

PP/PS 共混体系相结构形成与演变*

王 亚 李景庆 赵蕴慧 盛京**

(天津大学材料学院 天津 300072)

摘 要 以连续共混过程中间歇出料法研究了聚丙烯(PP)/聚苯乙烯(PS)体系共混过程中的扫描电镜图样演化过程,利用小角激光散射(SALS)证明了 PP/苯乙烯-乙烯-丙烯嵌段共聚物(SEP)/PS 体系的部分相容性,同时说明 SALS 研究聚合物熔体动态过程的有效性.针对扫描电镜图样,用重心粒径 d_g 这一结构参数研究了 PP/PS 体系共混过程,利用分布函数求取了分散相 PP 分形维数,对共混过程中相分散进行了研究.

关键词 SEM 图样分析,相尺度,分形, SALS

共混过程中相形态的形成及其演变过程将决定共混物最终的结构,极大地影响着材料的力学性能.为了获得性能优越的新材料,国内外开展了大量有关共混物在共混设备中的形态演化发展的研究^[1~7].对于高聚物而言,由于相结构的图样就是多相聚合物体系浓度或取向等物理量在空间上的分布和时间上的演变,图样的形成和选择对应于高分子材料的形态形成与演变,因此,研究聚合物多相体系熔体动态过程中图样也不失为研究共混过程中相形态的形成及其演变规律的有效手段^[8~11].本文利用连续共混过程中间歇出料法对聚丙烯(PP)/聚苯乙烯(PS)整个共混过程进行了在线检测和分析,对共混过程进行了探究.

1 实验部分

1.1 原料

聚苯乙烯($\rho = 1.05 \text{ g/cm}^3$, 北京燕山石化公司) 聚丙烯($\rho = 0.91 \text{ g/cm}^3$, 北京燕山石化公司); 苯乙烯-乙烯-丙烯嵌段共聚物(SEP, 牌号 G1702X), 美国 Kraton 公司.

1.2 共混物的制备

分别按 PP/PS、PP/SEP/PS 以重量比 16.7/83.3 和 16.4/0.3/83.3 称样,机械混合后在 XXS-30 型转矩流变仪(上海轻机模具厂)中进行共混,混炼条件为料温 195°C , 转子转速 32 r/min .在一定共混时间点(0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0、4.0、5.0、6.0、8.0、10.0、12.0、14.0、17.0、20.0、25.0 min)由加料口取出少量熔融料,迅速水淬冷却.

1.3 扫描电子显微镜(SEM)

将样品于液氮中冷冻 40 min 后在低温下迅速脆断,并于真空干燥机中干燥 4 h,之后将断面喷涂金-钯合金,置于日产 Philips XL-30 型扫描电子显微镜中对共混过程中取出的试样进行观察.

1.4 SEM 图样处理及粒径统计

对 SEM 照片图像进行二值化处理,将共混物照片中不同的两个相区分开来,得到不同加工时间相分布图样并进一步求取相尺度 d_g 及其分布、分形特征.其原理为定义通过颗粒质心的弦长为重心粒径 d_g ,对二值化图样中的每个分散相颗粒,以通过颗粒质心的直线从不同的角度对其进行扫描,得到 d_g 的分布密度 $\rho(d_g)$ 为:

$$\rho(d_g) = N(d_g) / \int N(d_g) dd_g \quad (1)$$

若相尺寸的分布具有分形特征,则有:

$$\int_r^\infty \rho(d_g) dd_g \propto \int_{\lambda r}^\infty \rho(d_g) dd_g \quad (2)$$

亦即满足下式^[12]:

$$\rho(d_g) \propto D d_g^{-D-1} \quad (3)$$

其中 D 为相尺寸分布的维数(分布分维).以 $\rho(d_g)$ 对标准化特征长度 d_g 在双对数坐标系内作图,可以通过两者之间的线性关系判定相尺寸分布是否具有分形特征,并进一步得到不同共混时刻相尺寸分布的分形维数.此外,相尺寸分布类型可以通过图估计法^[13]加以判定,根据由图估计理论,若颗粒尺寸分布满足式(4),则颗粒尺寸分布满足对数正态分布,其分布宽度可以用 σ 等价描述.

$$\Phi^{-1}[F(d_g)] = \frac{1}{\sigma} \ln d_g - \frac{\mu}{\sigma} \tag{4}$$

$F(d_g)$ 为粒径的累积分布, σ, μ 分别为对数正态分布函数中的方差和期望值.

1.5 小角激光散射(SALS)

将 1.2 中所得共混物在塑料压片机上压成 10 μm 厚的薄片, 压膜温度为 195 $^{\circ}\text{C}$, 预热 3 min, 压膜 3 min, 室温冷却 3 min, 制成 20 mm $\times$ 20 mm 的试样, 在自制光散射仪上进行小角激光散射测试, 用于对过渡层厚度进行分析. 分析中 SEP 含量为 SEP 相对于 PP/PS 共混体系中 PP 的百分比.

2 结果与讨论

2.1 过渡层厚度分析

根据光散射理论, 对于部分相容体系的过渡层厚度可由下式求出^[14] :

$$d = \left[-2\left(\varphi_1 - \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{1}{2} - 2QK/I_0 \right] a_c / \varphi_2 \tag{5}$$

其中, d 为过渡层厚度, φ_1, φ_2 分别为两相的体积分数, Q 为积分不变量, K 为一常数, I_0 为入射光

强, a_c 为相关距离. 图 1 是 SALS 测得的 (PP + SEP)/PS 过渡层厚度对相容剂 SEP 含量的依赖关系, 由图可见, 随着 SEP 含量的增加, 过渡层厚度相应地增加, 并在 SEP 含量为 15% 处由于界面饱和而稳定下来, 这一结果表明 SEP 可以作为 PP/PS 体系的增容剂, 即 (PP + SEP)/PS 体系是部分相容的.

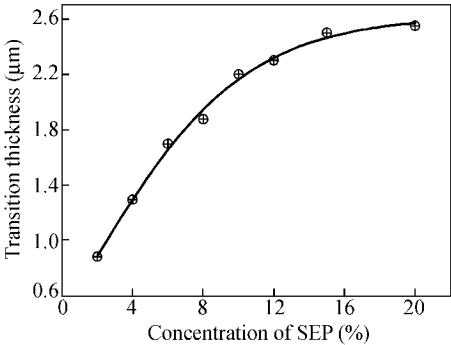


Fig. 1 Variation of transition layer thickness as a function of concentration of SEP

2.2 共混过程中的 SEM 图象分析

图 2 是 PP/PS(16.7/83.3) 及 PP/SEP/PS(16.4/0.3/83.3) 共混体系在不同共混时刻的 SEM 图样.

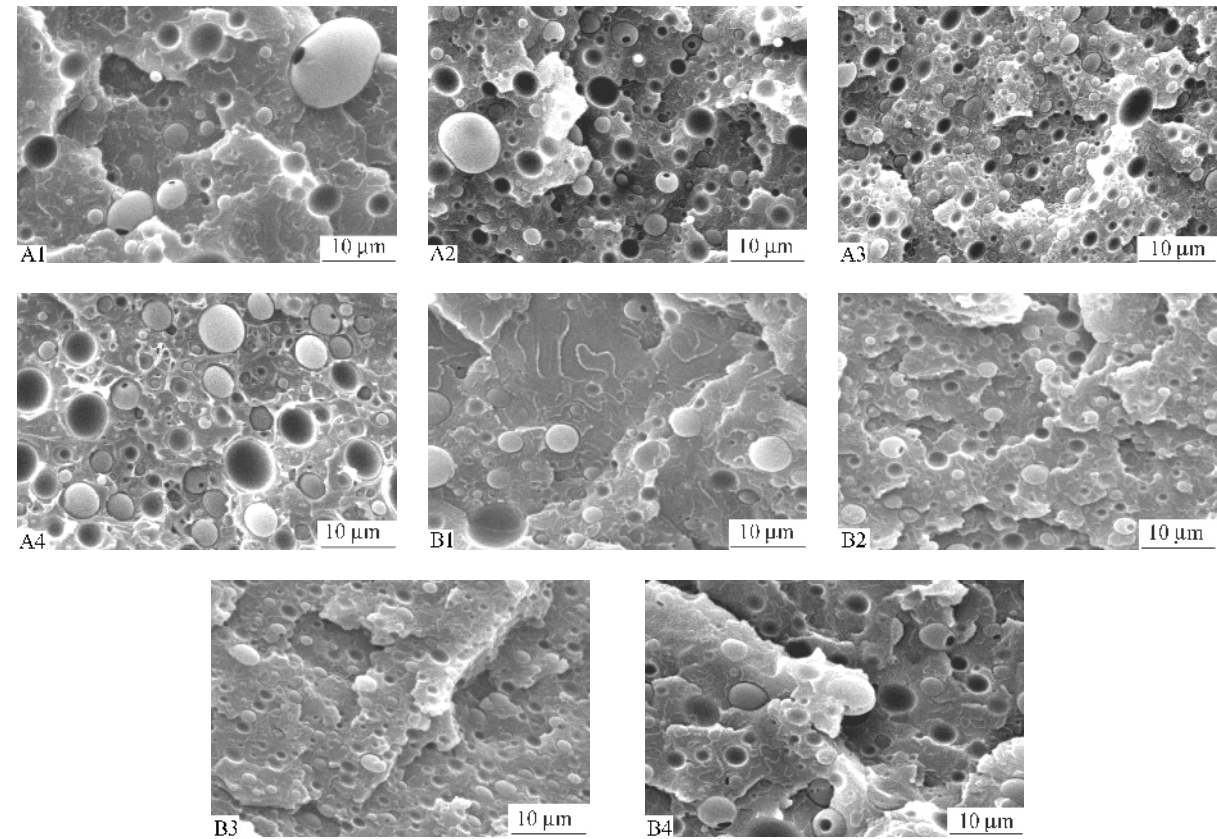


Fig. 2 SEM images of PP/PS blends at different mixing times
A) Un-compatibilized ; B) Compatibilized with SEP ; A1, B1) 0.5 min ; A2, B2) 3.0 min ; A3, B3) 14.0 min ; A4, B4) 25.0 min

图中球状凸起或凹坑为 PP 分散相,基体为 PS.从图上可以看出,在共混初期,分散相颗粒尺寸较大且分布不均匀,随着共混的进行,其尺寸迅速变小,分布趋向均匀,该阶段相结构的演化以分散相颗粒的破裂为主.共混 3.0 min 后,分散相处于破裂和聚结的动态平衡中,在这一平衡作用下,颗粒形状及尺寸基本稳定下来,值得一提的是,在共混的末期(25 min),颗粒尺寸稍有增大,这可能是由于剪切诱导归并造成的.针对两相共混过程中的归并行为已经有大量研究者做了广泛的证明^[15~17].Allan 等^[17]建立了一种剪切诱导归并的三步机理.首先,两个分散相颗粒在剪切区域中旋转着相互靠近,两个颗粒之间的基基层被挤压变薄并逐渐达到一个临界值,最终界面层破裂使得两个颗粒实现了归并.

2.3 不同时间的 PS/PP 共混体系相结构参数分析

图 3 为 PP/PS(16.7/83.3)与 PP/SEP/PS (16.4/0.3/83.3)体系分散相颗粒粒径与共混时间的关系曲线.结合图 3,可以将整个共混过程分为 4 个不同时期,在共混初期(0~3 min),分散相颗粒平均粒径 d_g 急剧减小,这一时期是相形态细化的主要时期,该时期内,相形态的演化表现为分散相颗粒的破裂.随着共混的进行,分散相颗粒的减小趋势变缓,并由此进入共混中期(3~5 min),在这一时期内,分散相颗粒继续减小,颗粒数目增多,由于颗粒数目的增加导致了颗粒间相互碰撞聚结的几率增加,因此,这一时期内相形态的演化表现为分散相颗粒的破裂和颗粒聚结双重形式,但颗粒的破裂仍占优势.5 min 后,在分散相颗粒的破裂和聚结的动态平衡作用下,颗粒的尺寸稳定下来,15 min 以后,由于弹性因素和剪切诱导归并以及剪切变稀等因素的影响,分散相颗粒尺寸开始反弹,这一结果与 SEM 图样的分析是一致的.

与 PP/PS 不相容体系相比,PP/SEP/PS 达到稳态所用的时间较短且末态尺寸较小,这是因为相容剂的加入降低了 PP/PS 间的界面张力同时减缓了颗粒之间的归并从而导致最终的尺寸较小.至于达到稳态所用的时间变短这一点,可以从颗粒的变形与破裂过程加以解释.关于流场中颗粒的形变和破裂,以 Taylor 为代表的前人做了大量的研究.研究表明,颗粒的破裂主要受两个因素的制约,临界毛细管数 $(Ca)_{crit}$ 和临界破裂时间 t_{crit} ,且 t_{crit} 与界面张力存在以下依赖关系:

$$t_b = \left[\frac{\eta_m \ln(a_f/a_i)}{2\sigma\Omega(x_m, \lambda) \gamma^{1/2} D_0} \right]^{\frac{2}{3}},$$
$$Ca = \frac{\eta_m \gamma D_0 (19\lambda + 16)}{2(16\lambda + 16) \sigma} \tag{6}$$

当加入相容剂以后,由于两相的相容性增加导致界面张力降低,毛细管数增加,使得 t_{crit} 随着毛细管数的增加而减小,因此颗粒破裂的更快些.

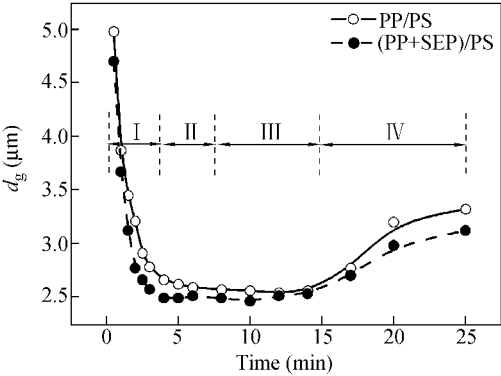


Fig. 3 Evolution of d_g as a function of mixing time

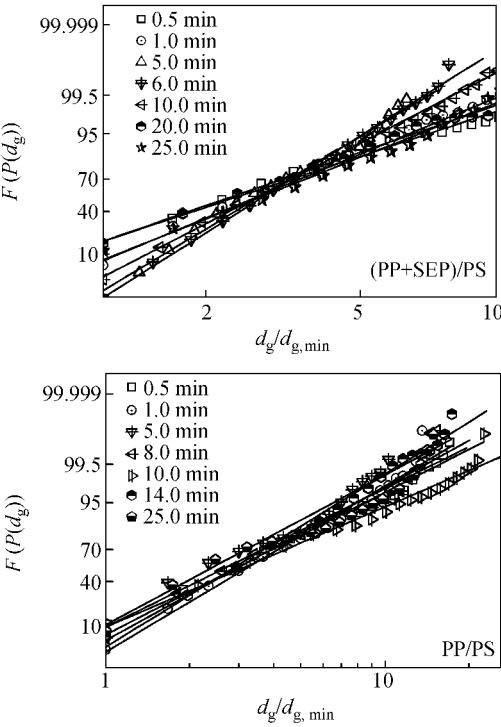


Fig. 4 Accumulative distribution of d_g of PS/PP blends with different mixing times

图 4 是不同时间的 PS/PP 共混体系分散相颗粒粒径的累计分布.由图可见,对于任一时刻, $F(P(d_g))$ 与 d_g 均呈线性关系,表明颗粒粒径的分布符合对数正态分布,因此可以借助对数正态

分布的相关参数研究相形态的演化,为此计算了用以表示粒径分布宽度的参数 σ ,结果如图 5.很明显,随着共混的进行,在分散相颗粒粒径减小的同时,其分布宽度也随之减小,颗粒大小趋向均

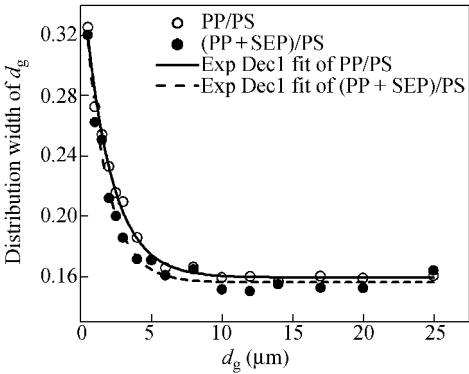


Fig. 5 Distribution width of d_g of PS/PP blends with different mixing times

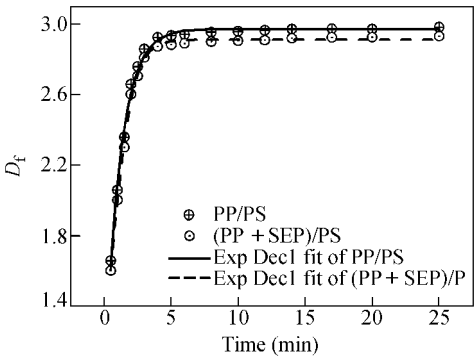


Fig. 7 Variation of D_f as a function of mixing time

图 6 为 PP/PS 体系不同共混时刻 $\rho(d_g)-d_g$ 曲线,由图可见,在双对数坐标下,在大尺度处两者呈明显的线性关系,这说明在共混的过程中,相尺寸的分布具有分形特征,因此可借助前文理论计算出不同共混时刻的分形维数以对相分散过程进行细致研究,结果如图 7 所示.从图上可以看出,在共混的初期(<5.0 min),分形维数 D_f 迅速增加,表明颗粒尺寸分布变得均匀.至共混的中后期,尽管分散相颗粒尺寸仍处在波动状态(特别是在共混的末期, d_g 明显反弹)分形维数 D_f 却基本保持不变,这意味着在这一阶段内,颗粒尺寸的变

匀,值得一提的是,在共混的后期,颗粒尺寸反弹的同时,其尺寸分布变化不大,关于这一点,将在下文借助分形理论详细分析.

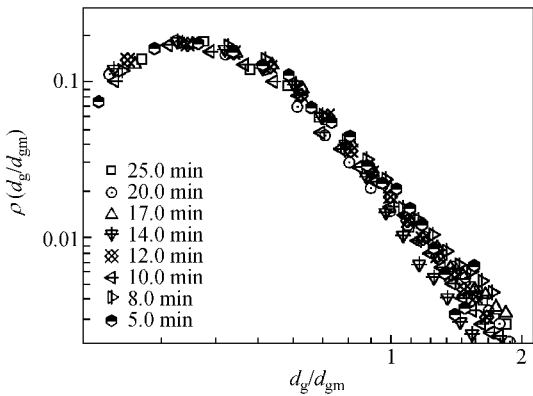


Fig. 6 Curves of $\rho(d_g)-d_g$ at different mixing times

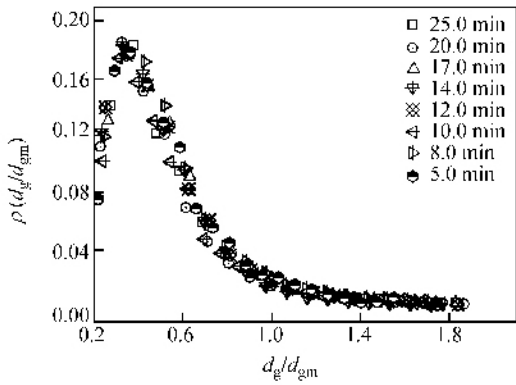


Fig. 8 Curves of $\rho(d_g/d_{gm})-d_g/d_{gm}$ as a function of mixing time

化是以保持其分布宽度不变为前提的,为进一步探讨这一阶段相形态演变的数学行为,我们对 PP/PS 体系相尺寸进行无因次处理后,重新给出无因次尺寸的分布曲线,见图 8.从图上可以看出,不同时刻的相尺寸分布曲线相互重叠形成一条主线,从这一角度看,相分散过程具有了标度行为.整个过程看来 D_f 与 σ 的变化趋势有个相反的关系,因此分形维数 D_f 也可以作为研究非相容体系熔体动态过程的参数,分形维数的变化趋势说明分散相尺寸分布逐渐细致化并趋于稳定.

REFERENCES

1 Joseph S,Thomas S.European Polymer Journal,2003,39 115 ~ 125

2 Zumbunnen D A,Chhibber C.Polymer,2002,43 3267 ~ 3277

3 Everaert V,Groeninckx G,Aerts L.Polymer,2000,41 1409 ~ 1428

4 Bhadane P A,Champagne M F,Huneault M A,Tofan F,Favis B D.Polymer,2006,47(8) 2760 ~ 2771

5 Harrats C,Omonov T,Groeninckx G,Moldenaers P.Polymer,2004,45 8115 ~ 8126

6 Szabó P,Epacher E, Földes E,Pukónszky B.Materials Science and Engineering A,2004,383(2) 307 ~ 315

7 Martin P,Maquet C,Legras R,Bailly C,Leemans L,van Gurp M,van Duin M.Polymer,2004,45(10) 3277 ~ 3284

8 Ma Guiqiu(马桂秋),Yuan Xubo(原续波),Sheng Jing(盛京).Acta Polymerica Sinica(高分子学报),2002,(1) 63 ~ 67

9 Zhou Jiamin(周家敏),Sheng Jing(盛京),Zhang Hua(张华).Chinese Journal of Light Scattering(光散射学报),1999,11(1) 54 ~ 64

10 Fredrickson G H,Binder K.J Chem Phys,1989,91 7265 ~ 7275

11 Takenaka M,Hashimoto T.J Chem Phys,1992,96 6177 ~ 6190

12 Takayasu H.Fractals in the Physical Sciences.Manchester and New York Manchester University Press,1990. 18 ~ 19

13 Fang Kaitai(方开泰),Xu Jianlun(许建伦).Statistics Distribution(统计分布).Beijing(北京):China Science Press(科学出版社),1987. 136 ~ 158

14 Han Yunping(韩蕴萍),Sheng Jing(盛京).Chinese Journal of Light Scattering(光散射学报),2001,12(4) 203 ~ 210

15 Allan R S,Mason S G.J Colloid Sci,1962,17 383 ~ 408

16 Chen J D,Hahn P S,Slattery J C.AIChE J,1984,30 622 ~ 630

17 Allan R S,Mason S G.Trans Faraday Soc,1961,57 2027 ~ 2040

PHASE FORMATION AND DEVELOPMENT IN POLYPROPYLENE/
POLYSTYRENE BLENDS

WANG Ya, LI Jingqing, ZHAO Yunhui, SHENG Jing
(School of Materials & Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract The phase formation and development of polypropylene/polystyrene (PP/PS) blends during mixing were investigated by pattern analysis of scanning electron microscopy. The effect of compatibilization of styrene-ethylene-propylene block copolymer (SEP) on polypropylene/polystyrene (PP/PS) was proved by small angle laser scattering (SALS), which confirmed the validity of SALS to describe the morphology of blends. The morphology development was investigated by analysing the variation of phase dimension d_g . Further, the fractal character of distribution of phase dimension was examined in terms of distribution function to study the dynamics of phase dispersion.

Key words SEM, Phase dimension, Fractal, SALS