

高浓度不相容聚合物共混体系相形态与流变性能研究*

何 琪 俞 炜** 周持兴

(上海交通大学流变学研究所 高分子科学与工程系 上海 200240)

摘 要 通过光学显微镜观测和流变实验研究了应力弛豫过程中高浓度不相容聚合物共混体系相形态演变与流变性能的关系,发现随体系浓度增大,共混体系内液滴弛豫变慢,同时体系应力弛豫过程变慢,这与高浓度体系中液滴之间相互作用有关.结合有效介质思想提出适用于较高浓度共混体系的形态张量模型,较好地预测了共混体系的相形态与应力弛豫行为.

关键词 聚合物不相容共混体系, 高浓度, 相形态, 应力弛豫

高分子材料已经广泛应用于生产生活的各个方面,但在实际应用中很少使用单一组分的高分子材料,很多时候都是将不同的高分子混合使用.由于各组分间的协同作用,聚合物共混体系能够有效克服单一组分的缺陷,从而提高高分子材料的性能.研究聚合物共混体系的流变性质对于指导高分子材料的加工,控制材料结构和提高产品性能都具有重要的意义.不相容聚合物共混体系的流变性质很大程度上是由其相结构决定的,而相形态的形成又依赖于加工过程中所施加的流场和热历史,因此弄清楚共混物相形态与流变行为之间的关系是控制结构、优化性能的关键.

对于海-岛结构的不相容聚合物共混物,当分散相浓度较低时,在流场中,共混体系相形态和流变性质主要取决于界面张力数 $Ca = \eta_m R \dot{\gamma} / \Gamma$ 和黏度比 $p = \eta_d / \eta_m$, 其中 η_d 为分散相黏度, η_m 为连续相黏度, $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, R 为分散相粒径, Γ 为体系界面张力.界面张力数 Ca 表示剪切应力 $\eta_m \dot{\gamma}$ 和界面张力 Γ / R 的相对大小,而体系的黏度比决定了在一定的界面张力数下分散相是否容易变形.

对于低浓度共混物,液滴之间的相互作用很弱,基于单个液滴的本构模型可以很好地描述其相形态演变及流变学性质.前人从多个角度出发,对聚合物共混体系的相形态和流变行为研究提出了很多模型,一种是将共混物看作由相同的微结构组成,先后出现了小形变模型,大形变模型和椭球形变模型,其中具有代表性的是小形变模型

Palierne 模型^[1], 椭球形变模型 MM 模型^[2] 和 YB 模型^[3]; 另一种是用统计方法综合描述体系相形态特征,如 Doi-Ohta 的界面模型^[4]. 以上模型在不考虑粒子之间相互作用的情况下,成功地将共混物的流变性质和相形态联系起来,但不适用与浓度较高的聚合物共混体系,而实际应用中分散相浓度往往较高,粒子之间的相互作用不能忽略.

当分散相浓度较高时,液滴之间的平均间距减小,液滴的形变和弛豫行为会受到附近液滴的影响,液滴-液滴之间的多体相互作用使相形态的演变变得非常复杂.前人提出了一些预测较高浓度悬浮体系相对黏度 η_r ($\eta_r = \eta_0 / \eta_m$, η_0 为共混体系零剪切黏度)的经验公式^[5~7],但都局限于预测共混体系的零剪切黏度,即分散相为球形的情况.在流动的条件下,共混体系中分散相会偏离球形,并且其偏离球形的行为与液滴之间的流体力学相互作用有关.到目前为止,较高浓度共混体系在流场中的形态演变和流变学性质仍然是没有解决的问题.

在较高浓度共混体系中,液滴之间的多体相互作用会影响到液滴的形变、破裂和凝聚过程.本文将只考虑液滴相互作用对其形变的影响,因而应力弛豫是一个合适的方法.其原因是高分子共混体系的应力弛豫过程主要包括两部分,高分子链的弛豫和界面的弛豫.与界面形态的弛豫相比,高分子链弛豫通常较快,而界面弛豫与体系浓度、粒径分布、初始应变大小和液滴间相互作用等密切相关.应力弛豫过程中没有外加流场对形态的

* 2009-07-10 收稿, 2009-09-15 修稿; 国家自然科学基金(基金号 20490220, 20674051)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: wyu@sjtu.edu.cn

影响,完全由界面张力和液滴相互作用决定了其形态的演变以及弛豫模量的变化,所以本文希望通过对较高浓度共混物应力弛豫和相形态弛豫过程的研究,了解较高浓度体系中液滴之间的相互作用,确定聚合物不相容共混体系相形态变化与流变性能的关系。

1 实验部分

本文所采用的实验体系是不相容的聚异丁烯(PIB)和二甲基硅油(PDMS,上海树脂厂提供)。PIB 是典型的牛顿流体,而 PDMS 有轻微的黏弹性。材料主要特征参数如表 1。

实验选择 PDMS/PIB 共混体系,PDMS/PIB 黏度比为 2.28,当 PIB 为连续相是共混体系的相转变点浓度为 72 wt%^[8],而在相转变点附近共混体系内可能存在双连续结构,所以当 PDMS 为分散相时共混体系浓度范围选择 10 wt% ~ 50 wt%,而 PIB 作分散相时浓度选择 20 wt% ~ 25 wt%。通过液滴回缩法^[9]测得两种流体之间的界面张力为 4.45 mN/m。以一定的比例称取两种组分于烧杯中,用小勺搅拌成乳白色共混物,放入 50℃ 真空烘箱 24 h 排除残余气泡。应力弛豫实验在旋转流变仪上完成 (AR-G2, TA Instruments),夹具为直径为 40 mm 锥板(锥顶角为 1°)。为了排除每次制样过程中的差异,测量之前施加剪切速率为 0.5 s⁻¹,应变为 2000 的预剪切^[10]。应力弛豫的初始应变为 0.1 ~ 5,实验温度 30℃。对应力弛豫过程中分散相形态的观察在自制的光学剪切台上进行,剪切台由两片石英玻璃组成,间距可调,通过计算机控制马达带动上下玻璃片旋转,控制产生所需的流场。温度控制在 30℃,实验过程中对不同时时刻的相形态拍摄照片,利用图象处理和测量软件 (Photoshop, Scion Image) 得到粒径分布和液滴形状(二维)随时间的变化。

Table 1 Characteristics of neat components at 30℃

Material	Density(kg/m ³)	η ₀ (Pa·s)(30℃)
PDMS(140000)	973	124.3
PIB(JNEX6130)	876.1	54.4

2 理论模型

对于低浓度共混体系,当液滴形变度不大时,可以用一个二阶张量 M 来描述其形态。Maffettone-Minale(MM)模型^[2]给出了在椭球近似

条件下形态张量的演变方程:

$$\frac{dM}{dt} - \Omega \cdot M + M \cdot \Omega = -\frac{f_1}{\tau} \left(M - 3 \frac{I_3}{I_2} \delta \right) + f_2 (D \cdot M + M \cdot D) \quad (1)$$

其中 $D = \frac{1}{2}(\nabla v + \nabla v^T)$ 和 $\Omega = \frac{1}{2}(\nabla v - \nabla v^T)$

分别表示速度梯度张量 ∇v 的对称和反对称部分, $f_1 = 40(p+1)/(2p+3)(19p+16)$ 和 $f_2 = 5/(2p+3)$ 是黏度比的函数, δ 为单位二阶张量, $\tau = \eta_m R / G$ 为特征弛豫时间, I_1 、 I_2 和 I_3 分别为张量 M 的第一、第二和第三不变量。MM 模型在已知流场和材料参数的条件下可以预测共混体系中液滴形态的演变, Yu 等引入共混体系应力部分的表达式^[3]:

$$\sigma = \frac{2(2p+3) + 6(p-1)\varphi}{2p+3 - 2(p-1)\varphi} \eta_m D + \frac{5}{2p+3 - 2(p-1)\varphi} \sigma^s, \quad \sigma^s = \frac{2f_2 K}{I_2} (I_1 M - M \cdot M - \frac{2}{3} I_2 \delta) \quad (2)$$

其中 K 是黏度比 p 和浓度 φ 的函数:

$$K = \frac{6\Gamma}{5R} \frac{(p+1)(2p+3)\varphi}{5(p+1) - (5p+2)\varphi} \quad (3)$$

方程(2)只适用于体系浓度较小的场合,即不考虑粒子间相互作用的情况。当体系浓度增加,液滴之间的相互作用将直接影响其形态变化,上述模型无法满足需要。

为了考虑流场中液滴之间的相互作用,一种比较简单的方法是采用平均场近似,即假设在高浓度共混体系中,液滴之间的相互作用直接改变了液滴所处的环境,可以采用一个有效介质来代替连续相^[11]。如果只考虑液滴相互作用对体系黏度的影响,可称之为黏性有效介质。传统的有效介质模型认为有效介质的黏度为常数,然而从形态张量模型(方程 1 和 2)可以看出共混物的黏度与分散相形态密切相关,因此有效介质的黏度必须与分散相的形态演变相关联。考虑到液滴所感受到的是具有黏弹性应力的有效介质,考虑将少量液滴 $d\varphi$ 加入到浓度为 φ 的共混体系中,有效应力的实际变化量可以写作

$$\frac{d\sigma_{\text{eff}}}{d\varphi} = \frac{d\sigma}{d\varphi} \frac{d\varphi}{1 - \varphi/\varphi_m} \quad (4)$$

其中 φ_m 是液滴的最大堆积体积。方程(4)与低浓度体系形态张量模型(方程(1)和(2))的结合给

出了适用于高浓度体系的有效介质形态张量模型. 在给定的流场下, 利用初始条件 $\sigma_{\text{eff}} \Big|_{\varphi=0} = 2\eta_m D, M \Big|_{t=0} = \delta$, 方程(4)和方程(1)可以联立迭代求解. 对于任意流动条件、任意时刻下的形态变化可以积分方程(1)得到, 此时对应的应力可积分方程(4)得到, 有效介质的黏度 η_{eff} 可以通过应力 σ_{eff} 计算得到, 再将此有效介质黏度 η_{eff} 代替基质黏度 η_m , 计算分散相的形变, 不断迭代, 直到得到的有效介质黏度收敛到常数.

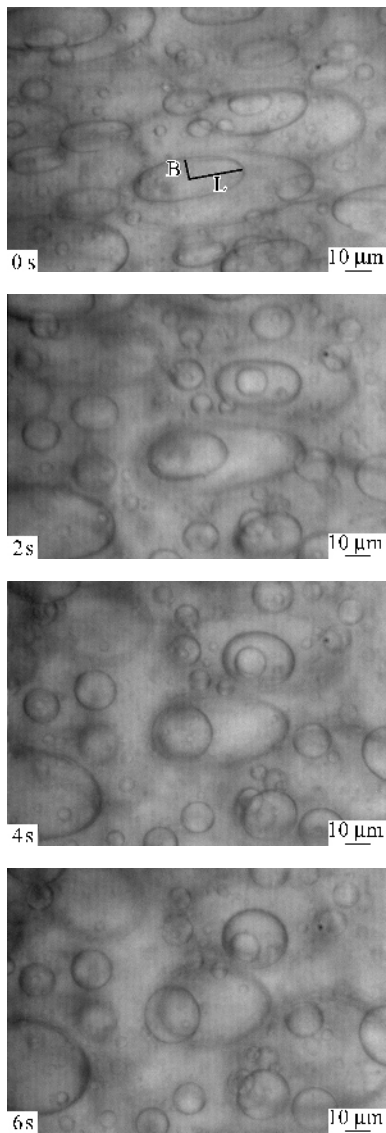


Fig. 1 Evolution of the morphology of PDMS droplets in 30% blend system during stress relaxation (strain = 3)

3 结果与讨论

3.1 液滴形状弛豫过程

在应力弛豫过程中, 施加的阶跃应变使共混物中的分散相液滴发生瞬态的形变, 然后形变的

液滴在界面张力的作用下会发生形状的弛豫, 最后回缩成球形. 当共混物浓度较低时, 分散相液滴之间不存在流体力学相互作用, 其弛豫过程可以用 MM 模型来描述^[2], 半轴长满足:

$$L^2 - B^2 = (L^2 - B^2)_{t=0} \exp(-t/\tau_0),$$

$$\tau_0 = \frac{\eta_m R_0}{\Gamma} \frac{(2p+3)(19p+16)}{40(p+1)} \quad (5)$$

孤立液滴的特征弛豫时间 τ_0 依赖于基质的黏度 η_m 、液滴半径 R 、界面张力 Γ 和黏度比 p . 对于高浓度共混体系, 液滴的弛豫过程在配合光学显微镜的剪切台上完成. 在施加不同应变后, 跟踪拍摄液滴的弛豫过程, 图 1 显示了 30% 共混物在阶跃应变为 3 时的弛豫过程. 因为观察的方向垂直于剪切的方向, 因此从照片中测量得到的液滴长轴 L 应该是其投影值, 但由于液滴弛豫过程中其取向角不变, 仍然可以利用 $\ln(L^2 - B^2)/(L^2 - B^2)_{t=0} - t$ 的斜率来确定其弛豫时间^[12].

为了排除粒径大小的影响, 对不同粒径液滴的特征弛豫时间进行约化, 除以低浓度体系中单个液滴弛豫时间 τ_0 , 得到的无量纲数值 (τ/τ_0) 反映了高浓度共混体系中液滴之间相互作用对单个液滴弛豫过程的影响. 实验中采集不同粒径数据取平均值. 图 2 显示了共混体系中不同粒径单个液滴的无量纲弛豫时间的平均值 (空心点), 用单指数模型 $G = G_0 \exp(-t/\tau)$ 拟合共混体系应力弛豫曲线得到的共混体系约化特征弛豫时间 (实心点), 以及用有效介质形态张量模型的拟合结果 (实线) 与浓度的关系. 共混体系中液滴的弛豫时间随体系浓度增大而增加, 而应变对液滴弛豫没有显著的影响, 这表明共混体系中液滴的相互作用会减缓液滴的形状弛豫过程. 理论上, 液滴之间的相互作用可以体现在有效介质的黏度上, 弛豫时间依然可以用方程(5)来表示, 其中的黏度采用有效介质黏度 η_{eff} , 黏度比采用有效介质黏

度比 $p_{\text{eff}} = \frac{\eta_d}{\eta_{\text{eff}}}$. 模型预测与实验结果基本一致,

随着浓度增大, 有效介质的黏度增大, 表现为液滴弛豫过程变慢, 本质上是由于液滴之间相互作用随着液滴浓度的增加而增强. 在高浓度下模型的预测值大于实验结果, 一种可能是浓度的增加导致液滴间平均距离减小, 流场中液滴之间会存在较强的挤压行为, 此时有效介质近似可能不再有效; 另一种可能是分散相粒径分布较宽可能导致最大堆积体积增加, 理论计算采用的是单分散球

的最大堆积体积(约 0.637),因此在浓度增加时可能会高估液滴之间的相互作用.

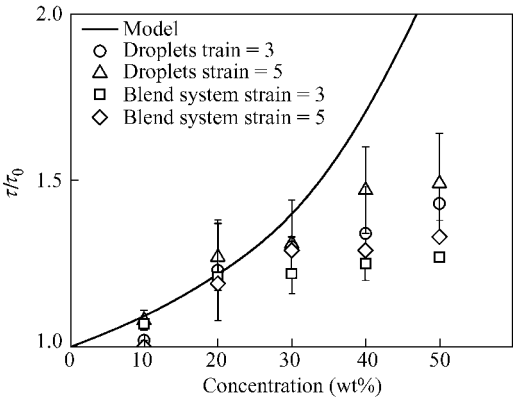


Fig. 2 Relationship between relaxation and concentration at 30°C (PDMS in PIB)

3.2 共混体系应力弛豫过程

图3比较了不同浓度共混体系应力弛豫过程中弛豫模量随时间的变化,所施加的阶跃应变为3. 共混物的弛豫模量随浓度的增加而增加,同时弛豫过程随浓度升高而变慢.这与显微镜对液滴弛豫过程的观察结果一致.用单指数模型 $G = G_0 \exp(-t/\tau)$ 拟合应力弛豫曲线,得到体系的特征弛豫时间并约化(图2).可以看出应力弛豫时间与液滴形态弛豫时间对浓度的依赖性基本一致,这表明在模型共混体系中应力弛豫是由分散相形态弛豫引起的.

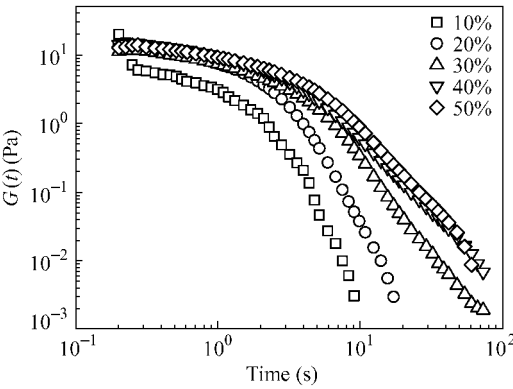


Fig. 3 Evolution of relaxation modulus of blend systems (PDMS in PIB) with different concentrations at 30°C

图4对比了30%和40%共混体系中不同应变条件下应力弛豫过程中弛豫模量变化.实验结果表明,高浓度共混体系应力弛豫过程较长,弛豫模量缓慢下降.MM模型不考虑液滴之间相互作用,可以模拟低浓度共混体系中液滴形变与流场的关系,但是当体系浓度增大,液滴之间相互作用

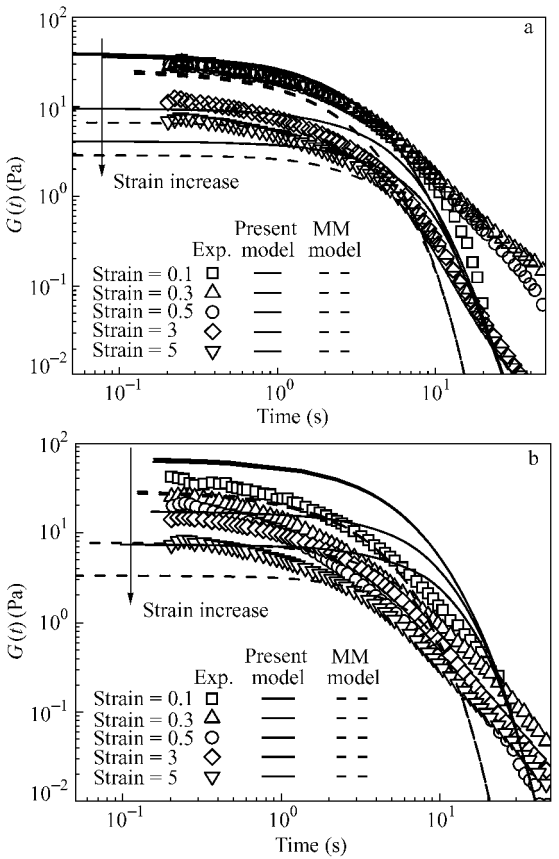


Fig. 4 Relaxation modulus of (a) 30% and (b) 40% blend systems (PDMS in PIB) after different initial strains at 30°C

增加,MM模型已不能准确模拟共混体系中液滴形变和体系弛豫模量随时间的变化,模拟结果在弛豫中期快速下降并偏离实验值.有效介质模型将高浓度共混体系中液滴所处的环境看作由周围的液滴和连续相共同构成有效介质,其黏度大于基体的黏度,这将导致液滴在较大浓度共混体系中弛豫变慢.与MM模型相比,有效介质模型的预测与实验结果更为接近.特别是在中等浓度(30%)下,在一定应变范围能够更准确预测体系弛豫模量的变化;而对于较高浓度体系,虽然等效介质模型比MM模型有较大的改进,但是对弛豫过程的描述与实验结果仍存在偏差.可能是由于随浓度和应变增大,液滴变形过程中相互挤压,其形态已经偏离椭球形,而等效介质的模型是在椭球模型基础上发展而来.另外,在高浓度共混体系中可能会出现较宽的粒径分布和极少数大粒径($R > 100 \mu\text{m}$)液滴,大液滴的慢弛豫过程会导致体系应力弛豫时间的延长,模型计算中所用的粒径分布可能与真实粒径分布存在一定差异.但相比MM模型,新的模型在预测较高浓度共混体系

应力弛豫时有明显的改进.

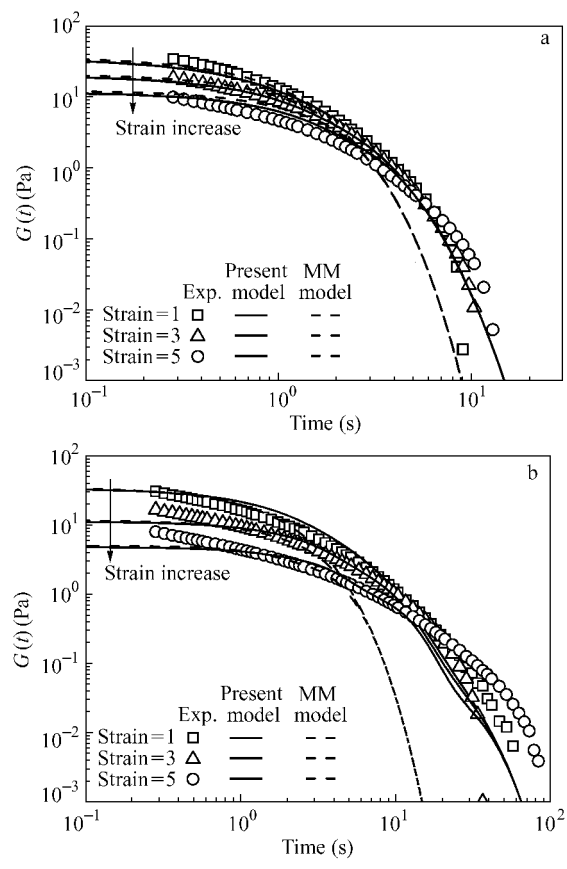


Fig. 5 Relaxation modulus of (a) 20% and (b) 25% blend systems (PIB in PDMS) after different initial strains at 30°C

当 PIB 作为分散相时,共混体系黏度比为 0.437,不同浓度共混体系应力弛豫过程和模型预测的结果如图 5 所示.在实验施加的应变条件下,

有效介质模型不但很好地预测了共混体系弛豫模量随时间的变化趋势,而且准确地预测了共混体系的弛豫时间,说明该模型不但适用于高黏度比的共混体系(PDMS 为分散相),也适用于低黏度比的共混体系(PIB 为分散相).但由于在低黏度比情况下,分散相液滴在流场中更易发生破裂,模型只有在施加应变不导致分散相液滴破裂时有效.由于不考虑液滴间的相互作用,MM 模型在低黏度比情况下仍然不能预测高浓度共混体系中体系弛豫模量随时间的变化,MM 模型预测的结果在弛豫过程中期快速下降并偏离实验值,而且随浓度增大,偏离实验结果越远.在低黏度比的高浓度共混体系中,新的模型在预测体系应力弛豫过程中模量变化有明显的改进.

5 结论

高浓度聚合物不相容共混体系的流变行为与黏度比,分散相的浓度和粒径分布等密切相关.本文通过实验研究了不同浓度共混体系的应力弛豫过程,发现随体系浓度增大,液滴弛豫变慢,体系弛豫时间变长,这主要是由液滴之间相互作用造成的.本文在 MM 椭球形变模型的基础上结合有效介质理论提出适用于高浓度聚合物共混体系的有效介质形态张量模型,在一定的浓度范围内较好的预测了应力弛豫过程共混体系弛豫模量随时间的变化和分散相液滴的弛豫时间.

REFERENCES

- 1 Palierne J F. Rheol Acta,1990,29:604 ~ 672
- 2 Maffettone P L,Minale M. J Non-Newtonian Fluid Mech,1998,78:227 ~ 241
- 3 Yu W,Bousmina M. J Rheol,2002,46(6):1381 ~ 1399
- 4 Doi M,Ohta T. J Chemical Physics,1991,95(2):1242 ~ 1248
- 5 Arrhenius S. Biochem J,1917,2:112 ~ 133
- 6 Moony M. J Colloid Sci,1951,6:162 ~ 170
- 7 Krieger I M,Dougherty T J. Trans Soc Rheol,1959,3:137 ~ 152
- 8 Paul D R,Barlow J W. J Macromol Sci,Rev Macromol Chem,1980,C18:109 ~ 168
- 9 Mo H,Zhou C X,Yu W. J Non-Newtonian Fluid Mech,2000,91(2-3):221 ~ 232
- 10 Chen Quan (陈全),Yu Wei (俞伟),Zhou Chixing(周持兴). Chinese J Theoretical and Applied Mech(力学学报),2007,39(4):528 ~ 532
- 11 Pal R. J Rheol,2001,45(2):509 ~ 520
- 12 Wu Y J,Yu W,Zhou C X. J Colloid and Interface Sci,2006,298(2):889 ~ 898

PHASE MORPHOLOGY AND RHEOLOGICAL PROPERTIES OF CONCENTRATED IMMISCIBLE POLYMER BLENDS

HE Qi, YU Wei, ZHOU Chixing

(Advanced Rheology Institute, Department of Polymer Science and Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240)

Abstract The relationship between the evolution of morphology of concentrated immiscible polymer blends and their rheological properties during stress relaxation were investigated by morphological observation on a shearing device. It was discovered that the relaxation time of the droplets immersed in concentrated blend systems increased with the increase of concentration. The rheological properties of concentrated blends were investigated on a rotational rheometer. It was detected that the relaxation time of concentration blend systems was prolonged with the increase of concentration. The increase of the relaxation time of both the droplets and the blend systems with the increase of concentration are related directly to the hydrodynamic interactions among the droplets in concentrated blend systems. A constitutive model for concentrated polymer blend system is proposed on the base of MM model with the concept of effective medium. The environment around a droplet in concentrated blends is treated as an effective medium consisting of other droplets and the continuous phase. The viscosity of effective medium is not only a function of concentration, but also dependent on the morphology of droplet. The new suggested model can reasonably predict the evolution of the phase morphology and the stress relaxation behavior of the concentrated blend systems.

Keywords Immiscible polymer blend, High Concentration, Morphology, Stress relaxation