

·研究简报·

粘弹性变化对聚对苯二甲酸丁二酯/聚苯乙烯 共混物分散相尺寸的影响*

曾继军 何嘉松** 沈 蓓

(中国科学院化学研究所工程塑料国家重点实验室 北京 100080)

关键词 共混物, 粘弹性, 凝聚效应

近五年来, 不相容聚合物共混物(IPB)形态形成的具体过程引起了人们的关注. 理论和实验研究表明, 共混物中各组分的粘弹性是决定 IPB 最终形态的重要因素. 同时, 共混过程中分散相的凝聚效应也会对形态产生很大影响. 由于形态直接决定着材料的性能, 其意义就不仅仅限于基础研究了. 已有的研究较多地讨论了粘度比对 IPB 形态的影响, 可能由于聚合物熔体弹性的表征困难, 对 IPB 组分弹性对形态影响的研究还很少. Van Oene^[1]和 Elmendorp^[2,3]及其合作者都曾讨论过熔体粘弹性特别是法向应力对共混物形态形成的影响, Van Oene 提出法向力改变熔体之间界面处的能量平衡, 从而影响分散相形态形成, 分散相弹性越高, 形成的分散液滴越稳定. Elmendorp 也说明了粘弹性提高了分散相液滴的稳定程度. 但他们只进行了一些模型实验, 并没有令人十分信服的证据.

本工作测试了不相容的聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)/聚苯乙烯(PS)共混物中 PBT 和 PS 在不同加工温度与不同加工过程的粘弹性变化. 分析了分散相尺寸与组成的关系, 并从物理变化(不同加工温度)和化学变化(组分聚合物降解)两个方面研究了二元不相容共混体系中粘弹性变化对分散相尺寸的影响.

1 材料

PBT 由北京市化工研究院生产, 特性粘数 1.0dL/g(25℃ 时于苯酚/四氯乙烷中测定); 25℃ 时的密度是 1.308g/cm³. PS 是燕山石化公司生产的 666D 型, 数均分子量 3.6×10^4 , 重均分子量 2.43×10^5 , 多分散度为 6.75; 25℃ 下密度为 1.027g/cm³.

2 共混及共混物形态形成过程

共混物的制备用 Haake Rheomix 600 密炼机进行. 使用该机能很容易地控制混合时间. 在共混之前, 所有聚合物在 100℃ 真空烘箱中烘干 8h 以上. 密炼机转子转速设为 50 转/min.

250℃ 时 PBT/PS 共混物的形态形成过程卜文胜和何嘉松^[4]已做过研究. 得到的结论是共混 20min 之后, 形态基本稳定. PBT 相含量在 50% 以下都是呈球形粒子的分散相. 对 280℃ 下制备的共混物, 仍用选择溶解法研究不同组成的共混物形态与共混时间的关系. 发现共混 10 min 后, 形态基本稳定, PBT 相含量在 50% 以下都是呈球形粒子的分散相.

* 1996-09-12 收稿, 1997-04-24 修稿; ** 通讯联系人

本文讨论的是不同温度下共混时分散相形态稳定后的情况。

3 粘弹性测试

用 Goettfert Rheograph 2001 毛细管流变仪测定了聚合物的剪切粘度和第一法向应力差. 毛细管直径 1mm, 长径比 30. 用动态粘弹谱仪 Rheometrics RMS605 测定了聚合物的动态粘弹性. 平行板直径 2.5mm, 间距 1mm, 形变量 70%.

4 PS 分子量的测定

共混物中 PS 的分子量按下述方法测定. 将一块试样称重后溶于甲苯, 24h 后如果试样保持原样没碎, 收集溶液后再加入新鲜溶剂. 重复上述过程三次足以分离两组分. 如果溶液中散布有小块或试样完全变形(如塌陷, 呈海绵状), 用离心机分离溶液和残余固体, 小心收集上层溶液, 加入新鲜溶剂; 再重复两次这个过程. 将收集到的各个样品的 PS 甲苯溶液挥发去溶剂后, 再加入邻二氯苯溶解 PS, 用 Waters 150C GPC 测定分子量, 柱温 133℃, 每次进样量 300 μ L. 纯 PS 分子量测定是将 PS 溶于邻二氯苯, 配制成 4mg/mL 的溶液, 按上述相同条件进行.

5 形态表征

用选择溶解法结合微观观察确定共混物的形态^[4]. 得到的电镜照片用 HI-B2 型图象分析仪分析, 对其中球形粒子的直径进行统计, 计算出数均直径.

6 加工温度对共混体系粘弹性的影响

Table 1 Viscosity ratio and elasticity ratio of PBT to PS at 250℃ and 280℃

Temperature (℃)	Viscosity(Pa·s)			First normal stress difference (Pa)		
	PBT	PS	Ratio	PBT	PS	Ratio
250	551	552.7	1.00	73800	111700	0.66
280	326.7	211.9	1.54	75370	16930	4.45

Note: Viscosity and first normal stress difference were measured at 57.6 L/s by capillary rheometer

加工温度的不同将引起共混体系粘性比和弹性比的变化. 聚对苯二甲酸丁二酯和聚苯乙烯在 250℃ 和 280℃ 的粘弹性列于表 1. 可以看到, 两个温度下共混体系的粘度比相差不大, 弹性比变化很多, 280℃ 下 PBT 对 PS 的弹性比是 250℃ 下的近 7 倍.

7 降解对共混体系粘弹性的影响

Table 2 Molecular weight of blend samples

Sample	Weight fraction of PS (wt %)	Blending		MW of PS in blends	
		T(℃)	t(min)	M_n	M_w
PS	100	—	—	3.60×10^4	2.43×10^5
PS/PBT	60	250	20	2.09×10^4	1.40×10^5
PS/PBT	40	250	20	2.23×10^4	1.26×10^5
PS/PBT	60	280	10	2.25×10^4	1.55×10^5
PS/PBT	40	280	10	2.41×10^4	1.63×10^5

通过分子量和熔体流动速率(MFR)测定,发现 PS、PBT 在这两个共混条件下都会发生一定程度的降解.表 2 是 PS 粒料以及共混物中 PS 的分子量,可以看到 250℃ 下共混 20min 和 280℃ 下共混 10min,PS 分子量都有一定程度的下降.又在不同条件下分别密炼 PS 和 PBT 粒料,然后测定 MFR 值,据此推测共混物中各组分可能的降解情况(表 3 和表 4).PS 和 PBT 的 MFR 值都随着密炼时间的延长有较大幅度的增加.说明在共混条件下聚合物可能发生较大幅度的降解.

Table 3 MFR of PS prepared under different conditions

Preparation condition	Pellets before mixing	Mixed at 250℃			Mixed at 280℃		
		5 min	10 min	20 min	5 min	10 min	15 min
MFR(g/10min)	2.2	7.1	8.0	14	8.4	15	16

Note: 1. Loading weight is 5Kg; 2. MFR is measured at 200℃

Table 4 MFR of PBT prepared under different conditions

Preparation condition	Pellets before mixing	Mixed at 250℃			Mixed at 280℃	
		5 min	10 min	20 min	5 min	15 min
MFR(g/10min)	14	40	70	66	92	90

Note: 1. Loading weight is 2.16Kg; 2. MFR is measured at 235℃

表 5 是用动态粘弹谱仪测定的 PBT 和 PS 在不同条件下密炼后的动态粘弹性.数据表明,共混形态稳定后,由于体系中组分聚合物的降解,共混体系的粘性比和弹性比都有变化.但 250℃ 和 280℃ 下形态稳定后 PBT 对 PS 粘度比相近而弹性比却相差很大.250℃ 下 PBT 对 PS 的弹性比是 280℃ 下的近 7 倍,与原始样品的弹性比相反.

Table 5 Viscosity ratio and elasticity ratio of PBT to PS for different mixing time at 250℃ and 280℃

Mixing T (℃)	Mixing time (min)	η' (Pa·s)			G' (Pa)		
		PBT	PS	Ratio	PBT	PS	Ratio
250	20	6.0×10^1	1.06×10^2	0.57	9.0×10^1	1.8×10^3	0.05
280	10	3.2×10^1	1.04×10^2	0.31	1.3×10^1	1.8×10^3	0.007

Note: Real viscosity η' and real modulus G' were measured at 50 rad/s

9 共混体系粘弹性变化对分散相尺寸的影响

对不相容共混物分散相组成与尺寸的关系, Favis^[5]有过讨论.他认为分散相尺寸与 $\phi + \phi^2$ (ϕ 为分散相的体积分数)存在比例关系,并用实验结果证实了这个推测.

取一系列具有不同组成比、分别在 250℃ 共混 20min 或 280℃ 共混 10min 而得到的 PBT/PS 共混物中 PBT 颗粒直径对 PBT 相的重量分数作图(考虑到这两种聚合物的密度接近 1 且随温度变化不大,用重量百分比代替体积百分比).对实验点按二次多项式拟合,结果见图 1.图中拟合曲线的一次项和二次项的相关系数都在 0.9 以上.这说明对于 PBT/PS 共混体系,分散相尺寸与 $\phi + \phi^2$ 的比例关系仍然存在,从图 1 还可以看出:不同温度下共混后的分散相尺寸随浓度变化的幅度不同,280℃ 下的变化幅度大而 250℃ 的较

小. 280℃ 下 PBT 分散相尺寸在低浓度时小于 250℃ 的. 随着分散相浓度的增加, 280℃ 下 PBT 分散相尺寸增大较快, 浓度超过约 7% 时, 280℃ 下 PBT 分散相尺寸开始大于 250℃ 的; 浓度增大越多, 280℃ 下分散相尺寸越显著地大于 250℃ 的.

Table 6 Calculated interfacial tension for amorphous polymer interfaces^[4]

Polymer Pair	Interfacial tension γ (mN/m)			$-d\gamma/dT$ (mN/mK)
	20℃	250℃	280℃	
PBT/PS	1.88	1.29	1.20	0.003

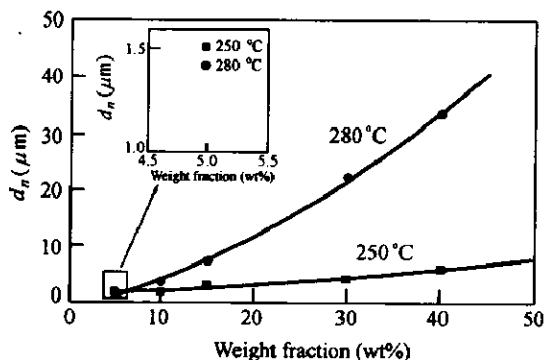


Fig. 1 Curves of PBT domain size/composition dependence for PBT/PS blends (—) polynomial regression curves

共混物中各相的形态也受到熔体界面张力的影响. 表 6 列出了 PBT/PS 的界面张力. 可以看出, PBT 和 PS 的界面张力随温度变化而发生的改变很小, 250℃ 和 280℃ 下 PS 和 PBT 的界面张力可以看作近似不变, 在 30℃ 的温度范围里聚合物熔体的密度随温度的变化也很小. 因此, 结合表 1 和表 5 的粘度比与弹性比数据以及图 1 的分散相尺寸与组成曲线. 我们可以把温度和加工过程变化引起分散相尺寸变化的原因归为三个因素的影响. 物理作用的贡献(共混起始阶段不同温度下两相粘弹性差异导致分散相尺寸的不同), 化学作用的贡献(共混过程中由于聚合物降解引起两相粘弹性变化进而影响分散相尺寸), 凝聚效应的贡献. 这三种作用在不同的共混阶段对于不同组成比的共混物影响不同.

共混的初始阶段, PBT 分散相尺寸主要取决于物理作用. 由于 280℃ 下分散相对连续相的弹性比大于 250℃ 的, 而粘度比相近(表 1), 因此在相同浓度的共混物中, 280℃ 的具有了较大的分散相尺寸. 随着共混时间的增加, 聚合物发生了降解, 粘弹性发生了变化. 同时, 虽然分散相已经分开, 但在机械力作用下还会不断地破碎、凝聚. 这些都将引起分散相尺寸的变化. 共混物组分降解引起的粘度比变化在两个温度下差别不大, 而引起的弹性比下降 280℃ 的则远大于 250℃ 的(表 5), 这使得分散相粒子的形变破碎在高温下更为容易. 在较低分散相浓度下, 分散相的破碎粒子不容易凝聚而导致尺寸减小. 这是低浓度时分散相尺寸在 280℃ 下小于 250℃ 下的原因(图 1 中插图). 随着浓度的增大, 分散相的凝聚作用越来越明显, 弹性比越小颗粒之间的凝聚越容易, 因此 280℃ 下分散相尺寸越来越显著地大于 250℃ 下的分散相尺寸(图 1).

REFERENCES

- 1 Van Oene H. J. Colloid Interface Sci, 1972, 40: 448-467
- 2 Elmendorp J J, Van Der Vegt A K. Polym Eng Sci, 1986, 26: 1332-1338
- 3 Elmendorp J J. Polym Eng Sci, 1986, 26: 418-426

- 4 Bu W, He J. *J Appl Polym Sci*, 1996, 62:1445~1456
- 5 Favis B D, Willis J M. *J Polym Sci:Part B:Polymer Physics*, 1990, 28:2259~2269

INFLUENCE OF VISCOELASTICITY CHANGE ON THE MORPHOLOGY OF POLY(BUTYLENE TEREPHTHALATE)/POLYSTYRENE BLENDS DURING PROCESSING AT DIFFERENT TEMPERATURES

ZENG Jijun, HE Jiasong, SHEN Pei

(*State Key Laboratory of Engineering Plastics, Institute of Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080*)

Abstract Based on the equilibrium size of PBT minor phase vs. its concentration at 250°C and 280°C, the effects of viscoelasticity change and coalescence in the melt on the morphology of immiscible PBT/PS blends were investigated. It is shown that the viscoelasticity of blend components, degradation of polymers, and coalescence of minor phase have different influences on the minor phase size. At the initial stage of blending, the dispersed phase size is mainly determined by the viscosity ratio and elasticity ratio of blend components. The dispersed phase size of 280°C is larger than that of 250°C due to the much larger elasticity ratio of PBT to PS at 280°C. With increasing mixing time, the viscoelasticity ratio of PBT to PS are changed by the degradation. For lower PBT contents, e.g. 5%, the minor phase size at 250°C is larger than that of 280°C because of a sharp decrease of elasticity ratio of PBT to PS at 280°C. For higher PBT contents, the coalescence of the minor phase plays a more important role, which keeps the phase size at 280°C greater than that of 250°C.

Key words Blends, Viscoelasticity, Coalescence