

聚苯乙烯/等规聚丙烯共混中双重海/岛 复合结构的形成*

朱本松

(北京服装学院纤维材料系, 北京, 100029)

摘 要

从理论上详细分析了非相容共混体系液滴形变、破碎的机理和双重海/岛复合结构的形成条件. 应用电子显微镜和光学显微镜法, 以聚苯乙烯/等规聚丙烯共混物为试样, 对聚合物共混中双重海/岛复合结构的形成机理、结构形态和形成条件进行了研究. 提出了双重海/岛复合结构形成过程的模型.

关键词 聚丙烯、共混、海/岛结构、形态、结构模型

随着聚合物应用领域的扩大, 对聚合物性能要求的多样化和特殊化, 靠单一均聚物是难以满足的. 聚合物共混作为一种改性手段, 已成为国内外十分引人注目的研究课题. 在聚合物共混理论及其应用方面进行了大量的研究^[1-3]. 理论上主要研究共混体系的相容性、界面状态和形态结构等^[4-9]. 对非相容多相共混体系, 主要研究了增溶剂或界面活性剂对提高多相体系稳定性和减小相畴尺寸的作用^[10]. 对双重海/岛复合结构, 曾有简单的研究报道^[11], 本研究利用聚苯乙烯/等规聚丙烯共混体系, 研究双重海/岛复合结构的形成机理、结构形态和形成条件. 试图探讨非相容聚合物共混时, 在不使用增溶剂或界面活性剂情况下, 利用复合结构提高多相共混体系的分散性和结构稳定性的可能性.

实 验 部 分

1. 原料

聚苯乙烯 US-305 (PS-1)、聚丙烯 Y-400G (PP-1) 和 Y-400GHF (PP-2) 由日本出光石油化学公司提供, PS-2 由日本和光纯药工业公司提供. 原料的主要性能如表 1 所示.

Tab. 1 Properties of Polymer Samples

Sample	MI	M	M_w/M_n	240 °C η_0 (Pa.s)	260 °C η_0 (Pa.s)
PS-1		37×10^4	2.3	320	89
PS-2		18×10^4		15	8
PP-1	4.5		6.0	690	240
PP-2	30		3.0	80	20

* 1992年6月1日收到

2. 试样制备

将 PS 和 PP 按一定组成比(重量比)配料,经人工混合后用 $\phi 25\text{mm}$ 单螺杆挤出机共混,挤出物用冰水混合物冷却,切成 $\Phi 1.5 \times 3\text{mm}$ 的切粒或拉成带条。

3. 熔体流变性测定

用 USA · Mecalmical Spectrometer 流变仪测定熔体定常流动和动态粘弹性。

4. 共混物结构测定

用日本 JSM-T100 扫描电子显微镜和日本 BHB 显微镜进行切片观察照像。

理 论 部 分

1. 液滴的形变和破碎

双重海/岛复合结构的形成,首先要使共混物料充分分散,使分散液滴达到一定尺寸,因此从理论上研究分散液滴形变和破碎的条件是十分重要的。

根据 Taylor 等人^[12-14]的研究成果,液滴形变和流体性能有以下关系:

$$\lambda = \frac{\eta_a}{\eta_m} \quad (1)$$

$$K = \frac{\eta_m \cdot G \cdot a}{\gamma_{AB}} \quad (2)$$

$$D = \frac{L-B}{L+B} = \frac{19\lambda+16}{16\lambda+16} \cdot K \quad (3)$$

式中 D 为液滴的形状因子, L 和 B 分别为形变液滴的长、短轴直径, η_a 和 η_m 分别为分散相和连续相液体粘度($\text{dyn/cm}^2 \cdot \text{s}$), G 为剪切速率(s^{-1}), a 为液滴半径(cm), γ_{AB} 为两相界面张力(dyn/cm)。当 K 值比较大并且固定不变时, D 与 λ 有如下关系:

$$D = \frac{5}{4\lambda} \quad (4)$$

可见 λ 值越大, D 值越小,液滴越不容易发生形变,反之则容易形变。Taylor 等人认为,太小的 λ 值,使液滴形变而不破碎,形成细长液流。另外,当 K 值比较小时,有利于液滴的破碎, K 和 λ 间有一定的依赖关系,只有当 $0.3 \leq \lambda \leq 0.9$, K 值比较小时,液滴不但容易形变,而且也最容易断裂(λ 最佳值为 0.632)。

Vanoene^[15] 将 Taylor 等人的理论应用于粘弹性聚合物共混体系,得到当 $K < 0.2$ 时,分散相为亚微粒液滴($10^{-2} - 10^{-3} \mu\text{m}$); $K = 1$ 时,液滴为微粒($10^{-1} \mu\text{m}$); $K > 10$ 时,形成大液滴。由此可见, λ 、 K 、 a 、 γ_{AB} 、 G 对分散液滴的形变和破碎有很大影响。

2. 形成双重海/岛复合结构的条件

所谓双重海/岛复合结构,就是在非相容共混体系中,连续相 B 成分进入分散相 A 成分的岛中,并在 A 成分岛中成为分散相,形成局部新的海/岛结构。如图 1 所示, PP 和 PS 既是连续相,又是分散相,形成两种海/岛互相交替的复杂结构。Vanoena^[15] 认为,影响粘弹性聚合物熔体共混时分散状态的因素,主要有微粒的大小、界面张力和两相弹性的差异。流动中液滴的形状,由两相剪切应力($G \cdot \eta_m$)所决定。因此粘性和弹

性都会影响共混物的分散状态。为进一步揭示以上关系, Vanoene 导出了两相界面张力的表达式:

$$\gamma_{AB}^0 = \gamma_{AB} + \frac{1}{6} a_A [(\hat{\delta}_2)_A - (\hat{\delta}_2)_B] \quad (5)$$

$$\gamma_{BA}^0 = \gamma_{AB} - \frac{1}{6} a_B [(\hat{\delta}_2)_A - (\hat{\delta}_2)_B] \quad (6)$$

式中小标 A 和 B 分别为分散相和连续相, γ_{AB} 和 γ_{BA} 为两相界面张力, γ_{AB}^0 为静止时两相界面张力, a_A 和 a_B 为分散相液滴半径, $(\hat{\delta}_2)_A$ 和 $(\hat{\delta}_2)_B$ 为流体第二法向应力函数。对非相容体系 γ_{AB}^0 总是大于零, 可见当 $(\hat{\delta}_2)_A > (\hat{\delta}_2)_B$ 时, γ_{AB} 就大于零, 体系中 A 成分成为分散相, B 成分成为连续相, 形成海/岛结构。说明弹性大的组分容易在弹性小的组分中形成液滴。当 $(\hat{\delta}_2)_A < (\hat{\delta}_2)_B$, 并且 A 为少组分, 为分散相时, 弹性较大的连续相 B 成分容易在弹性较小的分散相 A 液滴中形成新的海/岛结构。可见弹性较小的成分为分散相时, 共混物容易形成双重海/岛复合结构。

另外, Vanoene 还导出了 B 相在 A 相中形成双重海/岛复合结构的判别式:

$$3 \left\{ \frac{\phi_B}{a_B} + \left[\frac{1}{a_B} + \frac{1}{a_A} \right] \cdot \phi_A^0 \right\} \gamma_{AB}^0 \geq \frac{1}{2} \phi_B [(\hat{\delta}_2)_A - (\hat{\delta}_2)_B] \quad (7)$$

式中 ϕ_B 为 B 的体积分数, ϕ_A^0 为 A 在复合液滴中的体积分数, a_A 和 a_B 为液滴半径。当 $\phi_A^0 = 0$ 时, 稳定的 B 液滴的体积趋于最小, (7) 式可以简化为:

$$a_B \leq 6\gamma_{AB}^0 / [(\hat{\delta}_2)_A - (\hat{\delta}_2)_B] \quad (8)$$

在高剪切区, $(\hat{\delta}_2)_A - (\hat{\delta}_2)_B$ 一般为 $10^5 - 10^6 \text{ dyn/cm}^2$, 界面张力为 5 dyn/cm^{13} 。将它们代入(8)式, 得到 $a_B \leq 3 - 0.3 \mu\text{m}$ 。由此可见, 只有当分散相 A 成分弹性较小, 并且连续相 B 成分破碎成微粒液滴时, B 成分才能在 A 成分中形成双重海/岛复合结构。

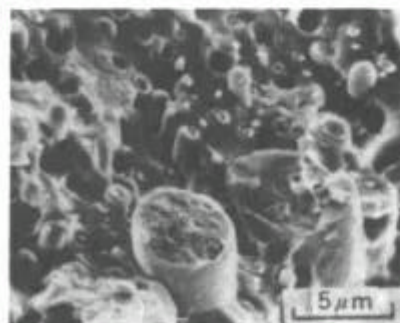


Fig. 1 SEM photograph of double sea-island and composite structure (PS-1/PP-1=15/85 blended at 240 °C)

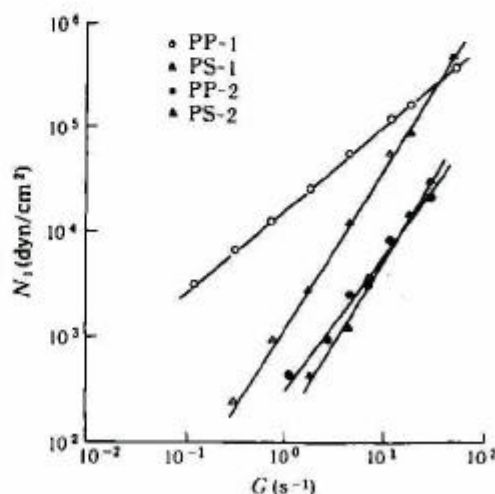


Fig. 2 First normal stress difference versus shear rate curve of PS and PP at 240 °C

结 果 与 讨 论

由理论分析知道, 影响双重海 / 岛复合结构形成的因素, 有物料性质(η , γ_{AB} , δ_2), 可选定变量(λ , K)和无法选定变量(a , D)等. 对于切力变稀的聚合物, 共混温度、剪切速率(G)、组成等工艺条件也是十分重要的. 因为工艺条件变动, 以上参数就会有变化.

1. 共混物组成的影响

本实验采用 PS-1/PP-1 为 1/99-15/85, PS 为少组分. 按一般共混原理, PS-1 为分散相, PP-1 为连续相. 由图 2 结果表明, 当共混温度为 240℃, 剪切速率小于 $3.8 \times 10s^{-1}$ 时, 分散相 PS-1 的弹性小于连续相 PP-1, 根据 Vanoene 理论, 此时共混物应该容易形成双重海 / 岛复合结构. 实验结果完全证明了这个结论. 由图 3 可见, 当 PS-1/PP-1 $\geq 5/95$ 时, PP-1 微粒进入分散相 PS-1, 形成 PP-1 和 PS-1 两种海 / 岛交替的复合结构. 复合结构内分散相 PP 尺寸均小于 $0.5\mu m$.

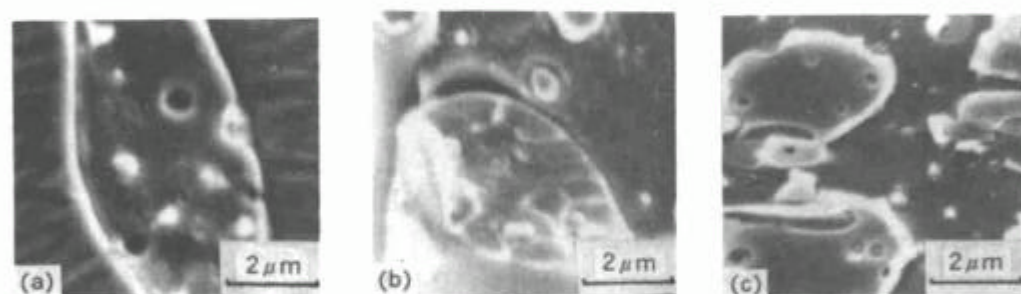


Fig.3 SEM photograph of composition versus composite structure morphology (blended at 240℃)

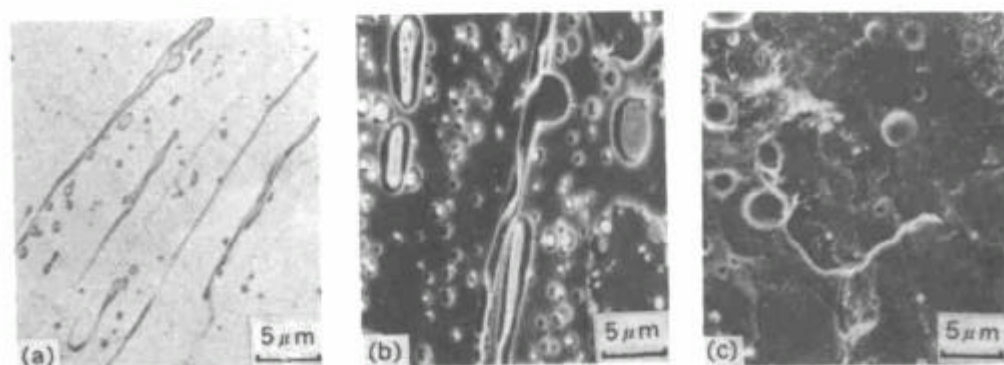


Fig.4 SEM photograph of PS/PP versus ratio viscosity composite structure morphology (blended at 240℃)

a. $\lambda=0.022$, b. $\lambda=0.46$, c. $\lambda=4.0$

2. 粘度比 λ 的影响

图 4 为不同粘度比时共混物电镜照片。由图可见，当 $\lambda=4$ 时，PS 呈圆球状，不形成复合结构；当 $\lambda=0.022$ 时，由于 λ 值太小，PS 只被拉伸形变而不破碎，也不形成复合结构；当 $\lambda=0.46$ 时，可以观察到非圆形的双重海/岛复合结构。

3. 共混温度的影响

由图 5 可见，PS 和 PP 的粘度均随温度上升而下降，但在 220℃ 处出现粘度反转现象。所以当共混温度低于 220℃ 时，由于 PS 粘度大于 PP，PS 液滴呈圆球状，不形成复合结构；当共混温度大于 220℃，PS 和 PP 的粘度比 $\lambda < 1$ ($1 > \lambda > 0.4$)，PP 容易在分散相 PS 液滴中形成双重海/岛复合结构。

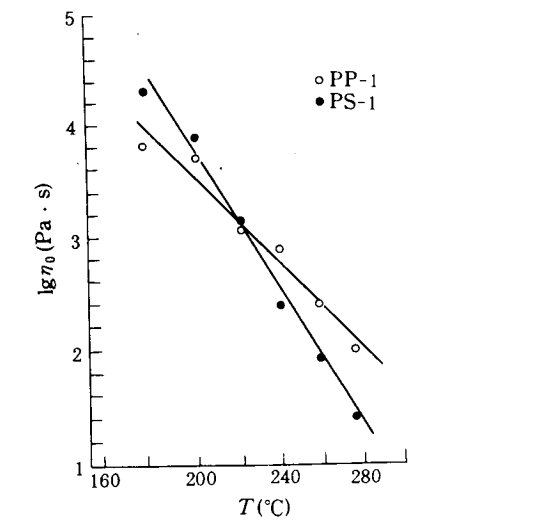


Fig. 5 Zero shear viscosity-temperature curve of PS-1 and PP-1

4. 剪切速率的影响

由图 6 可见，随剪切速率增加，PP 和 PS 粘度均下降。在剪切速率 $G=1.4 \times 10^2 \text{ s}^{-1}$ 时，PS-1 和 PP-1 出现粘度反转现象。本实验共混螺杆最大转速为 50rpm，其剪切速率计算值为 $4.7 \times 10 \text{ s}^{-1}$ ，远低于粘度反转值。因此，在本实验范围内（低剪切区），PS-1 和 PP-1 的粘度（近似牛顿体）比 λ 范围约为 $0.4 < \lambda < 0.8$ 。另外，在本实验范围内，PS-1 的弹性均小于 PP-1（见图 2）。可见从理论上具备了形成双重海/岛复合结构的条件。实验结果表明，当螺杆转速大于 27rpm ($G=2.6 \times 10 \text{ s}^{-1}$) 时，共混物均出现双重海/岛复合结构，与理论分析完全一致。

5. 复合结构的稳定性试验

所谓共混物结构的稳定性，至今没有明确定义。本实验采用共混物二次挤出和热处理方法考察处理前后复合结构是否消失和分散相尺寸的变化。结果如图 7—8 所示。由图可见，处理后共混物仍有大量复合结构。两次挤出物分散粒子平均直径分别为 1.7μm 和 1.57μm，并复合粒子内 PP 相尺寸仍小于 0.5μm。热处理前后分散粒子平均直径和复合粒子内 PP 相尺寸均变化不大。可见 PS/PP 双重海/岛复合结构是比较稳定的。

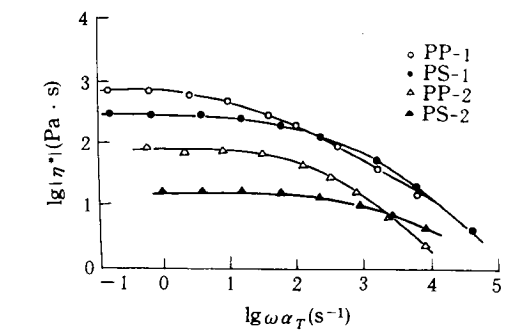


Fig. 6 Superposition curve of melt shear viscosity versus angular frequency at 240℃

6. 复合结构形成机理

关于复合结构形成机理, Vanoenc^[15] 曾提出所谓“吞没”机理的推想. 由于弹性较小的分散相界面张力是负的, 在流体形变破碎过程中形成带有负曲率的液滴, 产生“吞没”

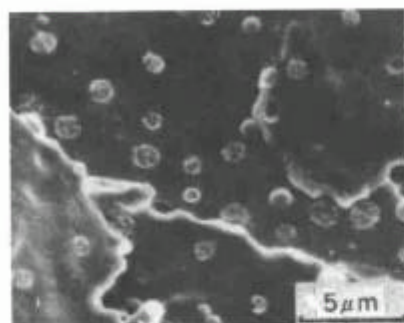


Fig. 7 SEM photograph of PS-1/PP-1 = 15/85 (after double extrusion at 240 °C)

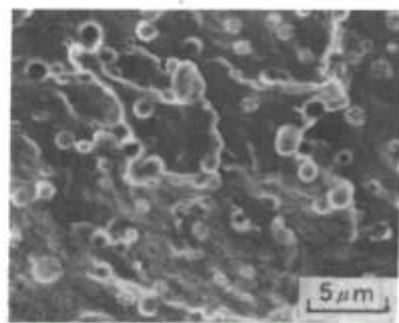


Fig. 8 SEM photograph of PS-1/PP-1 = 10/90 (heat set for 1h. at 150 °C in relaxation condition)

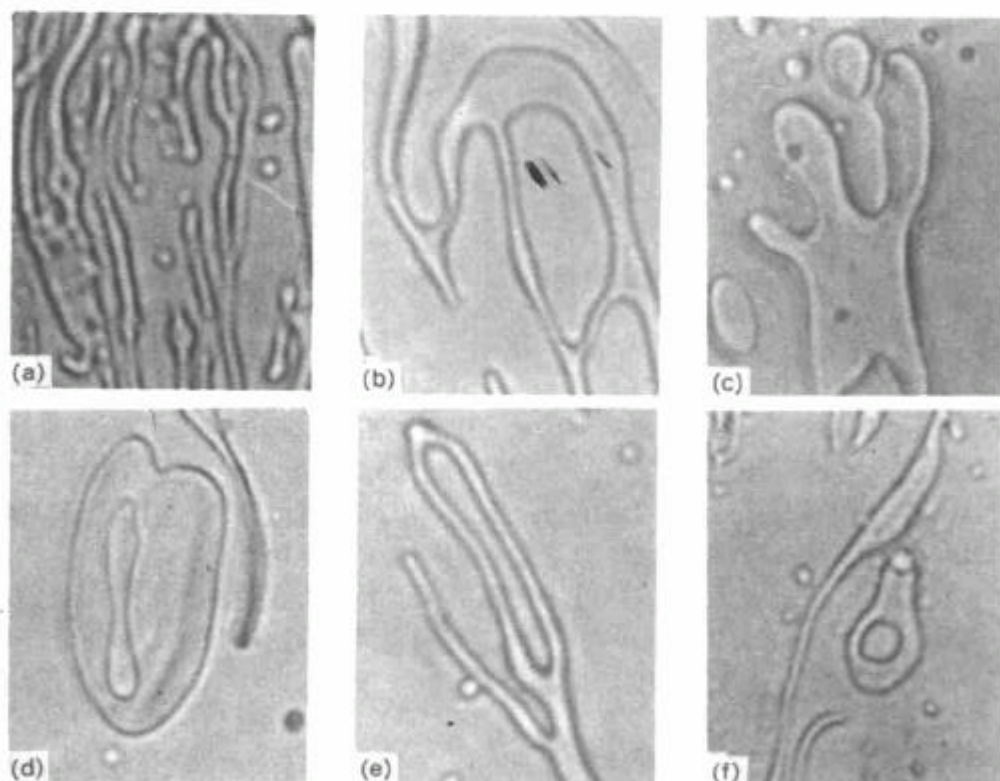


Fig. 9 Formation process of composite droplet

- a. Dynamic disturbance of fluid b. "Disturbance and encapsulation" c. "Swallowing up" of minus curvature interface
d. Formation of composite droplet e. Elongational deformation f. Breakup of composite droplet of composite droplet

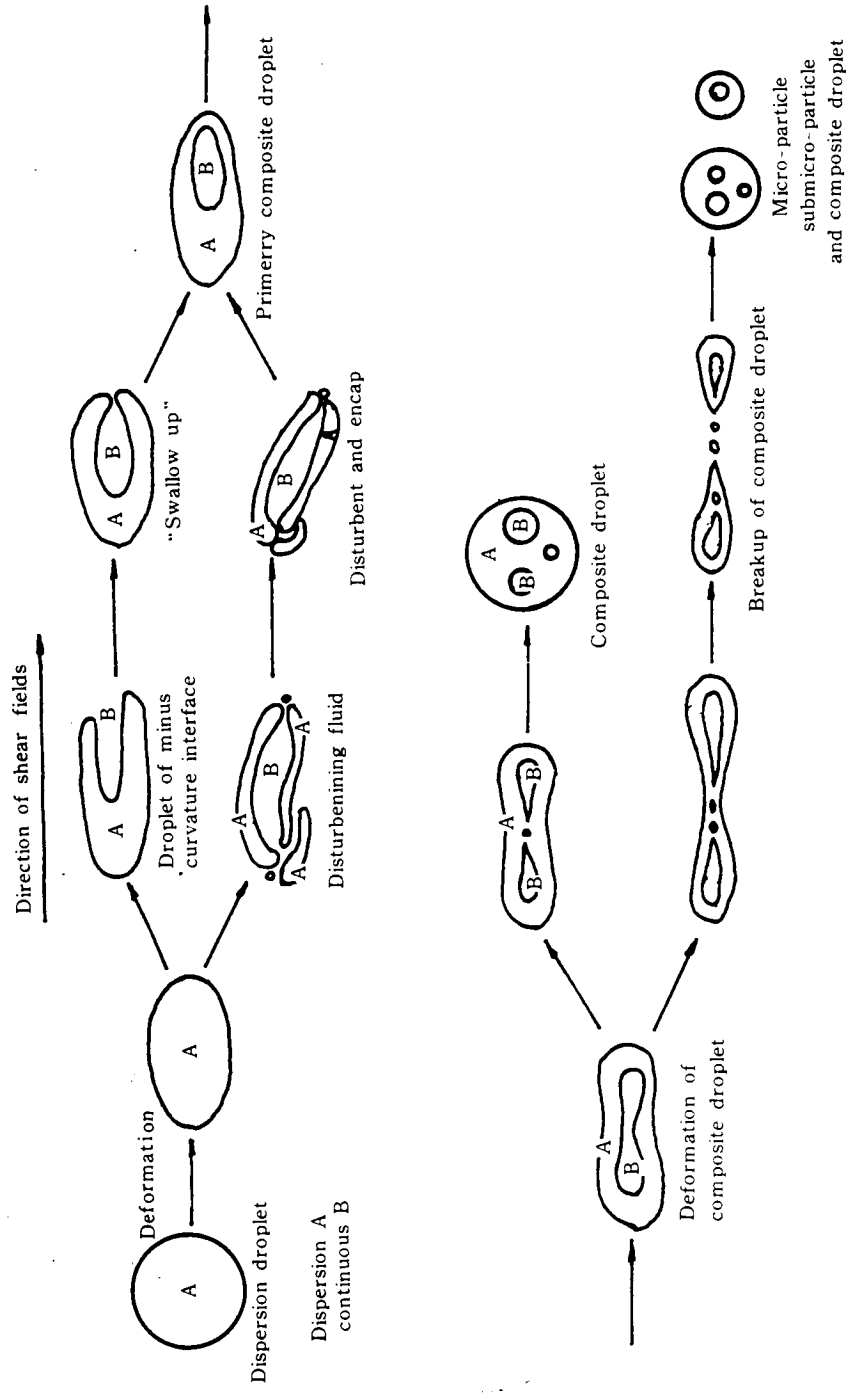


Fig. 10 Model of composite droplet

现象从而形成复合液滴. 本实验通过大量的试样切片观察, 初步了解了复合结构形成过程的机理, 如图 9 所示. 由图可见, 负曲率界面的“吞没”现象, 是形成复合液滴的一种方式, 可以说是一种热力学机理. 流体动力学的扰动引起的“扰动包围”, 同样也可以形成复合液滴, 可以说是流体动力学机理. 另外, 形成较大的初级复合液滴, 当受到剪作用时, 同样要发生形变和破碎, 进一步形成更小的复合液滴. 根据实验观察到的现象, 可以归纳为如图 10 所示的复合液滴形成模型. 这个模型对其它共混体系是否合适, 是否具有普遍性, 还需进一步验证.

参 考 文 献

- [1] 高分子学会编“ポリマーアロイ”, 东京化学同人, 1981
- [2] 吴培熙、张留城编著 聚合物共混改性原理及工艺, 轻工业出版社, 1984
- [3] 清水二郎、奥居德昌、山本孝、石井昌树、高久明, 纤维学会志, 1982, 38(1), 87
- [4] 刘决康、罗绍继, 合成纤维工业, 1990, 13(1), 41
- [5] 朱本松, 合成纤维, 1989, 1, 20
- [6] 刘决康, 合成纤维, 1990, 3, 38
- [7] Liang. B., Whime. J., Spruiell. J., Goswami. B., *J. App. Polym. Sci.*, 1983, 28, 2011
- [8] Min. K., Whime. J. L., *Polym. Eng. Sci.*, 1984, 24(17), 1327
- [9] Min. K., Whime. J. L., Fellers. J. E., *J. App. Polym. Sci.*, 1984, 29, 2117
- [10] Yoshida. M., Ma. J. J., Min. K., White. J. L., Quirk. R. P., *Polym. Eng. and Sci.*, 1990, 30 (1), 30
- [11] 西村哲夫, 酒井伸, 日本接着协会志, 1986, 22(8), 400
- [12] Taylor. G. I., *Proc. Roy. Soc., London*, 1934, 146, 501
- [13] Torza. S., Cox. R. G., Mason. S. G., *J. Coll. Int. Sci.*, 1972, 38(2), 395
- [14] Karam. H. J., Bellinger. J. C., *Ind. Eng. Chem, Fundam.* 1968, 7(4), 576
- [15] Vanoene. H., *J. Coll. Int. Sci.*, 1972, 40(3), 448

FORMATION OF DOUBLE SEA-ISLAND COMPOSITE STRUCTURE IN BLENDING POLYMERS

ZHU Bensong

(Department of Fiber Material Engineering Beijing Institute of Clothing, Beijing, 100029)

ABSTRACT

The droplet drformation, Breakup mechanism and formation condition of double sea-island composite structure in immiscible blending polymer system are theoretically analysed. Formation mechanism, structure morphology and forming condition of polystyrene/polypropylene blending double sea-island composite structure are investigeted by mean of electric and optical microscope. A model of double sea-island composite structure in its formation precess is put forward.

Key words Polypropylene, Blend, Sea-island Structure, Morphology, Structure model