

小振幅振荡剪切法测量 PP/(E/VAC) 共混物的界面张力

曹艳霞^{1,2} 王万杰¹ 王经武¹ 陈金周¹ 陈荣峰²

(1. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001; 2. 河南省科学院, 郑州 450002)

摘要 借助于动态流变学中小振幅振荡剪切法测得聚丙烯(PP)与两种不同牌号(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)共混物的动态模量,通过扫描电子显微镜对共混物中分散相粒径及分布进行表征,将实际测得的共混物动态模量与用 Palierne 乳液模型计算得到的共混物动态模量进行数据拟合,得到 PP 与两种不同牌号 E/VAC 共混物的界面张力分别为 0.44 mN/m 和 1.39 mN/m。

关键词 PP/(E/VAC) 共混物 小振幅振荡剪切 Palierne 乳液模型 界面张力

不相容聚合物共混物的相形态在很大程度上决定其使用性能,影响聚合物共混物形态变化的因素包括各组分的流变学性质、加工条件及界面张力等,其中界面张力对共混物形态的影响尤为复杂,在共混的不同阶段,界面张力对共混物形态变化有完全不同的影响。因此,界面张力的测量对于聚合物间的共混研究有着非常重要的意义。动态流变学中的小振幅振荡剪切法是一种快速可行的测量不相容聚合物体系界面张力的方法^[1]。笔者通过小振幅振荡剪切法研究聚丙烯(PP)/(乙烯/乙酸乙烯酯)共聚物(E/VAC)共混体系的界面张力,以期改善难相容性聚合物共混体系的结构和加工工艺提供依据。

1 实验部分

1.1 原材料

PP: T300, 熔体流动速率(MFR)为 3 g/10 min, 上海石化公司;

E/VAC: H2020(以下简称“E/VAC1”), MFR 为 1.5 g/10 min, VA 的质量分数为 15%, 新加坡石油化工股份有限公司;

E/VAC: MFR 为 10 g/10 min, VA 的质量分数为 30% (该牌号以下简称“E/VAC2”), 上海石化公司;

主抗氧剂 1010: 上海化学试剂股份有限公司;

助抗氧剂 168: 宜兴市创业化工有限公司。

1.2 主要仪器

转矩流变仪: Haake Rheomix90 型, 德国 Haake 公司;

动态流变仪: 高级流变扩展系统(ARES), 美国 TA 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5510LV 型, 日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

所有原料熔融共混前均在 50℃ 鼓风干燥箱中干燥至少 12 h。将两种质量比均为 75/25 的两种 PP/(E/VAC) 共混物分别与抗氧剂在转矩流变仪中熔融共混, 其中抗氧剂 1010 和助抗氧剂 168 的质量分数均为 0.3%, 熔融温度 190℃, 转速 60 r/min, 时间 10 min。然后在 180℃ 下将共混物热压成型为直径 25 mm、厚度约 1.5 mm 的圆形试样, 以进行动态流变性能测试和微观结构分析。

1.4 测试与表征

(1) 小振幅振荡剪切测试

以平行板方式分别对 PP、E/VAC 及其共混物熔体进行动态频率扫描, 温度为 180℃, 频率 ω 范围为 0.025 ~ 100 rad/s, 应变为 0.1% ~ 3%, 保证所有测试均在线性粘弹范围内。

(2) 形态表征

将圆形试样在液氮中脆断, 用环己烷将断面处的 E/VAC 抽提并镀金后, 利用 SEM 观察断面形态, 用 Image Analysis 软件对分散相粒径进行统计。

2 理论基础

当“海-岛”结构的不相容聚合物共混物受到小振幅剪切作用时, 会观察到低频区域因形变液滴界面松弛过程引起的共混物弹性增加的现象, 这是小振幅振荡剪切法测量界面张力的基础。Palierne 乳液模型^[2-3]描述了分散相形变和松弛的过程, 在满足分散相呈球状分布且分散相粒径的多分散指数小于 2 的条件下, 在小振幅振荡剪切作用下, 共混体系的复数剪切模量 $G^*(\omega)$ 为:

$$G^*(\omega) = G_m^*(\omega) [1 + 3 \phi H(\omega)] / [1 - 2 \phi H(\omega)]$$

其中:

$$H(\omega) = \{4(\frac{a}{R})[2G_m^*(\omega) + 5G_d^*(\omega)] + [G_d^*(\omega) - G_m^*(\omega)][16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)]\} / \{40(\frac{a}{R})[G_m^*(\omega) + G_d^*(\omega)] + [2G_d^*(\omega) + 3G_m^*(\omega)][16G_m^*(\omega) + 19G_d^*(\omega)]\}$$

式中: $G_d^*(\omega)$ ——分散相在频率 ω 时的复数剪切模量, Pa;
 $G_m^*(\omega)$ ——基体在频率 ω 时的复数剪切模量, Pa;
 $G^*(\omega)$ ——共混物在频率 ω 时的复数剪切模量, Pa;
 a ——界面张力, mN/m;
 R ——体均半径, μm ;
 ϕ ——体均半径为 R 的分散相粒子的体积分数, %。

显然,如果已知相同频率范围内共混体系中各相聚合物的复数剪切模量及体系的形态参数(ϕ , R),用 Palierne 模型拟合小形变下动态流变数据,能够估算出界面张力。

3 结果与讨论

3.1 PP/(E/VAC) 共混物的微观结构

图 1 为 PP/(E/VAC1) 共混物和 PP/(E/VAC2) 共混物的 SEM 照片。

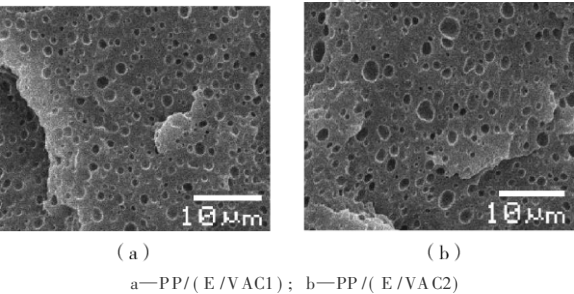


图 1 PP/(E/VAC1) 共混物和 PP/(E/VAC2) 共混物的 SEM 照片

图 1 中的黑洞代表被环己烷抽提掉的 E/VAC 相,灰色区域代表 PP 相。由图 1 可知,在两种共混物中,E/VAC 均以球状颗粒分散于 PP 连续相中。

用 Image Analysis 软件统计分散相粒径,结果列于表 1。由表 1 可以看出,两种共混物的多分散指数[体均粒径(R_v)/数均粒径(R_n)]分别为 1.8 和 1.9,均小于 2,符合 Palierne 乳液模型的要求。

表 1 共混物中分散相的 R_v 和 R_n

材料	$R_v / \mu\text{m}$	$R_n / \mu\text{m}$	R_v / R_n
PP/(E/VAC1)	1.1	0.6	1.8
PP/(E/VAC2)	1.9	1.0	1.9

3.2 PP/E/VAC 及其共混物的储能模量

图 2、图 3 示出两种 PP/(E/VAC) 及与其相对应的纯聚合物的动态储能模量(G')与频率(ω)的关系曲线。由图 2、图 3 可知,在频率小于 0.1/s 的低频区域,相同的频率下,相对于纯聚合物,两种 PP/(E/VAC) 共混物的 G' 均明显增大,这种弹性的增加归因于分散相液滴在低频区域内的长时松弛形变。

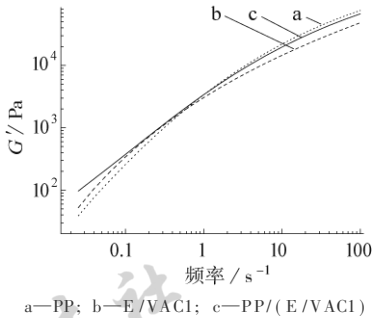


图 2 PP、E/VAC1 和 PP/(E/VAC1) 的 G' 与频率的关系曲线

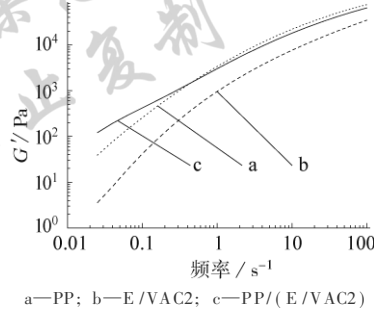


图 3 PP、E/VAC2 和 PP/(E/VAC2) 的 G' 与频率的关系曲线

3.3 Palierne 模型拟合结果

图 4、图 5 分别示出两种 PP/(E/VAC) 共混物熔体的 G' 和损耗模量(G'')与频率关系的实测曲线及 Palierne 模型的拟合数据。由图 4、图 5 可知,Palierne 模型拟合的数据与实测数据的吻合性较好,据前述粒径分析结果,可得出 PP 熔体与 E/VAC1、E/VAC2 熔体的界面张力分别为 0.44 mN/m 和 1.39 mN/m,这与文献报道的界面张力基本一致^[5]。

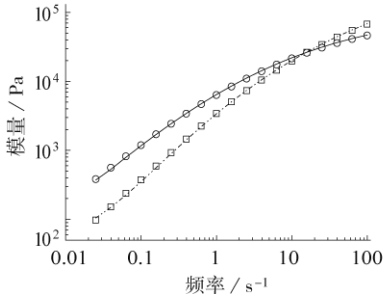
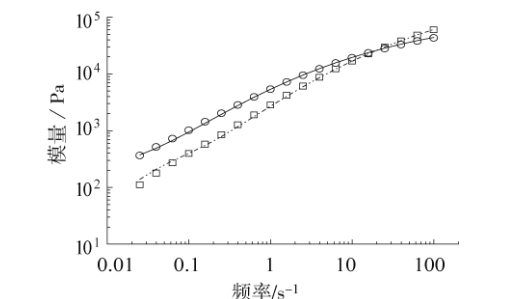


图 4 PP/(E/VAC1) 共混物动态量与频率关系的实测曲线与 Palierne 乳液模型的拟合曲线



□— G' , 实测; ○— G'' , 实测; 虚线— G' , 模型; 实线— G'' , 模型

图5 PP/(E/VAC2)共混物动态模量与频率关系的实测曲线与Palierne乳液模型的拟合曲线

4 结论

动态流变学中的小振幅振荡剪切法是一种快速可行的测量不相容聚合物的共混物界面张力的方法,对于聚合物共混研究具有重要意义。180℃下,

PP熔体 E/VAC1、E/VAC2熔体的界面张力分别为0.44 mN/m和1.39 mN/m。

参考文献

- [1] 周持兴. 聚合物流变实验与应用[M]. 上海: 上海交通大学出版社, 2003: 68-72.
- [2] Palierne J F. Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension[J]. Rheol Acta, 1990, 29: 204-214.
- [3] Graebling D, Muller R. Determination of interfacial tension of polymer melts by dynamic shear measurements[J]. Colloids and Surface, 1991, 55: 89-103.
- [4] Graebling D, Muller R, Palierne J F. Linear viscoelastic behavior of some in compatible polymer blends in the melt: Interpretation of data with a model of emulsion of viscoelastic liquids[J]. Macromolecules, 1993, 26(2): 320-329.
- [5] 刘耀东, 孔祥明, 谢续明. 界面张力在基板诱导共混物分散相粒子粗化生长加速现象中的作用[J]. 高分子学报, 2002(6): 824-827.

INTERFACIAL TENSION BETWEEN PP AND E/VAC MELTS MEASURED BY SMALL AMPLITUDE OSCILLATORY SHEAR

Cao Yanxia^{1,2}, Wang Wanjie¹, Wang Jingwu¹, Chen Jinzhou¹, Chen Rongfeng²

(1. College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China;

2. Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450002, China)

ABSTRACT The dynamic modulus of PP/(E/VAC) melts were tested by using small amplitude oscillatory shear of their blends. The disperse phase and distributing were characterized by SEM. The testing results of dynamic modulus were fitted with Palierne predicting results. The results showed that the interfacial tension between PP and E/VAC1, E/VAC2 melts was 0.44 mN/m and 1.39 mN/m respectively.

KEYWORDS PP/(E/VAC) blends, small amplitude oscillatory shear, Palierne emulsion model, interfacial tension

优惠销售 2000~2007年中国工程塑料加工应用技术研讨会《论文集》及论文集光盘

中国工程塑料工业协会加工应用专委会为了配合2000~2007年先后召开的中国工程塑料加工应用技术研讨会共编辑、出版了8本《论文集》。其内容涉及工程塑料及通用塑料的合成与改性、加工、应用、测试、模具、设备新技术,以及文献综述、评论等,尤其突出了我国工程塑料行业“十一五”发展规划、加入WTO的对策等行业规划、政策。现尚有部分《论文集》以及应广大读者要求加工制作的论文集光盘,以优惠价格(含邮费)销售,欢迎订阅。

1. 《论文集》, 优惠价为220元/套, 单册价格如下:

《2007年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文100篇, 正文343页, 50元/册;

《2006年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文100篇, 正文346页, 含中国工程塑料工业“十一五”发展规划, 45元/册;

《2005年中国工程塑料复合材料技术研讨会论文集》, 论文100篇, 正文338页, 40元/册;

《2004年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文100篇, 正文337页, 35元/册;

《2003年塑料助剂和塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文105篇, 正文373页, 30元/册;

《2002年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文100篇, 正文351页, 25元/册;

《2001年中国工程塑料加工及模具技术研讨会论文集》, 论文80篇, 正文270页, 20元/册;

《2000年中国工程塑料加工应用技术研讨会论文集》, 论文100篇, 正文339页, 20元/册。

2. 论文集光盘, 优惠价为160元/盒。

本光盘除收录上述8本《论文集》的全部内容外, 还包括约1600人次的会议代表通讯录。

凡需购买《论文集》或论文集光盘的读者, 请尽快办理邮购手续。汇款时请注明“论文集”或“论文集光盘”。

邮局汇款

收款单位: 山东济南市108信箱杂志社 邮编: 250031

电话: (0531) 85878057 85878223 85878278

传真: (0531) 85947355 85878224

银行汇款

户名: 中国兵器工业集团第五三研究所

开户银行: 济南市工商银行经十一路支行

帐号: 1602001229014425546

网上订购 <http://www.epa1973.com>