

·研究简报·

相界面张力对两相聚合物熔体中分散相 粒子粗化速度的影响研究*

孔祥明 谢续明** 高宁 张增民

(教育部先进材料开放研究实验室 清华大学化工系高分子研究所 北京 100084)

关键词 聚丙烯, 聚乙烯, 乙烯-醋酸乙烯酯共聚物, 相分离, 粗化, 蒸发-凝聚机理, 布朗运动机理

多相高分子共混物熔体中微区的发展机理, 决定着体系的最终相结构. 所以研究共混物熔体或溶液中的微区聚结机理已越来越显得重要和必要. 作者先前的研究工作表明^[1~6], 通过简单共混得到的均匀共混体系(如 PP/EVAc), 在一定的退火热处理条件下, 会自组织形成梯度相结构, 即分散相粒子尺寸及其浓度从样品中心到表面逐渐增大. 作者认为, 这一结构的形成主要与基板对共混体系粗化过程的影响作用有关. 初步认为是由于体系分散相聚结过程中, 共混组分对基板的选择性浸润析出而导致了这种特殊的结构, 亦可称为基板诱导相结构的形成.

相分离及浸润现象在近几年来已经得到科学家们的广泛研究. 但相粗化现象和浸润现象之间相互影响的研究报道甚少. 一般认为, 熔体中分散相粒子粗化机理主要有: 布朗(Brownian)运动碰撞机理和 Ostwald 熟化(ripening)机理(即蒸发-凝聚机理). 聚合物熔体中, 由于体系粘度很大, 粒子运动困难, 故 Brownian 运动粗化方式不占主导. Willtzius^[7]等利用光散射仪研究了密封在两石英玻璃间(间距为 1mm)的 PI/EPR 共混体系的相分离过程. 发现体系的相分离过程有两种模式, 本体中粗化生长呈慢生长模式, 遵守 $1 \sim t$; 而在邻近共混物与玻璃界面的区域内, 相分离呈快生长模式, 遵守 $1 \sim t^{3/2}$. Willtzius 认为界面附近与本体中生长机理的不同源于玻璃界面对附近的共混物产生的远程范德华作用, 这个作用导致共混物的一个组分润湿界面, 从而使界面附近的分散相微区生长速度加快. Tanaka^[8]对聚乙烯基甲基醚/水(PVME/Water)体系在一维、二维条件下相分离及浸润作用间的相互影响进行了系统的研究, 并从理论上分析了其遵循的规律. 认为体系为了降低包括液固相界面能在内的总能量, 分散相将在体系内重新排布, 共混物的最终相形态取决于液-液和液-固界面能竞争的结果. 相分离结构与共混物组分对界面的浸润状况直接相关. Francis, Mirabella^[9]等分别独立地研究了 PE/HPB 等体系的相分离及相粗化过程. 发现在相分离后期, 分散相粒子的增长速率遵守 $r^3 \sim Kt$.

本研究组先前的研究发现某些共混体系(如 PP/EVAc(70/30))在二维(2-D)条件和三维(3-D)条件下热处理时, 分散相粒子在相分离后期的粗化规律有本质的不同, 2-D 条件下的粗化速率远大于 3-D 条件. 这里所说的 3-D 条件热处理是指较厚共混样品本体内部共混物的退火过程, 这时基板界面对其影响作用可忽略; 2-D 条件则是指超薄样品的热处理过程, 这样基板界面对体系的影响作用不可忽略^[3].

本文为研究基板对不同相界面张力的共混物体系分散相粗化过程的影响, 选用三个共混体系聚丙烯(PP)/乙烯-醋酸乙烯酯(EV)523、聚乙烯(PE)/EV523、PP/PE(三者相界面张力递减), 分别制备了厚

* 1999-03-15 收稿, 1999-06-14 修稿; 国家自然科学基金(基金号 29604004)及国家教委优秀青年教师基金资助;

** 通讯联系人

度小于 $20\mu\text{m}$ 的二维共混样品.这样,界面对样品的作用显著.利用相差显微镜观察共混体系热处理时分散相粒子的粗化(coarsening)长大过程.统计分析得到分散相粒子平均粒径随时间的关系.

1 原料

聚丙烯 PP(FA410)为日本昭和电工公司生产, $MI=7.2\text{g}/10\text{min}$; 低密度聚乙烯 PE(1F7B)为燕山石化公司生产, $MI=5.8\text{g}/10\text{min}$; 乙烯-醋酸乙烯酯(EVAc)为三井杜邦公司生产的 EV523($VAc\%=33\%$), $MI=14\text{g}/10\text{min}$; EV450($VAc\%=19\%$), $MI=15\text{g}/10\text{min}$.

2 制样

2.1 共混制样是共溶剂法 将两聚合物在 $110^\circ\text{C}\sim 120^\circ\text{C}$ 共溶于二甲苯中,全部溶解后迅速倾倒入 20°C 甲醇中沉析,抽滤,干燥.这样所得的共混物,相差显微镜下观察不到明显的相分离.

2.2 二维样品的制备及观察 放少量共混物于载玻片上,盖上盖玻片,将其置于恒温热台上(200°C),待共混物熔化后迅速平压盖玻片,使样品厚度减至微米级.退火热处理一定时间后,淬冷至室温,用相差显微镜观察并拍照.

2.3 测试 以 MAGISCAN-2A 型计算机图象分析仪对显微照片进行图象分析,得共混物的微区尺寸数据.由此可计算出粒子的直径及其体积数据,具体统计计算方法可参见文献[10].

3 实验结果

一般来讲^[9,10],在相分离后期的粗化过程中,无论是布朗(Brownian)运动机理还是 Ostwald 熟化(ripening)机理,粗化速率均遵守 $r^3 \sim Kt$.^[9,10]即

$$r^3 = r_0^3 + Kt \quad (1)$$

r_0 是相分离达到平衡时的液滴尺寸(一般很小).

布朗运动机理中, $K = K_c = 2k_B T \Phi / \pi \eta$ (2)

Ostwald 熟化机理中, $K = K_{OR} = 8DV_m \gamma C_e^*/9RT$ (3)

K_c 布朗运动机理的粗化速率常数; k_B 是 Boltzmann 常数; T 绝对温度; Φ 分散相体积分数; η 基体相的熔体粘度; K_{OR} Ostwald 熟化机理速率常数; D 分散相在基体中的分子扩散系数; V_m 分散相摩尔体积; γ 两相间界面张力; C_e^* 分散相在基体中的平衡浓度; R 气体常数.

作者先前的研究工作已经表明^[3],同一体系退火热处理过程中,二维条件下粒子粗化速率远大于三维条件.初步证明二维条件下的粗化速率遵守

$$r^3 = r_0^3 + Kt^a \quad \text{且 } a \geq 1 \quad (4)$$

为研究具有不同相界面张力的共混体系相分离后期粒子粗化过程受基板界面的影响,作者分别选用了相间界面张力不同的三个体系 PP/EV523、PE/EV523、PP/PE(三者相界面张力递减),研究它们在二维条件下的粗化过程.得到粒径随时间增长的数据.

图 1 是 PE/EV523(70/30)体系 200°C 下分散相(EVAc 相)生长粗化过程的相差显微镜照片.从图中可见,随着时间的延长,粒子尺寸逐渐长大.

实验中共混物的初始状态在相差显微镜下均观察不到明显相分离,且相分离早期过程进行的非常快,可认为体系很短的时间后即进入相分离的后期阶段,而这时微区尺寸 r_0 一般非常小,均可忽略.这样,(4)式可简化为

$$r^3 = Kt^a \quad (5)$$

因此,做 $\ln r^3 \sim \ln t$ 的曲线可得到 a .

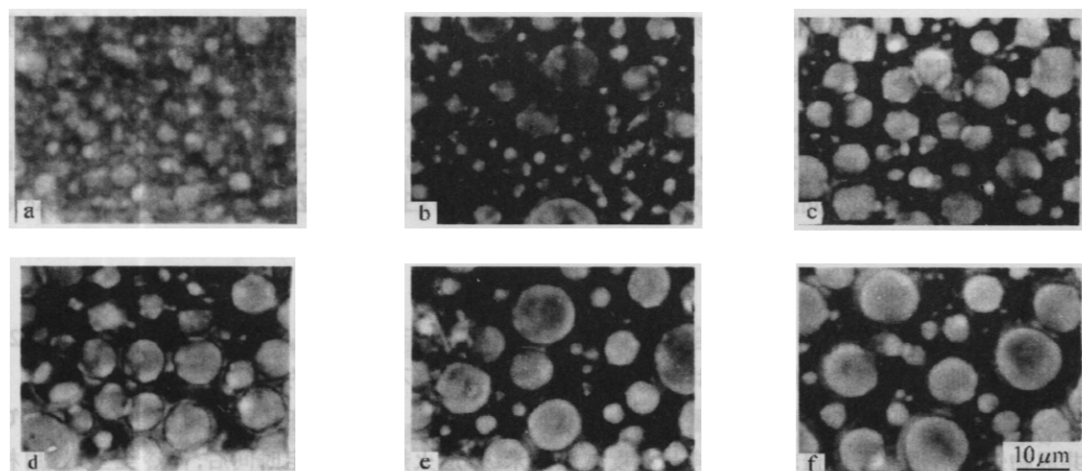


Fig. 1 The Phase contrast microscopic picture of the PP/EV523 (70/30) blend system at different annealing time at 200°C under 2-D condition

The annealing time is: a) $t = 5\text{min}$, b) $t = 10\text{min}$, c) $t = 15\text{min}$, d) $t = 30\text{min}$, e) $t = 45\text{min}$, f) $t = 60\text{min}$

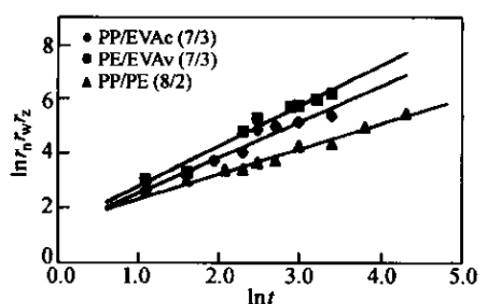


Fig. 2 Plot of the logarithm of r^3 of the dispersed particle versus the logarithm of the annealing time t in 2-D samples with different interfacial tensions

Notation In Figure 2, the average volume r^3 of the dispersed phase particles was calculated by $r_n \times r_w \times r_z$, r_n , r_w , r_z are the number-average radius, weight-average radius and Z-average radius respectively ($r/\mu\text{m}$, t/min)

从图 2 可见,三个体系的 $\ln r^3 \sim \ln t$ 曲线均基本呈较好的线性.这验证了(4)式的正确性.由直线斜率可得到 a 值.

4 表面张力、界面张力的计算^[11]

4.1 温度 T 时聚合物熔体表面张力的计算

4.1.1 表面张力的计算公式 $\gamma = (P_s/V)^{1/4}$

其中 γ 是表面张力(毫焦耳/ m^2), P_s 是等张比容 ($(\text{cm}^3/\text{摩尔}) \times (\text{毫焦耳}/\text{m}^2)^{1/4}$), V 是摩尔体积($\text{cm}^3/\text{摩尔}$).由于 P_s 与温度无关,故可通过计算不同温度下的 V 来求得表面张力 γ 值.

4.1.2 温度 T 时聚合物熔体的结构单元摩尔体积 V 的计算

温度为 T 时聚合物熔体的结构单元摩尔体积 $V(T)$ 可由 298K 时的聚合物的结构单元摩尔体积 $V(298\text{K})$ (由手册查得)通过膨胀率计算得出.若 298K 聚合物是橡胶态,则摩尔体积从 298K 到 T 温度下的熔体均是按 E_1 的膨胀率膨胀;若 298K 聚合物是玻璃态,则摩尔体积从 298K 到 T 温度下的熔体则是先按 E_g 的膨胀率膨胀到 T_g 温度,再按 E_1 的膨胀率从 T_g 温度膨胀

到 T 温度.

当 $T_g < 298\text{K}$ 时(如 PE、PP),

$$V(T) = V_r(298\text{K}) + (T - 298) \times E_1 \quad (6)$$

当 $T_g > 298\text{K}$ 时(如 PVAc),

$$V(T) = V_g(298\text{K}) + (T_g - 298) \times E_g + (T - T_g) \times E_1 \quad (7)$$

其中 $V(T)$ 是温度为 T 时聚合物熔体的结构单元摩尔体积, $V_r(298\text{K})$ 298K 呈橡胶态聚合物的结构单元摩尔体积, $V_g(298\text{K})$ 298K 呈玻璃态聚合物的结构单元摩尔体积, E_1 液态摩尔热膨胀率($\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{K}$), E_g 玻璃态摩尔热膨胀率 $\text{cm}^3/\text{mol} \cdot \text{K}$.

4.1.3 对共聚物 EV523(含 VAc 33wt%)的处理方法

$$A = \phi_{\text{PE}} A_{\text{PE}} + \phi_{\text{PVAc}} A_{\text{PVAc}} \quad (8)$$

其中 A 代表可加和物理量(如等张比容 P_S , 摩尔体积 V 等), ϕ 是共聚物组成的摩尔分数. 计算结果如表 1.

Table 1 The estimated values of surface tensions for samples

	$T_g(K)$	$V_{amorphous}$ (298K)	$E_g(\times 10^{-4})$	$E_l(\times 10^{-4})$	$V_{inh}(373K)$	P_s	γ
PE	195	32.9(V_r)	—	205	36.5	80	23.07
PP	263	49.1(V_r)	—	307	54.5	120	23.54
PVAc	303	72.2(V_g)	206	459	80.1	189.2	31.13
EV523	—	—	—	—	42.48	94.98	24.99

4.2 界面张力估算

$\gamma_{12} = |\gamma_1 - \gamma_2|$, 1 代表基板界面, 2 代表聚合物熔体.

5 分析讨论

Table 2 The relationship between the exponent α and the interfacial tension for various blend system

Blend system	PP/PE (8/2)	PP/EV523 (7/3)	PE/EV523 (7/3)
The value of α	0.95	1.31	1.50
$D = \gamma_{A-glass} - \gamma_{B-glass} (200^\circ C)$	0.47	1.45	1.92

The interfacial tension $\gamma_{\alpha-\beta}$ was obtained from the surface tension γ_α minus γ_β

样品在二维条件下热处理过程中, 基板界面对体系的影响作用非常重要. 由于界面对体系的远程范德华作用, 有可能导致体系内分散相粒子的粗化规律产生本质的改变. 如表 2 所示, 实验所研究的 PP/EV523、PE/EV523 两个体系, 粗化速度比三维条件下快很多, 且遵守的规律为 $r^3 \sim t^a (a > 1)$. 我们认为, 这是由于体系内两组分对基板(玻璃)界面的润湿性不同(EVAc 优先浸润基板界面), 即两相与基板相互作用大小差异较大而导致. 这一点与我们先前的研究结果一致^[3]. 基板界面与 EVAc 的远程范德华作用导致其粗化速度的大大加快. 而对于 PP/PE 体系, 两组分与基板界面的相互作用大小相近, 组份的选择性析出难以发生, 因此这种体系二维条件下的粗化规律与三维条件并无本质的不同.

所以, 我们得出结论, 基板界面与共混体系中各组分远程范德华作用的差异大到一定程度时, 基板的影响会导致分散相粗化规律的本质性的改变. 这种差异可以用两相与基板界面的界面张力差 $D (D = |\gamma_{\alpha-glass} - \gamma_{\beta-glass}|)$ 来衡量, 由此我们推测可能存在这样一个临界的 D_c 值, 当 $D \geq D_c$ 时, 产生基板诱导相凝聚; 而 $D \leq D_c$ 时, 无基板诱导相凝聚现象, 粗化规律符合一般的粗化机理.

REFERENCES

1 (1) Xie Xuming, Matsuoka M., Takemura K. Polymer, 1992, 33(9): 1996~1999
(2) Xie Xuming, Chen Yue, Zhang Zengmin. Macromolecules, 1999, 32(13): 4424~4429
2 Xie Xuming(谢续明), Hu Wei(胡伟), Chen Yue(陈悦), Xiao Tianjing(肖天晶). Tsinghua Science And Technology, 1996, 1(4): 390~394
3 Xie Xuming(谢续明), Xiao Tianjing(肖天晶), Yang Yong(杨勇). Chemical J of Chinese University(高等学校化学学报), 1998, 19(11): 1864~1866
4 Xiao Tianjing(肖天晶), Xie Xuming(谢续明). J func polymer(功能高分子学报), 1996, 9(4): 501~506
5 Xie Xuming, Xiao Tianjing, Zhang Zengmin, Tanioka A. Journal of Colloid and Interface Science, 1998, 206: 189~194
6 Kong Xiangming(孔祥明), Xie Xuming(谢续明), Xiao Tianjing(肖天晶), Zhang Zengmin(张增民). Acta Polymerica

- Sinica(高分子学报), 1998, (6): 682~688
- 7 Pierre W. Phys Rew Lett, 1991, 66(23): 3000~3003
- 8 Tanaka H. Phys Rew Lett, 1993, 70(18): 2770~2773
- 9 Francis M Mirablla, Jr Jeffrey S Barley. J Polym Sci, Part B, 1995, 33: 2281~2287
- 10 Buckley Crist, Abhijit R Nesarikar. Macromolecules, 1995, 28: 890~896
- 11 Van Krevelen D W. Translated by Xu Yuanze(许元泽), Zhao Delu(赵得禄), Wu Dacheng(吴大诚). Properties of Polymers—Their Estimation and Correlation with Chemical Structure(聚合物的性质——性质的估算及其化学结构的关系). Amsterdam-Oxford-New York: Elsevier Scientific Publishing Company, 1981. 34~55

STUDY OF THE COARSENING PROCESS IN POLYMER MIXTURES MELT WITH DIFFERENT INTERFACIAL TENSION UNDER 2-D CONDITIONS

KONG Xiangming, XIE Xuming, GAO Ning, ZHANG Zengmin

(Institute of Polymer Science and Engineering, Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084)

Abstract The coarsening process of the droplets in two-phase polymer blend system was studied under 2-dimensional conditions using a phase contrast microscope and computer image analyzer. It was found that the substrate (glass) has significant effect on the phase separation and droplets coarsening process. The interfacial interaction(wetting effects)will accelerate the droplets coarsening process when one phase has stronger affinity to the substrate than another phase, and the growth of the droplets radius with time follows $r^3 \sim t^a$ $a > 1$. On the other hand, when there is almost the same interaction between the dispersed phase and the matrix with the substrate, i. e. the two phases have the same wettability to the substrate (such as the system of PP/PE), no effect of the substrate on the coarsening process of the droplets was observed, i. e. the growth law is $r^3 \sim t$ according to Ostwald ripening theory. It is expected that there is a critical value for the interfacial tension between the components of blends under 2-D condition. The growth law of the dispersed phase changes-over above or below the critical point.

Key words Polymer blend, Phase separation, Coarsening, Interfacial tension