



论文

制备方法对聚合物共混物相分离与黏弹弛豫的影响

上官勇刚, 吴远志, 陈锋, 姜贤, 周宇杰, 郑强*

高分子合成与功能构造教育部重点实验室; 浙江大学高分子科学与工程系 杭州 310027

*通讯作者, E-mail: zhengqiang@zju.edu.cn

收稿日期: 2010-10-02; 接受日期: 2010-10-28

doi: 10.1360/032010-710

摘要 采用小角激光光散射(SALLS)和动态流变方法研究了通过不同制备方法得到的等规聚丙烯/乙丙橡胶共混物(*i*PP/EPR)的相分离行为与黏弹行为. 依据 Cahn-Hilliard-Cook 理论分析了熔融共混和溶液共混法制备的质量比为 60/40 和 40/60 的 *i*PP/EPR 共混物在恒温相分离早期的动力学, 发现熔融共混 *i*PP/EPR 具有更大的表观扩散系数(D_{app}). 相分离中后期的实验结果表明, 当相区尺寸增长程度相同时, 熔融共混试样所用时间更短. 表明熔融共混 *i*PP/EPR 试样具有更快的相分离速率. 动态流变测试结果表明, 与溶液共混相比, 熔融共混试样具有更快的松弛速率. 考虑到相分离过程实质是由高分子链的运动与扩散所控制, 两种方法制备的 *i*PP/EPR 共混物相分离速率的差异应归因其分子链运动能力的不同.

关键词等规聚丙烯/乙丙
橡胶共混物
相分离
黏弹弛豫
制备方法

1 引言

聚合物共混物的相分离行为是高分子物理和高分子材料研究的基本科学问题之一, 受到研究者的持续关注. 然而, 现有高分子熔体相分离的相关研究大多数均以溶液共混方法(包括溶液浇膜和溶液共沉淀方法)制备样品, 而实际生产中高分子共混材料的制备加工则是以熔融共混手段为主. 虽然在实际加工过程中可通过添加增容剂等改善共混材料相容性, 但经过熔融混合后获得的均相或近似均相的共混物均发生不同程度的熔体相分离, 进而直接影响材料的凝聚态结构与性能. 显然, 已有的相分离研究成果能否与实际高分子共混材料制备工艺相衔接, 是一个必须考虑的重大理论问题. 遗憾的是, 这一问题长期以来却被严重忽视.

Mansour 等^[1]研究四甲基聚碳酸酯/聚苯乙烯(TMPC/PS)体系介电松弛行为时发现, 与熔融共混所

得样品相比, 通过溶液浇膜得到的样品具有更宽的玻璃化转变弛豫区域和更低的玻璃化转变温度. Clarke 等^[2]研究改性聚甲基丙烯酸甲酯/聚(苯乙烯-马来酸酐)(PMMAe/SMA)体系相分离时发现, 与溶液浇膜相比, 熔融共混得到的样品具有更低的 Spinodal(SD)相分离温度和更短的相分离延迟时间. 需要指出的是, 与溶液浇膜或者溶液共沉淀方法制样相关的各种因素, 如残留溶剂量、溶剂类型、溶剂挥发速率、膜厚度、基体等对高分子相分离的影响机制此前均已得到广泛研究和详细阐述^[3~8], 上述研究结果已经排除溶剂的影响. 这些研究结果表明, 沿用溶液共混法所得样品的研究成果的确不能准确反映熔融共混法所得共混物的相分离行为, 两者之间存在明显差异, 有必要对这一问题进行深入且系统的研究. 此外, 基于聚合物黏弹性特征提出的“黏弹相分离”概念^[9, 10]虽已被广泛接受, 但已有研究更多的是将黏弹响应作为一种相分离表征手段^[11~14],

有关黏弹性对聚合物相分离影响机制的研究报道并不多见。

本文以等规聚丙烯(*i*PP)/二元乙丙橡胶(EPR)共混物为研究模型,通过溶液共混和熔融共混方法制备了共混物样品。借助小角激光光散射(SALLS)和动态流变测试考察不同制备方法所得共混物试样的相分离行为和黏弹行为,以期揭示其相分离动力学与黏弹弛豫的差异,并对其影响机制进行探讨。

2 实验部分

2.1 原料及试剂

等规聚丙烯(isotactic polypropylene, *i*PP)(牌号 T300, 上海石油化工厂产品, $M_w = 3.83 \times 10^5$, $M_w/M_n = 3.34$); 二元乙丙橡胶(ethylene-propylene rubber, EPR)(牌号 J0030, 吉林化学工业集团产品, $M_w = 1.45 \times 10^5$, $M_w/M_n = 2.37$, 乙烯含量为 45%); 复合抗氧剂 B215(主抗氧剂 1010, {四[3-(3',5'-二叔丁基-4'-羟基苯基)丙酸]季戊四醇酯}与助抗氧剂 168, [三(2,4-二叔丁基苯基)亚磷酸三酯], 按质量比 1/1 复合, 南京米兰化工有限公司产品)。

2.2 共混物制备

采用溶液共沉淀法与熔融共混两种方法分别制备不同组成(60/40, 40/60 wt%)的 *i*PP/EPR 共混物。

溶液共混法: 称取相应质量的 *i*PP 和 EPR。将 *i*PP 加入 130 °C 的二甲苯中, 搅拌, 待完全溶解后, 将溶液温度降至 100 °C, 加入 EPR, 搅拌 5 min 至完全溶解。然后将溶液倒入甲醇中沉淀、过滤, 用甲醇反复洗涤沉淀物 3~5 次后将沉淀粉碎。在室温下放置 48 h 后转入真空烘箱, 在 60 °C 继续烘干 48 h。所得样品记为 s-*i*PP/EPR。

熔融共混法: 称取相应质量的 *i*PP 和 EPR, 以及 2% 的抗氧剂, 将上述原料于哈克转矩流变仪(HAAKE Rheometer Systems, 型号 Rheocord 90, 德国 HAAKE 公司)中进行共混, 共混温度为 165 °C, 转矩为 65 转/min, 共混时间 10 min。所得样品记为 m-*i*PP/EPR。

2.3 相分离与动态流变测试

在自制的时间分辨小角激光光散射系统(SALLS)上进行相分离测试。样品的散射图样和散射光强用

CCD(型号 MTV-1802CB, 台湾敏通产品)记录。激光光源为 He-Ne 激光器(浙江大学光科系光学仪器厂产品), 波长为 632.8 nm。将少量 *i*PP/EPR 样品置于两盖玻片间, 在 180 °C 热台上熔融压膜, 所得薄膜厚度均为 100 μm。约 0.5 min 后转入预设温度的 SALLS 热台上, 进行恒温相分离测试。测试温度 160~200 °C。

采用先进流变扩展系统(Advanced Rheometric Expansion System, ARES, 美国 TA 仪器公司产品)对样品的流变行为进行表征。在 170 °C 下, 分别将 s-*i*PP/EPR 与 m-*i*PP/EPR 热压成直径 25 mm、厚度 1.5 mm 的圆形试样。在空气气氛下, 以平板方式对熔融态的样品进行动态频率扫描和应力松弛测试。动态频率扫描温度范围 160~200 °C, 频率范围为 $10^{-2} \sim 10^{-2} \text{ s}^{-1}$, 采用由高频到低频的方式进行, 所有测试的应变均为 5%, 位于样品材料的线性黏弹范围内。应力松弛测试温度为 160、170、180、190、200 °C, 所加应变为 5%。每次测试均使用新试样。

3 结果与讨论

3.1 早期相分离行为

此前的相关研究结果^[15-17]表明, *i*PP/EPR 熔体的液-液相分离遵循 SD 相分离机理, 其相分离早期动力学可以用 Cahn-Hilliard-Cook 理论^[18, 19]描述。质量比为 60/40 的 s-*i*PP/EPR 与 m-*i*PP/EPR 试样在 *i*PP 熔点以上会发生明显的相分离。随着相分离的进行, *i*PP/EPR 试样的光散射图样会出现明显的散射光环, 且呈现从无到有、从大到小、从暗到明的变化。图 1 给出了质量比为 60/40 的 s-*i*PP/EPR 和 m-*i*PP/EPR 试样在 190 °C 下相分离的散射矢量(q)与光强(I)的关系。可见, 两种方法制得的样品的 q 与 I 均呈现类似的时间依赖性。严格讲, 当 *i*PP 熔融后相分离即已开始, 然而, *i*PP/EPR 样品的熔融间隔很短(约 20~30 s), 故本文不考虑熔融过程的影响。定义光散射测量开始时($t = 0 \text{ min}$)为相分离开始时刻。从图 1 可以看出, $t = 0 \text{ min}$ 时, I 未出现明显峰值, 几乎不随 q 而变化, 表明所制备的 s-*i*PP/EPR 和 m-*i*PP/EPR 样品基本都是均相体系。随相分离时间延长, 散射光强出现峰值(I_m), 其对应的 q 值记为 q_m , 意味着共混物中因浓度涨落导致的相分离的开始。从图 1(a)可以看出, 在 150 s 内,

q_m 未随相分离时间延长出现明显变化, 而 I 值不断增大, 这是 SD 相分离早期的显著特征. 当相分离时间继续延长, q_m 逐渐减小, 表明相分离进入中期. 对 m-*i*PP/EPR 而言, 在 210 s 内, 其 q_m 未出现明显变化, 表明该试样的相分离早期较 s-*i*PP/EPR 持续时间更长.

需要指出的是, 与溶液共混法相比较, m-*i*PP/EPR 的 q_m 初始值普遍比 s-*i*PP/EPR 的小, 例如图 1 中, $t = 60$ s 时, s-*i*PP/EPR 的 q_m 值约为 1.62, 而 m-*i*PP/EPR 的 q_m 值约为 1.13. 由于 q_m 与浓度涨落的相关长度(相区尺寸)成反比, 这表明不同制样方法所制得的 *i*PP/EPR 样品在相分离早期的浓度涨落幅度存在明显差异, m-*i*PP/EPR 在相分离早期的相区尺寸大于 s-*i*PP/EPR. 此外, 鉴于 q_m 随相分离时间的增大逐渐

减小是 SD 相分离中后期的特征, 实验观测的主要范围位于 *i*PP/EPR 体系相分离的中后期, 即相区的粗化和增大阶段.

Cahn-Hilliard-Cook 理论常被用于描述共混体系 spinodal 相分离早期动力学过程. 给定 q 下 I 随时间(t) 的演化可表示为

$$I(q, t) = I_s(q, 0) + (I(q, 0) - I_s(q, 0)) \cdot \exp[2R(q)t] \quad (1)$$

式中, $R(q)$ 为扩散因子(或松弛速率).

通过 $\ln[(I(q, t) - I_s(q, 0)) / (I(q, 0) - I_s(q, 0))]$ 对 t 作图, 可得直线, 其斜率即为 $2R(q)$.

$R(q)$ 也可表达为

$$R(q) = -Mq^2 \left(\frac{\partial^2 f}{\partial c^2} + 2\kappa q^2 \right) \quad (2)$$

式中, M 为淌度, f 为平均场混合自由能, c 为体积分数, κ 为能量梯度系数. 以 $R(q)/q^2$ 对 q^2 作图, 可得直线, 外推至 $q^2 = 0$ 时的截距即为表观扩散系数(D_{app}).

$$D_{app} = -M \frac{\partial^2 f}{\partial c^2} \quad (3)$$

利用上式, 可求得 *i*PP/EPR 共混体系的 D_{app} . 图 2 给出了质量比为 60/40 的 s-*i*PP/EPR 共混物在 190 °C 下相分离早期阶段的经归一化后的光强与时间的关系. 可见, 对给定 q , $\ln[(I - I_s)/(I_m - I_s)]$ 与 t 基本符合线性关系, 拟合直线的斜率即为此温度和此 q 下对应的 $2R(q)$. 图 3 给出了 190 °C 各 q 下 R/q^2 与 q^2 的线性拟合关系, 外推至 $q^2 = 0$ 时的截距即为 D_{app} . 表 1 给出了通过不同方法制备的质量比为 60/40 的 *i*PP/EPR 样品在不同温度下的 D_{app} . 两种样品的 D_{app} 值均

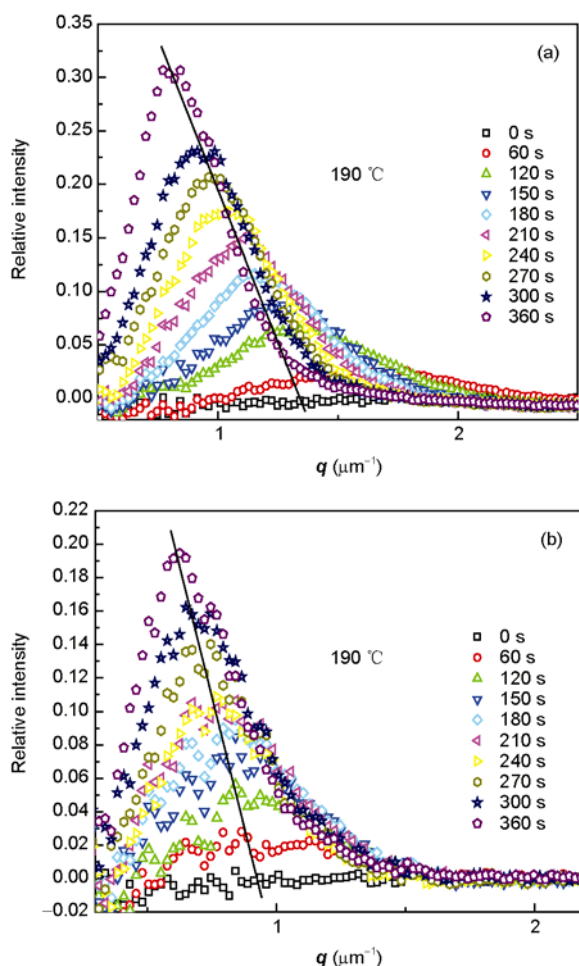


图 1 质量比为 60/40 的 *i*PP/EPR 共混物在不同温度下相分离的光强-散射矢量曲线. (a) s-*i*PP/EPR; (b) m-*i*PP/EPR

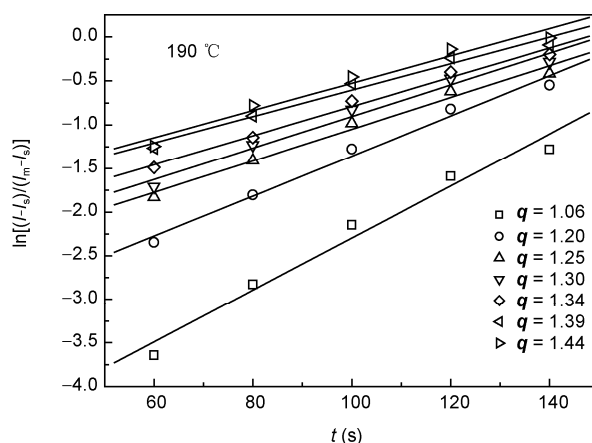


图 2 质量比为 60/40 的 s-*i*PP/EPR 共混物在 190 °C 下相分离早期的 $\ln[(I - I_s)/(I_m - I_s)] - t$ 关系

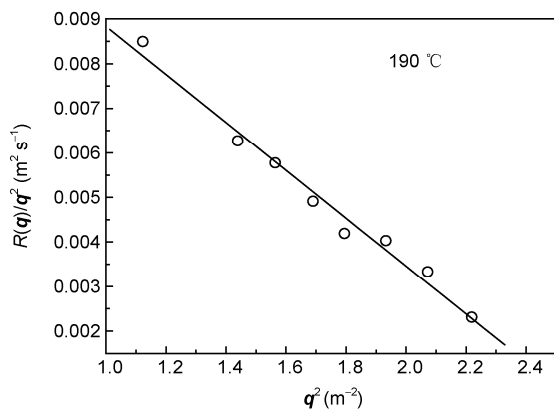


图3 质量比为 60/40 的 s-iPP/EPR 共混物在 190 °C 下相分离早期的 $R(q)/q^2 - q^2$ 关系

表1 质量比为 60/40 的 iPP/EPR 共混物在不同温度下恒温相分离的表观扩散系数

	温度(°C)	200	190	180	170	160
s-iPP/EPR	D_{app} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	0.016	0.013	0.011	0.007	0.004
m-iPP/EPR	D_{app} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	0.018	0.016	0.013	0.009	0.007

随相分离温度升高呈现逐渐增大的趋势, 意味着两者的相分离速率均随温度升高而增大, 这是具有最低临界共溶温度(LCST)型体系的特征. 值得关注的是, 在所考察的温度范围内 m-iPP/EPR 的 D_{app} 值均大于 s-iPP/EPR, 而且两者的差值基本稳定.

类似地, 我们考察了质量比为 40/60 的 m-iPP/EPR 和 s-iPP/EPR 试样的相分离早期动力学, 计算得到的 D_{app} 值列于表 2. 从中可以发现, 虽然共混物组成不同, 但 m-iPP/EPR 的 D_{app} 值依然大于 s-iPP/EPR, 且其 D_{app} 值差异更为明显. 这些结果表明, 相比溶液共混, 熔融共混所得样品在相分离早期具有更快的相分离速率.

3.2 中后期相分离行为

一般认为, q_m 与两相体系中浓度涨落的特征相间距, 即相区尺寸(A_m)存在如下关系: $A_m = 2\pi/q_m$, 故根据 q_m 可求得共混物在不同相分离阶段的 A_m . 在 SD

表2 质量比为 40/60 的 iPP/EPR 共混物在不同温度下恒温相分离的表观扩散系数

	温度(°C)	200	190	180	170	160
s-iPP/EPR	D_{app} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	0.023	0.019	0.013	0.009	0.007
m-iPP/EPR	D_{app} ($\mu\text{m}^2/\text{s}$)	0.027	0.022	0.018	0.013	0.010

相分离的中后期, 随着相区粗化过程的发展, 相区尺寸不断增大, q_m 值也逐渐减小. 为比较溶液共混法和熔融共混法制得的 iPP/EPR 共混物在相分离中后期的相分离速率, 可从其 $I_{(t)}-q_{(t)}$ 曲线上选取两个不同的 q_m 值, 其中 q_{m1} 对应的时间为 t_{m1} , q_{m2} 对应的时间为 t_{m2} . 当其相分离均从 q_{m1} 发展到 q_{m2} 时, 即相区尺寸增长过程完全相同, 通过比较增长所用时间($\Delta t_m = t_{m2} - t_{m1}$)的大小, 可判断两种试样的相分离速率. 这里, 对质量比为 60/40 的 m-iPP/EPR 和 s-iPP/EPR 样品分别选择 $q_{m1} = 0.63$, $q_{m2} = 0.27$, 其对应的相区尺寸分别为 9.97 与 23.26 μm . 图 4 给出了 m-iPP/EPR 和 s-iPP/EPR 样品在 190 °C 下相分离的 q_m 变化曲线. 可见, 当其 q_m 从 0.63 发展到 0.27 时, s-iPP/EPR 需 13.3 min, 而 m-iPP/EPR 则需 11.2 min. 按照同样的方法, 我们得到了 iPP/EPR 共混物在其他相分离温度下相区尺寸从 9.97 增大到 23.26 μm 的数据, 并列于表 3. 结果表明, 在所有考察温度范围内, 相区尺寸增大相同程度时 m-iPP/EPR 所用时间均少于 s-iPP/EPR, 这意味着在相同的相分离条件下 m-iPP/EPR 试样具有更快的相分离速率. 此外, 在 200 °C 下, 两种试样的 Δt_m 相差 1.7 min, 但是随着相分离温度降低, 其 Δt_m 值的差异逐渐增大, 160 °C 下 Δt_m 已相差 5.7 min. 这表明相分离温度越低, 两种制样方法对其相分离行为的影响愈加明显.

按照同样的方法, 我们考察了质量比为 40/60 的 m-iPP/EPR 和 s-iPP/EPR 试样的相分离行为, 只是 q_{m1} 和 q_{m2} 分别选择 0.71 和 0.27, 其对应的相区尺寸分别为 8.84 与 16.52 μm , 所得结果列于表 4. 可见, 其相分离中后期的结果呈现的规律与质量比为 60/40 的 iPP/EPR 试样类似, 相区尺寸从 8.84 增大到 16.52 μm 时 m-iPP/EPR 所用时间均少于 s-iPP/EPR, 且两种样品的 Δt_m 值差异同样呈现温度依赖性, 相分离温度越低差异愈明显. 这些结果表明, 与溶液

表3 不同温度下质量比为 60/40 的 iPP/EPR 共混物相区尺寸从 9.97 增大到 23.26 μm 所需时间

温度 (°C)	所需时间(min)	
	s-iPP/EPR	m-iPP/EPR
200	9.9	8.2
190	13.3	11.2
180	17.5	14.9
170	21.8	17.0
160	28.8	23.1

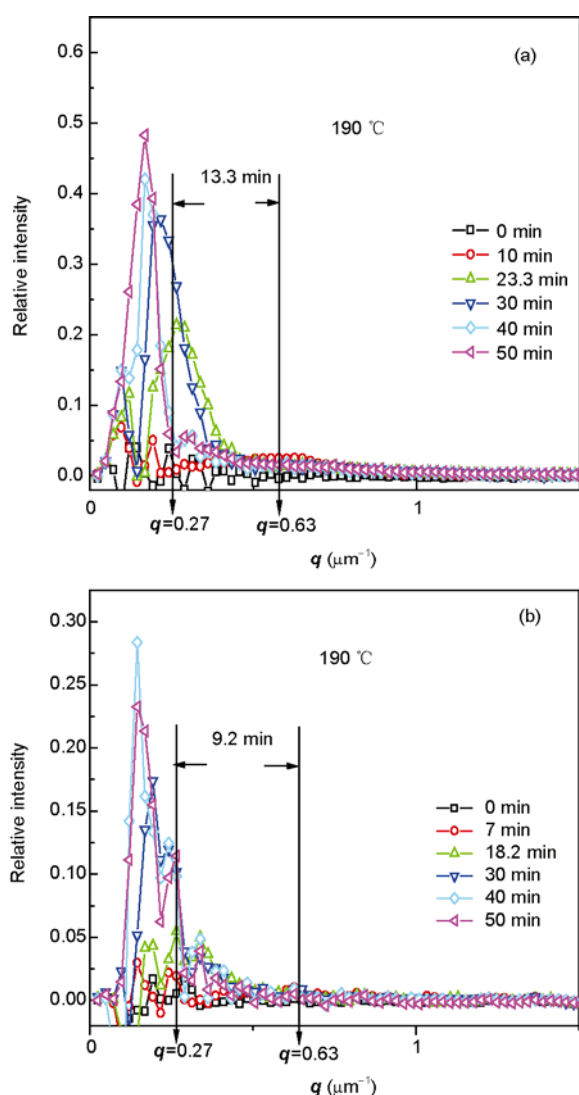


图4 质量比为 60/40 的 *i*PP/EPR 共混物在 190 °C 下恒温相分离的 q_m 发展规律. (a) *s*-*i*PP/EPR; (b) *m*-*i*PP/EPR

表4 不同温度下质量比为 40/60 的 *i*PP/EPR 共混物相区尺寸从 8.84 增大到 16.52 μm 所需时间

温度(°C)	所需时间(min)	
	<i>s</i> - <i>i</i> PP/EPR	<i>m</i> - <i>i</i> PP/EPR
200	9.2	6.5
190	10.5	7.7
180	15.7	13.3
170	18.9	15.7
160	25.1	21.4

共混相比较, 通过熔融共混所得样品在相分离中后期同样具有更快的相分离速率. 这与此前通过表观扩散系数(D_{app})的比较所得出的相分离早期的结果相

一致.

3.3 *i*PP/EPR 的黏弹响应与松弛行为

对于聚合物共混物的 SD 相分离而言, 其相的起源来源于组分的浓度涨落, 而这种浓度涨落实质上是由高分子链运动实现的. 考虑到不同方法制备的高分子共混样品的分子链聚集态(分子链缠结与取向状态)很可能存在差异, 而其差异会导致聚合物在相分离过程中呈现不同的链运动和松弛特征, 故有必要考察两种不同方法制备的共混物样品的黏弹弛豫行为. 图 5 给出了质量比为 60/40 的 *m*-*i*PP/EPR 和 *s*-*i*PP/EPR 试样在 190 °C 下的频率扫描曲线. 可以看到, 在测试频率范围内 *m*-*i*PP/EPR 和 *s*-*i*PP/EPR 的储能模量(G')和损耗模量(G'')几乎完全相同, 只是其低频范围的 G' 呈现出明显的“第二平台”, 证明了该温度下共混试样的确发生了液-液相分离^[11]. 其他温度下的共混物频率扫描曲线与此类似, 说明两种方法制备的共混物样品的凝聚态结构并无本质区别.

图 6 给出了两种方法制得的质量比为 60/40 的 *i*PP/EPR 共混物分别在 160 和 190 °C 下的应力松弛曲线. 可以看出, 160 °C 下两种试样的瞬时模量存在明显差别, *s*-*i*PP/EPR 试样的模量均高于 *m*-*i*PP/EPR. 虽然均随时间延长呈现逐渐下降的趋势, 但 *s*-*i*PP/EPR 试样的下降趋势更为缓慢. 当温度上升到 190 °C 时, 两种试样的初始瞬时模量基本相同, 随着时间延长其瞬时模量的差异逐渐变大, 但仍然小于 160 °C 下的结果. 这些结果意味着 *m*-*i*PP/EPR 具

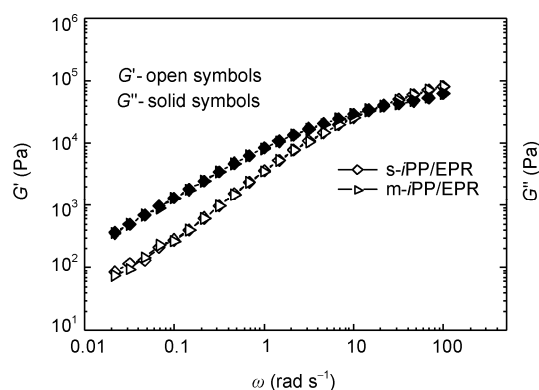


图5 不同方法制备的质量比为 60/40 的 *i*PP/EPR 共混物在 190 °C 的动态频率扫描曲线.

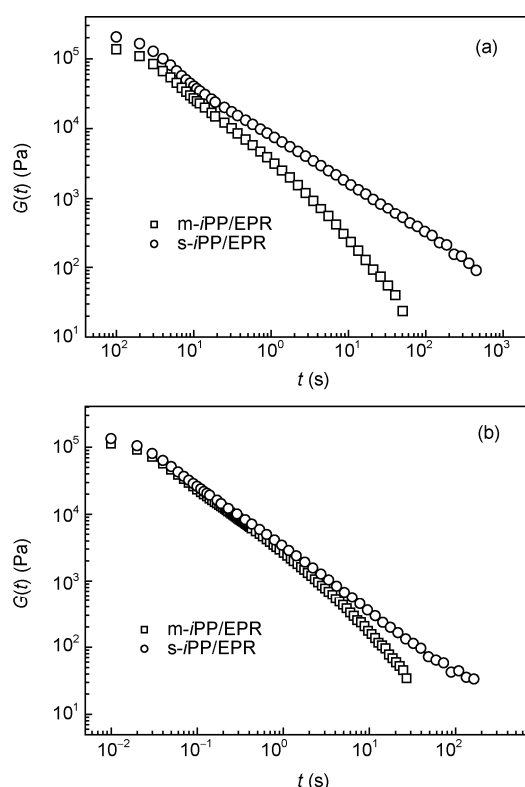


图6 不同方法制备的质量比为 60/40 的 *i*PP/EPR 共混物在不同温度下的应力松弛曲线. (a) 160 °C; (b) 190 °C

有更快的松弛速率. 显然, 相分离温度越低, 这种松弛速率的差异愈加明显.

共混物的相分离过程可看作是两种组分分子链解缠绕的过程. 熔融共混制得的共混物在制备过程中会因受到剪切发生一定程度的取向而储存部分的弹性势能. 这部分弹性势能在共混物再次受热进行相分离的时候得以释放, 加速了高分子链段的运动, 使得其高分子链的松弛速率明显快于溶液共混试样. 基于以上的 *i*PP/EPR 相分离和黏弹弛豫实验结果, 我们认为, 两种方法制备的 *i*PP/EPR 共混物相分离速率的差异缘于其分子链运动能力的不同.

4 结论

通过溶液共混和熔融共混两种方法制备了 *i*PP/EPR 共混物. 对其相分离而言, 在相分离早期和中后期, 熔融共混试样均呈现更快的相分离速率且相分离温度越低, 这种差异越明显. 其动态流变实验结果表明, 与溶液共混相比较, 熔融共混所得试样具有更快的松弛速率, 意味着其分子链段的运动能力更强. 两种方法制备的 *i*PP/EPR 共混物的相分离速率差异与其分子链运动能力的不同密切相关.

致谢 本文得到国家自然科学基金(50603023)、浙江省自然科学基金(Y4100314)与中央高校基本科研业务费科研专项资助, 特此一并致谢.

参考文献

- Mansour AA, Madbouly SA, Höhne G, Dollhopf W. Effect of method of preparation on molecular packing of TMPC/PS blends. *Polym Int*, 1997, 42: 143–148
- Rojanapitayakorn P, Thongyai S, Higgins JS, Clarke N. Effects of sample preparation method on mixing and phase separation in binary polymer blends. *Polymer*, 2001, 42: 3475–3487
- Inoue T, Ougizawa T, Yasuda O, Miyasaka K. Development of modulated structure during solution casting of polymer blends. *Macromolecules*, 1985, 18: 57–63.
- Saldanha JM, Kyu T. Influence of solvent casting on the evolution of phase morphology of PC/PMMA blends. *Macromolecules*, 1987, 20: 2840–2847.
- Nishimoto M, Keskkula H, Paul DR. Role of slow phase-separation in assessing the equilibrium phase-behavior of PC/PMMA blends. *Polymer*, 1991, 32: 272–278.
- Woo EM, Chean CS. Phase micro-heterogeneity in bisphenol: A polycarbonate/poly(methyl methacrylate) blends. *Polymer*, 1996, 37: 4111–4118.
- Gaurab D, Banerjee AN. Role of methods of blending on polymer-polymer compatibility. *J Appl Polym Sci*, 1996, 61: 1473–1478
- Robard A, Patterson D. Delta-Chi effect and polystyrene/poly(vinyl methyl-ether) compatibility in solution, *Macromolecules*, 1977, 10: 706–708
- Tanaka H. Unusual phase separation in a polymer solution caused by asymmetric molecular dynamics. *Phys Rev Lett*, 1993, 71: 3158–3161

- 10 Tanaka H. Viscoelastic phase separation. *J Phys-Condensed Matter*, 2000, 12: R207–R264
- 11 Du M, Gong JH, Zheng Q. Dynamic rheological behavior and morphology near phase-separated region for a LCST-type of binary polymer blends. *Polymer*, 2004, 45: 6725–6730
- 12 Niu YH, Wang ZG. Rheologically determined phase diagram and dynamically investigated phase separation kinetics of polyolefin blends. *Macromolecules*, 2006, 39: 4175–4183
- 13 Takada J, Sasaki H, Matsushima Y, Kuriyama A, Matsumiya Y, Inoue T, Watanabe H. Observation of phase separation with rheological measurement. *Nihon Reorogi Gakkaishi*, 2007, 35: 221–224
- 14 Li RM, Yu W, Zhou CX. Investigation of phase separation in a partially miscible polymer blend by rheology. *J Macromol Sci Part B-Phys*, 2007, 46: 1051–1062
- 15 Inaba N, Sato K, Suzuki S, Hashimoto T. Morphology control of binary polymer mixtures by spinodal decomposition and crystallization. 1. Principle of method and preliminary-results on PP/EPR. *Macromolecules*, 1986, 19: 1690–1695
- 16 Lim SW, Lee KH, Lee CH. Liquid-liquid phase separation and its effect on crystallization in the extruded polypropylene/ethylene-propylene-rubber blend. *Polymer*, 1999, 40: 2837–2844
- 17 陶礼阳, 上官勇刚, 姜贤, 郑强. 等规聚丙烯/二元乙丙橡胶合金相分离对结晶动力学的影响. *高分子学报*, 2008, 1: 48–54
- 18 Cahn JW. Phase separation by spinodal decomposition in isotropic systems. *J Chem Phys*, 1965, 42: 93–99
- 19 Cook HE. Brownian motion in spinodal decomposition. *Acta Metall*, 1970, 18: 297–306

Effects of preparation method on liquid-liquid phase separation and viscoelastic relaxation of polymer blends

SHANGGUAN YongGang, WU YuanZhi, CHEN Feng, JIANG Xian, ZHOU YuJie & ZHENG Qiang

Key Laboratory of Macromolecular Synthesis and Functionalization, Ministry of Education; Department of Polymer Science and Engineering, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China

Abstract The liquid-liquid phase-separation (LLPS) and rheological behavior of isotactic polypropylene/ethylene-propylene rubber (*i*PP/EPR) blends prepared through different methods were studied through small angle laser light scattering (SALLS) and dynamic rheological measurement. The calculated apparent diffusion coefficient (D_{app}) during early stage of LLPS and the time required by the same q_{max} shifting during late stage of LLPS were investigated. It is found that the phase separation rate of melt-blended *i*PP/EPR (m-*i*PP/EPR) is higher than that of the solution-blended samples (s-*i*PP/EPR). Moreover, the results obtained through the dynamic rheological tests indicate that the relaxation rate of m-*i*PP/EPR sample is faster than that of s-*i*PP/EPR. It is suggested that the different phase separation rates between m-*i*PP/EPR and s-*i*PP/EPR are ascribed to the motion ability of polymer chain.

Keywords: *i*-PP/EPR, L-L phase-separation, viscoelastic relaxation, preparation method