

非相容聚合物体系熔融共混过程中分散相粒径变化的预测*

邹建龙 沈宁祥** 盛 京

(天津大学材料科学与工程学院 天津 300072)

摘 要 以 PS/PP 共混体系为研究对象,研究了非相容聚合物体系混炼过程中分散相含量、剪切速率及聚合物弹性等对分散相粒径变化的影响,对平衡态分散相粒径的变化进行了预测,并对其计算公式进行了新的改进.研究表明,分散相浓度较低时,分散相粒径与分散相体积分数呈线性增长关系;在较高浓度时,分散相粒子的聚结作用明显,公式应加以修正.实验中还观察到,对于 PS(连续相)/PP(分散相)共混体系,随着剪切速率的增大,分散相粒径先不断减小,达到一极小值后,却又有所增大.

关键词 PS/PP 体系, 熔融共混, 分散相粒径预测

多组分多相聚合物共混体系可分为相容的和不相容的两种类型,而实际上真正的相容体系很少,大部分均为不相容体系.共混物中分散相的形态对共混物的力学和物理特性有很大的影响,而分散相形态又取决于混炼加工条件和聚合物自身的性质.混炼加工条件对不相容聚合物共混体系形态结构影响的研究已取得一些进展,有少数研究者对平衡态分散相粒径的大小从理论上进行了预测^[1-9].本文在此基础上,研究了非相容聚合物体系混炼过程中分散相含量、剪切速率及聚合物弹性等对分散相粒径变化的影响,并对平衡态分散相粒径的变化进行了预测.

1 理论部分

1.1 理论背景

Taylor 是这方面工作的先驱,他研究了简单剪切场中无限稀释时牛顿流体型粒子在牛顿型流体中的破裂情况.首先,他定义了毛细管数:

$$Ca = \frac{\eta_m \dot{\gamma} D}{2\Gamma} \quad (1)$$

式中, η_m 是连续相粘度, $\dot{\gamma}$ 是剪切速率, D 是分散相直径, Γ 是界面张力.流动场中有效剪切力的大小用毛细管数 Ca 来表征.当 Ca 大于某个临界值时,分散相粒子才可能发生破裂.在平衡了剪切力和界面张力后, Taylor 得到了以下公式:

$$D = \frac{4\Gamma(\eta_r + 1)}{\eta_m \dot{\gamma} ((19/4)\eta_r + 4)} \quad \eta_r < 2.5 \quad (2)$$

D 是剪切场中能稳定存在的最大的分散相粒径; $\eta_r = \eta_d/\eta_m$, 是分散相与连续相的粘度比; 当 $\eta_r < 2.5$ 时,分散相粒子才可能发生破裂.

Wu^[1]在双螺杆挤出机上研究了熔融挤出时加工条件对分散相粒径的影响.他对 Taylor 公式进行了修正,得到了平衡态时分散相粒径的公式:

$$D = \frac{4\Gamma\eta_r^{2.0,84}}{\eta_m \dot{\gamma}} \quad (3)$$

式中,当 $\eta_r > 1$ 时取正号,当 $\eta_r < 1$ 时取负号.当粘度比接近 1 时,分散相能够得到最好的分散.

Van Oene^[2]认为熔体聚合物的弹性、粘度比和界面张力对粒子的变形起关键作用.他推导出如下公式:

$$\Gamma_{12} = \Gamma_{12}^0 + \frac{D}{12}(N_{2,d} - N_{2,m}) \quad (4)$$

式中, Γ_{12} 是动态界面张力, Γ_{12}^0 是静态平衡界面张力, $N_{2,d}$ 、 $N_{2,m}$ 分别是分散相和连续相的第二法向应力差.该公式表明,当分散相的弹性比连续相的弹性大时,分散相比较稳定,不易破裂.

Ghodgaonkar 和 Sundararaj^[3]考虑了聚合物粘弹性对分散相粒径的影响.他们认为分散相粒子在粘弹性熔体中的受力情况可归纳为两种:一种是破裂力,包括剪切力 $\eta_m \dot{\gamma}$ 和连续相的第一法向应力 $T_{11,m}$;另一种是抵抗力,包括界面张力 $2\Gamma/D$ 和分散相的第一法向应力 $T_{11,d}$.受力平衡后得到:

$$D = \frac{2\Gamma}{\eta_m \dot{\gamma} + 2(G'_m - G'_d)} \quad (5)$$

* 2001-03-26 收稿, 2001-06-15 修稿; 国家自然科学基金资助项目(基金号 59733070); ** 通讯联系人

式中, G'_m 和 G'_d 分别是连续相和分散相的弹性模量. 公式中没有考虑分散相粒子的聚结作用.

流动场中分散相粒子的聚结作用会导致分散相粒径的增大. Elmhendorp 和 Van der Vegt^[4] 的实验表明当分散相的浓度超过 0.5% 时, 粒子的聚结作用对分散相的粒径就有影响. Tokita^[5]、Fortelny^[6]、Huneault^[7] 等考虑到加工过程中分散相粒子的破裂与聚结作用, 得出了平衡态时的分散相粒径计算公式. Tokita 理论及其修正^[8] 均没有考虑到共混聚合物的特性, 其公式在 ϕ_d (分散相含量) $\rightarrow 0$ 时得出 $D \rightarrow 0$ 的结果, 这显然不符合实际情况.

本文在 Ghodgaonkar^[3] 提出的理论基础上, 结合流动场中粒子的破裂与聚结作用, 推导出非相容聚合物体系分散相平衡态粒径的计算公式.

1.2 理论推导

二元非相容聚合物体系在混炼过程中, 有多种力作用在分散相粒子上. 分散相粒子在粘弹性熔体中的受力情况可归纳为两种: 一种是破裂力, 包括剪切力 $\eta_m \dot{\gamma}$ 和连续相的第一法向应力 $T_{11,m}$; 另一种是抵抗力, 包括界面张力 $2\Gamma/D$ 和分散相的第一法向应力 $T_{11,d}$. 在分散相浓度很稀的情况下, 当:

$$\eta_m \dot{\gamma} + T_{11,m} > 2\Gamma/D + T_{11,d} \quad (6)$$

或: $\eta_m \dot{\gamma} + (T_{11,m} - T_{11,d}) > 2\Gamma/D$ (6a) 时, 破裂力大于抵抗力, 粒子破裂.

一般情况下, $T_{11} \gg T_{22}$, 故有 $N_1 = T_{11} - T_{22} \approx T_{11}$, N_1 是第一法向应力差; 在剪切速率不高的情况下, $N_1 \approx 2G'$, G' 是动态剪切模量. 所以式 (6a) 可化为:

$$\eta_m \dot{\gamma} + 2(G'_m - G'_d) > 2\Gamma/D \quad (7)$$

受力达平衡时, 得到近似的平衡态粒径计算公式:

$$D = \frac{2\Gamma}{\eta_m \dot{\gamma} + 2(G'_m - G'_d)} \quad (5)$$

公式 (5) 只适用于很稀的聚合物共混体系. 以上是 Ghodgaonkar^[3] 提出的公式推导.

当聚合物共混体系分散相浓度不是很低时, 不仅要考虑粒子的破裂, 还必须考虑到粒子的聚结. Smoluchowski 理论描述了简单流动场中粒子的聚结作用. 按照该理论, 单位时间内由于聚结作用而增加的粒子数可表示为:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{co} = -\frac{4}{\pi} P \dot{\gamma} \phi_d N \quad (8)$$

式中, P 是两个粒子碰撞后能发生聚结的几率, ϕ_d 是分散相的体积分数, N 是分散相粒子数. 公式 (8) 没有考虑 3 个以上粒子的同时碰撞. 对于较高浓度的体系, 不可忽略 3 个以上粒子的同时碰撞, 其修正式为:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{co} = -g_1 \dot{\gamma} \phi_d N - g_2 \dot{\gamma} \phi_d^2 N - \dots$$

$$\text{即: } \left(\frac{dN}{dt}\right)_{co} = -\sum_{m=1}^{\infty} g_m \dot{\gamma} \phi_d^m N \quad (9)$$

式中, g_m 是 $m+1$ 个粒子同时碰撞时的因子, $g_1 = (4/\pi)P$.

在牛顿型流体的破裂过程中, 毛细管数 Ca 的大小起决定性的作用. 对于聚合物共混体系而言, 由于 Ca 没有考虑到聚合物粒子的粘弹性, 因而需要对其进行修正, 从公式 (7) 我们可以定义:

$$K = \frac{\eta_m \dot{\gamma} + 2(G'_m - G'_d)}{2\Gamma/D} \quad (10)$$

$$\text{于是: } K_c = \frac{\eta_m \dot{\gamma} + 2(G'_m - G'_d)}{2\Gamma/D_c} \quad (11)$$

只有当 K 大于临界值 K_c 时, 粒子才会破裂.

从公式 (5) 我们可以近似认为:

$$D_c = \frac{2\Gamma}{\eta_m \dot{\gamma} + 2(G'_m - G'_d)} \quad (12)$$

于是, $K_c \approx 1$.

通常, 单位时间内由于破裂作用而增加的粒子数可表示为:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{br} = F(K) \dot{\gamma} N \quad (13)$$

式中, $F(K)$ 是关于参数 K 及聚物流变性能的函数, 在极稀体系中, $F(K)$ 与 ϕ_d 无关. 目前尚无充分资料以给出 $F(K)$ 的确切表达式^[9], 当 $K \leq K_c$ 时, $F(K) = 0$; 当 $K > K_c$ 时, 可考虑将 $F(K)$ 展开成泰勒级数^[6], 但是这样将得到十分复杂的结果, 这里假设 $F(K)$ 可以表示为:

$$F(K) = f \cdot (K - K_c)^n \quad (14)$$

式中, f 是与聚物流变性能相关的函数, 与分散相粒径无关, $n \geq 1$.

在定性描述共混过程中的破裂和聚结作用时, 我们可以近似地认为体系中粒子是单分散的, 仅仅是粒子总数及粒子的粒径发生变化. Tokita^[5] 和 Fortelny^[6] 在他们的理论推导过程中使用过同样的假设. 对于单分散体系, 粒子的破裂与聚结达

到动态平衡时:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{Co} + \left(\frac{dN}{dt}\right)_{Br} = 0 \tag{15}$$

将(14)式代入(13)式,再将(9)、(13)式代入(15)式,化简得:

$$K = K_c + \left(\frac{1}{f} \sum_{m=1}^{\infty} g_m \phi_d^m\right)^{1/n} \tag{16}$$

$$K = K_c + \left(\sum_{m=1}^{\infty} k_m \phi_d^m\right)^{1/n} \tag{16a}$$

式中, $k_m = (1/f) g_m$.

将式(10)、(12)代入(16a)式,得到:

$$D = D_c \left[1 + \left(\sum_{m=1}^{\infty} k_m \phi_d^m\right)^{1/n}\right] \tag{17}$$

本文仅考察 $n = 1$ 时的情况,分散相浓度较稀时,取 $m = 1$,这时有:

$$D = D_c (1 + k_1 \phi_d) \tag{18}$$

分散相浓度较高时,取 $m = 2$,这时有:

$$D = D_c (1 + k_1 \phi_d + k_2 \phi_d^2) \tag{19}$$

从(18)式可以看出:当 $\phi_d \rightarrow 0$ 时, $D = D_c \neq 0$; 在分散相浓度较低的情况下,剪切速率一定时,分散相粒径与浓度呈线性增长关系.从(19)式可以看出,当分散相浓度较高时,分散相粒径将随着浓度的增长而加速增长,这与多数文章中观察到的现象相符.

对于某一给定的聚合物共混体系,临界值 D_c 可通过公式(12)计算出,但是 G' 和 Γ 都较难得到,可以用很低浓度下(如 0.5V%)的实测 D 值代替;或是通过制备二个以上低浓度不同 ϕ_d 的共混物并测出实际的 D 值以计算出.

2 实验部分

2.1 实验原料

聚苯乙烯(PS): $\rho = 1.05 \text{ g/cm}^3$;聚丙烯(PP): $\rho = 0.90 \text{ g/cm}^3$,均为北京燕山石化公司产品.

200℃时,不同剪切速率下树脂的动态粘度如表 1 所示.

Table 1 Dynamic viscosities of PS and PP at 200℃ at different shear rates

$\dot{\gamma} (\text{s}^{-1})$	32	48	69	96	128
PS, $\eta (\text{Pa}\cdot\text{s})$	1125	866	686	553	460
PP, $\eta (\text{Pa}\cdot\text{s})$	1916	1484	1183	959	800

2.2 共混物的制备

按一定配比称取总重为 55 g 左右的 PS 和 PP

在 XSM-1/20-80 密炼机(上海轻机模具厂)内进行混炼.混炼温度为 200℃,混炼 10 min 达到平衡后由加料口取出少量熔融料,迅速水淬冷却.

2.3 结构形貌表征

用日本产的 Hitachi X-650 型扫描电子显微镜对共混过程中取出的试样进行观察并拍照,然后测出其平均粒径.

3 结果与讨论

3.1 分散相粒径随含量变化的规律

从表 2 及表 3 我们可以观察到,分散相粒径随其含量的增大而不断增大,在 20 wt% ~ 40 wt% 之间有个大的跳跃,这是因为随着分散相含量的增大,粒子之间的聚结作用更为明显.

Table 2 Average diameter of PS dispersed in PP phase as a function of PS concentration ($\dot{\gamma} = 69 \text{ s}^{-1}$)

PS (wt %)	2	5	10	20	30	40
PS (V %)	1.7	4.3	8.7	18	27	36
D (μm)	0.26	0.40	0.77	1.22	2.14	3.81

Table 3 Average diameter of PP dispersed in PS phase as a function of PP concentration ($\dot{\gamma} = 69 \text{ s}^{-1}$)

PP (wt %)	2	5	10	20	30	40
PP (V %)	2.3	5.8	11	23	33	44
D (μm)	0.38	0.60	1.08	1.81	2.30	4.45

表 2、表 3 的结果分别在图 1、图 2 中列出,并利用公式(19)作了拟合,由图中可以看出,拟合曲线与实验结果比较吻合.

3.2 分散相粒径随剪切速率变化的规律

PS/PP 共混物中分散相粒径随剪切速率

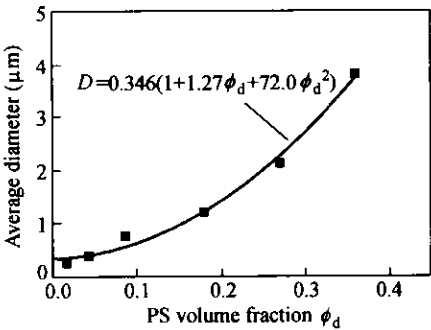


Fig. 1 Average diameter of PS dispersed in PP phase as a function of PS volume fraction ($\dot{\gamma} = 69 \text{ s}^{-1}$)

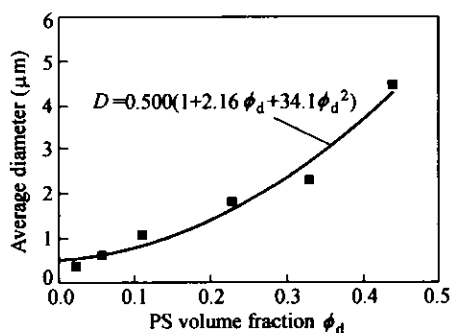


Fig. 2 Average diameter of PP dispersed in PS phase as a function of PP volume fraction ($\dot{\gamma} = 69 \text{ s}^{-1}$)

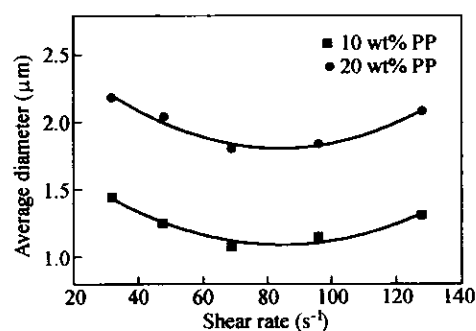


Fig. 4 Average diameter of PP dispersed in PS phase as a function of shear rate

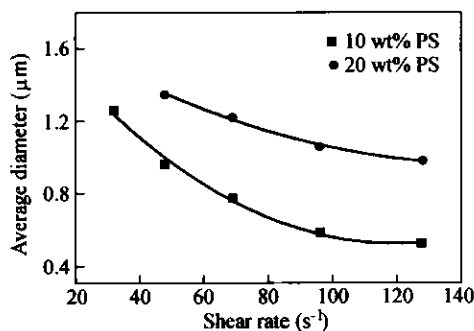


Fig. 3 Average diameter of PS dispersed in PP phase as a function of shear rate

变化的规律,如图3和图4所示.由图3可以看出,对于PS(分散相)/PP(连续相)体系,随着剪切速率的增大(一直到 128 s^{-1}),分散相的粒径不断减小.由图4可以看出,对于PS(连续相)/PP(分散相)体系,随着剪切速率的增大,分散相的粒径先不断减小,当剪切速率到达一临界值范围时,粒径达到最小,后随着剪切速率的增大粒径却开始有所增大.剪切速率的临界值范围大约为 $69 \sim 96 \text{ s}^{-1}$.这种反常情况主要是因为公式(12)中分散相和连续相的动态剪切模量 G' 随着剪切速率的增大而增大,但是增大的幅度不同而造成的.

REFERENCES

- 1 Wu S. Polym Eng Sci, 1987, 27: 335 ~ 343
- 2 van Oene H J. J Colloid Interface Sci, 1972, 40: 448 ~ 467
- 3 Ghodgaonkar P G, Sundararaj U. Polym Eng Sci, 1996, 36: 1656 ~ 1665
- 4 Elmendorp J J, van der Vegt A K. Polym Eng Sci, 1986, 26: 1332 ~ 1338
- 5 Tokita N. Rubber Chem Technol, 1977, 50: 292 ~ 300
- 6 Fortelny I, Kovar J. Eur Polym J, 1989, 25: 317 ~ 319
- 7 Huneault M A, Shi Z H, Utracki L A. Polym Eng Sci, 1995, 35: 115 ~ 127
- 8 Zhang Z, Qiao J. Polym Eng Sci, 1991, 31: 1553 ~ 1557
- 9 Utracki L A, Shi Z H. Polym Eng Sci, 1992, 32: 1824 ~ 1833

PREDICTION OF DROPLET SIZE IN DISPERSED PHASE OF IMMISCIBLE POLYMER BLENDS DURING MOLTEN MIXING

ZOU Jianlong, SHEN Ningxiang, SHENG Jing

(*School of Materials Science and Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072*)

Abstract From a theoretical background similar to that of Ghodgaonkar's, using a general description of breakup and the Smoluchowski theory of coalescence of droplets, a relation has been derived for estimating the dispersed phase droplet size during mixing of polymer blends in the steady state. The influences of dispersed phase concentration, shear rate and elasticity of polymers are studied. In a less concentrated system, the diameter of the droplets increases linearly with their concentration. In a more concentrated system, the coalescence effects become increasingly important, the simultaneous collisions of three and more droplets should be considered and the drop diameter versus concentration dependence becomes more complicated. In PS(dispersed)/PP(matrix) blend system, it was observed that the drop diameter continued to decrease up to a maximum shear rate of 128 s^{-1} . In PS(matrix)/PP(dispersed) blend system, however, as the shear rate increased, the drop diameter initially decreased. At a critical shear rate, the diameter reached a minimum value, and beyond it, the diameter increased with shear. The elasticity of polymers plays a crucial role.

Key words PS/PP system, Molten mixing, Dispersed phase droplet size prediction