

多相聚合物体系熔体动态过程中相形成与发展* ——PS/PcBR 非相容体系的扫描电子显微镜图样分析

原续波 盛京** 李晓战 李加深 蔡志江

(天津大学材料科学与工程学院 天津 300072)

摘 要 以连续共混过程间歇出料法研究了 PS/PcBR 非相容体系共混过程中的扫描电子显微镜图样演化过程,从平均粒径、特征长度 Δ 和平均特征长度 Δ_m 多个方面讨论了非相容体系的共混过程,并以标度函数 $P(\Delta/\Delta_m)$ 证明非相容体系共混过程在一定时间和空间范围内具有自相似性,且分形维数 D 可以作为一个参数描述熔体动态过程。

关键词 聚合物合金, SEM 图样分析, 特征长度, 分形

聚合物共混是聚合物改性和制备崭新性能高分子材料的重要手段。聚合物共混过程极大地影响着材料的力学性质,有关共混过程中聚合物结构发展已有很多报道^[1~6]。对于聚合物共混体系而言,图样实质上就是浓度或取向等物理量在空间上的分布及其时间演化,共混过程中高分子相的图样形成和选择对应于高分子材料的形态形成与控制。由于高分子材料的物理、机械性能与体系中的形态有着十分密切的关系,因此,高分子体系中的图样(形态)生成及其动力学早已引起高分子材料科学家的广泛重视^[7~11]。但是,对聚合物熔体动态过程中图样研究并不多。本文以连续共混过程间歇出料法研究了 PS/PcBR 非相容体系共混过程中的扫描电子显微镜图样演化过程,并以分形理论对共混过程进行了探讨。

1 实验

1.1 实验原料

顺丁橡胶(PcBR, $\rho = 0.90 \text{ g/cm}^3$, 门氏粘度 $\eta = 4.5$)、聚苯乙烯(PS, $\rho = 1.05 \text{ g/cm}^3$)由北京燕山石化公司提供;环己烷(分析纯)购自天津市化学试剂批发公司;无水乙醇(分析纯)为天津南开大学分校特种试剂实验厂产品。

1.2 共混物制备

分别按 PS/PcBR 配比为 70/30 和 50/50 称取原料,并将橡胶分割成小颗粒,于相矩流变仪(XSS-30, 上海轻机模具厂)上混炼,混炼温度 $180 \pm 1^\circ\text{C}$, 转速 32rpm。在一定共混时间点(PS/PcBR

= 70/30; 1、2.5、4、6、8、10min, PS/PcBR = 50/50; 1、2、3、4、5、7、10min)由加料口取出少量熔融料,迅速投入冰水中。

1.3 扫描电子显微镜(SEM)

用日本产 HITACHIX-650 型扫描电子显微镜对共混过程中取出的试样进行观察。试样作如下处理:1)用液氮冷冻 40min,在低温下迅速脆断;2)将断裂表面浸入环己烷中,刻蚀 60s 后立即取出,先用无水乙醇再用大量水洗去表面残留的环己烷,自然干燥 1 天;3)试样在真空干燥机中 70°C 下干燥 4h;4)将断面喷涂金-钼合金,置于 SEM 下观察。

1.4 SEM 照片图样处理

1.4.1 图样处理及粒径统计 SEM 照片是一种立体带阴影的灰度图象,按灰度大小从黑(0)到白(255)分为 256 个等级。以 VIPAS 图象处理系统(北京大恒公司)采集 SEM 照片,针对不同区域设定一定阈值(必要时对某些不清楚的边界部分作修定),对图象二值化,将共混物照片中不同的两个相区分开来,并保持二值化图象与原始图象的相区分布良好吻合。对分散相进行粒径计算,得到粒径平均值。

1.4.2 平均特征长度 Δ_m 及标度函数 $P(\Delta/\Delta_m)$ 的确定^[11] 将 SEM 照片数值化图象进行二值化处理,将共混物照片中不同的两个相区分开来,得到不同组成、不同加工时间相分布图样。求取图样 Δ_m 和 $P(\Delta/\Delta_m)$ 。其原理为:定义二值化图样中分散相黑色区域在某一位置的某一

* 2000-05-08 收稿, 2000-10-01 修稿; 国家自然科学基金重点基金(基金号 59733070)资助项目; ** 联系人

方向(X 或 Y)上跨越的距离为特征长度 Λ , 从 X 和 Y 方向分别对二值化图样的分散相黑色区域进行扫描, 得到 Λ 的空间分布. Λ 的概率密度函数 $P(\Lambda)$ 为:

$$P(\Lambda) = N(\Lambda) / \int N(\Lambda) d\Lambda \quad (1)$$

$N(\Lambda)$ 为 Λ 出现的频率. 进一步可定义标度函数 $P(\Lambda/\Lambda_m)$ 以分析加工过程图样演化的分形特征.

$$P(\Lambda/\Lambda_m) = P(\Lambda) \Lambda_m / c \quad (2)$$

其中 c 为常数, Λ_m 为平均特征长度, 定义为:

$$\Lambda_m = \int \Lambda P(\Lambda) d\Lambda \quad (3)$$

以 $P(\Lambda/\Lambda_m)$ 对标准化特征长度 Λ/Λ_m 作图, 可以比较标度函数 $P(\Lambda/\Lambda_m)$ 在不同加工时间的形状, 从而分析加工过程图样演化的自相似性.

2 结果与讨论

2.1 共混过程形貌结构 SEM 分析

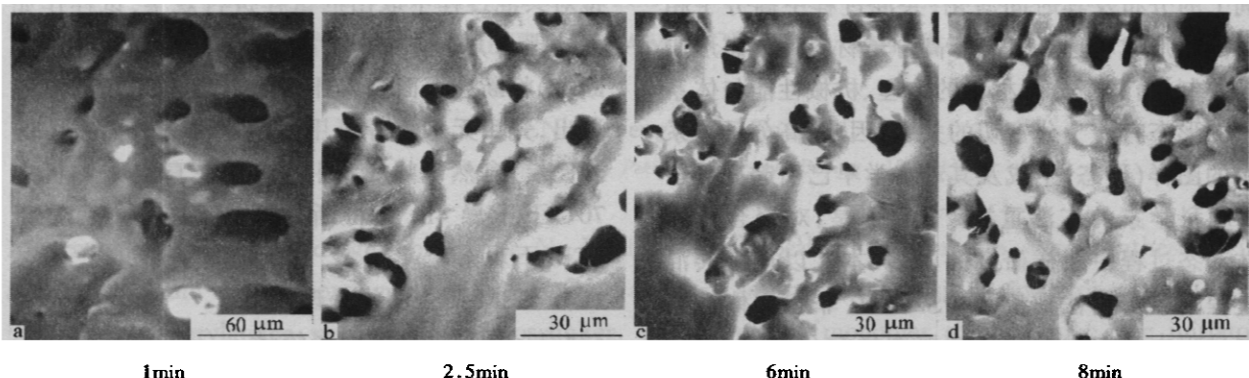


Fig. 1 SEM patterns of PS/PcBR(70/30) immiscible blends during melting mixing

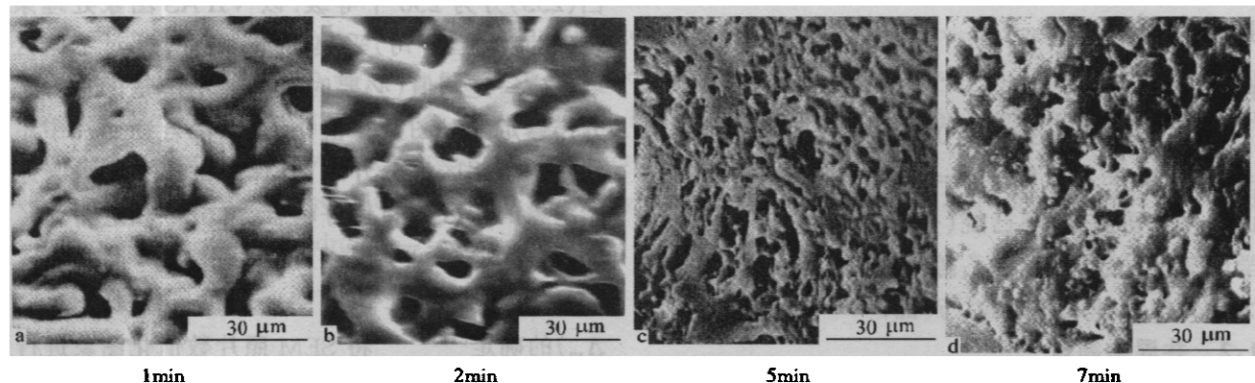


Fig. 2 SEM patterns of PS/PcBR(50/50) immiscible blends during melting mixing

2.2 SEM 图样分析

2.2.1 Λ 与 Λ_m 对共混过程结构发展的分析

图 3 是两种组成的 PS/PcBR 非相容体系熔体动态过程图样的 $P(\Lambda)$ - Λ 图, 图 4 是图样 Λ_m 随

图 1 是 PS/PcBR(70/30) 非相容体系熔体动态过程中相分布的 SEM 图样. 其平均粒径随共混时间的变化见图 4. 由图可见, 1~2.5min 黑色分散相 (PcBR) 大小不一, 非均匀地分散在白色连续相 (PS) 中, 在这一时间段内分散相颗粒尺寸急剧减小. 这一阶段是共混初期, 分散相处于破碎分离过程, 是分散相粒径变化的主要阶段. 4min 时粒径稍有增大, 表现为不规则的小块由于碰撞而聚结的过程. 共混时间超过 6min, 分散相平均粒径较小, 粒径分布趋于均匀. 实验得到的结果与前人的工作是一致的^[1~4].

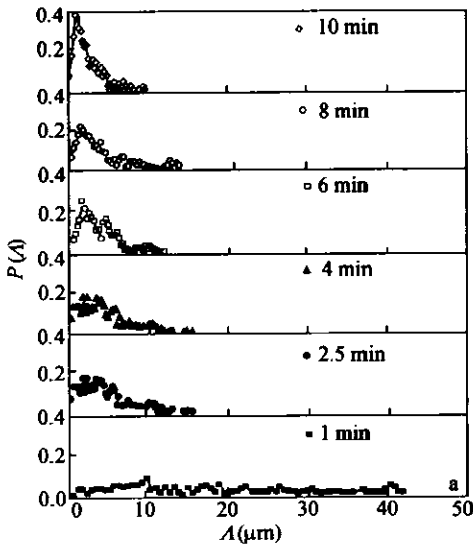
图 2 为 PS/PcBR(50/50) 非相容体系熔体动态过程的 SEM 图样. 由图可以看出, 对于双连续相体系 PcBR 仍以分散相形式存在, 在共混初期 PcBR 相尺寸不仅不变小, 反而增大. 到共混 3min 时, PcBR 相已连结并形成双连续相结构, 以较粗大的互连网络结构存在. 以后随着时间的延长, PcBR 连续相变得更加细致, 结构尺寸减小, 表现出连续相的细化过程.

共混时间的变化.

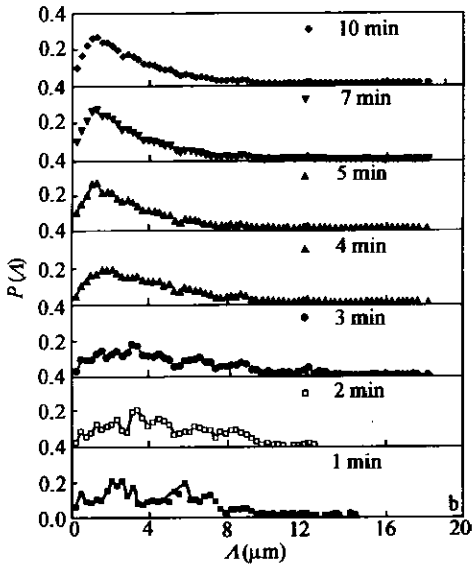
由图 3(a) 和图 4 可见, 组成为 70/30 的 PS/PcBR 体系在共混初期 (1~2min), 分散相 PcBR 图样的 Λ 分布宽, 且分布不均匀, Λ_m 大. 随着共

混的进行, Δ 的分布变窄, Δ_m 迅速减小, 4min 后, 虽然 Δ 的分布范围稍有减小, 但 Δ_m 变化趋于平稳, 并表现出波动现象, 说明在共混中后期, 存在着分散相的细化和归并相互竞争的过程. 由图同时可以看到, Δ_m 与平均粒径 PD_{av} 具有相同的变化规律, 且两者对应关系良好. 初期 Δ_m 值高于 PD_{av} 值起因于不同的测量方法, 在共混初期分散相颗粒分散不均匀, 形状规整性差, 因此 Δ_m 与 PD_{av} 值相差较大, 共混后期分散相颗粒大小及分布相对均匀, Δ_m 与 PD_{av} 别差减小.

对于相逆转附近相分布的计算一直是图样处理的一个难点. 双连续相互穿现象使人们无法按常规的粒径和粒径分布来反映各种过程. 我们以 Δ 分布和 Δ_m 大小分析熔体动态过程, 图 3(b) 和图 4 表明, 相逆转附近非均相体系共混过程与其它组成的共混有明显的差异. 共混初期 Δ 分布减小, 但 Δ_m 增大, 至 3min 时 Δ 分布变宽, Δ_m 达到最大, 此后 Δ 分布曲线中小 Δ 值逐渐增多, 使 Δ_m 逐渐减小至平稳, 但 Δ 的分布范围没有太大的变化.



a) PS/PcBR = 70/30



b) PS/PcBR = 50/50

Fig. 3 $P(\Delta)$ - Δ plots of PS/PcBR immiscible blends during melting mixing

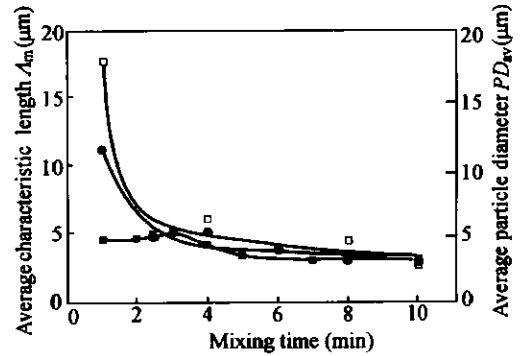


Fig. 4 The evolutions of average diameter PD_{av} and average characteristic length Δ_m of dispersed phase during melting mixing
● 平均粒径 PD_{av} ; □ Δ_m PS/PcBR = 70/30;
■ Δ_m PS/PcBR = 50/50

$P(\Delta)$ - Δ 与 Δ_m 的分析结果与图 1、图 2 的 SEM 结果有很好的一致性, 表明以 Δ_m 和 Δ 分布可以反映聚合物共混过程中熔体的动态过程, 特别是对于相逆转附近粒径和粒径分布难于计算的情况, Δ_m 和 Δ 更为适用.

2.2.2 SEM 图样分形理论分析 图 5 是两种组成的 PS/PcBR 体系熔体动态过程中不同时间的 $P(\Delta/\Delta_m)$ - Δ/Δ_m 图, 由图可见, 在共混中后期, Δ/Δ_m 的分布曲线基本重合, 说明在中后期分散相的发展过程具有时间上的自相似性. 以 $\lg P(\Delta)$ 对 $\lg \Delta$ 作图, 结果如图 6. 由图可知, 在低 Δ 值两个区域 $\lg P(\Delta)$ - $\lg \Delta$ 符合线性关系. 按照分形理论, 拟合直线的斜率为分形维数 D . 图 7 为 D 随共混时间的变化及其与 Δ_m 的对应关系. 由图可知, D 基本与 Δ_m 的变化趋势相同, 因此分形维数 D 也可以作为研究非相容体系熔体动态过程的参数.

以连续共混过程间歇出料法可以研究 PS/PcBR 非相容体系共混过程结构变化, 平均特征长度 Δ_m 与平均粒径具有相似的变化趋势, 与特

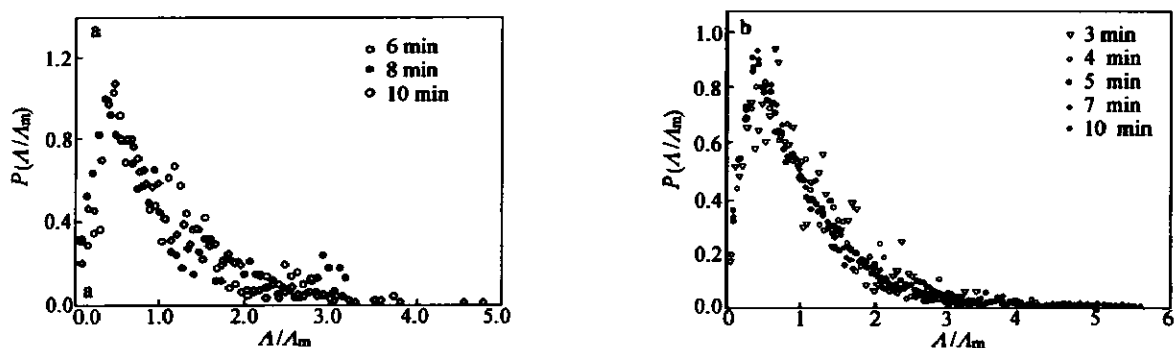


Fig. 5 $P(\Delta/\Delta_m) - \Delta/\Delta_m$ plots of PS/PcBR immiscible blends during melting mixing

a) PS/PcBR(70/30) 6~8min; b) PS/PcBR(50/50) 3~10min

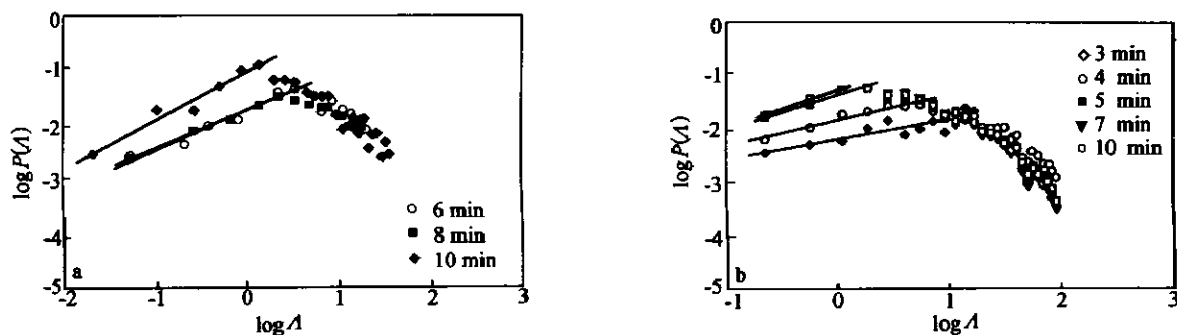


Fig. 6 $\lg P(\Delta) - \lg(\Delta)$ plots of PS/PcBR immiscible blends during melting mixing

a) PS/PcBR = 70/30; b) PS/PcBR = 50/50

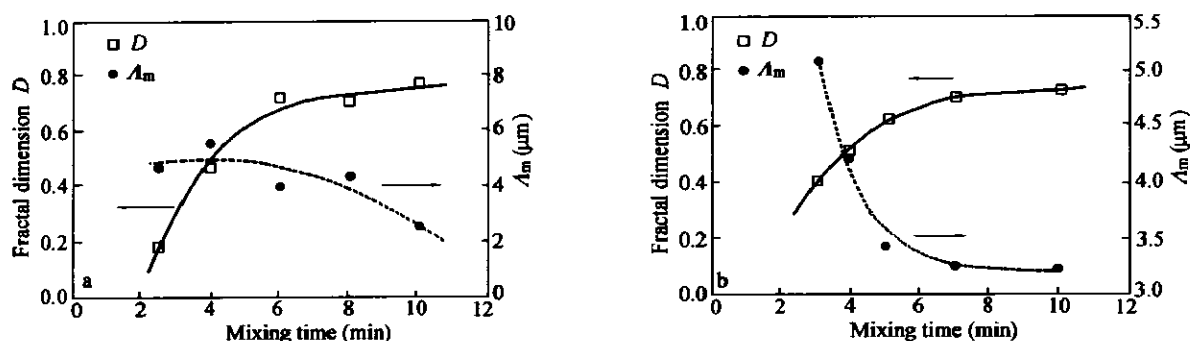


Fig. 7 The evolutions of fractal dimension D and its relations with average characteristic length Δ_m during melting mixing

a) PS/PcBR = 70/30; b) PS/PcBR = 50/50

征长度 Δ 及其分布相结合可以反映聚合物共混过程中熔体的动态过程,并可解决相逆转附近双连续相的结构计算问题.通过标度函数 $P(\Delta/$

$\Delta_m)$ 计算表明,非相容体系共混过程在一定时间和空间范围内具有自相似性,且分形维数 D 可以作为一个参数描述熔体动态过程.

REFERENCES

- 1 Plochocki A P, Dagli S S, Andrews R D. *Polym Eng Sci*, 1990, 30: 741 ~ 752
- 2 Scott C E, Macosko C W. *Polym Bull*, 1991, 26: 341 ~ 348
- 3 Scott C E, Macosko C W. *Polymer*, 1995, 36: 461 ~ 470
- 4 Favis B D. *J Appl Polym Sci*, 1990, 39: 285 ~ 300
- 5 Sundararaj U, Macosko C W, Rolando R, Chan H T. *Polym Eng Sci*, 1992, 32: 1814 ~ 1823
- 6 Sundararaj U, Dori Y, Macosko C W. *Polymer*, 1995, 36: 1957 ~ 1968
- 7 Fredrickson G H, Binder K. *J Chem Phys*, 1989, 91: 7265 ~ 7275
- 8 Hashimoto T, Takenaka M, Izumitani T. *J Chem Phys*, 1992, 97: 679 ~ 689
- 9 Takenaka M, Hashimoto T. *J Chem Phys*, 1992, 96: 6177 ~ 6190
- 10 Yang Yuliang (杨玉良). Pattern formation, evolution and selection in multi-composition polymer systems (多组分高分子体系中的图样形成、演化与选择). In: *Modern Topics on Macromolecules (高分子科学的近代论题)*. Jiang Ming (江明), Fu Shoukuan (府寿宽), edited. Shanghai (上海): Fudan University Press (复旦大学出版社), 1998
- 11 Akemi Nakai, Toshio Shiwa, Wei Wang. *Macromolecules*, 1996, 29: 5990 ~ 6001

**PHASE FORMING AND DEVELOPMENT OF MULTI-PHASE
POLYMER SYSTEMS DURING MELTING
——SEM PATTERN ANALYSIS OF POLYSTYRENE/POLY (*cis*-BUTADIENE)
RUBBER IMMISCIBLE BLENDS**

YUAN Xubo, SHENG Jing, LI Xiaozan, LI Jiashen, CAI Zhijiang
(School of Materials Science & Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

Abstract The phase forming and development of polystyrene/poly(*cis*-butadiene) rubber (weight ratios were 70/30 and 50/50, respectively) blends during mixing were investigated by pattern analysis of scanning electron microscope. For the blend with composition 70/30, the average diameter (PD_{av}) of the dispersed phase [particles(PcBR)] decreased in the initial stage of mixing, and fluctuated in the metaphase and later stage. The distribution of the particles trended to uniform with the blending process. But for the blend with composition 50/50, which is near the phase inversion composition, the calculation of PD_{av} is difficult because of the co-continuous structure of the two components, thus two parameters, the characteristic length Λ and the average characteristic length Λ_m are used to characterize the size of the dispersed phase. The characteristic length was defined as the measuring distance of black area (dispersed phase) when scanned the binarized SEM images along a direction. The changes of Λ_m was similar to that of PD_{av} , and the Λ and Λ_m could reflect the size and size distribution of the dispersed phase whether or not the composition is near the phase inversion. Furthermore, the histograms of Λ_m obtained at various time in the metaphase and later stage of mixing fell on a master curve, demonstrating the self-similar growth of the phase structure. Thus a scale function $P(\Lambda/\Lambda_m)$ was defined to study the fractal behavior of the mixing. The results showed that the fractal dimension D could be used to characterize the mixing process of the polymer blend.

Key words Polymer blend, SEM pattern analysis, Characteristic length, Fraction