

doi:10.3969/j.issn.1673-9833.2013.03.002

# 外场下聚丙烯/聚苯乙烯共混体系的流变行为

江太君<sup>1</sup>, 张成耀<sup>1</sup>, 曾广胜<sup>2</sup>, 刘跃军<sup>2</sup>

(1. 广州市普同实验分析仪器有限公司, 广东 广州 511400;  
2. 湖南工业大学 包装新材料与技术重点实验室, 湖南 株洲 412007)

**摘要:** 利用自主研发的多功能全电动式聚物流变特性测试仪, 研究了不同组分配比、温度和振动参数对聚丙烯/聚苯乙烯共混物流变特性的影响。研究表明: 在低剪切速率范围(剪切速率 $<400\text{ s}^{-1}$ )内, 所得共混物的黏度随着共混体系中聚苯乙烯含量的增加先下降后升高, 临界聚丙烯与聚苯乙烯的质量之比约为1:1; 当剪切速率较高(剪切速率 $>400\text{ s}^{-1}$ )时, 共混物的黏度受组分配比的影响不大, 但是其壁面剪切应力升高。振动频率对共混体系流变特性的影响具有波动性, 对于质量之比为4:6的聚丙烯/聚苯乙烯共混体系, 15 Hz为其最佳加工工艺参数。振幅可以有效地降低共混体系的壁面剪切应力与熔体黏度。振动力场的引入, 有效降低了聚合物的加工温度, 达到与升高温度相同的效果, 有效地节约了能源消耗, 对聚合物的成型具有重要意义。

**关键词:** 聚丙烯/聚苯乙烯共混物; 振动力场; 流变性能; 黏度

中图分类号: O631; TQ325.1

文献标志码: A

文章编号: 1673-9833(2013)03-0007-05

## Rheological Properties of PP/PS Blends in Vibration Force Field

Jiang Taijun<sup>1</sup>, Zhang Chengyao<sup>1</sup>, Zeng Guangsheng<sup>2</sup>, Liu Yuejun<sup>2</sup>

(1. Guangzhou POTOP Experimental Analysis Instrument Co., Ltd, Guangzhou 511400, China; 2. Key Laboratory of Packaging New Material and Technology, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

**Abstract:** Rheological properties of Propylene/Polystyrene blends with different mass ratio under different temperature and vibration conditions were investigated by using self-made multifunctional all-electric polymer rheometer. The result showed that: The viscosity of blends increased after a decline with the increase of Polystyrene content within a lower shear rate range ( $<400\text{ s}^{-1}$ ). The critical mass ratio of Polystyrenes to Propylene was 1:1. However, the viscosity of blends was hardly influenced by the mass ratio within a higher shear rate range ( $>400\text{ s}^{-1}$ ) and the wall shear stress increased. The influence of vibration frequency on blends rheological property fluctuated. As for the blends with the mass ratio of 4:6, the optimized processing parameter was 15 Hz. The vibration amplitude effectively reduced the wall shear stress and viscosity of the blends. The introduction of vibration force field into polymer processing can significantly lower the processing temperature, effectively save energy consumption and is important for polymer molding.

**Keywords:** PP/PS blends; vibration force field; rheological properties; viscosity

收稿日期: 2013-04-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61174100, 10972076, 10672197), 湖南省自然科学基金杰出青年基金资助项目(13JJ1024), 湖南省教育厅科研基金资助项目(09C317, 09C318)

作者简介: 江太君(1983-), 男, 湖北襄阳人, 广州市普同实验分析仪器有限公司工程师, 硕士, 主要从事高聚物加工成型工艺及设备方面的研究, E-mail: jiangtaijun@126.com

## 0 引言

聚丙烯 (polypropylene, 简称 PP)、聚苯乙烯 (polystyrene, 简称 PS) 均属于五大通用塑料, 其社会需求量极大, 也是废弃塑料中的主要种类<sup>[1]</sup>。PP 是一种通用热塑性塑料, 其原料来源丰富, 合成工艺相对较简单, 与其他通用热塑性塑料相比, 其密度较小, 价格较低, 因而在汽车、电器、包装及日用品等领域得到了广泛的应用。但是, PP 的成型收缩率较大, 硬度较低, 热成型能力较差, 并且易老化, 印刷性能不佳, 这些特点又大大限制了它的应用。PS 也是一种热塑性塑料, 它具有较高的硬度及较低的成型收缩率, 印刷性能优良, 但是其耐环境应力的开裂性、韧性和耐溶剂性均较差<sup>[2]</sup>。为了获得综合性能优良的新型材料, 科研工作者们对 PP 和 PS 进行了共混改性研究, 力求改善 PP 的低温脆性和刚性, 以及 PS 的抗冲击性和耐溶剂性<sup>[3]</sup>, 进而得到一种集 PP 和 PS 两者优良性能于一体的复合材料, 也就是人们常说的聚烯烃工程塑料。然而大多数聚合物的相容性较差, PP 和 PS 是典型的互不相容聚合物体系, 在其共混加工过程中易发生相分离<sup>[3]</sup>, 不能明显提高材料的性能。因此, 研究 PP/PS 共混物的流变特性<sup>[4]</sup>及其加工性能随加工工艺参数变化的规律, 具有非常重要的意义, 并且是开发新材料、提高材料物理机械性能的关键。

瞿金平教授首次提出将振动力场引入研究高聚物的聚合加工过程中<sup>[5]</sup>。振动力场的引入, 改变了聚合物加工过程中高聚物熔体内分子自身的运动及分子与分子间的相互作用, 可有效降低体系的黏度, 优化聚合物的加工过程。

为了研究振动力场对 PP/PS 共混体系成型过程的影响, 本文以不同质量配比的 PP/PS 共混物为研究对象, 利用自主研发的多功能全电动聚合物流变特性测试仪, 研究了 PP 与 PS 的质量配比、温度及加工工艺参数 (剪切速率、振动力场的振动频率与振幅) 对 PP/PS 共混体系流变特性的影响, 以期改善 PP/PS 共混物的各项性能, 研究其共混机理及共混体系中相分离理论提供一定的实验依据。

## 1 实验部分

### 1.1 原材料

PP: 牌号为 T30S, 密度为  $0.90 \text{ g/cm}^3$ , 由北京燕山石化公司生产;

PS: 牌号为 525, 密度为  $1.03 \text{ g/cm}^3$ , 由中国石油化工股份有限公司广州分公司生产。

### 1.2 设备与仪器

高速拌料机: SHR 型, 由瑞安市玲珑塑料机械厂生产;

同向双螺杆挤出机: CET-35 型, 由广州市普同实验分析仪器有限公司生产;

多功能全电动式聚合物流变特性测试仪 (如图 1 所示): 由湖南工业大学包装与材料工程学院包装新材料与技术重点实验室和广州市普同实验分析仪器有限公司合作研制。

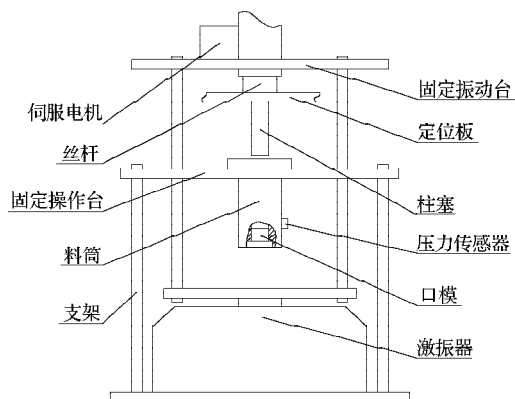


图1 多功能全电动式聚合物流变特性测试仪结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of multifunctional all-electronic polymer rheometer

所研制的多功能全电动式聚合物流变特性测试仪的工作原理如下: 该装置在传统毛细管流变仪的基础上, 引入振动力场的作用, 利用伺服电机、滚珠丝杆和计算机程序共同控制柱塞的运动, 进而控制口模内高聚物熔体所受的剪切速率。通过位于装置下端的激振器, 可以控制固定振动台的振动, 进而转化为对聚合物熔体剪切速率的周期性变化, 实现振动力场作用下聚合物熔体流变性能的测量。已有运行测试结果表明, 该仪器具有精度高且运行稳定的优点。

### 1.3 共混物的制备

分别按 PP 和 PS 的质量之比为 8:2, 6:4, 4:6, 2:8 的不同配比配备共混物。首先, 将混合粒料在 SHR 型高速拌料机中混合均匀; 然后将混合好的粒料在 CET-35 型同向双螺杆挤出机上挤出造粒。挤出条件如下: 从下料口到造粒模头各区温度分别为 180, 190, 220, 220, 225, 225, 190, 190, 200  $^{\circ}\text{C}$ , 主机频率为 12 Hz; 喂料频率为 5 Hz。

### 1.4 流变性能的测试

将通过双螺杆挤出机挤出造粒后得到的 PP/PS 共混物粒料放入多功能全电动式聚合物流变特性测试仪中, 在 190  $^{\circ}\text{C}$  条件下, 设置振动条件中的振动频率分别为 0, 10, 20, 25, 30 Hz, 振幅恒定为 0.2 mm, 测试

PP/PS 共混物的流变性能,考察频率对共混物流变性能的影响。其中,振动频率为 0 Hz 时定义为稳态条件,即无振动状态。同时,在 190 °C 条件下,设置振幅分别为 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 mm, 振动频率恒定为 15 Hz, 测试 PP/PS 共混物的流变性能,考察振幅对共混物流变性能的影响。

### 1.5 实验数据的处理

为了精确测定聚合物熔体的壁面剪切应力和剪切速率等流变特性参数,需要在设备运行稳定后随机提取若干组数值,再取其平均值定为参数值。如图 2 所示是 PP/PS 共混体系在振幅为 0.25 mm, 振动频率为 20 Hz, 轴向剪切速率为  $200 \text{ s}^{-1}$  条件下提取,并且经过计算机转换计算处理后所得到的 600 个数据点,且其提取频率为 100 Hz。通过计算提取数据值的算术平均值,可求得该条件下的壁面剪切应力的平均值为 11.01 MPa。

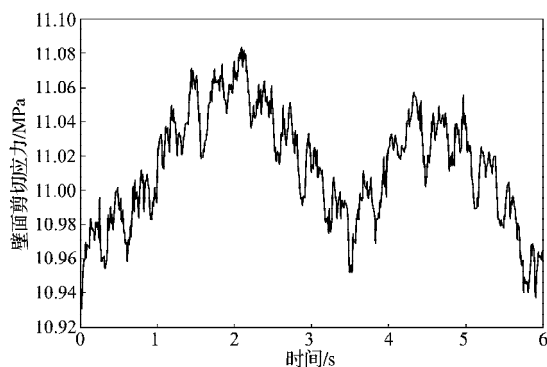


图2 实验数据的提取与处理

Fig. 2 Experimental data collecting and processing

## 2 结果与讨论

### 2.1 质量比对 PP/PS 共混体系流变性能的影响

图 3 为不同质量配比下制得的 PP/PS 共混物,在稳态剪切条件下,聚合物熔体的壁面剪切应力与剪切速率的关系曲线(即流变特性曲线)。对于流变特性曲线,其 X 轴表示剪切速率, Y 轴表示壁面剪切应力,曲线斜率表示熔体的黏度,后同。

从图 3 中可以看出,聚丙烯、聚苯乙烯及其混合体系的壁面剪切应力-剪切速率曲线表现为强烈的非线性关系(曲线函数类型一致),为典型的非牛顿流体。在低剪切速率范围(即剪切速率  $< 400 \text{ s}^{-1}$ )内,随着混合体系中 PS 含量的增加,共混物的壁面剪切应力变化很大,其黏度先下降后升高,其临界质量配比经外推估算约为 1:1,且共混物的黏度基本保持稳定,受 PP 和 PS 质量配比的影响很小。同时还可以得出:相对于纯 PS 熔体,PP/PS 共混体系的壁面剪

切应力显著下降。这一结果说明分子间的相互作用减弱,共混体系表现出剪切变稀的现象,这与 PS 较高的脆性相符。

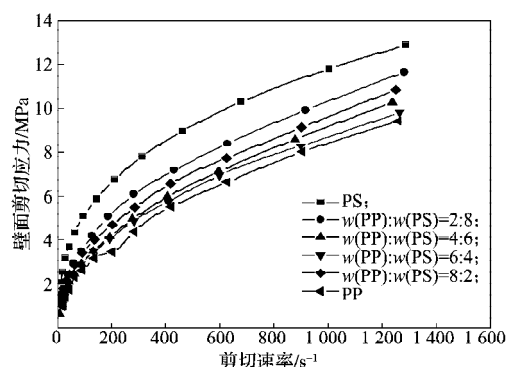


图3 不同质量配比的共混物的流变特性曲线

Fig. 3 Rheological characteristic curves of PP/PS blends with different mass ratio

由图 3 可知,当共混体系中 PS 的质量分数小于 80% 时,PS 为分散相<sup>[6]</sup>,PP 是连续相,PP 与 PS 在混炼熔融过程中还容易发生接枝反应<sup>[4]</sup>,且接枝反应产物可以有效促进两相体系的互溶,使连续相 PP 中的分散相 PS 粒径减小;随着分散相中 PS 含量的增加,接枝反应产物增多,两相互溶性得到改善,共混物熔融黏度减小,维持共混物两相熔融状态的壁面剪切应力降低。同时,当 PS 的含量超过一个极限值之后,如果分散相中 PS 的含量继续增加,则分散相 PS 的粒径会相应增大,从而使得共混物的熔融黏度再度升高。在高剪切应力作用下,PP/PS 共混物的熔融黏度对各组分配比的依赖性显著减弱,最终均趋近于一个稳定值。当共混体系中 PS 的含量大于或等于 80% 时,PP 与 PS 会出现双连续相<sup>[5]</sup>,两相间的作用力减弱,共混物熔融黏度升高,与之对应的壁面剪切应力上升。

### 2.2 温度对 PP/PS 共混体系流变性能的影响

温度是高分子材料加工工艺中非常重要的条件之一。因此,本研究考察了不同挤出温度对共混体系流变特性的影响。图 4 所示为 PP 和 PS 的质量配比为 4:6 的共混体系,在 180, 190, 200, 210 °C 条件下的聚合物熔体的流变特性曲线。

从图 4 中可以明显地看出,随着共混体系制备工艺中温度的不断升高,混合物在相同剪切速率下的壁面剪切应力大幅度下降,其表观剪切黏度下降。这主要是因为高温下共混体系中的高分子链团获得了足够的能量而易于运动的缘故。高分子链团运动时,分子间的相互阻碍作用降低,因而表现出壁面剪切应力下降。

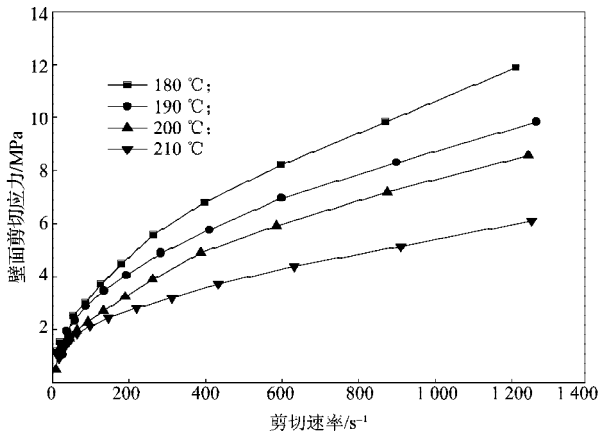


图4 不同温度下共混物的流变特性曲线

Fig. 4 Rheological characteristic curves of PP/PS blends under different temperature

### 2.3 振动频率对 PP/PS 共混体系流变性能的影响

图5给出了  $w(\text{PP}):w(\text{PS})=4:6$  的共混体系在振幅为 0.2 mm, 轴向振动频率分别为 0, 10, 15, 20, 25, 30 Hz 条件下, 聚合物熔体的壁面剪切应力与剪切速率之间的关系曲线。

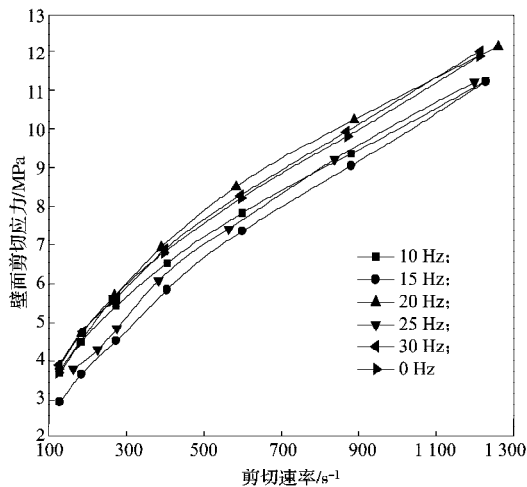


图5 不同振动频率下共混物的流变特性曲线

Fig. 5 Rheological characteristic curves of PP/PS blends under different vibration frequency

从图5中可以看出, 在给定的条件下, 振动频率对 PP/PS 共混体系的影响具有一定的波动性。当振动频率为 15 Hz 时, 聚合物熔体的壁面剪切应力最小, 振动力场的作用效果最好, 相对于所考察的其他振动频率, 能够更好地降低共混体系的壁面剪切应力和熔体的黏度。

从图5中还可以看出, 振动力场的引入对聚丙烯、聚苯乙烯及其混合物的流体特性(剪切应力-剪切速率曲线类型)没有影响, 只是从同步改变了同一体系的壁面剪切应力大小, 具体表现为壁面剪切应力-剪切速率曲线的整体波动。且由不同质量配

比对聚合物共混体系流变性能的影响部分中的讨论可知,  $w(\text{PP}):w(\text{PS})=4:6$  的共混体系为两相体系, 相分离较严重<sup>[5]</sup>, 其中 PS 为分散相, PP 为连续相, 两相之间的相互作用会直接影响到共混体系的黏度和壁面剪切应力。不同振动频率的交变作用力可以改变 PS 分散相颗粒的表面张力, 而表面张力是决定共混体系的黏度和壁面剪切应力的重要因素<sup>[3]</sup>。另一方面, 振动力场的引入为 PP 与 PS 两相熔体达到稳定状态提供了足够的能量, 使得 PP/PS 共混体系在较低的剪切速率下就可以很快地达到两相稳定。但是由力学知识可知, 当激振源的振动频率接近于考察对象的共振频率时, 会发生共振现象, 从而使得振动强度大大增加, 最终出现了如图5所示曲线的波动现象。

### 2.4 振幅对 PP/PS 共混体系流变性能的影响

振幅对共混体系黏度的影响也很大。图6给出了 PP 和 PS 的质量配比为 4:6 的共混物体系, 在振动频率为 15 Hz 下, 振幅为 0.05, 0.10, 0.15, 0.20 mm 条件下, PP/PS 聚合物熔体的壁面剪切应力与剪切速率之间的关系曲线。

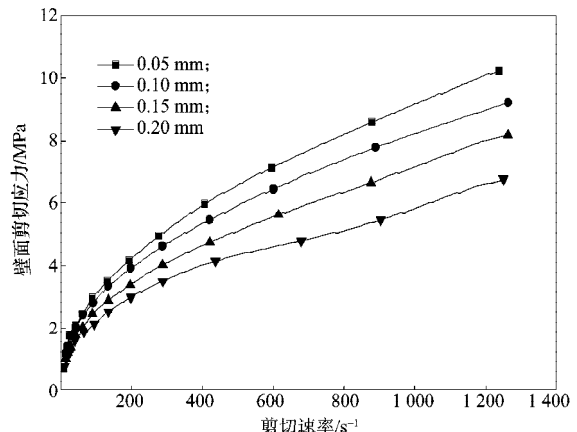


图6 不同振幅下共混物的流变特性曲线

Fig. 6 Rheological characteristic curves of PP/PS blends under different vibration amplitude

从图6中可以看出, 随着激振装置振动幅度的增加, 聚合物熔体体系在相同剪切速率下的壁面剪切应力下降, 曲线斜率减小。这表明共混物熔体黏度减小, 并且效果非常明显。这是因为, 振幅的增加使得振动力场的作用强度上升, 增加了分子热运动的能量, 有效地改善了分子运动状态, 使分子的运动更加容易。

从以上分析可以看出, 振动力场的引入可以有效地改善高分子的微观运动, 具有与升高加工温度相同的效果。也就是说, 将振动力场引入聚合物的加工过程中, 可以使聚合物在低于传统加工温度的

条件下成型,因而能有效减少能量消耗。

### 3 结论

通过对不同质量配比 PP/PS 共混物体系在稳态及不同振动参数的振动力场作用下的流变特性进行的研究,可以得出以下结论:

1) 在低剪切速率范围(剪切速率 $<400\text{ s}^{-1}$ )内,质量对比对 PP/PS 共混体系的流变物性影响非常大,随着共混体系中 PS 含量的增加,共混物的黏度先下降后升高;但是在高剪切速率范围(剪切速率 $>400\text{ s}^{-1}$ )内,共混物的黏度基本保持稳定,受质量配比的影响大大减小。

2) 由于高温下高分子链团获得足够能量而易于运动的缘故,使得运动时分子间的相互阻碍作用降低,因而随着共混物体系制备工艺中温度的升高,混合物在相同剪切速率下的壁面剪切应力大幅度下降,表观剪切黏度下降。

3) 将振动力场引入 PP/PS 共混物的加工过程中,可以有效促进体系间的相互作用,降低两相共混物熔体的黏度。其中,振动频率对 PP/PS 共混体系流变物性的影响与共混体系自身的共振频率相关,当振动频率与共混体系的共振频率接近时,效果最好。如当 $w(\text{PP}):w(\text{PS})=4:6$ 的共混体系在振幅为 $0.2\text{ mm}$ 的条件下,振动频率为 $15\text{ Hz}$ 时,振动力场的作用效果最好。随着激振装置振动幅度的增加,共混体系在相同剪切速率下的壁面剪切应力下降,曲线斜率减小,即共混物熔体黏度减小,并且效果非常明显。当 $w(\text{PP}):w(\text{PS})=4:6$ 的共混物体系在振动频率为 $15\text{ Hz}$ 条件下,所设定的几个振动幅度中, $0.20\text{ mm}$ 的振动力场的作用效果最好。

振动力场的引入对高聚物的低温成型,以及降

低能量消耗具有非常重要的意义。

### 参考文献:

- [1] 徐建平,承民联,谢 贇,等. PP/PS就地相容化研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25(3): 57-60.  
Xu Jianping, Cheng Minlian, Xie Yun, et al. In-Situ Compatibilization of PP/PS Blends[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2009, 25(3): 57-60.
- [2] 徐振明. PP/PS 合金技术进展[J]. 现代塑料加工应用, 2000, 12(2): 51-55.  
Xu Zhenming. Advance at PP/PS Alloy[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2000, 12(2): 51-55.
- [3] 冯长根,李 鑫,曾庆轩,等. 聚丙烯/聚苯乙烯共混物形态研究进展[J]. 化工进展, 2004, 23(11): 1179-1183.  
Feng Changgen, Li Xin, Zeng Qingxuan, et al. Research Progress of Morphology of Polypropylene and Polystyrene Blends[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2004, 23(11): 1179-1183.
- [4] 李瑞珍. 聚苯乙烯共混聚丙烯树脂的熔融流变行为[J]. 中国塑料, 1994, 8(1): 1-4.  
Li Ruizhen. Rheological Behaviours of PS and PP Blends[J]. China Plastics, 1994, 8(1): 1-4.
- [5] 瞿金平. 振动力场作用下聚合物熔体输送和挤出过程及其行为与响应研究[D]. 成都: 四川大学, 1999.  
Qu Jinping. The Study of Polymer Melts Transporting and Extruding Process and Its Behavior and Response Under Vibration Force Field[D]. Chengdu: Sichuan University, 1999.
- [6] Lee S G, Lee J, Heung Lee, et al. Glass Transition Behavior of Polypropylene/Polystyrene/Styrene-Ethylene-Propylene Block Copolymer Blends[J]. Polymer Bulletin, 1998, 40(6): 765-771.

(责任编辑: 廖友媛)