

聚苯乙烯/顺丁橡胶共混过程中的相结构*

周家敏 盛京** 张华***

(天津大学材料科学与工程系 天津 300072)

摘 要 利用激光背散射装置结合密炼机对聚合物共混过程进行了在线分析. 以典型完全不相容体系聚苯乙烯/顺丁橡胶为共混体系, 对不同共混速度下结构参数随共混时间及共混条件如剪切速率等的变化进行了详细讨论. 利用扫描电镜与激光背散射在线分析对聚合物共混过程结构参数变化进行了比较, 结果显示聚苯乙烯/顺丁橡胶共混物处于熔融态与处于固态时结构基本相同.

关键词 光散射, 相结构, 分散理论, 在线分析

共混过程中共混组分以颗粒或粉末的形式添加, 然后被迅速加热软化或熔融. 在混炼初期材料某些部分处于高温而具有很大的形变, 同时有些部分处于低温而经历较小的或根本没有形变, 这种特殊状态与共混过程中材料结构发展密切相关^[1~11]. Favis 等^[1~4]在其相关研究中基本得到一致结论: 分散相尺寸的迅速降低主要发生在最初 1.5min 到 2min 当材料处于熔融或软化过程中, 此时材料的结构发生极大的变化. 材料在共混中往往出现薄片状或带状结构, 这一过程常成为研究工作者注意的焦点^[3~7].

Scott^[8]总结出一种结构发展初始化机理, 即分散相组份渗入连续相组分中形成层状或带状分散相, 带状结构随即发展成许多小孔, 孔洞被连续相基质所填充. 当孔洞发展到足够大时由于剪切应力作用开始破裂成不规则小块. 不规则小块继续分裂形成近乎球状的小颗粒, 这一过程通常发生在 2min 内. 在以后的共混过程中, 球状颗粒粒径没有太大变化. Elemans 等^[9~11]则发现层状结构的破裂不是由于结构带中间出现孔洞, 而是直接从边缘撕裂而分离出小块. 这一过程逐渐发展最后导致整个带状结构的消失. 然而以上关于结构发展研究总是处于一种非在线状态, 即在共混进行到一定时间后取样, 然后制样分析.

所谓在线分析是指在聚合物或共混物处于加工、处理或反应过程中对其结构、性能等聚合物固有的特征参数进行跟踪检测并分析这些特征参数的变化及影响其变化原因的分析方法. 使用在线分析方法是了解聚合物在熔融动态过程中结构变化过程最为可靠的研究方法. 但是此法在实施上遇到许多困难, 报道较少.

本文通过对共混设备开出玻璃窗口采用激光背散射方法对共混物进行在线分析, 接收来自熔融共混物的背散射信息, 对散射信号进行相关处理以研究熔融共混过程中共混物结构参数的变化以及这种变化对共混条件的依赖关系, 为研究聚合物熔体动态过程结构及其发展规律提供依据.

* 1996-12-23 收稿, 1997-12-04 修稿; 国家自然科学基金资助课题(基金号 59503007);

** 通讯联系人; *** 现在北京航空材料研究所工作

1 实验部分

材料:顺丁橡胶(PcBR,高顺式,门尼粘度 45,密度 0.901)、聚苯乙烯(PS, $\overline{M}_w=5.8\times 10^5$, $\overline{M}_n=2.7\times 10^5$,密度 1.05)均为北京燕山石化公司产品.

共混:共混物组成及混炼条件见表 1,混炼设备为密炼机(SXX-30 扭矩流变仪,上海轻机模具厂),加料后混炼温度曲线见图 1,混炼温度 180℃.

Table 1 Blending condition on-line	
Blend	PS/PcBR = 80/20(W/W)
Rotational speed(rpm)	30, 42, 56, 76, 87
Mixing time(min)	1, 2, 3, 4, 5, 6

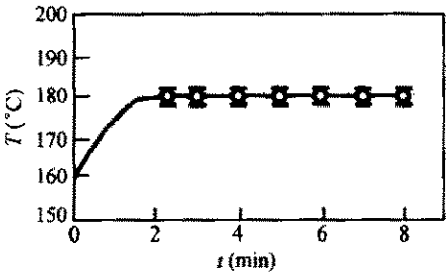


Fig. 1 Temperature varies during processing

在线分析:在密炼机前板开窗口(见图 2),并配置光散射在线分析系统(本实验室制)进行连续时时采集散射数据,尔后用计算机处理.在线分析仪详细介绍见参考文献[12].

分段混炼条件:密炼机转速 56rpm 时,混炼时间分别为 1、2、3、4、5、6min;混炼时间为 6min,转速分别为 30、42、56、76、87rpm,并在线分析系统采集数据.共混样品经模压机在 180℃下模压成 1mm 薄片,模压时间 6min,供电子显微镜观察用.

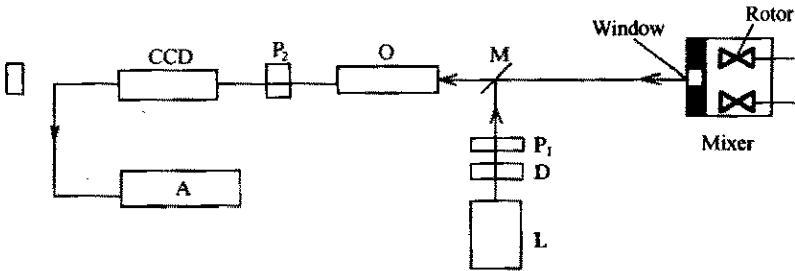


Fig. 2 The scheme of on-line system connected to mixer

扫描电子显微镜观察:将 1mm 厚薄片放入液氮中冷冻 30min,迅速取出并脆断.将断裂面浸入环己烷中刻蚀 10s 后立即取出并用纯水冲净残留在试样表面的环己烷.刻蚀试样在室温下自然干燥 12h 后再在室温真空干燥 6h 以确保试样表面干燥.

2 结果与讨论

激光背散射信息的正确测定与处理已有相关实验给出证明^[12],由于背散射光无须穿透散射介质,实验证明这种方法用于对共混过程在线分析的研究具有其它方法无可代替的优越性.图 3 为聚苯乙烯/顺丁橡胶(80/20 wt/wt)共混物在不同转速下共混过程在线分析得到的分散相尺寸随共混时间变化关系,相关距离和平均弦长由 Debye-Beuche 光散射统计理论得到^[13],曲线 1 至曲线 5 分别对应密炼机转速 30rpm、42rpm、56rpm、76rpm、

87rpm. 从图中可见曲线 1、2(转速较低 30rpm、42rpm)对应分散相粒径(平均弦长)依时间变化下降较慢,且短时间内(如第一分钟时)分散相分散也慢;曲线 3、4、5 则完全不同,表现出高转速下共混过程中分散相尺寸的迅速降低. 最终分散相尺寸比前者(曲线 1、2)小得多. 就曲线 3、4、5 相互比较看最终分散相尺寸相差不大,但分散相降低过程有所不同.

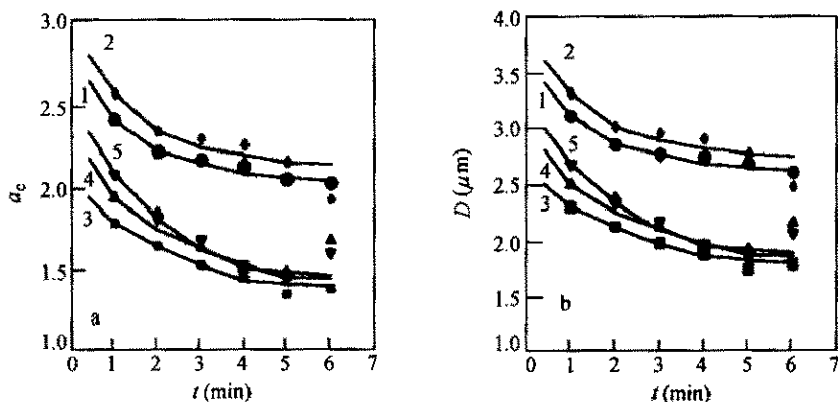


Fig. 3 Variation in relative corrected correlation distance (a) and mean chord length (b) with time for blending process

Rotational speed is given by: 1, 30rpm 2, 42rpm 3, 56rpm 4, 76rpm 5, 87rpm

图 4 为 PS/PcBR=80/20 共混物在共混转速 56rpm 下混炼, 不同时间出料后得到的扫描电镜图象, 右边为分散相对应尺寸分布. 比较图 3 中对应于共混 1min 时分散相尺寸(平均弦长), 两者计算结果基本接近, 共混物分散相尺寸从宏观到微观的降低发生在共混 1min 前. 到 1min 时分散相已达到微米级尺度, 此后分散相尺寸还在减小直至 3min 后达到平衡. 参考图 1, 分散相尺寸的显著降低发生在共混料温度不稳定阶段, 这就是多数研究中提出的软化与熔融阶段^[1-4]. 其后随共混时间延长, 分散相尺寸降低缓慢, 但尺寸分布趋向均匀. 分散相边缘光滑, 表现出两相不相容性. 由于剪切力作用, 分散相被拉伸变形以至撕裂成更小颗粒, 即分散相分散过程具有图 5 所示发展机理^[11].

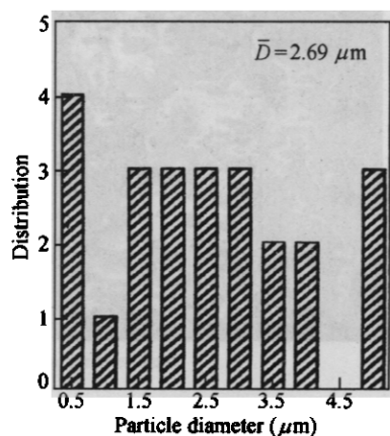
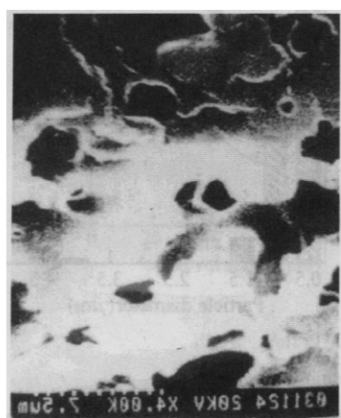
按照 Helfand 等对界面的研究^[14], 聚苯乙烯与顺丁橡胶间也是存在粘结力并有一定界面层的, 可能是高剪切力导致两不相容分子间互相渗透而产生了一定的界面层, 这正是聚苯乙烯/顺丁橡胶具有动力学相容区的表现^[15].

根据图 4, 聚苯乙烯/顺丁橡胶共混过程中分散相渗入连续相组分中被拉伸变形, 分散相的破裂是从边缘撕裂而分离出小块, 这一过程逐渐发展最后导致整个带状结构的消失, 即具有如图 5 所示发展机理. 按照这一机理, 通过理论计算可以得到下面的方程式:

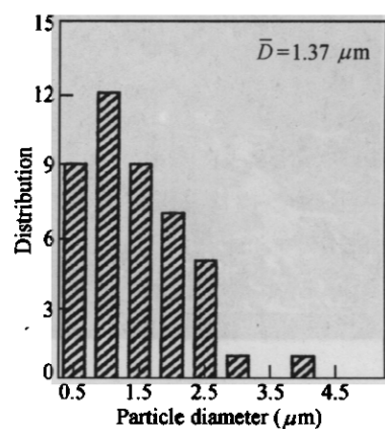
$$\bar{R} = \frac{(12/\pi) p \sigma \phi_d}{\eta \dot{\gamma} - (4/\pi) p \phi_d E_{dk}} \quad (1)$$

式中 $\bar{R}$ 为分散相平均粒径; ϕ_d 为分散相含量(体积分数); σ 为分散相界面张力; E_{dk} 为分散相破碎能; η 为连续相(基质)粘度; $\dot{\gamma}$ 为剪切速率; p 为有效碰撞几率. 由此可见, 当 η 上升, $\dot{\gamma}$ 加大或降低 ϕ_d 、 σ 及 E_{dk} 时, 都使 $\bar{R}$ 减小, 提高分散效果.

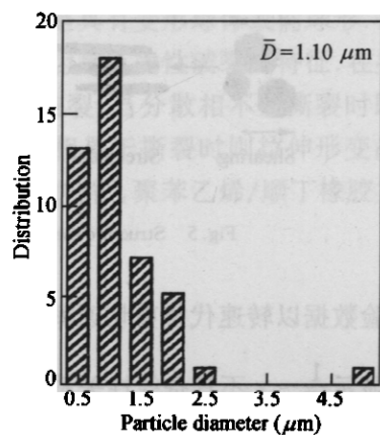
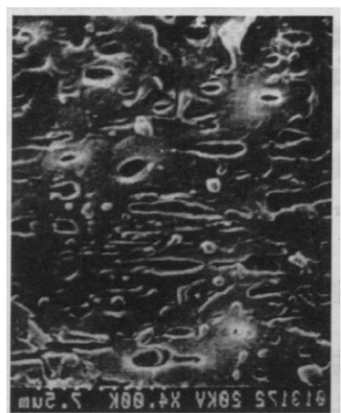
按理论关系式 $1, \frac{1}{R} \sim \dot{\gamma}$ 应具有线性关系, 考虑剪切速率与密炼机转速有正比关系,



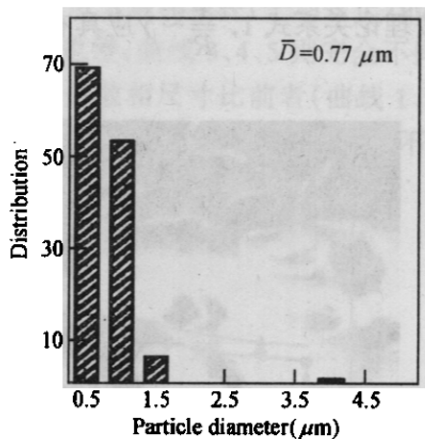
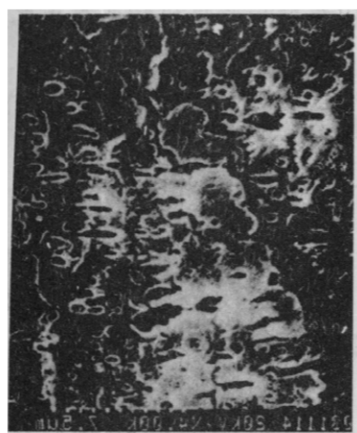
(a) 1min



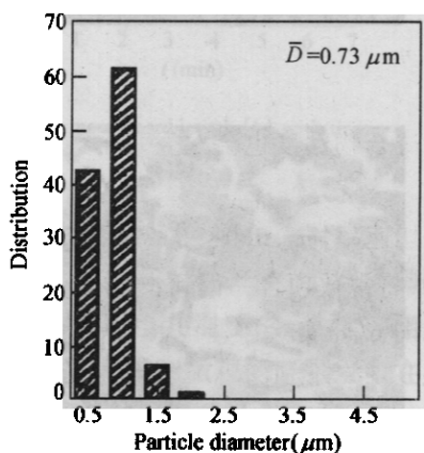
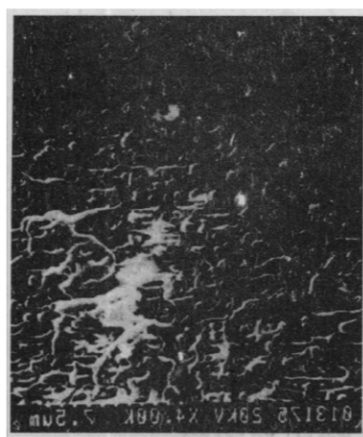
(b) 2min



(c) 3min



(d) 4min



(e) 5min

Fig.4 SEM graphs of different time (56rpm) and distributions of particle diameter

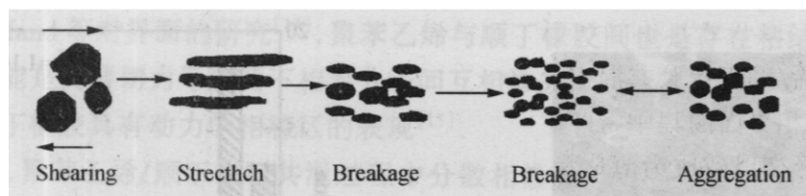
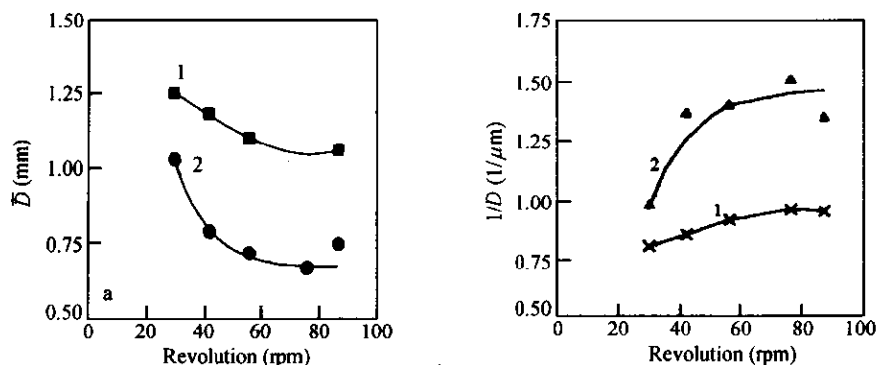


Fig.5 Structure mechanism evolution of polymer in blending processe

这里实验数据以转速代替剪切速率作 $\frac{1}{R} \propto \text{rpm}$ 处理如图 6 所示, 在线分析数据与电镜分析结果显示 $\frac{1}{R} \sim \dot{\gamma}$ 不具备线性关系. 有关共混条件对共混物结构参数的影响曾有较多研究, 如吴守恒^[16]通过研究得出分散相尺寸 $\bar{R}$ 依赖性如下: $\dot{\gamma} \eta_m \bar{R} / G = 4p^{\pm 0.84}$ (2)

其中 $\dot{\gamma}$ 为剪切速率, $\bar{R}$ 为分散相颗粒平均半径, G 为界面张力, η_m 为基质相粘度, $p =$

Fig. 6 Polt of $\bar{D}$ and $1/\bar{D}$ against revolution for the blend

1. Data of on-line; 2. Data of SEM

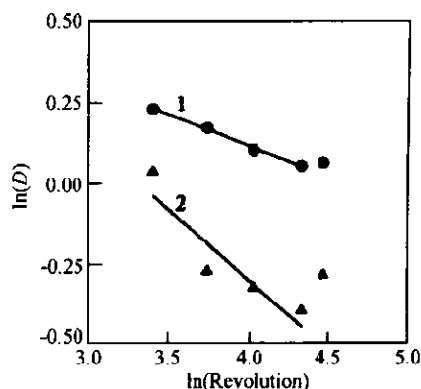
η_d/η_m , η_d 为分散相粘度, $\pm$ 表示当 $p > 1$ 时取正号, 当 $p < 1$ 时则取负号. 实验证明, 在剪切速率改变时聚合物粘度也会发生变化: $\eta = \eta_0 \dot{\gamma}^\beta$

(3)

$\dot{\gamma}$ 为剪切速率, $\eta_0, \beta (0 < \beta < 1)$ 为常数, 将(3)代入(2)并将常数项合并得到: $\bar{R} = k \dot{\gamma}^\beta$

(4)

以图 6(a) 实验数据作 $\ln(\bar{R}) \sim \ln(\text{rpm})$ 处理如图 7, 只在较低速率下有此线性关系, 在较大的剪切速率下分散相尺寸对剪切速率的对数关系偏离直线. 表明上述分散相尺寸随剪切速率变化关系(式 2)不是在所有剪切速率范围内都相符合, 而是有一定的极限范围.

Fig. 7 Polt of $\ln(\bar{D})$ against $\ln(\text{revolution})$ for the blend

1. Data of on-line; 2. Data of SEM

扫描电镜微观结构分析表明熔融共混过程

中分散相撕裂前并不产生薄片状或带状结构, 多数情况是具有变形球体或椭球形. 可以设想这里聚苯乙烯/顺丁橡胶共混中分散相颗粒的破裂行为具有脆性破裂的特征. 在共混过程中, 应力在两相界面的集中将产生两种作用: 形变与破裂. 当分散相不易撕裂时即容易被拉伸而产生形变以致成为薄片状或带状结构; 当分散相易于撕裂时则拉伸形变占次要地位, 即分散相形变不很大就产生破裂, 具有脆性破裂的特征, 聚苯乙烯/顺丁橡胶共混分散过程属于后种情况.

REFERENCES

1. Favis B D. J Appl Polym Sci, 1990, 39: 285 ~ 300
2. Scott C E. Phd Thesis, University of Minnesota, 1990
3. Scott C E, Macosko C W. Polym Bull, 1991, 26: 341 ~ 348
4. Sundararaj U, Macosko C W, Rolando R J, et al. Polym Eng Sci, 1992, 32: 1814 ~ 1823
5. Shih C K, Tynan D G, Denelsbeck D A. Polym Eng Sci, 1991, 31: 1670 ~ 1673

- 6 Lindt J T, Ghosh A K. *Polym Eng Sci*, 1992, 32:1802~1813
- 7 Scott C E. Phd Thesis, University of Minnesota, 1990
- 8 Chris E Scott, Christopher W Macosko. *Polymer*, 1995, 36(3):461~470
- 9 Elemans P H M. Phd Thesis, Eindhoven Univ Tech, Netherlands, 1989
- 10 Taylor G I. *Proc R Soc(A)*, 1959, 253:313~321
- 11 Chen Yaoting(陈耀庭). *Rubber Industry(橡胶工业)*, 1982, 11:30~35
- 12 Zhou Jiamin, Sheng Jing. *Polymer*, 1997, 38:3727~3731
- 13 Xu Mao(徐懋), Application of Scattering and Birefracton on the Study of Polymer Morphology(散射和双折射方法在高聚物结构研究中的应用). Beijing: Publication of Science & Technology, 1983
- 14 Helfand E, Tagami Y. *J Polym Sci, Part B*, 1971, 9:741; *J Chem Phys*, 1971, 56:3592; 1972, 57:1812~1813
- 15 Hashimoto T, Sasaki K, Kawai H. *Macromolecules*, 1984, 17:2812~2818
- 16 Wu S. *Polym Eng Sci*, 1987, 27:335~343
- 17 Taylor G I. *Proc Roy Soc A*, 1934, 146:501~523
- 18 Tomotika S. *Proc Roy Soc A*, 1935, 150:322~337; 1936, 153:302~318

THE EVOLUTION OF MORPHOLOGY ON BLENDING OF POLYSTYRENE/POLY(*cis*-BUTADIENE)

ZHOU Jiamin, SHENG Jing, ZHANG Hua

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

Abstract The on-line analysis on morphology for immiscible polymer blends during molten processing has been completed by small angle light backscattering. A typical polymer system, as poly(*cis*-butadiene) rubber is used. The structure evolving with change of blending time and different blending speeds was discussed. The structure parameters of blend, as correlation distance a_c and mean chord length D , with on-line system were calculated, and the mean size of disperse phase in the blend was calculated by scanning electron microscope. The variation of mean size of disperse with mixing time was similar to the result of the correlation distance a_c and mean chord length D . And some theories were used to analyze experiment data.

Key words Light scattering, Phase morphology, Comminution theory, On-line analysis