

聚烯烃共混物分散相尺寸梯度分布形态 形成速度影响因素的研究*

孔祥明 谢续明** 肖天晶 段建华 张增民

(清华大学化学工程系高分子研究所 北京 100084)

摘 要 研究了聚烯烃高分子共混物的初始相形态及相间界面张力的改变对退火热处理条件下共混物分散相尺寸分布梯度形态形成速度的影响. 通过控制共混物共混过程中 Brabender 转子的转速来控制共混物所受的剪切力大小, 可达到控制共混物初始相形态的目的. 通过 SEM 电镜观察相形态, 并利用计算机图象分析仪得到分散粒子的粒径及其分布数据. 研究表明, 转子转速越大, 即共混物所受的剪切力越大, 分散相初始粒径越小, 且分散也越均匀. 初始粒径较小的样品退火后形成梯度的速度相对较快.

选用体系聚丙烯(PP)/乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVAc)、聚乙烯(PE)/EVAc 及改变 EVAc 中的醋酸乙烯酯(VAc)含量与 PE 共混对比研究了不同相界面张力对梯度化速度的影响. 结果表明, 上述各体系退火热处理后均可形成梯度相形态, 且相间界面张力越大, 高分子共混物中梯度相形态形成速度也越快.

关键词 聚乙烯, 聚丙烯, 乙烯-醋酸乙烯酯无规共聚物(EVAc), 梯度相形态, 界面张力

为了获得综合性能优越的聚合物材料, 除了合成新的聚合物外, 高分子共混改性便是最有效的途径之一. 聚合物共混物的形态结构决定了其性能. 所以, 研究影响共混物相形态形成的因素对于调控共混体系的相形态, 进而控制共混物的性能都有重要的指导意义.

过去的研究中, 我们对共混物梯度相形态形成的影响因素进行了一系列的研究^[1~3]. 所谓梯度高分子材料是指组成或结构在某个方向上呈梯度变化的高分子材料. 研究中发现, PP/EVAc 共混体系, 在适当条件下, 通过简单热处理就能使体系内分散相 EVAc 粒子在基体 PP 中的粒径分布呈现从样品中心至表面由小到大的梯度分布, 分散相浓度也由低到高随之梯度化. 通过对这个现象的研究, 我们发现, 共混体系梯度化过程主要由两个阶段控制, 即共混体系的分散阶段及均匀分散体系的聚结阶段. 其中, 共混体系均匀分散是形成梯度相形态的前提条件. 前期研究已经探讨了梯度相形态形成的一些影响因素, 发现热处理温度提高, 体系梯度化速度加快; 热处理时间延长, 梯度化程度提高; 分散相粘度只有在与连续相粘度接近或略大时, 热处理后才能形成良好的梯度相形态. 这种分散相尺寸梯度分布的形成原因, 研究认为是由于基板与共混体系组分间的浸润作用导致基板附近的分散相粒子生长, 而后分散相粒子依据 Lifshitz-Slyozov 理论的蒸发-凝聚机理粗化长大, 在这个过程中逐渐形成梯度形态.^[2,4,5]

* 1997-09-29 收稿, 1998-01-20 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

众所周知,无论是共混体系的分散过程,还是分散相粒子的聚结长大过程,界面能(界面张力)都起到了主要作用.界面张力是分散相粒子聚结长大及扩散的主要驱动力.无疑,界面能(界面张力)对高分子共混物梯度相形态的形成会有较大的影响^[6].界面张力是指界面上引起界面收缩的单位长度上的力,界面能则有两个意义:(1)比界面能(单位面积的界面能),是指体系增加 1m^2 界面所需要的能量.比如组分相同的多组分体系,则比界面能相同,组分不同的多组分体系比界面能不同.而且,一般来讲多组分多相体系的相容性越差,比界面能就越大.也就是说,比界面能与体系的相容性有关.本文通过选用相容性不同的两相体系来改变两组分间的界面张力,从而研究了两相间界面张力的改变对梯度化过程的影响;(2)体系总界面能,即比界面能乘以体系总表面积.对于相同体系,总表面积越大,则体系的总界面能越大.本文通过改变共混过程中共混物所受的剪切力大小从而改变了体系内分散相的分散状况,这样便得到了一系列总界面能不同的共混体系,从而探讨了改变初始分散来改变体系总界面能对共混物梯度化过程的影响.

1 实验部分

1.1 原料

聚丙烯 PP(FA410):日本昭和电工公司生产, $MI = 7.2\text{g}/10\text{min}$; 高密度聚乙烯 HDPE(2200J):燕山石化公司生产, $MI = 5.8\text{g}/10\text{min}$; 低密度聚乙烯 LDPE(1F7B):燕山石化公司生产, $MI = 5.8\text{g}/10\text{min}$; 乙烯-醋酸乙烯酯(EVAc):三井杜邦公司生产的 EV523 ($VAc\% = 33\%$), $MI = 14\text{g}/10\text{min}$; EV550 ($VAc\% = 14\%$), $MI = 15\text{g}/10\text{min}$.

1.2 制样

170°C 下将 PP(PE)与 EVAc 以 7/3 的比例干混后于 Brabender 中熔融共混,至扭矩不再降低为止,出料.改变 Brabender 转子转速便可制得不同初始相形态的共混物.取适量的共混物放入聚酰亚胺(PI)膜衬垫的 1mm 厚的模具中. 220°C 下预热 5min 后模压成片,并在此温度下退火一定时间后迅速置于冷水中淬冷制得样片.

1.3 测试

将未经热处理及热处理后的共混物样品在液氮中冷冻 30min 后,在液氮氛围的保护下断面切片, 60°C 下用四氢呋喃(THF)刻蚀断面 1h ,除去 EVAc,干燥后镀金.利用 S-450 型扫描电子显微镜(SEM)进行相形态观测.以 MAGISCAN-2A 型计算机图像分析仪对所得 SEM 照片进行图象分析,得粒子分布数据.

2 结果与讨论

2.1 初始相形态对梯度化过程的影响

2.1.1 共混过程中不同转子转速下的初始相形态 初始相形态,即共混后未经热处理的共混体系相形态.共混时 Brabender 转子转速不同会对共混体系的初始相形态有一定影响.通过对未经热处理的各 PP/EVAc(EV550)共混样品断面的 SEM 照片进行分析,可得到初始分散粒子的平均粒径及其分布情况的数据(30rpm 、 45rpm 和 60rpm 的初始平均粒径分别是 $1.91\mu\text{m}$ 、 $1.68\mu\text{m}$ 、 $1.47\mu\text{m}$;粒径分散度分别是 $1.27\mu\text{m}$ 、 $1.05\mu\text{m}$ 、 $0.72\mu\text{m}$).

从上面的数据可看出,随着共混过程转子转速的提高,PP/EVAc 共混物中分散相

(EVAc)粒子的平均粒径逐渐减小,粒径分散度减小,即粒子分布越趋细密、均匀.在低转速(如 30rpm)下共混时,所得的共混样品中分散相粒子粒径大小差别较大,即存在大粒子,也有较小粒子存在,且平均粒径较大.而当在较高转子转速下(如 60rpm)共混时,粒子粒径大小均匀,且平均粒径较小.这主要是由于随着转子转速的提高,共混体系所受剪切力增大而导致的.这样,我们便可通过改变共混过程转子转速来获得具有不同初始相形态的共混物,也即获得了总界面能不同的体系.显然转子转速越大,粒子平均粒径越小且越均匀,则体系总界面能更高,处于更不稳定的状态.所以,通过改变共混过程中的转子转速,可以达到控制共混物初始相形态的目的.

2.1.2 梯度相形态的研究 图 1 分别给出了不同转子转速下(30rpm, 60rpm)共混物热处理后样品断面的 SEM 照片.

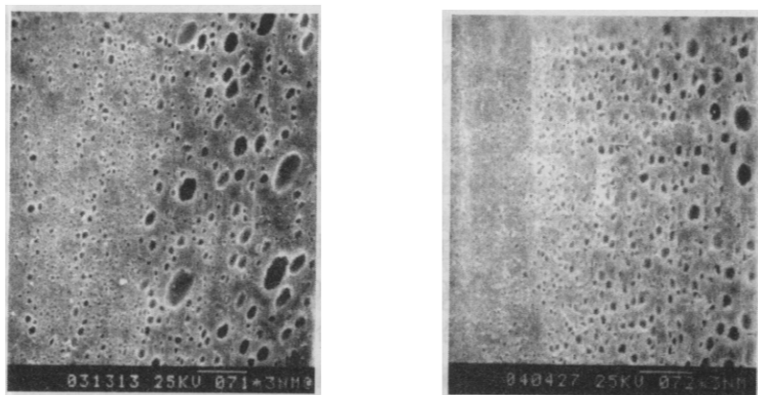


Fig.1 SEM micrograph(200 times)of the 70/30 PP/EVAc blends mixed with different rate of the Brabender rotor a)30rpm, b)60rpm

从照片可看到,二者均可形成梯度相形态,但其相形态还是有较大差别的.当共混转子转速为 30rpm 时,热处理后样品断面的基本趋势是靠近表面的分散相粒子长得较大,位于中心粒子偏小;但从表面到中心的梯度并不十分明显;且靠近表面有大粒子,也有小粒子存在,即粒径的分散度较大,而靠近中心处也有长得比较大的粒子.转子转速增大至 60rpm 时,热处理后样品断面的梯度相形态则非常明显,粒子从中心到表面呈良好的梯度形态,且靠近表面的粒子均较大,而中心处粒子分散仍很细小、均匀.

将 SEM 照片从样品中心到表面均分为五等分,对每等分进行图象分析,结果如图 2 和 3 所示.图 2 是热处理后靠近样品表面的粒子平均粒径 $R_{表}$ 与中心处平均粒径 $R_{中}$ 之比随转子转速的变化图. $R_{表}/R_{中}$ 可反映粒子粒径长大的速度.从上图可见,随共混过程转子转速的提高,粒子长大速度增大.

从五个等分区域内分散相粒子所占相对面积 A (相对面积是指分散相在各等分区域所占面积与中心区域所占面积之比)随其距样品中心距离的变化来看(图 3),共混物样品中分散相粒子所占的面积也是随与中心的距离而呈梯度变化的.用 $A_{表}/A_{中}$ 可描述分散相组分的定向迁移速度.由图 3 可见,转子转速越大,迁移速度也越大.说明热处理过程中,体系的分散相粒子间相互碰撞、聚结长大的同时,分散相组分向样品表面作定向迁移.

梯度相形态形成的原因初步认为是由于基板对相分离的诱导作用及分散相的蒸发-

凝聚机理造成的.有关机理可以参见文献^[4-7],此处不详细阐述.

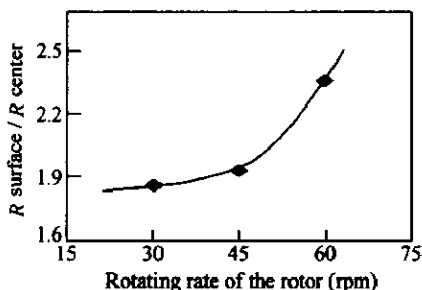


Fig.2 Radius ratio of EVAc particles in the surface and center section vs rotating rate of the rotor

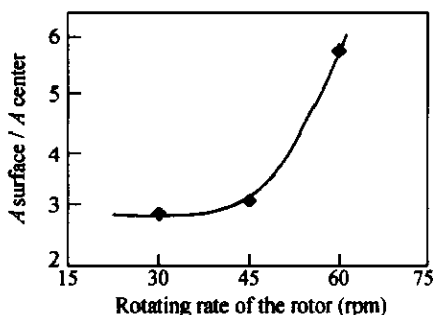


Fig.3 Relative occupied area ratio of EVAc phase in the surface and the center section after annealing vs rate of the rotor

综合以上结果,可见无论用分散相粒子从样品中心到表面的长大速度还是用分散相组分向样品表面的定向迁移速度来描述梯度化速度,都可以得出以下结论:在所研究的样品中,分散相粒子较小且分散均匀的共混样品,热处理过程中梯度化速度为快.

上述现象可分析如下:若转子转速太小,则共混物初始分散不够均匀,分散相粒子粒径大小不一,不能满足梯度相形态形成必须是均匀分散的基本前提(如 30rpm).故不能形成良好的梯度相形态.也可预见,当转子转速过大时,由于粒子分散过细,一定时间内要得到较充分长大的粒子也不易.故适当大小的粒径对于粒子之间的相互迁移、碰撞、并合起较大的作用.一般来讲,共混体系中粒子的碰撞长大仅仅在两个粒子半径范围内有效.故粒间距大于 $R_1 + R_2$ 时,比较难以发生碰撞(吸引)而长大.在所研究的样品中,当粒子粒径较小时,其表面处分散相平均浓度高,即化学势高,则分散相组分向大粒子表面的迁移的驱动力大.即分散越细的体系整体能量越高,越处于不稳定的状态.梯度化是一个物质由高能区向低能区传递而导致体系整体能量降低的过程.所以,在所研究的样品中分散越细的体系梯度化速度较快,这可能是较合适的粒径.

可见,初始相形态对梯度化过程有很大的影响.在所研究的样品中,初始分散密、均匀,则形成梯度相形态的速度快,且梯度形态良好.

2.2 界面张力对梯度化速度的影响^[7,8]

体系内各相间的界面张力不同,则其分散相粒子粗化长大的驱动力不同,也会影响到梯度化的速度.实验对 PP/EVAc、HDPE/EVAc 两体系(其中 EVAc 均是 EV550,共混时转子转速均为 45rpm,初始粒径分别为 $1.68\mu\text{m}$, $0.81\mu\text{m}$)热处理后样品断面进行了 SEM 照相分析(如图 4).发现,两共混体系经热处理均可形成梯度相形态,即分散相 EVAc 粒子从样品中心到表面粒径逐渐增大,含量逐渐增多,呈梯度分布.但从图 5 可见,PP/EVAc 体系的梯度化速度要远大于 HDPE/EVAc 体系.这一点主要是由于两体系中相间界面张力不同导致的.显然,PP 与 EVAc 的相容性要低于 HDPE 和 EVAc 的相容性,则 PP/EVAc 体系内的相间界面张力要大于 HDPE/EVAc 体系,即其粒子粗化驱动力大.而梯度化现象是伴随粗化过程发生的,粒子长大的驱动力也驱动着梯度过程的进行.所以界

面张力越大,梯度化速度快。

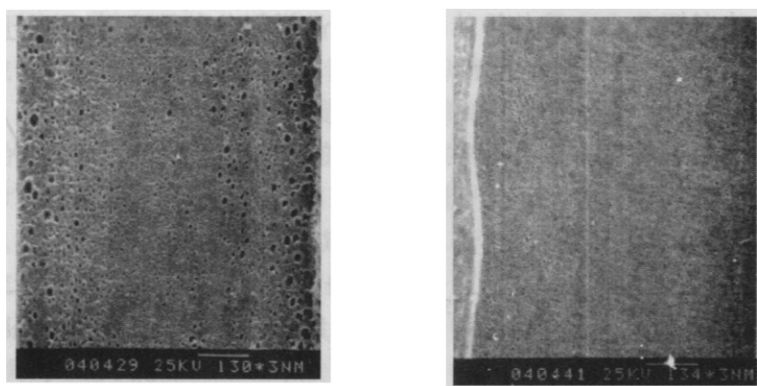


Fig. 4 SEM micrograph(100 times) of the 70/30 blends
(a) PP/EVAc, (b) PE/EVAc annealed at 200°C for 60min

上述结论也可从下述另一个实验中再次得到验证. 采用 VAc 含量不同的 EVAc(如 EV550, EV523)分别与 LDPE 共混(初始粒径分别为 $0.93\mu\text{m}$, $1.17\mu\text{m}$). 这样, 由于 VAc 含量不同导致了 EVAc 与 PE 的相容性不同. VAc 含量越大, 两组分的相容性越差, 则界面张力越大. 从而也得到了界面张力不同的体系. 图 6 显示了不同 VAc 含量的 EVAc (EV550 VAc 含量为 14%, EV523 VAc 含量为 33%)分别与 LDPE 制得共混样品, 热处理

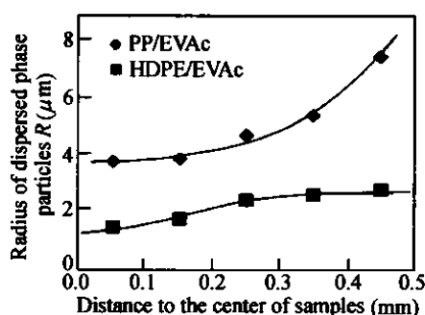


Fig. 5 Radius of EVAc particles vs the distance to the center of the samples annealed at 220°C for 60min in two different blends

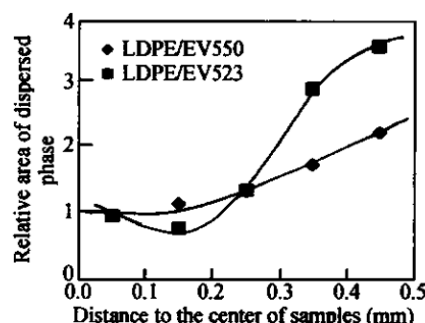


Fig. 6 The relative area of dispersed phase vs the distance to the section in two different blends

后分散相由样品中心到表面所占相对面积的变化图. 可见, 由于 EV523 中 VAc 含量大于 EV550, 则其与 LDPE 的相容性低于后者, 即共混体系内界面张力更大, 也就是并合、粗化的驱动力更大, 所以热处理过程中分散相定向迁移的速率大. 可见, 界面张力对梯度相形态形成也有很大的影响. 界面张力越大, 则梯度化速度越快。

综上所述, 具有适当相容性和适当初始粒径的共混体系, 在一定条件下形成梯度相形态的速度为快。

REFERENCES

- 1 Xie Xuming(谢续明), Hu Wei(胡伟), Chen Yue(陈悦), et al. Journal of Tsinghua Science and Technology, 1996, 1

(4):390~394

- 2 XIE Xuming, Masami Matsuoka, Kenji Takemura. *Polymer*, 1992, 33(9):1996~1998
- 3 Duan Jianhua(段建华), Xie Xuming(谢续明). In: Chinese Chemical Society(中国化学会), Symposium on Polymer Physics(高分子物理学学术报告会论文集). Zheng Zhou(郑州):1993. 47~48
- 4 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
- 5 Xie Xuming(谢续明), Xiao Tianjing(肖天晶). Symposium on Polymer science(全国高分子学术论文报告会论文集). He Fei(合肥):1997. 77~78
- 6 Xie Xuming(谢续明), Yang Yong(杨 勇). In: Chinese Chemical Society(中国化学会), Symposium on Polymer Science(全国高分子学术论文报告会论文集), Guang Zhou(广州):1995. 752~753
- 7 Xie Xuming, Xiao Tianjing, Zhang Zengmin. *J Colloid and Interface Science*, 1998, 206:189~194
- 8 Xiao Tianjing(肖天晶), Xie Xuming(谢续明), *J Func Polymer(功能高分子学报)*, 1996, 9:501~506

STUDY ON THE FORMATION RATE OF GRADIENT PHASE MORPHOLOGY IN THE POLYMER BLENDS

KONG Xiangming, XIE Xuming, XIAO Tianjing, DUAN Jianhua, ZHANG Zengmin

(*Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084*)

Abstract The effects of the initial phase morphology and interfacial tension were investigated on the formation of gradient morphology in the polymer blends. For the same blends system, different initial phase morphology can be obtained by changing the rotating rate of the rotor during mixing. By means of scanning electron microscope (SEM), the morphologies of the polymer blends before and after annealing were examined. Computer Image Analyzer was also applied to get the information about the radius and distribution of the dispersed phase. It was found that the initial diameter of the dispersed phase particles decreased with increasing the rotating rate of the rotor. After annealing for a certain time, the blend system with smaller initial dispersed particle size shows faster speed for the formation of gradient morphology. However, if the initial particle size is too small, it could be predicted that the formation of gradient morphology is difficult during a certain period of time. So it is expected that there is an optimum initial diameter for the formation of gradient morphology. The blend systems with different interfacial tension can be got through blending PP/EVAc, PE and EVAc with various VAc contents. It was found that all the blend systems could form gradient morphology under certain annealing conditions. The larger the interfacial tension in the blends, the faster the formation speed of gradient morphology. Interfacial tension as the driving force for dispersed phase droplet coarsening plays an important role in the formation of gradient morphology.

Key words Polypropylene, Polyethylene, Ethylene-vinyl acetate copolymer blends, Interfacial tension, Gradient morphology