

增容剂对聚对苯二甲酸乙二酯/聚丙烯共混体系 结构流变学的影响*

吴德峰** 曹 健 吴兰峰 张 明

(扬州大学化学化工学院 扬州 225002)

摘 要 采用马来酸酐接枝聚丙烯(PP-*g*-MAH)对聚丙烯/聚对苯二甲酸乙二酯(PP/PET)共混体系进行增容,研究了增容前后复合体系的相形态和流变行为的变化.结果表明,共混体系中当 PP 组分为分散相时,增容剂能够显著减小 PP 液滴尺寸,使其形状松弛时间减小,变形与破裂的剪切敏感性降低;当共混体系两组分配比处于临界相反转点周围时,增容剂则会导致其内部部分双连续与‘海-岛’结构共存的复杂相形态消失,低频区模量频率依赖性的增加表明体系内部界面结合程度的增加.而当共混体系中的 PET 组分为分散相时,增容剂的引入对体系结构流变学影响较小,表明增容效果不大.

关键词 聚对苯二甲酸乙二酯, 聚丙烯, 增容剂, 相形态, 结构流变学

通过对聚对苯二甲酸乙二酯树脂(PET)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^[1,2]. 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,共混体系内部通常呈现出典型的两相不相容结构,且两相界面粘结松散.因此,研究者们往往把目光放在共混体系相容性的改善、增容剂的选择及使用工艺以及共混体系原位纤维化等方面^[3~6],却很少关注内部多样的形态对其宏观流变行为的影响.

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^[7,8].然而,对于聚合物合金或共混复合材料,尤其是多相多组分聚合物复杂体系的流变学研究则相对较少.而非均相体系在低频、小应力(应变)作用下的流变行为往往能敏感地反映其内部多层次的微观及介观结构的特征和演化.因此,本文通过研究增容前后 PET/PP 不相容共混体系的结构流变学,力图找出增容剂对相形态的改善与其宏观流变行为间的联系.

1 实验部分

1.1 主要原料

聚丙烯(PP),江都石油化工厂,密度为 0.90

$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$;聚对苯二甲酸乙二酯(PET),仪征化纤,密度为 $1.40\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$;马来酸酐接枝聚丙烯(PP-*g*-MAH),南京华都科技,熔融指数为 13 g/10 min,接枝率 0.65%.

1.2 主要设备和仪器

Haake 转矩流变仪, polylab 型, Thermo Electron 公司,美国;液压成型机, YJ-450 型,余姚市华城液压机电有限公司,中国;扫描电镜(SEM), XL30-ESEM 型, Philips 公司,荷兰;旋转流变仪, RS600 型, Thermo Electron 公司,美国.

1.3 PET/PP 共混物的制备

将干燥后的 PP、PET 和 PP-*g*-MAH 按一定比例混配,置于 Haake 转矩流变仪中在 270°C , 转子转速 50 r/min 下共混 6 min 即得 PP/PET 及 PP/PP-*g*-MAH/PET 共混物.然后于 270°C , 10 MPa 下模压成 1 mm 样片,以备测试.共混物的组成及缩写见表 1.

Table 1 Abbreviations of the PET/PP and PP/PP-MAH/PET blends with various compositions

Samples	PP80	PP50	PP20	PP80-MAH	PP50-MAH	PP20-MAH
PP (wt%)	80	50	20	80	50	20
PET (wt%)	20	50	80	20	50	80
PP- <i>g</i> -MAH (phr)	—	—	—	3	3	3

1.4 测试

1.4.1 扫描电子显微镜(SEM) 将试样液氮

* 2006-07-07 收稿, 2006-08-18 修稿; ** 通讯联系人, E-mail: dlfwu@yzu.edu.cn

冷冻脆断,断面喷金后在 SEM 下观察表面形态,加速电压 20 kV.

1.4.2 流变行为测量 将样片置于 20 mm 平行板夹具中,升温至预设温度熔融,停留 5 min 以消除热历史,然后分别进行动态和稳态扫描.(a) 动态应变(力)扫描频率 1 Hz,扫描范围,应变 0.001 ~ 1,应力 0.01 ~ 100 Pa;(b) 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);(c) 稳态扫描,扫描范围 0.001 ~ 10 s⁻¹,记录粘度和剪切应力随剪切速率的变化.

2 结果与讨论

2.1 共混体系的形态结构

图 1 是添加增容剂前后 PP20、PP50、PP80 试样液氮脆断面的 SEM 照片.显然,当未添加增容剂时,PP20、PP50、PP80 都为典型的两相不相容体系,两相界面清晰,界面粘结松散,如图 1(a)、(c)

和(e)所示.其中,PP20 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 共混体系中,既有分散的球形粒子存在(黑色箭头),也有尺寸较大的凝聚粒子或即将破裂的粒子(白色箭头)存在(试样脆断后由于表面脱落而造成的空隙较大且部分连续亦说明了这一点),显示了与 PP20 和 PP80 相比较为复杂的相结构.而从图 1(b)、(d)和(f)可以看出,一旦加入相同量的 PP-MAH 增容后,试样分散相粒子粒径显著减小,且两相界面趋于模糊,不相容的相形态得以改善.

已有的研究表明,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.一般认为在聚合物不相容共混体系中,两组分满足关系^[9]:

$$\eta_1/\eta_2 = \varphi_1/\varphi_2 \quad (1)$$

式中, φ_1, φ_2 为相反转时各相的体积分数; η_1, η_2 为各相的粘度.

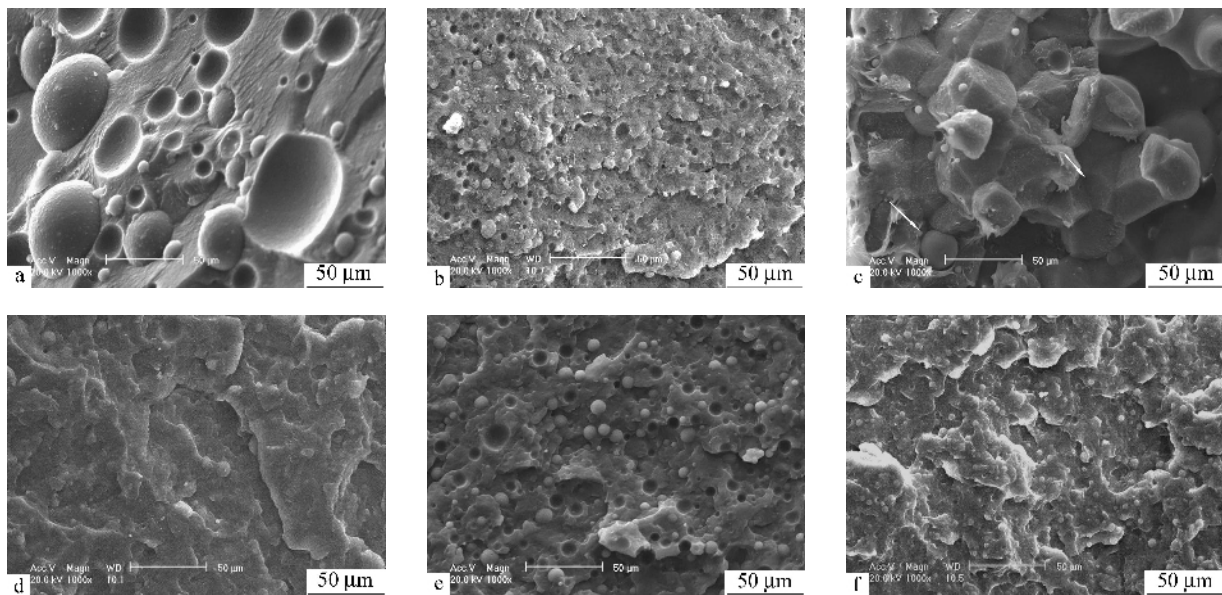


Fig. 1 SEM photographs for the samples of (a) PP20, (b) PP20-MAH, (c) PP50, (d) PP50-MAH, (e) PP80 and (f) PP80-MAH

在 270℃ 下,纯 PP 的零剪切粘度近似为 115 Pa·s,而纯 PET 的零剪切粘度近似为 43 Pa·s.考虑到两组分熔体密度的差别,对于未增容的 PP/PET 共混物来说,发生相反转两组分的临界质量比的理论值约为 PP/PET = 58/42.因此,PP20 中,PET 为连续相,PP 为分散相;而 PP80 中,PP 则为连续相,PET 呈球形液滴分散. Paul 等^[9]认为,分散相如果是粘度较大的组分,其液滴相对粒径较大,而如果是粘度较小的组分,其液滴相对粒径较小.显然,

PP80 中,PET 分散粒径较小,如图 1(f)所示;而 PP20 中,PP 分散粒径明显较大(图 1a).各组成的共混体系分散相平均粒径见表 2(UTHSCSA 软件计算,未经傅立叶变换).此外,一般认为,对于不相容体系,通常两组分的组成接近 50/50 的时候容易出现复杂的相形态结构,呈现出双连续相结构或与‘海-岛’结构共存甚至更为复杂的相形态^[10~12].而从 SEM 照片中可以看出,PET 与 PP 的质量比为 50/50 时正是这样一个特殊情况.

Table 2 The average size of the dispersed particles in the PP/PET and PP/PP-MAH/PET blends

Samples	PP20	PP20-MAH	PP50	PP50-MAH	PP80	PP80-MAH
Average size (μm)	36.26	4.23	25.13	5.25	4.75	3.77

从图 1 和表 2 的结果可知,加入增容剂后,与 PP20 和 PP50 相比,PP20-MAH 和 PP50-MAH 中的 PP 分散相粒径以数量级减小,且 PP50 原本内部复杂的相形态甚至在 PP50-MAH 难以再现.因此,PP-*g*-MAH 的增容效果非常明显.而对于 PP80-MAH 来说,与 PP80 相比,其内部的 PET 分散相粒径的改变并不显著.一般认为,增容剂的增容效果取决于其分子结构中对两组分具有亲和力的链段数之比^[13].对于使用的接枝率为 0.65% 的增容剂 PP-*g*-MAH,显然其对 PP 组分为分散相时的相形态影响最大,而当 PET 组分为分散相时,PP-*g*-MAH 的增容效果不大.

2.2 共混体系的动态流变学

从形态表征的结果可知,增容剂对两组分配比不同的 PP/PET 共混物其内部相形态的影响程度不同.通常,非均相的聚合物复合体系其流变行为能敏感地反映内部微观及介观结构的特征和演化,因此,针对 PP/PET 共混物粘弹响应与其内部结构之间关系的结构流变学研究,也许能够反映出更多的增容剂对相形态影响的信息.

图 2 是添加了增容剂前后共混体系动态储能模量(G')随应力的变化曲线.不难看出,与 PP20、PP50 相比,PP20-MAH 和 PP50-MAH 增容体系对应力的敏感性均不同程度减小.即增容后,体系牛顿流动的线性平台区域都不同程度的增大,这意味着体系内相界面结合作用的增强,显然 PP-*g*-MAH 的增容效果凸现.而对于 PP80-MAH 来说,其线性粘弹区域与 PP80 相比无明显改变,这也说明当 PET 组分为分散相时,PP-*g*-MAH 的增容效

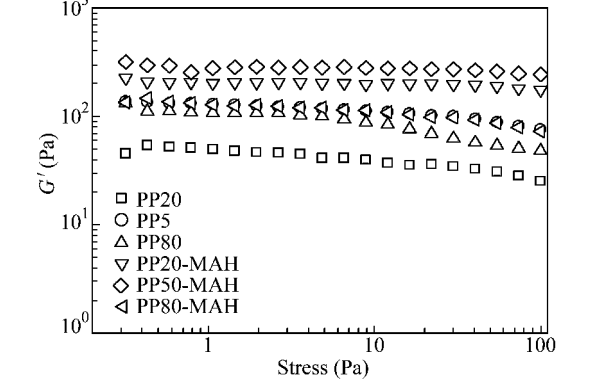


Fig. 2 The dependence of dynamic storage modulus on the stress for the PP/PET and PP/PP-MAH/PET blends

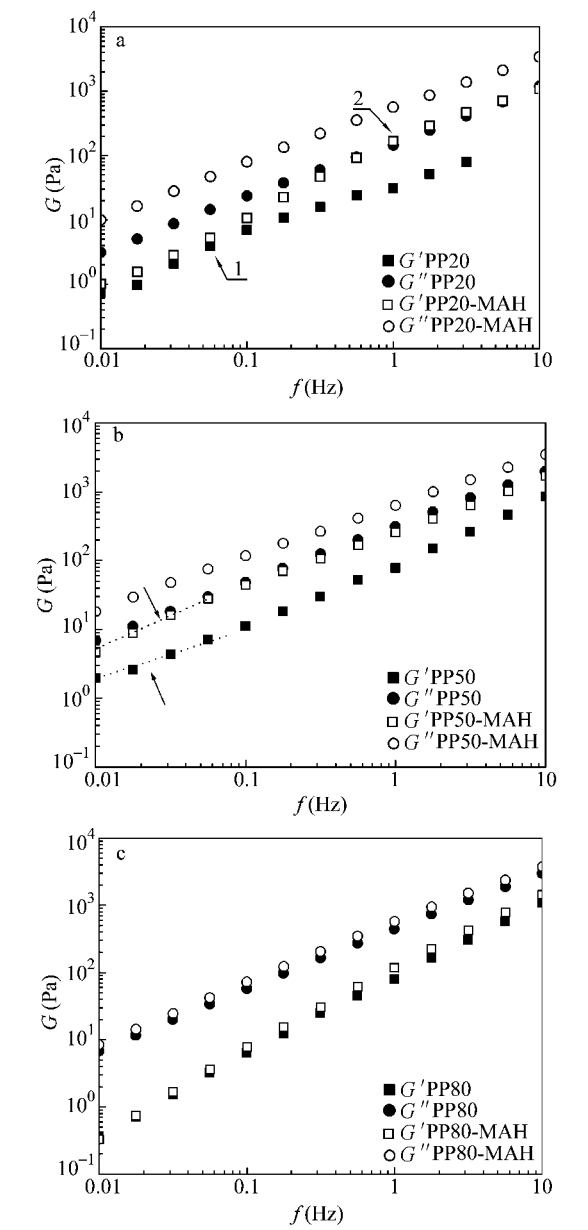


Fig. 3 The dependence of storage and loss modulus for the samples of (a) PP20 and PP20-MAH, (b) PP50 and PP50-MAH, (c) PP80 and PP80-MAH

果不大.

图 3 是增容前后共混体系 SAOS 中储能模量(G')和损耗模量(G'')随频率变化的对比图.可以看出,PP20 和 PP50 增容后 PP20-MAH 和 PP50-MAH 的储能模量(G')和损耗模量(G'')都有所增加.显然,增容后分散相液滴粒径的减小使两相界面增加,从而导致共混体系动态模量增大.值得注

意的是,对于 PP20,在较低的频率区域其模量表现出的形状松弛(图 3a 箭头 1 处)在增容后有所减弱,且向高频处偏移(图 3a 箭头 2 处),意味着在 PP20-MAH 中小粒径的 PP 分散液滴松弛时间减小,需要在更高的频率下才能体现.而对于 PP50,增容后模量的非末端效应减弱,表现为 PP50-MAH 低频区模量的频率依赖性增强,斜率增大,如图 3(b)箭头处所示.说明了 PP50 体系中的部分双连续结构在增容后受到了破坏,弹性贡献降低.这与 SEM 的测试结果相一致.而从图 3(c)可知,增容前后 PP80-MAH 与 PP80 模量变化不大,这是由于增容剂并未明显改变 PET 分散相的形态,正如 SEM 结果所示.

与图 3 所示的模量对频率的依赖性相比, Cole-Cole 曲线往往更能反映出非均相聚合物体系内部的结构信息^[14,15].图 4 给出了增容前后共混体系的 Cole-Cole 曲线.对于 PP20,其松弛环后的尾巴是由 PET 分散相液滴所贡献;而增容后的 PP20-MAH 与 PP20 相比,末端的尾巴说明其内部依然是‘海-岛’分散结构,但松弛环的扩大表明其内部相结构的松弛时间增加,这是由两相界面粘结的增强所导致的.而对于 PP50 来说,无论增容与否,体系均表现出类似均相体系的单松弛环,这

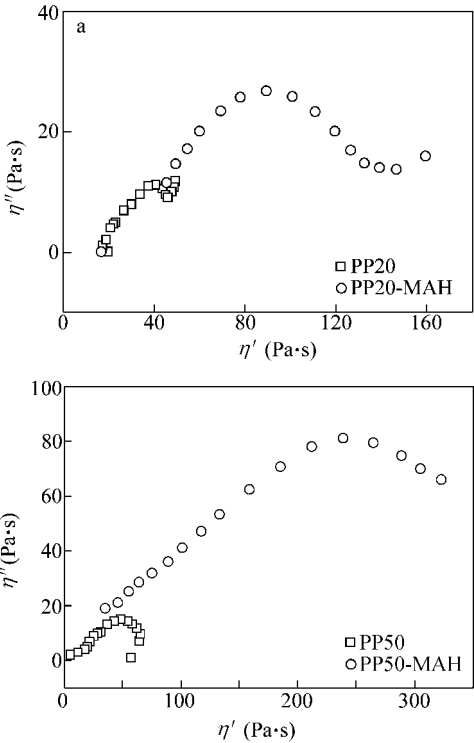


Fig. 4 Cole-Cole curves for the samples of (a) PP20 and PP20-MAH, (b) PP50 and PP50-MAH

与 SEM 照片所示的 PP50 和 PP50-MAH 的相形态不符,但结果具有重现性,其原因尚不清楚,需进一步研究.

2.3 共混体系的稳态流变学

针对聚合物非均相体系的动态线性粘弹性研究,虽然能够反映出内部结构的信息,但往往只能局限在一个非常小的线性区域内.与之相比,稳态剪切则可以从更广的范围反映出非均相内部结构的演化.图 5 给出了增容前后共混体系的粘度 η 随剪切速率的变化.每一个体系实施了两次扫描,

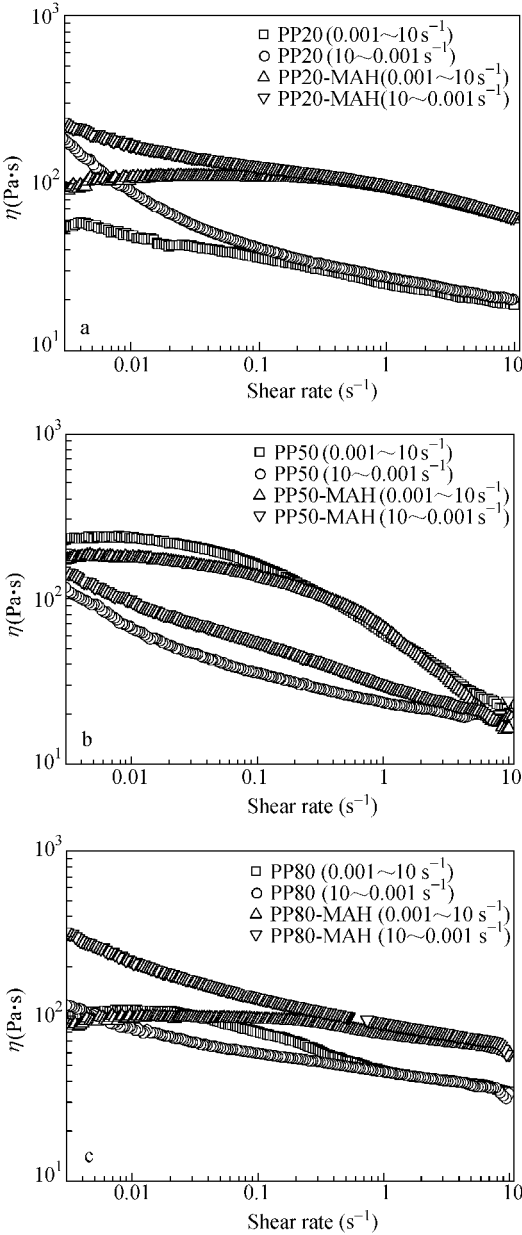


Fig. 5 The dependence of viscosity on the shear rate for the samples of (a) PP20 and PP20-MAH, (b) PP50 and PP50-MAH, (c) PP80 and PP80-MAH

第一次剪切速率从小到大扫描,第二次剪切速率从大到小扫描.由图可见,当剪切速率从小到大扫描时,PP50 的初始粘度(近似为零剪切粘度)要远高于 PP20 和 PP80,表明体系内除了海-岛结构外,还可能存在着部分双连续的相结构.此外,PP20、PP50 和 PP80 的剪切粘度都存在着一定程度的线性平台,此时体系为典型的牛顿流动.随剪切速率的增加,共混物粘度都出现剪切变稀的情况,这是由分散相粒子变形引起的.剪切速率进一步的增加会导致变形的分散相粒子破裂,体系的最终形态是由粒子破裂控制^[8].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,因此在测试的剪切速率范围内没有出现相应的粘度平台,PP20、PP50 和 PP80 皆如此.当剪切速率从大到小扫描时,对于 PP20 和 PP80,在较低的剪切速率区域,其粘度响应较之剪切速率从小到大扫描得到的结果有所增大,这与其它一些共混体系如 PDMS/PIS 等^[8]测试结果相反,一个可能的原因是共混体系中界面张力数 C_a 较大,连续相与分散相弹性的显著差别使各自的松弛行为对共混体系粘弹性贡献不同所致^[9].不过,对于

PP80 来说,两次方向相反的稳态扫描中,在 1 s^{-1} 的剪切速率之上其粘度响应几乎相等,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,显然, PET 液滴较小的粒径和粘度是产生该现象的重要原因.

而对 PP20、PP50 和 PP80 共混体系增容后,可以看出,在第一次剪切速率从小到大扫描时,PP20-MAH、PP50-MAH 和 PP80-MAH 体系与增容前相比线性牛顿区域均不同程度增加,表明增容剂的引入促使 PP 与 PET 两相界面增加,界面粘结作用加强,从而有效地改善了体系的不相容相形态.同时,增容体系中分散相液滴尺寸的减小使其变形与破裂需要更大的剪切作用也是一个重要的原因.对于 PP20-MAH 和 PP80-MAH 体系,第二次剪切速率从大到小扫描时,分散相液滴的凝聚同样使体系在低剪切速率区域不会出现相应的粘度平台.值得注意的是,PP50-MAH 体系的第二次扫描依然存在粘度平台,这与其 Cole-Cole 曲线表现出的松弛行为可能存在某种内在的联系,需进一步研究.

REFERENCES

- Shonaike G O, Simon G P. Polymer Blends and Alloys, Chapter 1. New York: Marcel Dekker, 1999. 36 ~ 39
- Datta S, Lohse D J. Polymeric Compatibilizers: Uses and Benefits in Polymer Blends. New York: Hanser, 1996. 257 ~ 265
- Rezaei M, Ebrahimi G N, Kontopoulou M. Polymer Engineering & Science, 2005, 45: 678 ~ 688
- Miao Yingchun(苗迎春), Gao Xushan(高绪珊), Wang Chunlan(王春兰). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2006, (1): 87 ~ 91
- Fasce L, Seltzer R, Frontini P, Rodriguez V J, Pita E B, Pacheco A V, Dias M L. Polymer Engineering & Science, 2005, 45: 354 ~ 363
- Retolaza A, Eguiazabal J I, Nazabal J. Polymer Engineering & Science, 2004, 44: 1405 ~ 1413
- Zhou Chixing(周持兴), Yu Wei(俞伟). Polymer Processing Theory(聚合物加工理论). Beijing(北京): Science Press(科学出版社), 2004. 121 ~ 180
- Zhou Chixing(周持兴). Polymer Rheological Experiments & Applications(聚合物流变实验和应用). Shanghai(上海): Shanghai Jiaotong University Press(上海交通大学出版社), 2003. 32 ~ 103
- Paul D R, Bucknall C B. Polymer Blends: Formulation & Performance. Beijing: Science Press, 2004. 362 ~ 379
- Steinmann S, Gronski W, Friedrich C. Rheology Acta, 2002, 41: 77 ~ 86
- Marin N, Favis B D. Polymer, 2002, 43: 4723 ~ 4735
- Fahrlaender M, Friedrich C. Rheology Acta, 1999, 38: 206 ~ 215
- Hanley S J, Nesheiwat A M, Chen R T, Jamieson M, Pearson R A, Sperling L H. J Polym Sci Part B: Polym Phys, 2000, 38: 599 ~ 610
- Cole K S, Cole R H. Journal of Chemistry Physics, 1941, 9: 341 ~ 347
- Zuo M, Zheng Q, Wang W J. Chinese Journal of Polymer Science, 2007, 25(1): 1 ~ 7

EFFECT OF COMPATIBILIZER ON STRUCTURAL RHEOLOGY OF PP/PET BLENDS

WU Defeng, CAO Jian, WU Lanfeng, ZHANG Ming

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

Abstract The maleic anhydride grafted polypropylene (PP-*g*-MAH) was used as a compatibilizer to improve the immiscible phase morphology of polypropylene/poly(ethylene terephthalate) (PP/PET) blends. The effect of PP-*g*-MAH on the phase morphology and structural rheology of the blends was studied. The results show that for PP/PET blends with PET-rich composition, the addition of PP-*g*-MAH reduces the dispersed PP particle size remarkably, leading to large change in the shape relaxation and deformation as well as break-up behavior of PP drops. For PP/PET blends with the components around the phase inversion point, the coexistence of phase morphology of ‘sea-island’ and cocontinuous structure disappears with addition of PP-*g*-MAH. The enhancement in dependency of low-frequency modulus on frequency also indicates that phase interactions increase due to the compatible effect. However, for PP/PET blends with rich PP component, the addition of PP-*g*-MAH nearly has no influence on both the morphology and rheology.

Key words Poly(ethylene terephthalate), Polypropylene, Compatibilizer, Phase morphology, Structural rheology