

## 小角光散射在线系统研究多相聚合物双螺杆挤出过程中的相尺寸 ——非相容 PE/PA1010 体系\*

陈 云 盛 京\*\* 沈宁祥 贾宏涛

(天津大学材料科学与工程学院 天津 300072)

**摘 要** 利用可视化双螺杆挤出机——光散射在线采集与分析系统对不相容聚合物体系聚乙烯/尼龙 1010 (PE/PA1010) 双螺杆挤出过程进行了在线分析. 相尺寸由 Debye 理论中的相关距离  $a_c$ 、平均弦长  $L$ 、以及分散相平均直径  $D$  描述, 给出了几种参数表征适用的范围. 由在线光散射计算出的平均弦长  $L_{\text{scat}}$ 、分散相平均粒径  $D_{\text{scat}}$  与电镜照片计算出的平均弦长  $L_{\text{SEM}}$ 、分散相平均粒径  $D_{\text{SEM}}$  作了比较, 两者比较符合. 结果表明, 分散相颗粒尺寸沿螺杆挤出方向逐渐变小; 随着低组分含量 (PA1010  $\leq 50\%$ ) 的增加, 分散相颗粒尺寸变大, 在组成比为 70/30 和 60/40 时出现双连续相.

**关键词** 多相聚合物, 小角光散射, 相尺寸, 在线分析, 双螺杆挤出

聚合物共混物相形态发展演变的研究工作主要集中在密炼系统<sup>[1]</sup>和双螺杆挤出系统<sup>[2-7]</sup>中. 而当前则更多的集中在了双螺杆挤出系统. 通常对聚合物共混挤出过程相形态的研究方法是先骤冷停车出料或不停车在线少量取样 (需要在挤出机上添加在线取样装置), 然后用电镜等仪器进行观察表征. 这种方法不能做到实时掌握材料内部微结构变化的情况. Leukel 等<sup>[8]</sup>在挤出机模口处设置显微镜对共混物进行了在线形态测量, 该方法受显微镜分辨率、材料浊度和熔体流速影响较大. 用光散射法, 可以实现对加工过程的微结构变化进行在线监测分析<sup>[9,10]</sup>. 最近, Schlatter 等<sup>[11]</sup>设计了一种光散射在线装置, 但是该装置必须连接到挤出机高压区域, 以使少量熔融共混物流出挤出机, 进入光散射装置, 进而进行分析. 这干扰了加工过程, 并不是完全的无损测量. 本课题组在原有的可视化密炼机——光散射在线采集与分析系统<sup>[10]</sup>的基础上, 设计出了可视化双螺杆挤出机——光散射在线采集与分析系统, 该系统具有在线、动态、无损等特点. 根据 Debye 理论, 本文用此系统研究了聚乙烯/尼龙 1010 双螺杆挤出过程中的相尺寸.

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料

高密度聚乙烯 (HDPE, 牌号为 5000s), 由北京燕山石化公司提供; 尼龙 1010 (11 型,  $\rho = 1.03 \sim 1.05 \text{ g/cm}^3$ , 熔点  $198 \sim 210^\circ\text{C}$ ), 购自天津中河化工厂.

### 1.2 实验设备及共混条件

混炼设备为德国造 Leistritz 啮合同向双螺杆挤出机, 型号 LSM 30/34. 各段熔体温度 (料温) 设定为  $241^\circ\text{C}$ , 螺杆转速为  $30 \text{ r/min}$ .

图 1 是可视化双螺杆挤出机——光散射在线采集与分析系统示意图. 波长为  $635 \text{ nm}$  的单色光由半导体激光光源 L 发出, 经过 F 得光强适度的线偏振光, 后经 M 反射后透过窗口玻璃 W2 (W1, W3) 投射在双螺杆挤出机的加工试样上; 由被混料散射产生的背散射光穿过 M 进入 O, 然后被 CCD 接收并由 A 录像以便送入计算机进行信息处理.

### 1.3 实验步骤

实验前将 HDPE 和 PA1010 粒料按不同比例 (90/10, 80/20, 70/30, 60/40, 50/50) 均匀混合. 混合物料通过计量喂料机加入挤出机. 待挤出稳定后, 采用可视化双螺杆挤出机——光散射在线采集与分析系统分别在双螺杆挤出机 3 个不同位置的玻

璃视窗处(如图1所示)连续采集15 s的光散射图样(录制在录像带上).与此同时,从挤出机3个不同位置的在线取样装置中(如图1所示)在线取出样品.取样装置和视窗距离很近,故可以把取样的SEM结果和视窗中采得的SALS结果作比较.3个玻璃视窗(取样装置)距加料口的距离分别为38 cm,54.5 cm,70 cm.本实验的视窗1(取样位置1)到视窗3(取样位置3)都是熔融输送段.

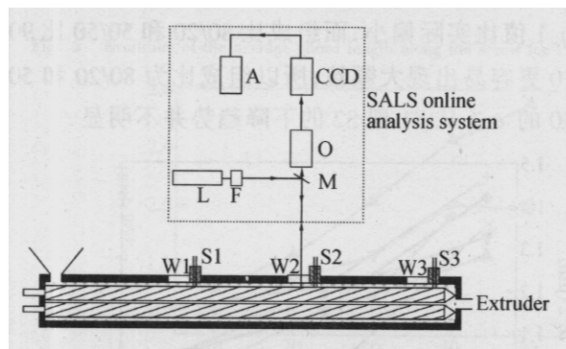


Fig. 1 Online analysis system sketch map

(L) He-Ne Laser; (F) density filter; (M) half-transparent reflective mirror; (O) optical system; (A) analysis system; (W1, W2, W3) glass window through which the laser beam irradiates the blends in the extruder; (S1, S2, S3) online sampling apparatus

#### 1.4 光散射分析

根据 Debye-Bueche 非均匀固体光散射理论,散射强度可用公式(1)表示<sup>[12]</sup>.

$$I(h) = \frac{I(h=0)}{(1 + h^2 a_c^2)^2} \quad (1)$$

其中,  $h$  为散射矢量 ( $h = (4\pi/\lambda) \cdot \sin(\theta/2)$ ,  $\theta$  为散射角),  $a_c$  为相关距离.相关距离与分散相尺寸及组成有关<sup>[12]</sup>.由公式(1)知,以  $[I(h)]^{-1/2}$  对  $h^2$  作图,应得一直线,其斜率与截距之比即为  $a_c^2$ .实际上,在  $h^2$  较小和较大处分别可以得到两条直线,本文将  $h^2$  较小处得到直线的斜率与截距之比的开方定义为  $a_{c1}$ ,在  $h^2$  较大处得到直线的斜率与截距之比的开方定义为  $a_{c2}$ .Bauer 和 Pillai<sup>[13]</sup> 给出了  $a_{c1}$  和  $a_{c2}$  的物理意义,  $a_{c2}$  代表(不等于)分散相的尺度,  $a_{c1}$  则代表(不等于)相间的距离.

考虑一个无规分布的两相体系,任意划一些直线穿过体系,如图2,把每一相中割线长度的平均值称作平均弦长  $L$ .

Porod 和 Kratky<sup>[14]</sup> 得出,平均弦长和相关距离  $a_c$  有关:

$$L_{1\text{scatt}} = \frac{a_c}{1 - \phi} \quad L_{2\text{scatt}} = \frac{a_c}{\phi} \quad (2)$$

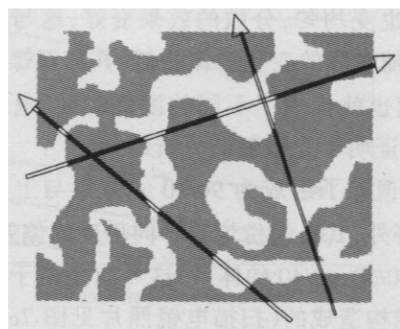


Fig. 2 Physical meaning of average chord length

其中  $L_{1\text{scatt}}$  和  $L_{2\text{scatt}}$  分别代表分散相(PA1010)和连续相(HDPE)的平均弦长,  $\phi$  是分散相的体积分数.

分散相-连续相界面面积  $S_{sp}$  也可以由相关距离  $a_c$  计算出<sup>[12,15,16]</sup>:

$$S_{sp} = 4\phi(1 - \phi)/a_c \quad (3)$$

如果定义分散相平均粒径为:

$$D = \sum D_i^3 / \sum D_i^2 \quad (4)$$

$D_i$  是第  $i$  个粒子的直径.  $n$  是粒子总数.则由光散射可以算出分散相平均粒径:

$$D_{\text{scatt}} = \sum D_i^3 / \sum D_i^2 = 6 \times \sum \frac{1}{6} \pi D_i^3 / \sum \pi D_i^2 = 6\phi/S_{sp} \quad (5)$$

在计算式(2)和式(3)时,  $a_c$  取  $a_{c2}$  值.

#### 1.5 扫描电子显微镜(SEM)分析

将在线取样所得样品浸入液氮中冷却,取出后迅速脆断.在断面上喷金,置于 Philips XL-3 型环境扫描电子显微镜(ESEM)下观察,并拍取照片.SEM 照片是一种灰度图像,按灰度大小从黑(0)到白(255)分为 256 个等级.针对不同区域设定一定阈值(必要时对某些不清楚的边界部分作修定),对图像二值化,即将共混物照片中的两相区分开来,并保持二值化图像与原始图像的相区分布良好吻合.用本实验室自编软件 PDC 对分散相进行计算.根据平均弦长的定义,可以由 SEM 照片计算出  $L_{1\text{SEM}}$  和  $L_{2\text{SEM}}$ .同样根据公式(4),可以计算出分散相平均粒径  $D_{\text{SEM}}$ .

## 2 结果与讨论

### 2.1 相关距离

图3是相关距离沿螺杆轴向的变化.  $a_{c1}$  和  $a_{c2}$  基本上是随着轴向距离的增加而变小.这表明,随着共混时间的延长,分散相颗粒的尺寸变

小,分布也变均匀,分散的效果变好.这与密炼机上  $a_c$  值随时间的变化规律相似,其实双螺杆上不同的距离也就代表了不同的混炼时间.电镜照片(如图4)证明了光散射的分析结果.

$a_{c1}$  值除了组成为 90/10 的体系与上述规律吻合较好外,其余组份均有不同程度的偏差.对于组成为 70/30、60/40 的体系,这可能是由于双连续相特殊结构造成的(扫描电镜照片见图 7c、d).因为此时散射光的主要来源应是两相界面.  $a_c$  值反映的两相体系中的极化率起伏的周期,此时将两相界面对光的散射当作小粒子的散射来进行计

算,所反映出的共混程度与实际情况有所偏差.这也说明  $a_c$  值反映出了双连续相的特殊性.对于非双连续相的 80/20 和 50/50 组份,一种可能的解释是  $a_{c1}$  除了可以理解为代表相间的距离外,还有一种理解为代表较大颗粒的尺寸,而在取样位置 S1 处,由于物料刚加入混合很不均匀,可能会有很大的颗粒,可能会超出光散射所能表征的范围,从而较大颗粒没有被计算上,所以造成 S1 处的  $a_{c1}$  值比实际偏小.而组成比 80/20 和 50/50 比 90/10 更容易出现大颗粒,所以组成比为 80/20 和 50/50 的  $a_{c1}$  从 S1 到 S2 的下降趋势并不明显.

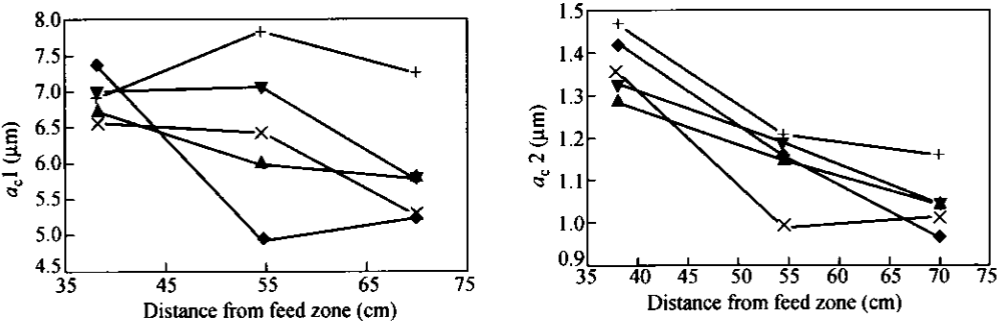


Fig. 3 Evolution of the correlation length along the screw for PE/PA1010 = 90/10(▲); 80/20(▼); 70/30(◆); 60/40(+); 50/50(×)

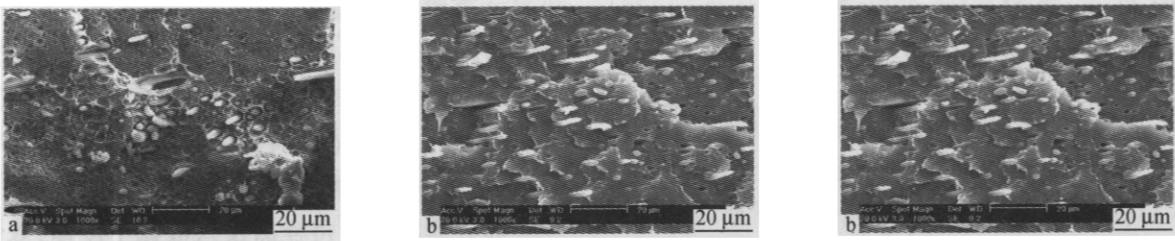


Fig. 4 SEM photomicrographs of samples taken from three locations (S1, S2, S3) along the screw for PE/PA1010 (90/10) blends  
a) Sampling location S1; b) Sampling location S2; c) Sampling location S3

由于相关距离不但与相尺度有关,还与组成有关.故  $a_c$  值代表的相尺度只适合用于同组分共混物之间的比较.

2.2 平均弦长

图5是相平均弦长沿螺杆轴向的变化,和  $a_c$  值的变化规律一致.其实,对于每一组成,  $\varphi$  值不变,  $L_1$  和  $L_2$  是与  $a_{c2}$  成正比的,但其物理意义更加明确,还可以与电镜照片计算的平均弦长直接对应.表1列出了由光散射和电镜照片计算组成比 90/10 的共混物的平均弦长,可以看出两者结果比较符合.

和相关距离  $a_c$  相比,平均弦长  $L$  去掉了组份相关性,可以代表不同组份的尺度,比较不同组分的相尺寸.图6是平均弦长随组分的变化.前已

指明,  $L_{1scatt}$  代表的是 PA1010 相的平均尺寸,  $L_{2scatt}$  代表的是 PE 相的平均尺寸.由图看出,  $L_{1scatt}$  随着分散相含量的增加而变大,说明随着低组分含量的增加,分散相颗粒尺寸变大.  $L_{2scatt}$  值变化规律与  $L_{1scatt}$  相反,随分散相组分含量的增大而变小.这与 SEM 图(图7)吻合的很好,也证明了光散射在线分析的可靠性.

Table 1 Average chord length of PE/PA1010 (90/10) blends along the screw

| Location | $L_{1scatt}(\mu\text{m})$ | $L_{1SEM}(\mu\text{m})$ | $L_{2scatt}(\mu\text{m})$ | $L_{2SEM}(\mu\text{m})$ |
|----------|---------------------------|-------------------------|---------------------------|-------------------------|
| W1 (S1)  | $1.43 \pm 0.04$           | $1.58 \pm 0.02$         | $12.85 \pm 0.32$          | $11.17 \pm 0.22$        |
| W2 (S2)  | $1.27 \pm 0.04$           | $1.35 \pm 0.02$         | $11.47 \pm 0.32$          | $10.64 \pm 0.19$        |
| W3 (S3)  | $1.16 \pm 0.06$           | $1.28 \pm 0.02$         | $10.41 \pm 0.52$          | $9.68 \pm 0.18$         |

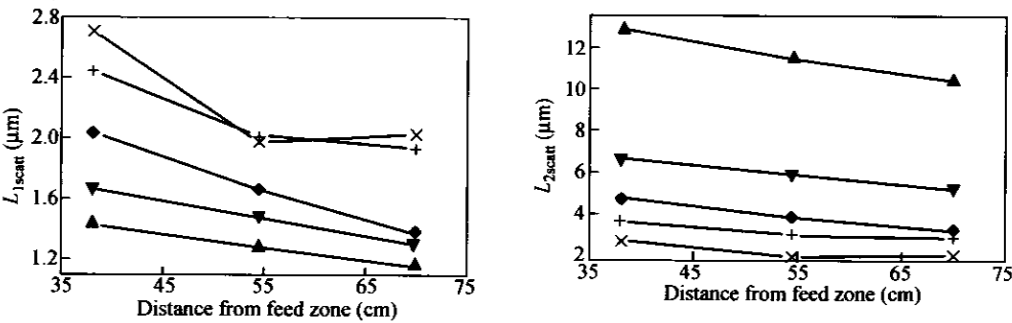


Fig. 5 Evolution of the average chord length along the screw for PE/PA1010 = 90/10(▲); 80/20(▼); 70/30(◆); 60/40(+); 50/50(×)

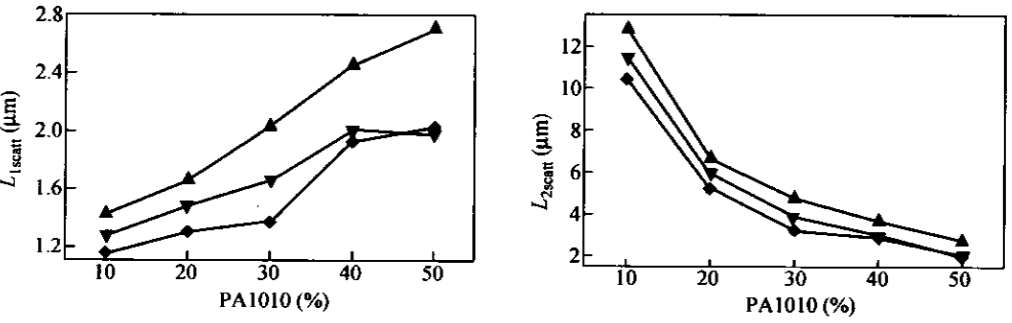


Fig. 6 Average chord length as a function of the composition at the three locations (W1(▲), W2(▼), and W3(◆))

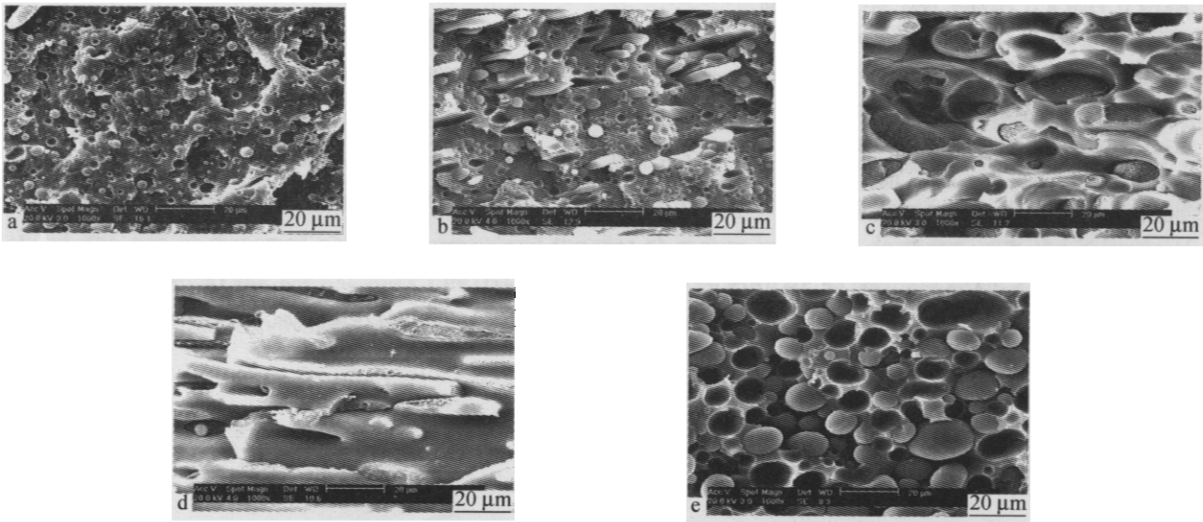


Fig. 7 SEM photomicrographs of samples taken from the locations of S3 for PE/PA1010 blends with the volume ratio of (a)90/10, (b)80/20, (c)70/30, (d)60/40, (e)50/50

另外,由上分析看出,平均弦长不但能表征“海-岛”分散体系的相尺度,而且能表征双连续相的相尺度.

2.3 分散相平均粒径

由光散射和电镜照片计算出组成比 90/10 的共混物的分散相平均粒径比较如表 2 所示.可以看出两者结果较符合.图 8 给出了组成比 90/10、80/20(“海-岛”分散体系)的分散相平均粒径沿螺杆轴向的变化.与相关距离、平均弦长变化趋势相

同,但其物理意义更加明确.

Table 2 Average diameter of dispersed particles of PE/PA1010 (90/10) blends along the screw

| Location | $D_{scat}(\mu m)$ | $D_{SEM}(\mu m)$ |
|----------|-------------------|------------------|
| W1 (S1)  | $2.15 \pm 0.06$   | $2.34 \pm 0.31$  |
| W2 (S2)  | $1.92 \pm 0.06$   | $2.08 \pm 0.27$  |
| W3 (S3)  | $1.73 \pm 0.09$   | $1.71 \pm 0.24$  |

由在线光散射计算出的相关距离  $a_c$ 、平均弦长  $L_{scat}$ 、分散相平均粒径  $D_{scat}$  可以用来表征分散

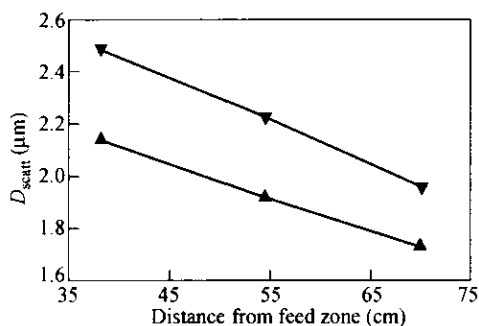


Fig. 8 Average diameter of dispersed particles as a function of the distance from the feed zone for PE/PA1010 (90/10(▲) and 80/20(▼)) blends

相和连续相的尺寸.其中相关距离  $a_c$  值代表的相尺度适合于同组分共混物之间的比较,分散相平

均粒径  $D_{scatt}$  适合表征具有“海-岛”分散结构体系的分散相尺寸,平均弦长  $L_{scatt}$  则能表征不同组份、不同分散结构体系的两相相尺寸,相比来说,适用范围最广.由在线光散射计算出的平均弦长  $L_{scatt}$ 、分散相平均粒径  $D_{scatt}$  能与电镜照片计算出的平均弦长  $L_{SEM}$ 、分散相平均粒径  $D_{SEM}$  直接对应.小角光散射和电镜分析都表明,PE/PA1010 共混物的分散相(PA1010)颗粒尺寸沿螺杆挤出方向逐渐变小;随着低组分(PA1010)含量的增加,分散相(PA1010)颗粒尺寸变大,在组成比为 70/30 和 60/40 时出现双连续相.

致谢 感谢北京化工大学耿孝正教授、马秀清博士及研究生陈士宏、梁畅、尹燕玲等帮助完成实验工作.

## REFERENCES

- Schreiber H P, Olguin A. *Polym Eng Sci*, 1983, 23: 129 ~ 134
- Scott C E, Macosko C W. *Polymer*, 1995, 36: 461 ~ 470
- Majumdar B, Pault D R, Oshinski A J. *Polymer*, 1997, 38: 1787 ~ 1808
- Bourry D, Favis B D. *Polymer*, 1998, 39: 1851 ~ 1856
- Lee J K, Han C D. *Polymer*, 2000, 41: 1799 ~ 1815
- González-Núñez R, Arellano M, Moscoso F J, González-Romero V M, Favis B D. *Polymer*, 2001, 42: 5485 ~ 5489
- Tabtiang A, Venables R A. *Polymer*, 2002, 43: 4791 ~ 4801
- Leukel J, Weis C, Friedrich C, Gronski W. *Polymer*, 1998, 39: 6665 ~ 6667
- Mo S, Liang H J, Jiang B Z. *Polym Bull*, 1991, 25: 615 ~ 621
- Zhou J, Sheng J. *Polymer*, 1997, 38: 3727 ~ 3731
- Schlatter G, Serra C, Bouquey M, Muller R, Terrisse J. *Polym Eng Sci*, 2002, 42: 1965 ~ 1975
- Debye P, Bueche A N. *J Appl Phys*, 1949, 20: 518 ~ 525
- Deanin R D, Crugnola A M. *Toughness and brittleness of plastics*. American in Chemistry Series 154, Washington, D. C. : American Chemical Society, 1979. 284 ~ 291
- Kratky O. *Pure Appl Chem*, 1966, 12: 483 ~ 493
- Debye P, Bueche A N. *J Appl Phys*, 1949, 20: 518 ~ 525
- Moritani M, Inoue T, Motegi M, Kawai H. *Macromolecules*, 1970, 3: 433 ~ 441

PHASE-SIZE ANALYSIS FOR MULTIPHASE POLYMER SYSTEMS DURING  
TWIN-SCREW EXTRUSION BY SMALL ANGLE LIGHT  
SCATTERING ONLINE MEASUREMENTS  
——POLYETHYLENE/POLYAMIDE IMMISCIBLE BLENDS

CHEN Yun, SHENG Jing, SHEN Ningxiang, JIA Hongtao

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

**Abstract** An online, non-destructive test system, based on small angle light scattering (SALS) measurements, was presented and applied to the phase-size investigation of polyethylene/polyamide 1010 (PE/PA1010) immiscible blends along the extruder during twin-screw extrusion. At the same time, some specimens were sampled online and analyzed by use of scanning electron microscopy (SEM). From SALS analysis, the phase size was characterized by the correlation length  $a_c$ , average chord length  $L_{\text{scat}}$  and average diameter of dispersed phase  $D_{\text{scat}}$  according to the Debye theory. Because the correlation length  $a_c$  is related to the average particle size and the volume fraction both,  $a_c$  is only suitable for representing particle size among blends with the same composition. Average diameter of dispersed phase  $D_{\text{scat}}$  is suitable for representing the size of dispersed phase for discrete systems. Average chord length  $L_{\text{scat}}$ , however, could represent the phase size for discrete or co-continuous systems among blends with the same or different compositions. From SEM analysis the average chord length  $L_{\text{SEM}}$  and average diameter of dispersed phase  $D_{\text{SEM}}$  were also calculated according to their definition. The results of SALS and SEM are in good agreement, which show that SALS online system can be a powerful method to investigate the phase size during twin-screw extrusion. Both SALS and SEM show that the dispersed particle size becomes progressively smaller along the screw length. For the ultimate morphology of PE/PA1010 blends with different components ( $\text{PA1010} \leq 50\%$ , volume fraction), the size of dispersed phases increases and the size of continuous phase decreases with the increase of the PA1010 component. At the compositions (PE/DA1010) of 60/40 and 70/30, co-continuous phases occur.

**Key words** Multiphase polymer, Small angle light scattering, Phase size, Online analysis, Twin-screw extrusion