

研究论文

# 聚对苯二甲酸乙二酯/聚丙烯不相容 共混体系的结构流变学

吴德峰, 曹 健, 吴兰峰, 张 明  
(扬州大学化学化工学院, 江苏 扬州 225002)

**摘要:** 通过熔融共混制备了不相容的聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) /聚丙烯 (PP) 复合体系, 研究了复合体系的结构流变学。结果表明, PET/PP 共混体系的不相容相形态显著影响其稳态和动态流变行为。当 PP 组分为分散相时, 复合体系表现出动态形状松弛; 当两组分呈多种相形态共存时, 复合体系表现出强烈的低频区弹性响应; 而当 PET 组分为分散相时, 复合体系的剪切敏感性则相对较小。在较高剪切应力作用下, 分散相液滴的凝聚是影响体系流变行为的控制因素, 而在较低的剪切应力作用下, 液滴的破碎则成为控制因素。

**关键词:** 聚对苯二甲酸乙二酯; 聚丙烯; 相容性; 相形态; 结构流变学

中图分类号: TQ 327.7

文献标识码: A

文章编号: 0438-1157 (2007) 05-1320-05

## Structural rheology of immiscible PET/PP blend

WU Defeng, CAO Jian, WU Lanfeng, ZHANG Ming

(School of Chemistry & Chemical Engineering, Yangzhou University, Yangzhou 225002, Jiangsu, China)

**Abstract:** The immiscible poly (ethylene terephthalate)(PET) /polypropylene (PP) blend was prepared by melt mixing and its structural rheology was studied. The results showed that the immiscible morphology influenced both the dynamic and steady-state rheological behavior of PET/PP blend. The blend with dispersed PP domain/PET matrix morphology showed a dynamic shape relaxation, while that with dispersed PET domain/PP matrix morphology only showed a small sensitivity to shear action. For the blend with complicated phase structure, the low-frequency elastic response could be observed clearly. Moreover, the agglomeration of the dispersed drops was the dominant factor affecting the rheological behavior under a higher shear field, while the break-up of drops became the dominant one under a lower shear field.

**Key words:** poly (ethylene terephthalate); polypropylene; miscibility; phase morphology; structural rheology

### 引 言

通过对 PET 树脂增韧改性可以改善其加工性能和提高冲击强度, 这也是 PET 树脂高性能化的

关键<sup>[1]</sup>。PET 的增韧改性一般采用共混复合方法, 如与聚烯烃共混等。但由于与聚烯烃间较差的相容性, 共混体系通常呈现典型的两相不相容结构。因此, 研究者们往往把目光放在共混体系相容性的改

2006-06-27 收到初稿, 2006-12-19 收到修改稿。

联系人及第一作者: 吴德峰 (1974—), 男, 博士, 副教授。

基金项目: 江苏省物理化学重点学科开放基金。

Received date: 2006-06-27.

Corresponding author: Dr. WU Defeng. E-mail: dfwu@yzu.edu.cn

Foundation item: supported by the Foundation of Jiangsu Provincial Key Program of Physical Chemistry in Yangzhou University.

善及其原位纤维化等方面<sup>[2-3]</sup>。一般而言，聚合物材料在熔融加工过程中的流动与变形会强烈影响材料最终的结构和性能。迄今为止，针对单一聚合物材料流变行为的研究已经有了大量的成果<sup>[4-5]</sup>。然而，对于聚合物合金或共混复合材料，尤其是不相容聚合物共混体系的流变学研究则相对较少。因此，本文研究了 PET/PP 不相容共混体系的结构流变学，力图找出其内部不相容相结构与宏观流变行为间的联系。

## 1 实验材料和方法

### 1.1 实验材料

聚丙烯 (PP)，江都石油化工厂，密度为  $0.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)，仪征化纤集团，密度为  $1.40 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

### 1.2 共混物的制备

将干燥后的 PET、PP 按一定比例混配，置于 HAAKE 转矩流变仪 (polylab 型，美国 Thermo Electron 公司) 中，于转子转速  $50 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ ， $270^\circ\text{C}$  下共混 6 min 即得 PP/PET 共混物。共混物缩写为 PPs，其中 s 表示 PP 组分的质量分数。将该共混物置于模具中于  $280^\circ\text{C}$ ，10 MPa 下液压成型为约 1 mm 厚薄片以备测试。

### 1.3 测试仪器及方法

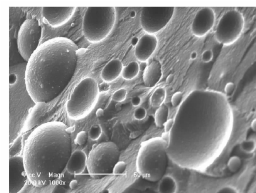
扫描电子显微镜 (SEM, XL30-ESEM 型，荷兰 Philips 公司)：将试样液氮冷冻脆断，断面喷金后在 SEM 下观察表面形态，加速电压 20 kV。流变行为测量：将样品置于旋转流变仪 (RS600 型，美国 Thermo Electron 公司) 直径为 20 mm 的平行板夹具间，升温至  $260^\circ\text{C}$  熔融，停留 5 min 以消除热历史；然后分别进行动态和稳态扫描。动态应变 (力) 扫描：频率 1 Hz，应变扫描范围 0.1%~100%；动态频率扫描：扫描范围 0.01~100 Hz，固定应变 1% 进行小振幅振荡剪切 (SAOS)；稳态扫描：剪切速率  $0.001 \sim 10 \text{ s}^{-1}$ ，记录黏度和剪切应力随剪切速率的变化。

## 2 实验结果与讨论

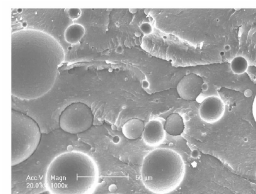
### 2.1 PET/PP 共混体系相形态

图 1 给出了不同质量组成的 PET/PP 共混物液氮脆断后的断面 SEM 照片。显然，所有的 PP/PET 共混物都为典型的两相不相容体系，两相界面清晰，界面黏结松散。由图可见，PP20、PP40、

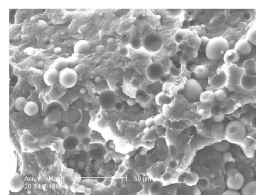
PP60 和 PP80 体系形成了球形粒子分散在连续相中的“海-岛”结构。而 PP50 中球形粒子形状不规则且相互搭接，显现出多种形态共存的处于相反转前后的复杂形态。



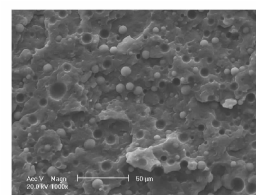
(a) PP20 sample



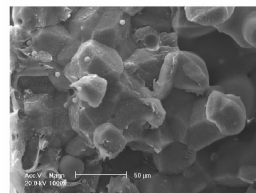
(b) PP40 sample



(c) PP60 sample



(d) PP80 sample



(e) PP50 sample

图 1 不同质量比的 PP/PET 共混物扫描电镜照片

Fig. 1 SEM photographs of PP/PET blends with various component mass ratios

研究表明，聚合物共混物内部相形态除了与组分的流变性质、加工历史等条件有关外，很大程度上取决于两组分的组成<sup>[6]</sup>。图 2 为纯 PET 和纯 PP

空白样在相同温度下的稳态剪切响应。如果将样品在低剪切速率下牛顿区域中的黏度近似看作为零剪切黏度,可知纯 PP 的零剪切黏度近似为 125 Pa·s,而纯 PET 的零剪切黏度近似为 34 Pa·s。在聚合物不相容共混体系中,两组分通常满足如下关系<sup>[7]</sup>

$$\eta_1 / \eta_2 = \phi_1 / \phi_2 \quad (1)$$

式中  $\phi_x$  为  $x$  相的相反转时的体积分数,  $\eta_x$  (Pa·s) 为  $x$  相的黏度。若近似认为 PP 与 PET 两组分熔体密度比与固体密度比接近,则可由式 (1) 得到二元共混体系相反转的临界质量比约为 0.42,即当 PET 的质量含量约为 30% 时,整个体系处于相反转的临界状态。由此可知,在不考虑剪切作用的情况下,当 PET 的质量含量小于 30% 时,这一组分就不再是连续相,而将是分散相。因此,PP20、PP40 和 PP60 共混体系中, PET 是连续相, PP 是分散相;而 PP80 共混体系中, PET 是分散相, PP 是连续相。

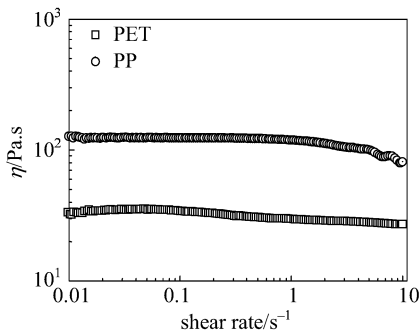


图 2 PET 和 PP 空白样稳态剪切黏度对剪切速率的依赖性

Fig. 2 Dependence of steady shear viscosity on shear rate for PET and PP blank samples

然而,在实际的熔融加工过程中,不同的聚合物组分都处于强烈的剪切流场中,这会减小对剪切敏感的聚合物组分的黏度,因此,实际发生相反转的临界质量比通常会高于理论值<sup>[6]</sup>。对于不相容体系,通常两种组分的组成接近 50/50 的时候,较易出现复杂的相形态结构,呈现出“海-岛”结构与其他如层状、纤维状或部分双连续结构共存的相形态<sup>[8]</sup>。而从 SEM 照片中可以看出, PET 与 PP 的质量比为 50% 时正是这样一个特殊情况。一般认为分散相如果是黏度较大的组分,其液滴相对粒径较大,而如果是黏度较小的组分,其液滴相对粒径较小。显然, PET 分散粒径较小,约 5~10 μm [见图 1 (d)];而 PP 分散粒径较大,约为 10~50

μm,如图 1 (a)、(b)、(c) 所示。

## 2.2 PET/PP 共混体系动态流变行为

对于 PET/PP 共混体系,几乎所有组成的试样在应变大于 1% 时,储能模量开始明显下降。而对于纯 PP 和纯 PET 空白样,应变大于 10% 时才出现剪切变稀行为。因此,后续的线性黏弹行为的测试都在应变为 1% 下进行。以保证实验在线性区域进行,使施加的应变不会破坏共混体系微观结构。

图 3 给出了 PET/PP 共混体系小振幅振荡剪切 (SAOS) 的频率扫描结果。从图 3 中可以看出在整个剪切频率范围内,共混体系的 5 个配方 (PP20、PP40、PP50、PP60、PP80) 的储能模量  $G'$  比两个基体空白样都高。一般来说,对于部分相容的共混体系,动态模量应该介于两组分之间。显然, PP/PET 共混体系不相容,较大的界面张力使两相界面对体系弹性的贡献较为突出。值得注意的是,几乎所有的共混体系的储能模量  $G'$  在中频区出现了一个转折 (箭头 1、2 处),对应于该处特征松弛时间的行为是共混体系内部的形状松弛,说明体系内部确实有分散相液滴的存在<sup>[5]</sup>。而 PP50、PP40 在低频区出现了一个类似平台的转变区域 (箭头 3 处),这种类固态的弹性响应对应于体系中的强弹性结构,说明体系内部可能有局部的双连续或其他复杂结构形成<sup>[7,9]</sup>,这进一步证明了 SEM 测试的结果。

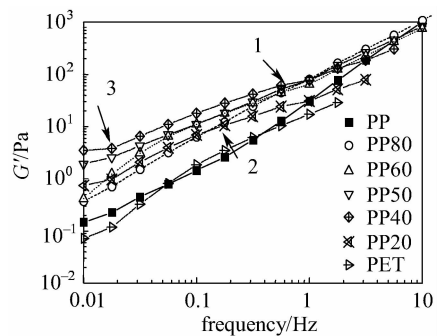


图 3 PET/PP 共混物动态储能模量对频率的依赖性  
Fig. 3 Dependence of dynamic storage modulus on frequency for PP/PET blend

上述线性黏弹行为的测试结果表明, PP/PET 共混体系内部相形态强烈影响其动态流变响应。图 4 是 PP20、PP50 和 PP80 试样瞬态剪切前后 (剪切速率为 1 s<sup>-1</sup>, 剪切时间为 300 s, 松弛时间为 0 s) 的动态频率扫描图。由 SEM 测试结果可知,

PP20 样中, PP 为分散相, PET 为连续相; PP50 样中, “海-岛”结构与双连续相共存; 而对于 PP80 试样, PET 为分散相, PP 为连续相。从图 4 (a) 可以看出, 对于 PP20, 瞬态剪切后 (presheared) 动态模量与剪切前 (unoriented) 相比反而有所增加。一个可能的原因是由于 PP 分散相黏度较大, 测试所施加的剪切在实验时间内不但不会导致液滴破碎, 反而导致其凝聚。对于 PP50, 瞬态剪切后动态模量与剪切前相比有所下降, 一方面分子链沿剪切方向取向导致体系弹性响应减弱; 另一方面, 值得注意的是, 剪切后低频区模量的频率依赖性显著增加 [见图 4 (b) 箭头处], 这预示着某种弹性结构的破坏, 进一步证明了微观复杂相形态的存在<sup>[10]</sup>。而对于 PP80,  $G'$  和  $G''$  在瞬态剪切前后的变化不大。这是因为该体系内 PP 为连续相, PET 为分散相, 而由于 PET 为低黏度组分, 其分散相粒径较小, 因此  $1\text{ s}^{-1}$  的瞬态剪切对 PET 分散相形态和两相界面的影响不大。

### 2.3 PET/PP 共混体系稳态流变行为

显然, 不同相形态的 PET/PP 共混体系对稳态剪切的敏感性不同。这就意味着稳态剪切的大小会在不同程度上影响 PET/PP 共混体系的不相容相形态。接下来的稳态流变测试证实了这一点。图 5 比较了 PET/PP 共混物在相同剪切速率范围内扫描方向相反的两次稳态剪切测试结果。第一次扫描过程中剪切速率从小到大 ( $0.001\sim 10\text{ s}^{-1}$ ) 递增, 退火足够长时间后进行的第二次扫描剪切速率则从大到小 ( $10\sim 0.001\text{ s}^{-1}$ ) 递减。与图 2 对比可知, 除 PP20 外共混体系的稳态黏度都高于基体, 这与动态扫描结果相一致。而导致 PP20 试样例外可能的原因是动态扫描频率不够低, 致其使模量仍然处于第二平台的范围 (PET 分散相粒径较小)。

当剪切速率从小到大扫描时, PP50 的初始黏度要远高于 PP20 和 PP80, 再一次表明体系内除了海-岛结构外, 同时存在着其他复杂相结构。此外, PP20、PP50 和 PP80 的剪切黏度在剪切速率约  $0.02\text{ s}^{-1}$  以内都存在着线性平台 (如箭头所示), 体系为典型的牛顿流动, 表明此时剪切并不改变分子链缠结与分散相液滴形状; 随剪切速率的增加, 共混物黏度都出现剪切变稀的情况, 一方面, 高分子链沿流场取向使黏度下降; 另一方面, 分散相粒子的形变同样也是黏度下降的重要原因; 剪切速率进一步的增加会导致分散相粒子的破裂, 分散相粒

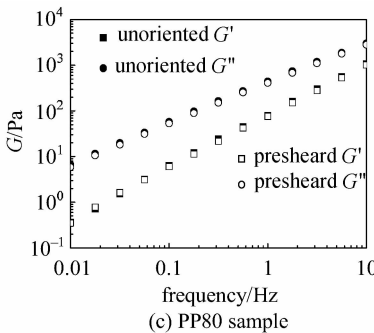
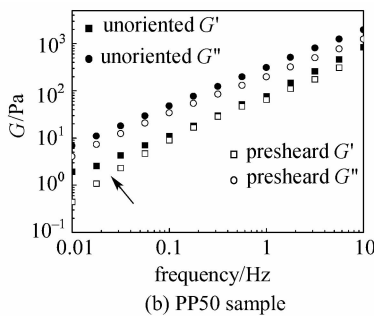
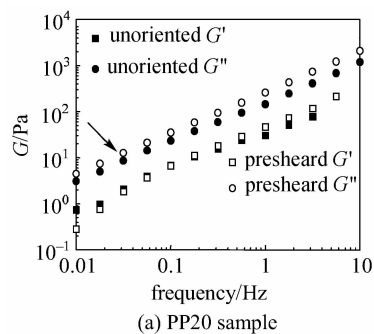


图 4 预剪切前后试样储能模量及损耗模量的频率依赖性

Fig. 4 Dependence of storage modulus ( $G'$ ) and loss modulus ( $G''$ ) on frequency for those unoriented and persheared samples

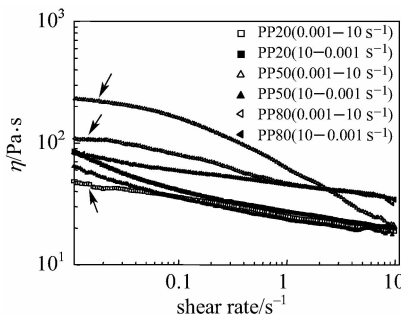


图 5 PET/PP 共混物稳态剪切黏度对剪切速率的依赖性

Fig. 5 Dependence of steady shear viscosity on shear rate for PET/PP blend

子的最终形态是由粒子破裂控制<sup>[5]</sup>。而当剪切速率从大到小扫描时,分散相粒子的形态是由粒子相互凝聚控制的,因此在低剪切速率区域不会出现相应的黏度平台<sup>[11]</sup>。PP20、PP50 和 PP80 皆如此。略有区别的是,PP50 试样两次稳态扫描黏度差了一个数量级,显示出它与 PP20 和 PP80 具有截然不同的内部相形态,这已在前述 SEM 和动态流变测试结果中得以证实。此外,对于 PP80 来说,两次方向相反的稳态扫描中,在  $0.1 \text{ s}^{-1}$  的剪切速率之上其黏度响应几乎相等,即便在小于  $0.1 \text{ s}^{-1}$  的范围内,两次扫描的黏度绝对值相差也不大,这说明当 PET 呈岛状分散在 PP 基体中时,液滴的变形与破碎对稳态剪切的敏感性要远小于 PP 呈分散相的 PET/PP 共混体系,这是由于 PET 液滴较小的粒径和黏度所导致的<sup>[6]</sup>。

### 3 结 论

(1) PET/PP 共混体系为典型的热力学不相容体系。当 PP 与 PET 质量比为 20/80、40/60 时, PET 基体是连续相, PP 组分呈球形液滴分散;当 PP/PET=80/20 时, PET 是分散相, PP 是连续相;而当 PP/PET=50/50 则呈现出海-岛形态与其他复杂形态共存的结构。

(2) PET/PP 共混体系微观不相容的相形态显著影响其动态和稳态等宏观流变行为。两相界面的存在增加了体系动态弹性响应,频率依赖性增加;此外,不相容相形态具有稳态剪切的敏感性。当剪切速率从大到小变化时,分散相液滴的凝聚是影响流动与变形的控制因素,而剪切速率从小到大变化时,液滴的破碎则成为控制因素。

### References

[1] Shonaike G O, Simon G P. *Polymer Blends and Alloys*.

New York: Marcel Dekker, 1999: 36

- [2] Rezaei M, Ebrahimi G N, Kontopoulou M. Thermal properties, rheology and sintering of ultra high molecular weight polyethylene and its composites with polyethylene terephthalate. *Polym. Eng. Sci.*, 2005, **45**: 678
- [3] Fasce L, Seltzer R, Frontini P, Rodriguez V J, Pita E B, Pacheco A V, Dias M L. Mechanical and fracture characterization of 50 : 50 HDPE/PET blends presenting different phase morphologies. *Polym. Eng. Sci.*, 2005, **45**: 354
- [4] Zhou Chixing (周持兴), Yu Wei (俞炜). *Polymer Processing Theory (聚合物加工理论)*. Beijing: Science Press, 2004: 163
- [5] Zhou Chixing (周持兴), Yu Wei (俞炜). *Polymer Rheological Experiments and Applications (聚合物流变实验与应用)*. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University Press, 2003: 57
- [6] Paul D R, Bucknall C B. *Polymer Blends: Formulation and Performance*. Beijing: Science Press, 2004: 366
- [7] Marin N, Favis B D. Co-continuous morphology development in partially miscible PMMA/PC blends. *Polymer*, 2002, **43**: 4723
- [8] Steinmann S, Gronski W, Friedrich C. Quantitative rheological evaluation of phase inversion in two-phase polymer blends with co-continuous morphology. *Rheol. Acta*, 2002, **41**: 77
- [9] Fahrlaender M, Friedrich C. Rheological properties of polymer blends with sphere-in-sphere morphology. *Rheol. Acta*, 1999, **38**: 206
- [10] Das N C, Wang H, Mewis J, Moldenaers P. Rheology and microstructures formation of immiscible model polymer blends under steady state and transient flows. *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 2005, **43**: 3519
- [11] Li R M, Yu W, Zhou C X. Phase behavior and its viscoelastic responses of poly (methyl methacrylate) and poly (styrene-co-maleic anhydride) blend systems. *Polym. Bull.*, 2006, **56**: 455