

PA1212/SEBS-g-MAH/DIDP/BSBA 共混物
的动态粘弹特性研究*

李鹏洲¹ 王玉东^{1,2} 杨前华¹ 赵清香² 刘民英² 董 静²

(1. 平顶山神马工程塑料有限责任公司, 平顶山 467013; 2. 郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

摘要 应用平行板流变仪, 研究了尼龙 1212(PA1212)/[苯乙烯/(乙烯/丁烯)/苯乙烯]嵌段共聚物接枝马来酸酐(SEBS-g-MAH)/邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)/N-丁基苯磺酰胺(BSBA)共混物熔体在 230℃下的动态粘弹特性。结果表明, 在剪切速率 0.1~100 s⁻¹ 范围内, 共混物熔体的剪切储能模量和剪切损耗模量均随着剪切速率的增加而呈非线性函数形式增大; 动态复合粘度则随着剪切速率的增加而呈近似幂律函数形式减小。当在低剪切速率下, 动态复合粘度随着 SEBS-g-MAH 含量的增加而显著增大。

关键词 尼龙 1212 共混 动态粘弹特性 平行板流变仪

石油发酵尼龙 1212(简称 PA1212)是由郑州大学工程塑料研究室研究开发, 并已实现工业化生产的新型长碳链 PA。在长碳链 PA 的某些使用领域中, 要求其具有较高的韧性, 纯 PA1212 的韧性还不能完全满足这些特殊的要求。近年来国内外对 PA 的增韧做了大量的研究工作, 主要集中在 PA6 和 PA66^[1~3]。为扩大 PA1212 的应用领域, 笔者以[苯乙烯/(乙烯/丁烯)/苯乙烯]嵌段共聚物接枝马来酸酐(SEBS-g-MAH)为增韧剂, 并加入了两种不同的增塑剂协同增韧, 采用机械共混法制备了 PA1212 增韧材料^[4]。

动态粘弹特性是聚合物材料加工性能和使用性能的重要表征。此外, 从动态粘弹特性的数据中, 还可获得有关材料内部结构的有用信息。应用平行板流变仪, 可在不同的温度和剪切速率的条件下测定材料熔体的动态粘弹特性。笔者研究了 PA1212/SEBS-g-MAH/邻苯二甲酸二异癸酯(DIDP)/N-丁基苯磺酰胺(BSBA)共混物熔体在设定温度下动态粘弹特性对剪切速率的依赖性, 以及动态复合粘度与 SEBS-g-MAH 含量的关系。

1 实验部分

1.1 原材料

PA1212: 山东淄博广通化工有限公司;
SEBS-g-MAH: 接枝率 1.74%, 北京普利宏斌化工材料有限公司;
DIDP: 上海联成化工有限公司;
BSBA: 嘉兴市巨成化工有限公司。

1.2 主要仪器

平行板流变仪: RS-150 型, 德国 Haake 公司。

1.3 PA1212/SEBS-g-MAH/DIPP/BSBA 共混物的制备

将各组分按表 1 所示的质量配比在双螺杆挤出机中熔融共混。挤出物料切粒后在 90℃干燥 8 h 备用。

表 1 共混物的质量配比 %

编 号	S-0	S-1	S-2	S-3	S-4
PA1212	100	85	80	75	70
SEBS-g-MAH	0	5	10	15	20
DIDP	0	5	5	5	5
BSBA	0	5	5	5	5

1.4 性能测试

按 ASTM 1824-95 进行动态粘弹特性测试。试验温度为 230℃, 剪切速率范围为 0.1~100 s⁻¹。

2 结果与讨论

2.1 剪切储能模量

图 1 表明了共混物熔体的剪切储能模量(G')对剪切速率(ω)的依赖关系。从图 1 看出, 在低剪切速率区($\omega < 2 \text{ s}^{-1}$), 低增韧剂 SEBS-g-MAH 含量的共混物(S-1)熔体的 G' 低于纯 PA1212 熔体, 高增韧剂含量的共混物(S-2、S-3、S-4)熔体的 G' 高于纯 PA1212 熔体; 而在较高剪切速率区, 共混物熔体的 G' 均高于纯 PA1212 熔体。在双对数坐标中, G' 随着 ω 的增加而呈非线性函数形式增大。

G' 是表征聚合物熔体于剪切流动中粘弹特性的重要参数之一。从图 1 可以看出, 当增韧剂 SEBS-g-MAH 含量增大时, 共混物熔体的 G' 变大, 熔体的弹性效应显著。

* 河南省自然科学基金资助项目(0040452600)

收稿日期: 2006-07-26

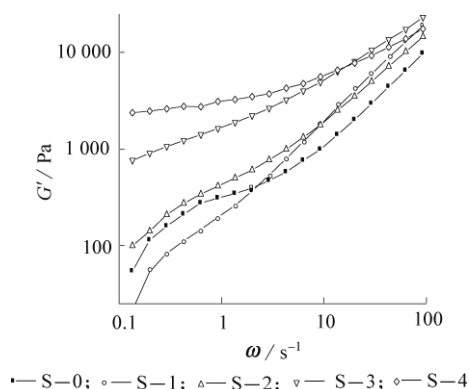


图1 剪切速率对剪切储能模量的影响

2.2 剪切损耗模量

剪切损耗模量(G'')反映了材料在外加交变载荷作用下能量耗散的状况。与 G' 一样,它同样是表征材料粘弹特性的重要参数。

图2给出了共混物熔体的 G'' 与 ω 的相互关系。和上面的研究结果相似,在双对数坐标系中,共混物熔体的 G'' 随着 ω 的增加而呈非线性函数形式增大。从图2可以看到,在所研究的 ω 范围内,共混物熔体的 G'' 高于纯PA1212熔体,并且随增韧剂含量的增加而增大。

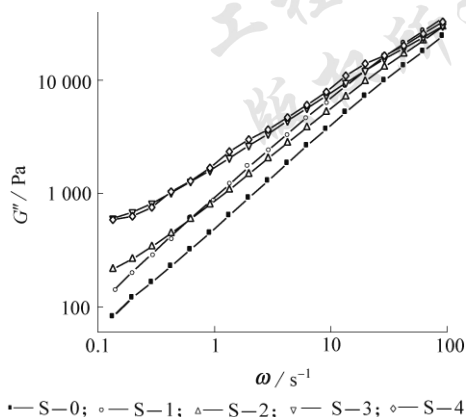


图2 剪切速率对剪切损耗模量的影响

一般认为,若两相的相容性好,分散相粒径小,则大分子间原本存在的间隙(自由体积)允许一定量的另一大分子渗入,使两相相互作用面积及缠结程度增大,界面作用增强,导致共混物熔体在外加交变载荷作用下的能量损耗增加, G'' 值随之提高。

2.3 动态复合粘度

动态复合粘度(η^*)是表征材料粘弹特性的重要参数,它接近于相同温度下的稳态剪切粘度,定义为^[6]:

$$\eta^* = \eta' - i \eta''$$

其中: $\eta' = G''/\omega$ $\eta'' = G'/\omega$

式中: η' 、 η'' ——分别为动态粘度的实部、虚部。

共混物熔体的动态复合粘度 η^* 对 ω 的依赖关系如图3所示。从图3可以看出,共混物熔体的 η^* 随 ω 增加而降低,呈现出明显的剪切变稀行为,与稳态剪切粘度随剪切速率的变化具有完全相同的趋势。从图3还可以看出,在双对数坐标中 η^* 随着 ω 的增加而减小,两者之间近乎成线性关系。换言之,共混物熔体的剪切流动在此试验条件下大致服从幂律公式。

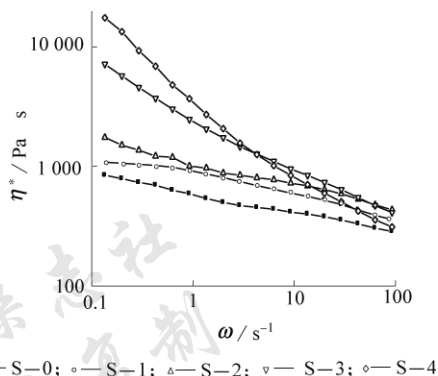


图3 剪切速率对动态复合粘度的影响

图4表明了在不同的 ω 下增韧剂SEBS-g-MAH含量对共混物 η^* 的影响。当 $\omega = 1 \text{ s}^{-1}$ 时, η^* 随着增韧剂含量的增加而增大,当含量达到10%时, η^* 的增加趋势更加明显。当 $\omega = 10 \text{ s}^{-1}$ 时, η^* 随增韧剂含量的变化趋势与前者类似,但变化的幅度相对较小。 η^* 增大的原因主要归因于两相相容性好,两相界面间作用力变大。

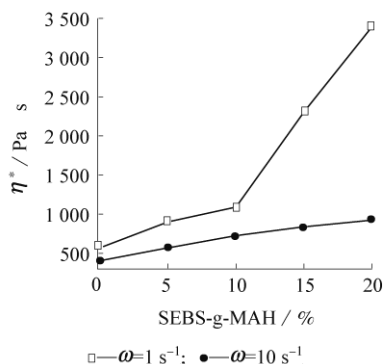


图4 SEBS-g-MAH含量对共混物动态复合粘度的影响

3 结论

(1) 在230℃和剪切速率范围为0.1~100 s^{-1} 的测试条件下,PA1212/SEBS-g-MAH/DIDP/BSBA共混物熔体的剪切储能模量和剪切损耗模量均随着剪切速率的增加而呈非线性函数形式增大,这表明两相间有良好的相容性,混合效果良好。

(2) 共混物熔体的动态复合粘度随着剪切速率的增加而减小,两者之间大致上呈线性关系。动态

复合粘度随着 SEBS-g-MAH 含量的增加而增大, 并且剪切速率较低时, 动态复合粘度随 SEBS-g-MAH 含量的变化相对显著; 剪切速率高时, 变化不太显著。

参 考 文 献

1 Borggreve R J M, Gaymans R J. Impact behavior of nylon-rubber blends: 4. Effect of the coupling agent, maleic anhydride. *Polymer*, 1989, 30(1) : 63

2 Borggreve R J M, Gaymans R J, Schuijjer. Impact behavior of nylon-rubber blends: 5. Influence of the mechanical properties of the elasto-

mer. *Polymer*, 1989, 30(1) : 71

3 Oshinski A J, Keskkula H, Paul D R. Effect of polyamide end-group configuration on morphology and toughness of blends with maleated elastomer. *J Appl Polym Sci*, 1998, 69: 623

4 董静, 王玉东, 赵清香, 等. 尼龙 1212/SEBS-g-MA/DIDP/BSBA 共混体系的制备与力学性能研究. *塑料工业*, 2004, 32(4) : 22

5 梁基照. LLDPE/PP 共混物熔体的动态粘弹特性. *合成材料老化与应用*, 1999(2) : 6

6 Benderly D, Siegmman A, Narkis M. Multicomponent blends based on polyamide 6 and styrenic polymers: morphology and melt rheology. *Polym Eng Sci*, 1998, 19: 133

DYNAMIC-VISCOELASTIC PROPERTIES OF NYLON1212/SEBS-g-MAH/DIDP/BSBA BLENDS

Li Pengzhou¹, Wang Yudong^{1,2}, Yang Qianhua¹, Zhao Qingxiang², Liu Minying², Dong Jing²

(1. Pingdingshan Shenma Engineering Plastics Co. Ltd., Pingdingshan 467013, China;

2. College of Material Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

ABSTRACT The dynamic-viscoelastic properties of nylon 1212/SEBS-g-MAH/DIDP/BSBA blends at 230℃ were investigated by means of parallel-plate rheometer. The results showed that the storage modulus and loss modulus both increased with the increase of shear rate in the range of 0.1 – 100 s⁻¹ in the form of nonlinear function. The complex viscosity decreased with the increase of shear rate in the form of approximate power law function. The complex viscosity increased greatly with the increase of the SEBS-g-MAH content at low shear rate.

KEYWORDS nylon1212, blends, dynamic-viscoelastic, parallel-plate rheometer