

界面张力在基板诱导共混物分散相粒子 粗化生长加速现象中的作用*

刘耀东 孔祥明 谢续明**

(清华大学化工系高分子研究所 材料研究中心教育部先进材料重点实验室 北京 100084)

摘 要 通过相差显微镜和计算机图像处理来研究两相聚合物体系的粗化过程. 将具有不同聚比的乙烯-醋酸乙烯酯(EVAc)共聚物与聚丙烯(PP)共混, 制备不同相界面张力的系列共混物薄膜. 观察了在玻璃基板的作用下, 不同界面张力体系的分散相粒子粗化行为, 发现界面张力在约 $0.48 \cdot 10^{-5} \text{ N/cm}$ 以上的体系中分散相粒子的粗化有明显的加速现象, 粒子体积生长与时间关系的指数大于 1.0; 而两相界面张力较低的情况下, 选择具有不同表面极性的基板对同一体系试验, 我们均未发现有粗化加速现象产生, 且采用不同基板之间的试验结果差异很小, 亦即当高分子共混物的相界面张力大于一定值时, 仅与基板存在有关, 粒子的粗化行为被加速.

关键词 高分子共混物, 界面效应, 界面张力, 粗化

本体(Bulk)条件下两相高聚物在熔融态下分散相粒子的成长过程^[1]已经被广泛地探讨, 并且已经有比较成熟的理论存在. 比较受大家公认的主要有奥式熟化(Ostwald ripening)与布朗运动两个理论, 在这两个理论中分散相粒子在末期成长阶段的成长规律都是符合粒子的平均体积与时间成正比的关系, 最近的一些研究也支持这个观点^[2,3].

在聚合物薄膜体系中, 由于维数效应和外场的作用, 导致高分子在热力学、动力学以及分子的组织形式上与本体聚合物产生很大的不同^[2]. 本课题组先前的系列研究证明^[4~8], 共混体系中分散相粒子在二维几何条件下与三维几何条件的粗化凝聚过程有本质的不同. 从前期的结果中, 我们初步认为基板界面同体系的相互作用可以诱导促进界面附近分散相粒子的粗化过程, 当我们将共混物薄膜在基板存在条件下热处理时, 基板界面附近区域共混物粒子的成长是加速的. 这个现象对于 PP/EVAc(质量比 7:3, 玻璃基板)^[9] 以及 PP/PE(质量比 7:3, 玻璃基板)等共混物薄膜体系均存在, 可以认为是一普遍存在的效应. 对于以上研究, 我们发现如果用以下的表达形式 $r^3 = r_0^3 + Kt^\alpha$ 来表示分散相粒子的生长规律, 在本体环境中就

会有 $\alpha = 1$, 而在第三相基板界面附近的粒子其生长的规律则是 $\alpha > 1$. 这一现象是与上述的常规理论不一致的. 在对 PP/PE(质量比 7:3, 玻璃基板)共混物薄膜的研究中发现 $\alpha = 1.20$, 而在 PP/EVAc(质量比 7:3, 玻璃基板)的研究中发现 $\alpha = 1.33$. 由于分散相粒子生长的驱动力为共混物组份间的界面张力, 为了进一步探讨第三相基板界面附近粒子生长加速的原因及其影响因素, 我们选择了聚丙烯与乙烯-醋酸乙烯酯系列无规共聚物(具有不同 VAc 的百分比)共混, 作为不同相界面张力的共混物体系; 并采用了以下几种不同极性的基板材料, 玻璃基板、镀金玻璃基板、聚苯乙烯基板和聚四氟乙烯基板, 它们的表面张力依次减小. 本研究就共混物相界面张力及基板表面张力的不同对分散相粒子粗化生长的影响和规律进行了系统的探讨.

1 实验部分

1.1 试验原料

聚丙烯(PP, FA410)日本昭和电工株式会社产; 乙烯-醋酸乙烯酯(EVAc)系列共聚物(无规共聚, 醋酸乙烯酯质量比为 10%、14%、19%、33%), MFR 均相同为 31 g/10 min, 三井杜邦公司产; 甲醇

* 2002-04-03 收稿, 2002-05-12 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 20174022)和重大研究计划“理论物理学及其交叉科学若干前沿问题”子课题资助项目(项目号 90103035); ** 通讯联系人

(化学纯);二甲苯(化学纯)。

1.2 制样

实验所用的两相高聚物共混物的制备所采用的方法是共溶剂法,将 PP 与 EVAc(质量比 4:1)采用二甲苯溶剂加热搅拌溶解,溶解均匀后将溶液倾覆于事先冷冻的甲醇中,快速析出样品沉淀,抽滤后,于真空烘箱内室温下真空干燥 72 h 以上。

1.3 显微镜观察和计算机处理

取微量样品放在两个玻璃基板之间热压成二维薄膜,将其放置在恒温热台(采用热电偶控温、自制)上 200℃ 条件下进行退火,退火时间不同的样品于液氮中快速冷却后在相差显微镜下放大观察,图像通过数字摄像头采集后存入计算机,通过图像分析软件处理,得到粒径信息。

2 结果与讨论

研究首先测试了具有不同界面张力的共混物体系中分散相 EVAc 粒子的聚集生长速度。为了获得一系列界面张力连续变化而物理性质接近的共混物,我们采用将乙烯-聚醋酸乙烯酯系列共聚物(VAc 共聚质量分别为 10%、14%、19%、33%)与聚丙烯分别用共溶剂法制备实验样品。不同样品的实验过程如实验部分中所叙述,在 200℃ 条件下退火。

图 1 显示退火温度为 200℃ 条件下不同样品中粒子的体积与时间的双对数关系曲线。

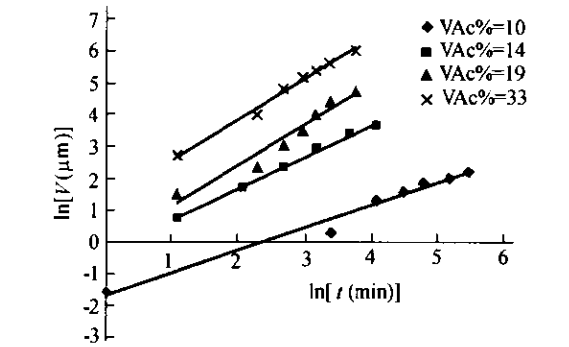


Fig. 1 Plot of logarithm of annealing time of various polymer blends against logarithm of the mean volume of the particles

对数据的处理方法是以上数据用表达形式 $r^3 = r_0^3 + Kt^\alpha$ 来描述,其中由于共混物的初始粒径很小,故 r_0^3 趋于零.图 1 中直线的斜率即为 α ,是我们认为的用于对比不同体系在界面作用下的分散相粒子粗化生长规律的参数.从图中可以看出

不同样品之间粒子的成长行为确实有着不同之处。

将从图 1 中获得的 α 的数值与 EVAc 中 VAc 的质量百分含量的关系列于表 1,并同时计算出不同共混体系熔融态下的共混物两相间的界面张力数值也列于表中进行对比。

Composition of the sample		$\gamma_{PP/EVAc} (10^{-5} \text{ N/cm})$	α
PP	EVAc(VAc = 10wt%)	0.06	1.03
PP	EVAc(VAc = 14wt%)	0.31	1.02
PP	EVAc(VAc = 19wt%)	0.59	1.20
PP	EVAc(VAc = 33wt%)	1.45	1.31

The interfacial tensions are calculated by $\Delta\gamma = |\Delta(Pg/V)^{1/3}|^{[7]}$.

从表 1 的计算结果中我们可以发现一个规律,那就是体系中两相之间的界面张力的变化会使一定基板作用下的分散相粒子生长产生不同的变化.图 2 显示随组份界面张力的变化,粗化生长指数 α 的变化。

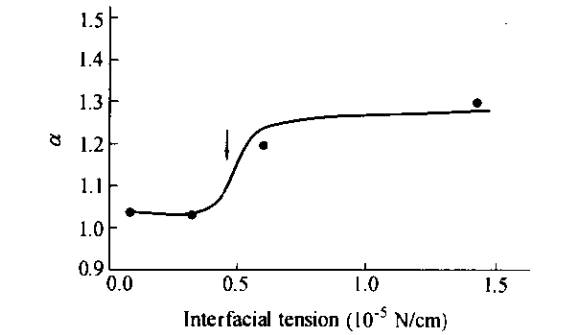


Fig. 2 Plot of interface tension against α value

由图 2 发现在不同的界面张力条件下共混物中分散相粒子的粗化生长规律是不尽相同的.可以看到当体系的界面张力 $< 0.40 \cdot 10^{-5} \text{ N/cm}$,分散相粒子成长的时间指数 $\alpha = 1.0$,与 Lifshits-slyozov 理论^[8]中预言的本体中相分离的规律一致;而当体系的界面张力 $\geq 0.55 \cdot 10^{-5} \text{ N/cm}$,这时体系中分散相粒子的粗化生长指数 $\alpha > 1$.可以认为当体系的界面张力处于 $0.40 \sim 0.55 \cdot 10^{-5} \text{ N/cm}$ 之间的时候,玻璃基板界面的存在使得体系的粗化生长被加速,产生一个突变.具体数字粗略估计在图 2 中箭头所示位置 $0.48 \cdot 10^{-5} \text{ N/cm}$ 附近。

以往的研究^[6]已经指出由于共混物中的聚合物 A、B 分别与基板之间的界面张力之差:即 $D = |\gamma_{A-S} - \gamma_{B-S}|$ 的存在使得基板对两相高聚物具有不同的选择性作用(浸润效应),导致基板对一聚

合物组份的作用强于另一组份,从而诱发了分散相粒子粗化过程的加速现象.如果两相高聚物共混物组份之间的界面张力较小,基板对聚合物组份的选择性差异就会很小,这时我们可以认为基板对两相聚合物的选择性作用近乎不存在,即基板的作用可以忽略,故共混物膜的情况与共混物本体中的相同,分散相粒子成长的时间指数 $\alpha = 1.0$,从而使得粗化过程符合本体环境下的规律,即符合前述的理论.

为了验证上述结论的正确性,我们探讨了在前述实验中粒子粗化生长被加速的样品 PP/EVAc (EVAc 中 VAc 质量百分比为 33%,PP:EVAc 质量比为 7:3)在不同界面作用下粒子的粗化生长规律.图 3 为所选取的样品在不同基板界面作用下、在 200℃退火条件下的分散相粒子体积的粗化生长与时间的双对数关系图.

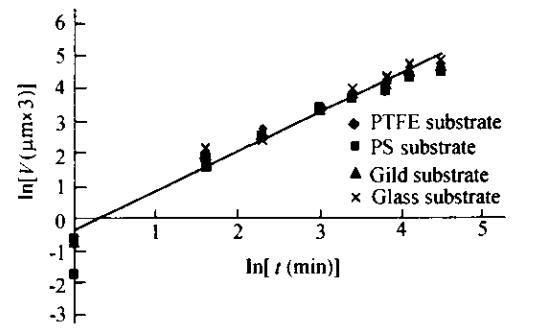


Fig. 3 Plot of logarithm of annealing time of the PP/EVA blend formed on various substrates against logarithm of the mean volume of the particles

从图 3 中,可以看到不同基板条件下体积的粗化生长与时间的双对数关系全部几乎组成了一条直线.这个结果表明,虽然选择了在不同极性的基板影响下进行粗化,但是分散相粒子的成长规律却是一致的.

表 2 显示不同基板界面作用下的 PP/EVAc (VAc 质量百分比为 33%,PP:EVAc 质量比为 7:3)在 200℃下的粗化生长指数.从表 2 中可以发现当采用不同的基板作为第三相界面与共混物薄膜相互作用时,薄膜体系中分散相粒子的成长过程的变化虽然都是加速的,但是在采用同一体系

Table 2 Surface tension of the substrate and α value

Substrate	Contace angle		$\gamma_s(\text{mN/m})$	α
	Pure water	Glycol		
Glass	28°	20°	181	1.20
Gild glass	50°	46.5°	138	1.23
PS	96°	61°	40.9	1.18
PTFE	112°	85°	24.4	1.24

的前提下,改变不同的基板,他们的生长规律却是非常相似的.

从图 3、表 2 中的数据可以发现粒子的粗化生长加速现象只依赖于共混物的相界面张力,与诱导基板的存在有关,而与诱导基板本身的表面张力大小无直接关系.当然,基板表面张力的大小变化会对共混物中哪一种组份在与基板的界面上析出以实现界面能的最小化有决定性的影响.以上结果说明,采用不同的基板并不能对粒子粗化本身产生不同的影响.这与我们在过去的研究中提出的粗化加速现象依赖 $D = |\gamma_{A-S} - \gamma_{B-S}|$ 数值的大小的观点是相一致的. D 值越大,越容易导致共混物组份在基板界面的偏析,从而使粒子的粗化生长被加速.而 D 值低于一定数值,偏析现象减弱或消失,则不会产生粗化加速现象.基板对共混物两组份的相互作用的不同,导致一组份会析出界面,以降低共混物与基板之间的界面能,从而使得粒子在基板附近更容易聚集、碰撞,从而导致加速现象的产生.当我们改变基板的时候,如果 D 值依然较大,基板所导致的共混物组份的界面析出现象会依然存在,故基板的改变不会对分散相粒子的粗化有直接的影响.

综上所述,可以这样理解两组份高聚物共混物熔融态下分散相粒子在第三相基板界面存在条件下的生长:当共混物熔体组份间的界面张力大于一定值的时候,在界面附近的粒子的成长会受到基板界面的诱导作用而产生加速的现象,采用表达形式 $r^3 = r_0^3 + Kt^\alpha$ 的结果是 α 值大于 1,其中 α 值约为 1.2~1.3 左右.这种粗化加速现象的产生更多的是与两组份共混物本身的性质有关(如不同的界面张力等),而所选择的第三相基板仅作为诱导源,最终诱导作用的产生,依赖于高聚物共混物组份之间的界面张力差或 D 值.

REFERENCES

- 1 Sigga E D. Phys Rev A, 1979, 20(2): 595 ~ 604
- 2 Wei Yu(魏宇). J Poly Sci Part B Polym Phys, 2000, 38: 2378 ~ 2389
- 3 Buckley Crist. Macromolecules, 1995, 28: 890 ~ 904
- 4 Xie Xuming(谢续明), Xiao Tianjing(肖天晶), Yang Yong(杨勇). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报), 1998, 19(10): 1864
- 5 Xie X M(谢续明), Chen Y(陈悦), Zhang Z M(张增民). Macromolecules, 1999, 32: 4424 ~ 4429
- 6 Xie Xuming(谢续明), Masami Matsuoka, Kenji Takemura. Polymer, 1992, 33(9): 1996 ~ 1999
- 7 Kong Xiangming(孔祥明), Xie Xuming(谢续明), Gao Ning(高宁). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1999, (6): 752 ~ 756
- 8 Xie X M(谢续明), Kong X M(孔祥明), Xiao T J(肖天晶), Gao N(高宁). J of Colloid & Interface Sci, 2001, 234(1): 24
- 9 Kong Xiangming(孔祥明), Wang Zhen(王震), Xie Xuming(谢续明). Chem J Chinese Univ(高等学校化学学报), 2001, 22(12): 2104 ~ 2107

THE EFFECT OF INTERFACIAL TENSIONS ON THE ACCELERATION OF THE COARSENING IN POLYMER BLEND THIN FILM

LIU Yaodong, KONG Xiangming, XIE Xuming

(Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Advanced Materials Laboratory, Materials Research Center, Beijing 100084)

Abstract The interfacial tension on coarsening process of the polymer blend thin film on substrate was studied by using a phase contrast microscope and computer image analyzer. The ethylene vinyl acetate copolymers (EVAc) with different contents of VAc were blended with polypropylene (PP), and a series of PP/EVAc blends with different interfacial tension was obtained. It was found that the coarsening process of the polymer blend 2D thin film on glass substrate was always accelerated when the interfacial tension is larger than a threshold value to be about $0.48 \cdot 10^{-5}$ N/cm. When the interfacial tension of the blends is less than the threshold value, the coarsening process of the polymer blend thin film on glass substrate is as same as the bulk of the blend; i.e. no occurrence the phenomenon of the substrate induced coarsening process is. This result corresponds to our previous research results. Using substrates with various surface tensions, the coarsening processes of the polymer blend was found to be similar. In other words, the accelerated coarsening processes exist in all cases. The particle coarsening process only depends on the interfacial tension of the blend and the existing of the substrate, does not depend on the character of the substrate.

Key words Polymer blends, Coarsening process, Interfacial tension, Substrate