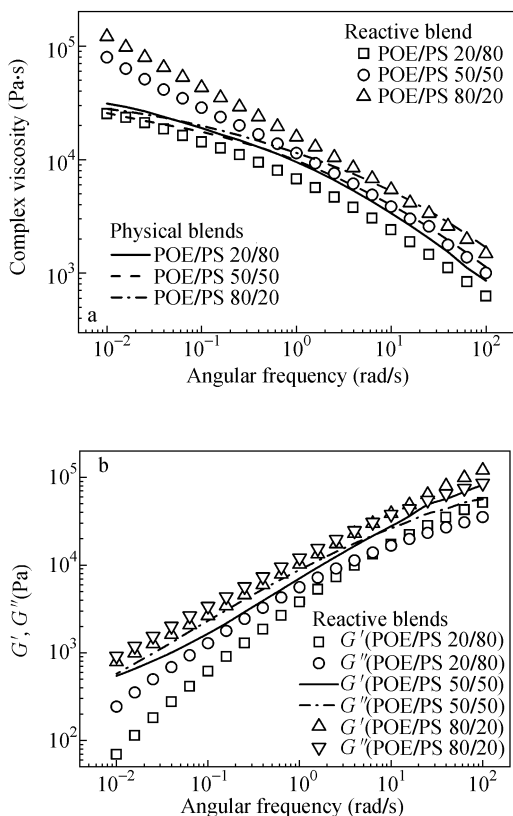


Fig. 4 Linear viscoelasticity of reactive blends
a) Complex viscosity; b) Dynamic modulus

从弹性模量的变化很难直观地看出共混体系中结构的变化,可将其转换成弛豫时间谱^[5](图 5). 从加权弛豫时间谱可以看出,纯 PS 具有一个特征弛豫时间,而 POE 有两个弛豫过程,这可能与 POE 中少量的支链结构有关,而 POE 的长弛豫时间与 PS 的特征弛豫时间接近. 在海岛结构的物理共混体系中,其加权弛豫时间谱在低弛豫时间部分基本与连续相的弛豫谱接近,表明在体系中短的弛豫过程主要由组分(特别是基体)的弛豫过程决定;而且物理共混体系中会出现额外的长弛豫过程,这对应于海岛相结构的界面弛豫过程^[6]. 对于双连续的物理共混体系,其加权弛豫时间谱介于两组份的弛豫谱之间,而且界面弛豫

时间远大于海岛结构的界面弛豫时间. 对于反应共混体系,POE/PS 20/80 体系产物的加权弛豫时间谱与物理共混体系的没有显著区别,但基体的弛豫贡献有所减弱,而二者界面的弛豫时间几乎相同. 考虑到界面弛豫时间与液滴半径和界面张力之比成正比,因此可以说在 POE/PS 20/80 体系中发生了有限的界面化学反应,一部分的 PS 与 POE 反应生成了共聚物,从而降低了基体对弛豫过程的贡献;同时共聚物在界面处起到相容剂的作用,在降低界面张力的同时,降低了共混过程中所形成的分散相液滴大小. 对 POE/PS 20/80 反应共混体系的相形态观察也证实了这个分析,从图 6(a)可以看出,分散相液滴的平均直径约为 1.6 μm,略小于物理共混体系的分散相粒径(约 3.1 μm,图 1a). 由于界面弛豫时间正比于界面张力与分散相粒径的比值,因此可以认为反应共混体系的界面张力是物理共混体系的 0.55 倍.

界面张力的降低主要是由界面反应生成的共聚物起了相容剂的作用. 由自洽平均场理论^[7]可以得到界面张力为

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = 1 - \frac{1}{\chi N} f(z/R_g),$$

$$\frac{z}{R_g} = \frac{\sqrt{6N}V_{0,\text{ref}}\Sigma}{bN_{\text{av}}},$$

$$f(x) = 1.38x - 0.52x^2 + 0.45x^3 \quad (1)$$

其中 γ 和 γ_0 分别为反应共混和物理共混体系的界面张力, χ 是 Flory-Huggins 相互作用参数 ($\chi_{\text{PS/POE},180^\circ\text{C}} = 0.0629$)^[8], N 是聚合物的链段数, z 表示界面过剩, R_g 是均方回转半径, b 是 Kuhn 链段长度 ($\sim 1 \text{ nm}$)^[9], $V_{0,\text{ref}}$ 是单体参考体积 ($= \sqrt{v_{\text{PS}}[M]_{0,\text{PS}}v_{\text{POE}}[M]_{0,\text{POE}}} \approx 12.25 \text{ cm}^3/\text{g}$, v_{PS} 和 v_{POE} 分别是 PS 和 POE 的比体积^[10]), Σ 是界面上共聚物的分子密度. 通过流变分析得到反应共混体系的界面张力为 $\gamma = 0.55\gamma_0$, 求解方程 (1) 可得共聚物在两相界面的分子密度为 0.56 chain/nm².

另一方面,假设所生成的共聚物全部分布在两相界面,那么在界面上共聚物的分子密度为

$$\Sigma = \frac{6\rho_{\text{POE}}w_{\text{copolymer}}N_{\text{av}}D_{\text{POE}}}{w_{\text{POE}}M_{\text{copolymer}}} \quad (2)$$

其中 w_{POE} 和 $w_{\text{copolymer}}$ 分别是反应共混产物中 POE 和共聚物的含量, ρ_{POE} 是 POE 的密度, $M_{\text{copolymer}}$ 是共聚物的分子量(假设为 PS 和 POE 的分子量之

和), D_{POE} 是 POE 粒子的直径, N_{av} 是 Avogadro 常数. 实验测得 POE/PS 20/80 反应共混体系中共聚物的含量为 1.0 wt%, 由方程(2)可得两相界面的共聚物分子密度为 0.52 chain/nm^2 , 这与用流变方法和自洽平均场理论得到的结果基本一致.

对于 POE/PS 50/50 和 80/20 反应共混体系而言, 其加权弛豫时间谱与物理共混的有明显差别, 存在强烈的长弛豫时间过程. 由于 POE/PS 50/50 和 80/20 物理共混体系在相结构上存在显著的差异, 而反应共混产物的流变行为和弛豫时间谱具有相似的特征, 可以推断在这两个体系中, 对低频(或长时间)流变性质起主要贡献的已经不是其宏观相结构, 而是产物 POE-PS 共聚物的

微相分离结构. 从产物的 SEM 图(图 6b 和 c)上也可以看出, POE/PS 50/50 体系中, 两组分已接近融合, 在此放大尺度上已很难分辨相尺寸. 在 POE/PS 80/20 的体系中, 分散相粒子的直径(约 $0.7 \mu\text{m}$)远小于相同组分的物理共混物(约 $2.5 \mu\text{m}$, 图 1e); 共聚物在两相界面分布达到饱和时的分子密度可以从方程(2)在界面张力为零时计算得到, 约为 0.72 chain/nm^2 , 由此可得 POE/PS 80/20 体系中界面饱和时的共聚物质量分数为 2.5 wt%, 而抽提实验得到的共聚物含量为 8.0 wt%, 因此通过界面反应所生成的共聚物多数没有分布在两相界面, 而是分散在基体中成为单独的一相, 这与线性黏弹性的分析也是一致的.

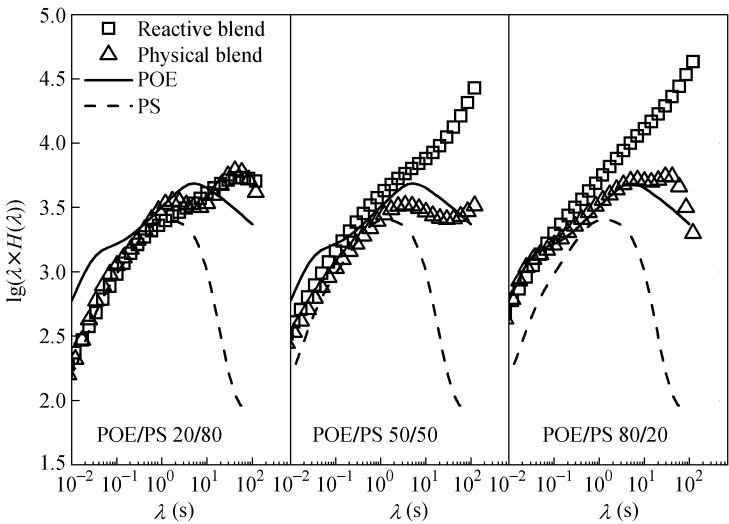


Fig. 5 Weighted relaxation spectra of physical blends and reactive blends

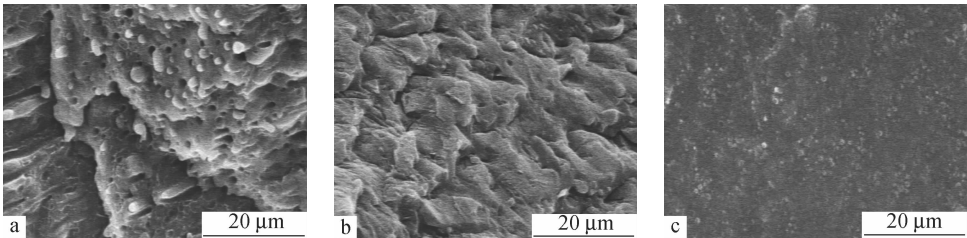


Fig. 6 SEM images of POE/PS reactive blends, from (a) to (c), the weight fraction of PS is 80%, 50% and 20% respectively

3 结论

利用流变测试和 SEM 的方法, 考察了不同相形态结构(海岛结构和双连续结构)对聚合物反应共混过程的影响. 从上述分析可知, 对聚合物反应共混中界面反应进程影响最大的首先是相形态, 双连续结构在流场中的稳定性较差, 界面形态

在剪切条件下容易发生改变, 因此更有利于界面反应的发生; 而具有海岛结构的共混体系, 其界面反应的进程取决于界面形变的难易程度, 这与两组份的黏度比有密切关系, 理论和实验研究都证明低黏度的组分作为分散相时(POE/PS 80/20)其相结构更容易在流场中发生形变, 因此也有利于界面反应的发生.

REFERENCES

- 1 Yin Jinghua(殷敬华), Mo Zhishen(莫志深). Modern Polymer Physics(现代高分子物理学). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2001. 245 ~ 247
- 2 Litmanovich A D, Plate N A, Kudryavtsev Y V. Prog Polym Sci, 2002, 27: 915 ~ 970
- 3 Liu J Y, Yu W, Zhou C X. Polymer, 2006, 47: 7051 ~ 7059
- 4 Huitric J, Médéric P, Moan M, Jarrin J. Polymer, 1998, 39: 4849 ~ 4856
- 5 Gramespacher H, Meissner J. J Rheol, 1992, 36: 1127 ~ 1141
- 6 Friedrich C, Gleinser W, Korat E, Maier D, Weese J. J Rheol, 1995, 39: 1411 ~ 1425
- 7 Shull R K, Kellock J A, Deline R V, MacDonald S A. J Chem Phys, 1992, 97: 2095 ~ 2104
- 8 Khanna V, Kim B J, Hexemer A, Mates T E, Kramer E J, Li X, Wang J, Hahn S F. Macromolecules 2007, 40: 2443 ~ 2452
- 9 Rubinstein M, Colby R H. Polymer Physics. New York; Oxford University Press, 2003: 53 ~ 57
- 10 Han C D, Choi S, Lee K M, Hahn S F. Macromolecules, 2004, 37: 7290 ~ 7300

EFFECT OF PHASE MORPHOLOGY ON THE REACTIVE BLENDING

ZHOU Wei, YU Wei, ZHOU Chixing

(Advanced Rheology Institute, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract The updating process of interface plays an important role in the polymer reactive blending process, including the changes of interfacial area and phase morphology, and the material transportation. In this article, by using a typical thermodynamic incompatible blending system, polyolefin elastomer/polystyrene, the influence of different morphology (sea-island structure and co-continuous structure) on the polymer reactive blending processes was investigated by means of rheology and morphology analyses. Rheological analysis suggests the additional contribution of formed block copolymer in the reactive blends, as well as the variation of relaxation process of droplets in sea-island blend. The conversion in a typical blend is analyzed based on the change of interfacial relaxation time and droplet size by using the mean field theory. It is then suggested that phase morphology has a significant influence on the polymer reactive blending processes. Interfacial reactions happen more easily in blends with co-continuous morphology due to their weak stability, while in the blends with the sea-island morphology, the interface reaction process depends on the ease of interface deformation, and the blends system with small viscosity ratio favors interfacial reactions.

Keywords Reactive blending, Phase morphology, POE/PS