

纳米 SiO_2 对 PDMS/PIB 不相容共混物在低剪切速率下 凝聚行为的影响*

刘成蕾 佟 伟 黄亚江** 程小莲 侯 康 杨 其**

(四川大学高分子科学与工程学院 高分子材料与工程国家重点实验室 成都 610065)

摘 要 借助在线剪切-显微装置研究了简单剪切流场下疏水纳米二氧化硅(SiO_2)粒子对聚二甲基硅氧烷/聚异丁烯(PDMS/PIB = 90 wt% : 10 wt%)不相容共混物实时结构演变过程的影响. 研究表明,分散相尺寸的大小及其分布由粒子含量和剪切速率共同决定. 少量纳米 SiO_2 的加入能够抑制 PIB 分散相的凝聚,分散相的尺寸随着纳米 SiO_2 含量的增大而减小,并且呈现出双峰分布. 但随着 SiO_2 粒子含量的进一步增加,分散相尺寸的双峰分布现象逐渐消失. SiO_2 的加入还导致 PIB 分散相对剪切速率的依赖性降低. 当 SiO_2 粒子含量低于 2.5 wt% 时,较高的剪切速率凝聚得到的分散相的尺寸较大; 当 SiO_2 粒子含量超过 2.5 wt% 后,低速和高速剪切速率下凝聚得到的分散相尺寸基本相同. 粒子的包覆、分散相的破碎和凝聚是出现以上现象的根本原因.

关键词 不相容高分子共混物, 简单剪切, 凝聚, 纳米二氧化硅

高分子材料的性能取决于其特定的微观结构,因此加工、结构与性能的三角关系始终是高分子研究领域中最重要、最重要的论题. 为获得综合性能优异的高分子材料,共混改性技术已经发展成为一种卓有成效的途径^[1],而不相容高分子共混物占据了所有共混物的绝大部分. 在不相容高分子共混物的加工过程中,分散相液滴在剪切流动及布朗运动的作用下极易发生凝聚,很难维持稳定的分散相形态^[2]. 共混体系中添加嵌段共聚物是一种常见的抑制分散相液滴凝聚的方法. 由于热力学的作用,加入的嵌段共聚物能够迁徙至两相界面处,对分散相液滴的尺寸起到类似乳液稳定体系中的表面活性剂的稳定作用^[3]. 另外,研究很早就发现由于无机粒子的表面活性使其能够通过界面张力的作用存在于两相界面处,从而起到稳定乳液的作用^[4~6]. 近年来,在不相容高分子共混体系中添加无机粒子作为增容剂来控制共混物的形态结构受到广泛的关注. Thareja 和 Velankar^[7,8]研究了纳米 SiO_2 对 PDMS/PIB 体系相形态的影响,发现纳米粒子的加入促使 PDMS/PIB 体系中 PIB 分散相液滴的桥接,引起分散相液滴的簇集,共混物呈现出类凝胶行为;添加疏水的微米级 SiO_2 粒子的体系,实施剪切将促进粒子桥接作用所诱导

的分散相液滴的簇集,而簇集体的结构取决于剪切速率. Vermant 等^[9]则研究了混合条件、预剪切速率以及 SiO_2 粒子含量对体系相形态的影响,认为在实际的观测时间尺度内, SiO_2 粒子的加入导致了 PDMS/PIB 体系中分散相的凝聚被抑制或者至少被减缓,这一作用在以 PDMS 作为基体相时尤其明显.

Thareja、Velankar 和 Vermant 等的研究只是考察了较低粒子含量(仅为 0.1 wt% ~ 1 wt%)和预剪切速率对分散相尺寸的影响,并且没有对体系分散相尺寸的分布进行研究. 本文选择 PDMS/PIB 不相容的共混体系作为模型体系,以纳米 SiO_2 粒子作为填料,在更宽的粒子含量范围内(0.1 wt% ~ 5 wt%)在线考察低速剪切过程中粒子含量以及剪切速率对分散相液滴尺寸及分布的影响.

1 实验部分

1.1 原料

聚二甲基硅氧烷(PDMS),由美国 Aldrich 公司生产,25℃时零剪切黏度(η_0)为 95.58 Pa·s,密度为 0.963 g/cm³. 聚异丁烯(PIB),由韩国 Daelim 公司生产,气相色谱法测得数均分子量为 1369,25℃时零剪切黏度(η_0)为 77.89 Pa·s,密度为

* 2008-11-13 收稿,2009-02-22 修稿;教育部科学技术研究重点项目(项目号 106133)资助;** 通讯联系人,E-mail:hyj@scu.edu.cn, aaronqi418@126.com

0.901 g/cm³. 纳米气相二氧化硅 (nano-SiO₂), 由德国赛公司生产, 牌号是 AEROSIL R972, 平均粒径是 16 nm, 比表面积是 (110 ± 20) m²/g, 密度是 90 g/L. R972 经过不水解的二甲基硅烷进行表面改性, 具有疏水性.

1.2 样品制备

共混物样品通过将特定组成的 PDMS、PIB 和 nano-SiO₂ 在常温下采用刮刀进行强烈混合制备^[9], 15 min 后将共混物在真空烘箱中抽真空 12 h 以上, 以消除混合过程中产生的气泡. 共混前 nano-SiO₂ 在 110℃ 烘箱中干燥 2 h. 共混物中 PDMS 和 PIB 的质量比是 90:10, 添加的 nano-SiO₂ 质量分数为 0.1% ~ 5.0%. 作为对照, 不添加粒子的共混物也在相同的条件下制备.

1.3 实验仪器及测试

分散相形态的实时演变过程观察主要在一套显微-光学剪切联用系统上完成. 它由一台 Olympus BX51 偏光显微镜、一套 Linkam CSS 450 光学剪切系统以及一套 Linksys 32 DV 图像采集系统构成. CSS 450 为一套平行板剪切装置, 其上下板能同时加热, 温度精度为 ± 0.1℃. 剪切池上板固定, 下板旋转剪切试样, 最高剪切速率可达 1000 s⁻¹.

剪切诱导凝聚实验的温度为 25℃, 剪切池间距设为 300 μm. 为了消除制样过程的影响、使共混样品处于相同的初始状态, 在进行分散相低速剪切凝聚实验之前均在 20 s⁻¹ 的剪切速率下对其施加 300 s 的高速预剪切. 更高速率的预剪切将导致剪切池边缘处出现流体破碎现象, 出现干扰视场的气泡. 经过高速预剪切破碎后, 大部分分散相尺寸小于 1 μm, 难以在光学显微镜下辨认. 然后将剪切速率迅速降低到设定的实验速率下考察粒子含量以及剪切速率对分散相液滴的凝聚粗化的影响.

2 结果与讨论

2.1 nano-SiO₂ 粒子在共混体系中的分布

聚合物共混物和填料之间的相互作用在决定最终的相形态结构中起重要作用^[3, 10, 11], 因此预测共混体系中 nano-SiO₂ 粒子的分布对于研究粒子影响体系的凝聚是极为重要的. 在达到平衡时, 粒子在两相中的位置受热力学支配, 会出现以下 3 种分布情况^[12], (i) 粒子主要均匀地分布在两相

中的一相; (ii) 粒子局限在两种聚合物之间的界面处; (iii) 两种聚合物中均有粒子的分布. 通过 3 组分的表面张力可以定性的预测这种分布. nano-SiO₂ 粒子在两相中的分布可以采用一个润湿参数 ω 来预测:

$$\omega_1 = \frac{\gamma_{Si-2} - \gamma_{Si-1}}{\gamma_{12}}$$

(1)

其中 γ_{Si-i} 是粒子和聚合物 i 之间的界面张力; γ₁₂ 是两种聚合物之间的界面张力. ω₁ > 1 时, 粒子存在于聚合物 1 中; ω₁ < -1 时, 粒子仅存在于聚合物 2 中; -1 ≤ ω₁ ≤ 1 时, 粒子集中在两种聚合物的界面处. 其中组分 1 和 2 之间的界面张力的估算采用非常著名的 Owens 和 Wendt 方程^[13]来完成:

$$\gamma_{12} = \gamma_1 + \gamma_2 - 2\sqrt{\gamma_1^d \gamma_2^d} - 2\sqrt{\gamma_1^p \gamma_2^p}$$

(2)

式中, 指数 d 和 p 分别代表色散力和极性力对表面张力的贡献. 对于 PDMS/PIB 体系的表面张力值均在表 1 中给出. 将表中数据代入公式 (1) 和 (2) 中计算得 -1 ≤ ω_{PDMS} = -0.56 ≤ 1, 同时由于该体系黏度较低及剪切混合时间足够长, 因此达到热动力学平衡的程度很高, 可预测 nano-SiO₂ 粒子应该优先分布在 PDMS 和 PIB 两种聚合物的界面处.

Table 1 Surface tensions of the polymers^[14, 15] and the filler^[12] at 25℃

Components	γ (mN/m)	γ ^d (mN/m)	γ ^p (mN/m)
PDMS	19.2	18.4	0.8
PIB	32.1	31.7	0.4
SiO ₂ (R972)	32	30	2

2.2 nano-SiO₂ 粒子含量对剪切场下分散相液滴的凝聚过程的影响

经过外场的持续缓慢的剪切, 细小的分散相液滴之间的凝聚将导致分散相尺寸的不断粗化^[2]. 目前主要是以光学显微镜^[16]、小角激光散射^[17]、TEM^[18] 以及流变学^[19] 等方法来研究分散相的剪切诱导凝聚粗化这一现象. 由于本文选用的体系黏度很低, 采用常规扫描电镜等方法既无法表征体系的形态结构也不能对体系进行实时观察, 因此本文采用显微-光学剪切联用系统作为主要研究手段. 图 1 显示 PDMS/PIB (90/10) 体系经高速预剪后的形态以及添加不同含量的 nano-SiO₂ 粒子后分散相尺寸的演化过程. 体系首先经过 300 s 的高速预剪切 (γ̇ = 20 s⁻¹) 使之细化和均化, 再于 0.05 s⁻¹ 下进行缓慢剪切 4 × 10⁴ s 诱导 PIB

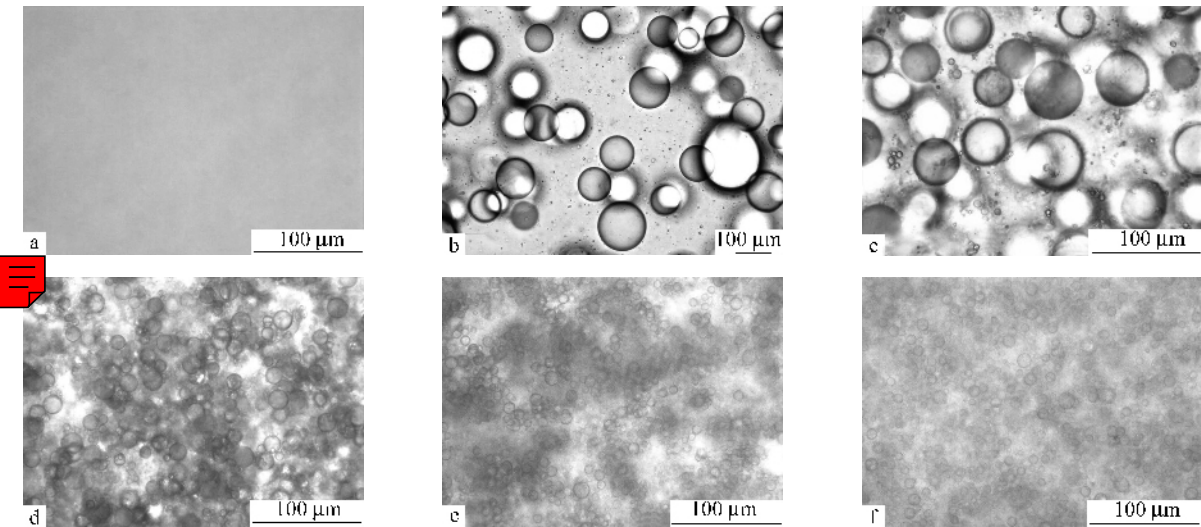


Fig. 1 Optical microscope images of PDMS/PIB (90/10) blends with varying nano-SiO₂ contents after shearing at 0.05 s⁻¹ for 4 × 10⁴ s at 25 °C
a) After a high-rate preshear at 20 s⁻¹ for 300 s ; b) 0 wt% ; c) 0.1 wt% ; d) 1.4 wt% ; e) 2.5 wt% ; f) 5.0 wt%

分散相的凝聚.

在测定真实液滴的尺寸的基础上,PDMS/PIB 体系中分散相尺寸及尺寸分布可以采用体积平均半径 R_V 进行定量的表征,其计算公式分别为:

$$R_N = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i R_i}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i} \tag{3}$$

$$R_V = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} n_i R_i^4}{\sum_{i=1}^{\infty} n_i R_i^3} \tag{4}$$

$$y = y_0 + \frac{A}{SD \sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(R - R_G)^2}{2SD^2}\right) \tag{5}$$

式中 n_i 表示半径为 R_i 的粒子数量, SD 为高斯分布的标准方差.分散相的多分散性用 $d = R_V/R_N$ 来表征.图 2 为对 PDMS/PIB 体系中 200 个 PIB 分散相液滴进行统计分析后得到的分散相体积平均半径 R_V 及多分散系数 d 随着添加 nano-SiO₂ 粒

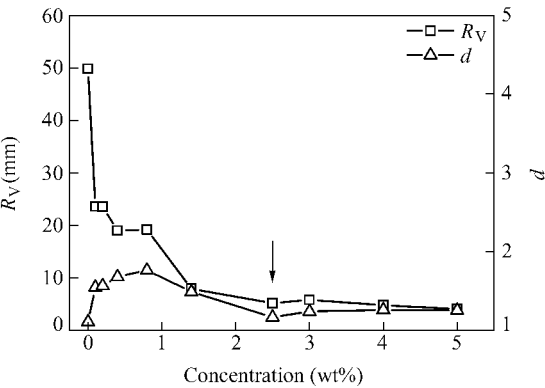


Fig. 2 The volume average radius (R_V) and the size polydispersity (d) of the PIB droplets in PDMS/PIB (90/10) blends with varying nano-SiO₂ contents after shearing at 0.05 s⁻¹ for 4 × 10⁴ s at 25 °C

子含量增加的变化曲线.

由图 1 和图 2 可以看出,nano-SiO₂ 粒子的加入能够显著的抑制或减缓分散相凝聚程度,随其含量增加,分散相液滴尺寸逐渐减小.添加 0.1 wt% 的粒子后,分散相体均半径 R_V 约为未加粒子体系中 R_V 的一半,说明少量的粒子就对分散相凝聚有显著抑制作用.增大粒子含量,其抑制分散相凝聚的作用更加明显,当含量达到 5 wt% 时 R_V 仅为 4.2 μm.该现象与 Vermant 等^[9] 采用相同体系得到的研究结果类似.另外 Gubbels^[20] 等和 Hong^[10, 11] 等采用其他体系进行的研究也得到类似结论,他们认为无机填料分布在界面处,能够有效的阻止液滴的聚集. Thareja 和 Velankar^[7] 对粒子抑制分散相凝聚的机理提出了更深入的解释,在很多情况下无机粒子对于共混的两相具有不同的润湿性,当粒子比较容易润湿连续相,同时对分散相也有一定润湿性时,它会大部分突出于基体相中而少部分陷入分散相中,使粒子稳定存在于界面处,并能有效地阻止分散相的凝聚.前面我们通过润湿系数计算预测得到添加的 nano-SiO₂ 粒子更倾向处于两相界面处,因此可以有有效的阻碍 PIB 分散相之间的凝聚行为.

在图 2 中,PIB 分散相尺寸的多分散系数 d 随粒子含量的增加先升高后降低,直至趋向较为平衡的数值.但是仔细观察图 1 的显微图像,可以发现添加粒子后体系中除了一些较大尺寸的分散相之外还出现了很多尺寸为 1 ~ 3 μm 的小液滴.图 3 给出了 PDMS/PIB 体系中 PIB 分散相尺寸分

布随粒子含量增大的变化趋势. 在未加粒子体系中, PIB 分散相的尺寸呈单峰分布, 半径大约为 10 ~ 25 μm . 添加 0.1 wt% 粒子后, 分散相尺寸分布呈现明显的双峰分布, 除了半径为 10 ~ 25 μm 的

分散相之外, 还出现大量半径为 2 ~ 5 μm 的小液滴. 随粒子含量的增加, 大尺寸峰位置逐渐向小尺寸峰靠近. 当粒子含量高于 2.5 wt% 时, 双峰分布消失, 分散相的尺寸变得较为均匀.

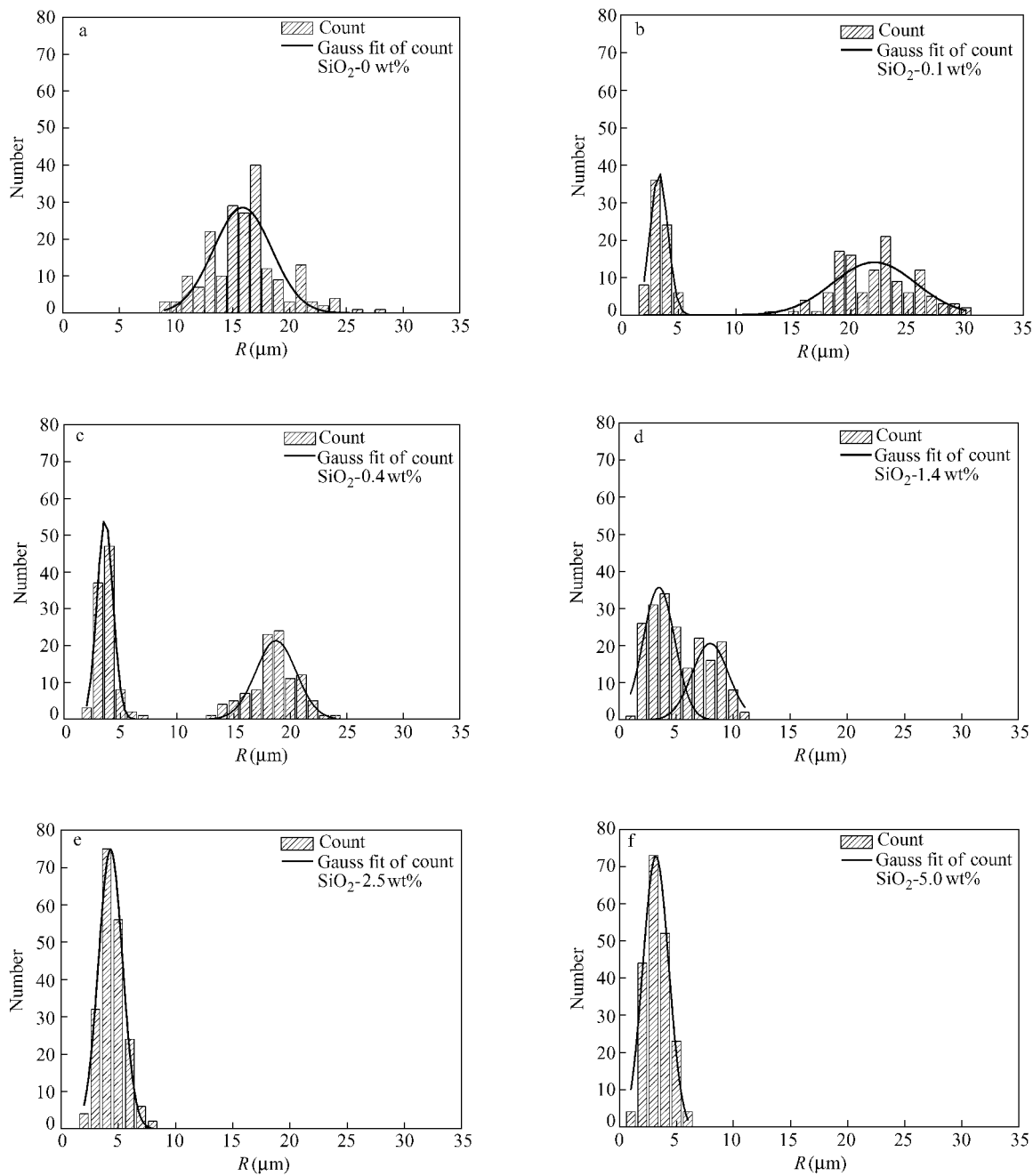


Fig. 3 Droplet size distribution in PDMS/PIB (90/10) blends with varying nano-SiO₂ contents after shearing at 0.05 s⁻¹ for 4 × 10⁴ s at 25 °C
a) 0 wt% ; b) 0.1 wt% ; c) 0.4 wt% ; d) 1.4 wt% ; e) 2.5 wt% ; f) 5.0 wt%

当添加 0.1 wt% (体积分数仅为 0.01%) 的 nano-SiO₂ 粒子时, 由于粒子数目很少而且倾向于存在于界面处, 所以粒子只能包覆很少部分的分散相液滴, 而不能包覆的分散相仍然可以发生凝聚而长大, 因此体系的分散相尺寸分布呈现出双峰分布现

象. 粒子含量增加后, 更多的分散相被包裹, 导致小尺寸分散相液滴的数目增多. 当粒子含量达到一定值 (2.5 wt%, 体积分数为 0.25%) 时, 粒子足够多能够比较均匀地包裹大部分的分散相. 包裹的粒子层形成像“盔甲”一样的固体层分布于体系界面

处^[21],阻碍了分散相之间的凝聚,同时提高了形态的稳定性,因此双峰分布现象消失、分散相尺寸总体趋于下降并且分布比较均匀.因此,在 SiO₂ 填充的 PDMS/PIB(90:10 wt%)不相容体系中,存在一个最小的临界粒子含量(2.5 wt%),只要粒子含量达到这一临界值,分布在两相界面处的无机粒子就能够有效的包覆大部分的分散相,起到阻止分散相的凝聚并稳定相形态的作用.

2.3 剪切速率对分散相尺寸的影响

在简单剪切场下,分散相的尺寸大小与施加的剪切速率相关,是分散相破碎和凝聚两者竞争平衡的结果.剪切速率越高,大液滴更易破碎成为

较小的液滴.前面我们发现添加的 nano-SiO₂ 粒子主要分布在 PDMS/PIB 两相界面处并能阻止 PIB 分散相的凝聚,因此也必将对 PDMS/PIB 体系中分散相尺寸与剪切速率之间的关系产生相应的影响.本文在保持相同剪切应变($\gamma = 2000$)的条件下,对 PDMS/PIB 体系实施不同速率的剪切.图 4 为在 $\dot{\gamma} = 0.2 \text{ s}^{-1}$ 下剪切 $1 \times 10^4 \text{ s}$ 后添加不同含量 nano-SiO₂ 粒子的 PDMS/PIB (90/10)体系的显微图像,在其中也观察到 PIB 分散相尺寸随着粒子含量变化出现双峰分布产生和消失的现象.两种剪切速率下 PIB 分散相体均半径 R_V 与粒子含量的关系曲线图如图 5 所示.

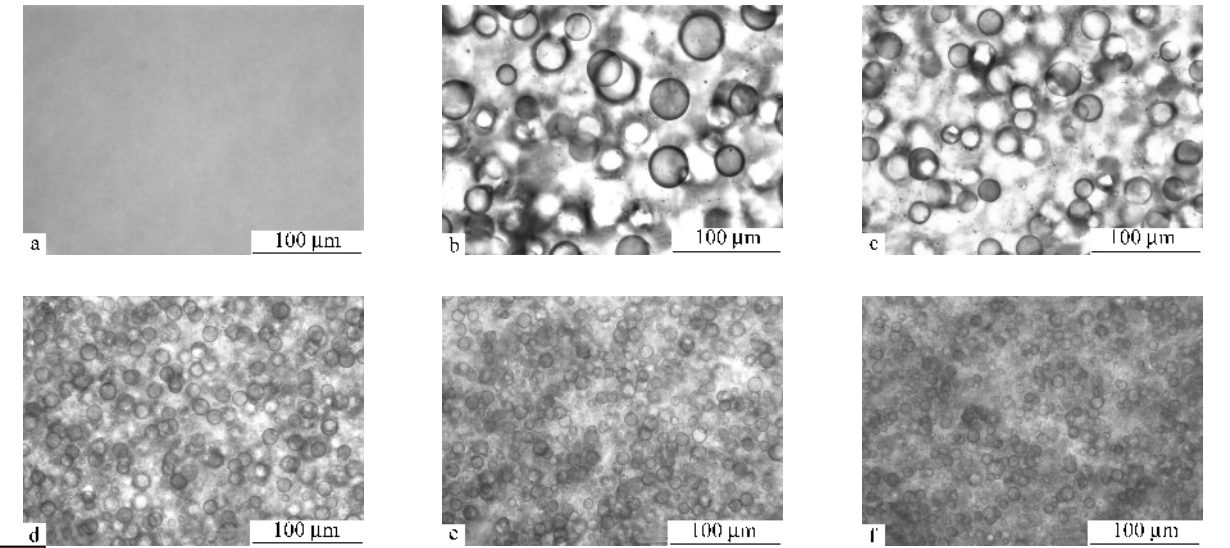


Fig. 4 Optical microscope images of PDMS/PIB (90/10) blends with varying nano-SiO₂ contents after shearing at 0.2 s⁻¹ for 10000 s at 25°C
a) after a high-rate preshear at 20 s⁻¹ for 300 s ; b) 0 wt% ; c) 0.1 wt% ; d) 1.4 wt% ; e) 2.5 wt% ; f) 5.0 wt%

图 5 表明,当粒子含量低于 2.5 wt% 时,0.2 s⁻¹的剪切速率下诱导凝聚得到的分散相尺寸仅为较低速率(0.05 s⁻¹)下尺寸的一半.但是当粒子含量超过 2.5 wt% 后,两种剪切速率下得到的 PIB 分散相液滴的体均半径非常接近.可见,较高的粒子含量可以降低分散相尺寸的剪切速率依赖性.对于 PDMS/PIB/SiO₂ 体系,在较高的剪切速率下凝聚时,虽然理论上允许存在的分散相尺寸应该更小,但是此时分散相的数目会更多,总的界面面积也将更大, SiO₂ 粒子将不能对 PIB 分散相形成有效的包覆,这导致 PIB 分散相还是存在一定程度的凝聚.在较低的剪切速率凝聚时,经过高速预剪切后得到的细小 PIB 分散相由于粒子的包覆和阻碍又不能长大.可见,分散相尺寸对剪切速率的依赖性减小是剪切速率促使液滴破碎和粒子阻碍液滴凝聚并稳定体系两个过程共同作用的结果.

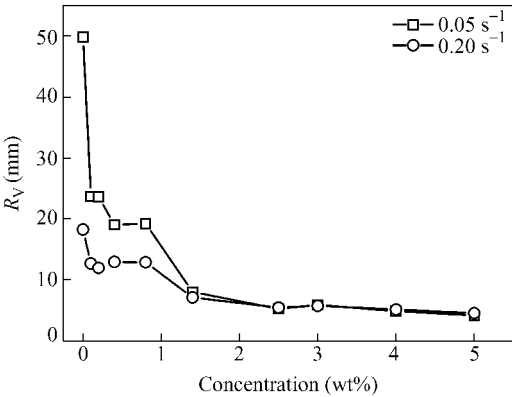


Fig. 5 The volume average radius (R_V) of PIB droplets in PDMS/PIB (90/10) blends with varying nano-SiO₂ contents after shearing at 0.05 s⁻¹ and 0.2 s⁻¹ for the same strain unit ($\gamma = 2000$)

3 结 论

本文借助剪切-显微装置在线研究了低速简单剪切场中 nano-SiO₂ 粒子对 PDMS/PIB(90/10) 不相容体系中分散相经剪切诱导凝聚过程的影响, 得到以下结论.

(1) nano-SiO₂ 粒子添加到 PDMS/PIB 体系中后主要分布在两相界面处, 在 PIB 表面形成‘盔甲’式的包覆层, 从而阻碍了分散相之间的凝聚, 显著降低分散相尺寸. 低含量粒子的加入不能包

覆所有的 PIB 分散相, 导致 PIB 分散相尺寸产生双峰分布. 粒子含量进一步增大, 大尺寸分散的统计峰朝低尺寸移动, 最后两者合并.

(2) 分散相尺寸由剪切速率和粒子含量共同决定, 粒子的加入导致分散相尺寸对剪切速率的依赖性降低. 粒子含量低于临界粒子含量 (2.5 wt %) 时, 较高的剪切速率有利于降低分散相尺寸. 粒子含量高于临界含量时, 粒子能够包裹大部分分散相, 分散相尺寸对剪切速率不再敏感, 不同剪切速率下 PIB 分散相的尺寸基本相同.

REFERENCES

1 Wu Peixi(吴培熙), Zhang Liucheng(张留城). Polymer Blending Modification Beijing (聚合物共混改性), 2nd ed(第二版). Beijing(北京): China Light Industry Press(中国轻工业出版社), 1996. 1 ~ 2

2 Tucker C L, Moldenaers P. Annual Review of Fluid Mechanics, 2002, 34: 177 ~ 210

3 van Puyvelde P, Velankar S, Moldenaers P. Curr Opin Colloid Interface Sci, 2001, 6(5-6): 457 ~ 463

4 Tambe D E, Sharma M M. J Colloid Interface Sci, 1995, 157(1): 244 ~ 253

5 Binks B P. Curr Opin Colloid Interface Sci, 2002, 7(1-2): 21 ~ 41

6 Aveyard R, Binks B P, Clint J H. Adv Colloid Interface Sci, 2003, 100: 503 ~ 546

7 Thareja P, Velankar S. Rheol Acta, 2007, 46: 405 ~ 412

8 Thareja P, Velankar S. Rheol Acta, 2008, 47(2): 189 ~ 200

9 Vermant J, Cioccolo G, Nair K G, Moldenaers P. Rheol Acta, 2004, 43(5): 529 ~ 538

10 Hong J S, Kim Y K, Ahn K H, Lee S J, Kim C. Rheol Acta, 2007, 46(4): 469 ~ 478

11 Hong J S, Namkung H, Ahn K H, Lee S J, Kim C. Polymer, 2006, 47(11): 3967 ~ 3975

12 Elias L, Fenouillot F, Majeste J C, Cassagnau P. Polymer, 2007, 48: 6029 ~ 6040

13 Owens D K, Wendt R C. J Appl Polym Sci, 1969, 13(8): 1741 ~ 1747

14 Meike W, Wolf B A. Macromolecules, 1993, 26(24): 6498 ~ 6502

15 Wu Shouheng(吴守恒). Polymer Interface and Adhesion(高聚物界面与黏合). Beijing(北京): Textile Industry Press(纺织工业出版社), 1987. 67 ~ 87

16 Ziegler V E, Wolf B A. Polymer, 2005, 46(22): 9265 ~ 9273

17 Borschig C, Fries B, Gronski W, Weis C, Friedrich C. Polymer, 2000, 41(8): 3029 ~ 3035

18 Lyu S P, Bates F S, Macosko C W. AICHE J, 2000, 46(2): 229 ~ 238

19 Van Hemelrijck E, Van Puyvelde P, Velankar S, Macosko C W, Moldenaers P. J Rheol, 2004, 48(1): 143 ~ 158

20 Gubbels F, Jerome R, Vanlathem E, Deltour R, Blacher S, Brouers F. Chem Mater, 1998, 10(5): 1227 ~ 1235

21 Elias L, Fenouillot F, Majeste J C, Cassagnau P. Polymer, 2007, 48(20): 6029 ~ 6040

INFLUENCE OF SILICA NANOPARTICLES ON THE COALESCENCE OF IMMISCIBLE PDMS/PIB BLENDS UNDER LOW-RATE SHEAR FLOW

LIU Chenglei, TONG Wei, HUANG Yajiang, CHENG Xiaolian, HOU Kang, YANG Qi
(College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, State Key Laboratory of Polymer Material and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065)

Abstract The effects of hydrophobic SiO₂ nanoparticles on the real-time morphology evolution of the immiscible blend of polydimethylsiloxane (PDMS)/polyisobutylene (PIB) (90 wt% :10 wt%) were investigated under simple shear flow with an online optical-shear system. The theoretical predication indicated that SiO₂ particles were mainly trapped in the interface between two phases. It was found that the droplet size of PIB dispersed phases was determined by the content of SiO₂ nanoparticles and shear rate. The coverage of SiO₂ particles on the PIB dispersion droplets suppressed the coalescence of the dispersed phases and decreased their size at low shear rate. A bimodal distribution of the droplet size which originated from the uncompleted coverage of SiO₂ on PIB dispersed phase was observed. With the increase in the content of particles, the peak on the droplet size curve which corresponded to those large dispersed phases, shifted gradually towards another peak corresponding to those small dispersed phases, and finally merged into a single one. It was also found that the incorporation of SiO₂ nanoparticles in PDMS/PIB blends decreased the dependence of droplet size on the shear rate. The synergetic effects of particle coverage, droplet breakup and coalescence resulted in similar droplet size in PDMS/PIB blends under two different shear rates when the contents of SiO₂ particles exceeded 2.5 wt% .

Keywords Immiscible polymer blends, Shear flow, Coalescence, Silica nanoparticles