

PPEsk / ABS 共混物流变性能的研究^{*}

曲敏杰^{1,2} 蹇锡高¹ 兰建武¹ 何伟¹

(1. 大连理工大学化工学院高分子材料系, 大连 116012; 2. 大连轻工业学院材料科学与工程系, 大连 116034)

摘要 以溶液共沉淀的方法制备了含二氮杂萘联苯结构的聚醚砜酮 (PPEsk) / ABS 共混物, 用毛细管流变仪测定了共混物的流变性能。在实验条件下, PPEsk / ABS 共混物熔体属假塑性非牛顿流体, 其熔体粘度随 ABS 含量的增加、温度的升高、剪切速率的增大而下降。ABS 的加入有利于改善 PPEsk 的加工流动性及制品外观。

关键词 聚醚砜酮 ABS 共混物 流变性

近年来, 含二氮杂萘酮结构的聚芳醚系列聚合物成为特种工程塑料领域内新的研究热点^[1]。含二氮杂萘联苯结构的聚芳醚砜酮 (PPEsk) 是国家“八五”、“九五”攻关期间研制出的一种新型特种工程塑料, 其结构式如图 1 所示。

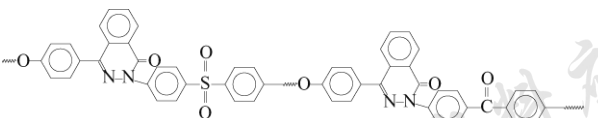


图 1 PPEsk 结构式

该聚合物具有耐高温、可溶解、综合性能优异等特点, 但同时其熔体粘度高, 挤出、注射等热成型加工方法较难实现, 目前主要采用溶液共混冷压烧结的方法加工成型, 但效率较低, 因此, 改善其加工流动性具有十分重要的意义^[2]。与已有聚合物进行共混改性, 不但可以发挥各组分的优点, 还可根据实际需要进行材料设计, 以得到性能优异的新材料^[3,4]。ABS 具有良好的成型加工性、较高的冲击强度、电性能等, 将 PPEsk 和 ABS 共混可改善共混物的流动性。笔者考察了共混物的流变性能, 这对指导将来的工业化生产具有重要的理论意义。

1 实验部分

1.1 主要原料

PPEsk: 砜酮比 S/K = 15/85, $[\eta] = 0.57 \text{ dL/g}$ (25℃, CHCl_3), 大连宝力摩新材料有限公司;

ABS: CH510, 盘锦乙烯工业公司。

1.2 共混物的制备

按配比将 PPEsk、ABS 溶于氯仿中, 用乙醇沉淀。将得到的白色絮状共混物置于真空烘箱中, 于 120℃ 下干燥 24 h, 待测。

1.3 测试仪器及测试方法

用日本岛津 AG-2000A 型毛细管流变仪测定流动曲线, 毛细管直径为 2 mm, 长径比 $L/D = 10/1$, 物料加入料筒后恒温 10 min, 测定速率分别为 5、

10、20、30、50、100 mm/min, 测定温度分别为 290℃、300℃、310℃。

实验数据按以下公式处理:

$$\tau_w = DF / \pi d^2 L \quad (1)$$

$$\gamma_{pp} = d^2 V / R^3 \quad (2)$$

$$n = d \log \tau_w / d \log \gamma_{pp} \quad (3)$$

$$\gamma_w = (3n + 1) \gamma_{pp} / 4n \quad (4)$$

$$\eta = \tau_w / \gamma_w \quad (5)$$

式中: τ_w ——管壁处剪切应力, Pa;

D ——毛细管直径, $D = 2 \text{ mm}$;

F ——柱塞所受负荷实测值, N;

d ——柱塞直径, $d = 10 \text{ mm}$;

L ——毛细管长度, $L = 20 \text{ mm}$;

γ_{pp} ——表观切变速率, s^{-1} ;

V ——柱塞下降速度, mm/s ;

R ——毛细管半径, $R = 1 \text{ mm}$;

n ——非牛顿指数;

γ_w ——管壁处切变速率, s^{-1} ;

η ——表观粘度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$ 。

2 结果与讨论

2.1 组成对共混物流变性能的影响

当温度为 310℃ 时, 不同组成的 PPEsk / ABS 共混物熔体表观粘度与剪切速率的关系如图 2 所示。由图 2 可见, 不同组成共混物的表观粘度都随剪切速率的增大而下降, 即出现剪切稀化现象。笔者所用 PPEsk 分子链中存在庞大的侧基及扭曲链结构, 熔体粘度较大, 在 350℃ 时难以流动, ABS 的加入明显降低了 PPEsk 的熔体粘度, 且随 ABS 含量的增加, 熔体粘度降低。高温下, ABS 组分起到小分子润滑剂的作用。在共混物 PPEsk / ABS 中, 分子链间

* 国家自然科学基金资助项目 (59473901)

收稿日期: 2003-01-06

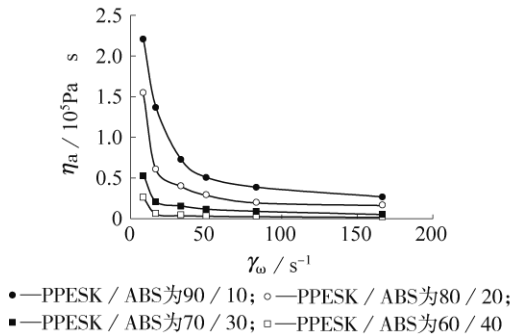


图2 PPESK / ABS 共混物组成对表观粘度的影响

可能因相互作用形成链间物理交联点。当 $\gamma_{\dot{}}$ 达到 100 s^{-1} 时, 缠结已基本不存在, 表观粘度已趋于平缓, 剪切速率的作用已不是特别显著。若继续增大剪切速率, 将增大能耗, 于加工无利。

2.2 温度对共混物流变性能的影响

由于温度是分子无规则热运动激烈程度的反映, 而分子间的相互作用如内摩擦、扩散、分子链取向、缠结等, 直接影响熔体粘度的大小, 多数高聚物的粘度均随温度发生变化, 因此温度是影响聚合物流变性能的一个重要因素^[5]。图 3 是 PPESK / ABS 为 70/30 时, 不同温度下共混物的流动曲线。由图 3 可见, PPESK / ABS 共混物在所研究的温度范围内, 剪切应力 τ_w 随剪切速率 $\gamma_{\dot{}}$ 的增大、温度的降低而增大。根据公式 $\tau_w = K \gamma_{\dot{}}^n$ 或 $\eta = K \gamma_{\dot{}}^{n-1}$, 求得非牛顿指数, 见表 1。由表 1 可见, 310°C 时, $n < 1$, 属于假塑性流体^[6]。

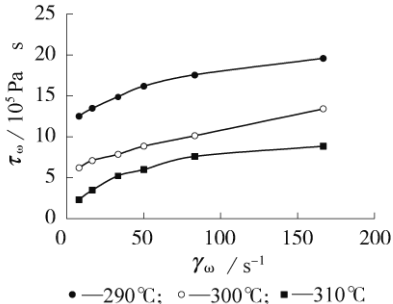


图3 不同温度下 PPESK / ABS 共混物的 $\tau_w - \gamma_{\dot{}}$ 曲线

表1 PPESK / ABS 共混物流变方程的非牛顿指数和 K 值

ABS / %	<i>n</i>	<i>K</i>
10	0.273 4	991 360
20	0.254 4	585 570
30	0.282 0	202 250
40	0.263 7	90 880

注: 测试温度为 310°C 。

图 4 为不同温度下共混物的 η 与 $\gamma_{\dot{}}$ 的关系曲线。由图 4 可见, 随剪切速率的增大, PPESK / ABS 共混物的表观粘度降低; 温度升高, 粘度降低。当温

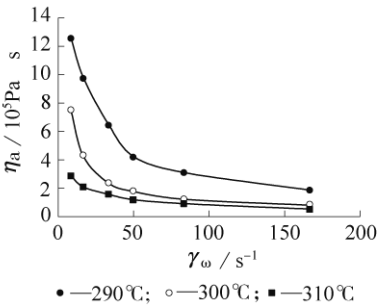


图4 不同温度下 PPESK / ABS 共混物的 $\eta_a - \gamma_{\dot{}}$ 曲线

度由 290°C 升至 300°C 时, 共混物的熔体粘度明显下降; 由 300°C 升至 310°C 时变化不明显。当温度不同时, 曲线变化规律相似, 这种现象主要与链段的松弛有关, 通常称剪切稀化。在低剪切速率时, 熔体粘度下降明显, 对剪切速率敏感, 高剪切速率时, 熔体粘度变化趋于平缓。

一般聚合物的熔体粘度与温度的关系适用 Arrhenius 方程^[7]:

$$\eta = A \exp(E_\eta / RT) \tag{6}$$

式中: A ——常数;

R ——气体常数;

E_η ——流动活化能;

T ——绝对温度。

(6) 式可改写成:

$$\ln \eta = \ln A + E_\eta / RT \tag{7}$$

流动活化能可在恒定剪切速率或恒切应力下得到。由(7)式可知, 温度升高, 粘度下降。因为温度上升, 分子热运动加剧, 分子间距离增大, 较多的能量使材料内部形成更多的“空穴”(自由体积), 因而链段更易于流动。流动活化能反映材料流动的难易程度和材料粘度对温度的敏感性。表 2 是 PPESK / ABS 为 70/30 时, 在不同剪切速率下得到的流动活化能。从表 2 可看出, 随剪切速率的提高, 流动活化能减小。根据实验数据, 剪切速率较低时共混物对温度的依赖性更显著一些。

表2 PPESK / ABS 为 70/30 时共混物的流动活化能

剪切速率 / s^{-1}	8.33	16.7	33.3	50	83.3	167
流动活化能 / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	98.3	91.2	84.2	74.7	72.7	74.3

2.3 组成及温度对挤出物外观的影响

熔体挤出物通过口模挤出冷却之后的外观形貌反映了材料熔体流动性的好坏, 对材料改性及确定成型加工条件有十分重要的指导意义。

观察 310°C 下 PPESK / ABS 共混物的毛细管挤

出样条外观,发现当 ABS 为 10%、20% 时共混物的流动性较差,样条表面粗糙;当 ABS 为 30%、40% 时,样条外观有明显改善,说明流动性变好。同一组成,随剪切速率的增大,样条外观变得粗糙。

观察同一组成 PPESK/ABS 共混物在 290℃、300℃和 310℃下毛细管挤出样条的外观,发现随温度的提高,挤出样条外观变得平直光滑,胀大比较小。同一温度下,随剪切速率的增大,样条外观变得粗糙,胀大比变大。

因此,PPESK/ABS 共混物在高温低剪切速率下,有利于加工及制品的尺寸稳定性。

3 结论

(1) 在所研究的剪切速率和温度范围内,PPESK/ABS 共混物的熔体为假塑性流体。

(2) ABS 与 PPESK 共混有利于改善 PPESK 的熔融加工性,同时有利于改善产品的外观,当 ABS 含量为 30%~40% 时效果明显。

(3) 当 PPESK/ABS 为 70/30 时,随剪切速率的增大、温度的升高,共混物的熔体粘度降低;随剪切速率的增大、温度的降低,挤出物外观变得粗糙,胀大比增大。

参考文献

- 1 Jian Xigao, Cheng Lin. Synthesis of all aromatic polyamides containing the 1,2-dihydro-4-phenyl(2H) phthalazinone moiety. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37(11): 1565
- 2 Meng Y Z, Hay A S, Jian X G, et al. Synthesis of novel poly(phthalazinone ether sulfone ketone)s and improvement of their melt flow properties. J Appl Polym Sci, 1997, 66(8): 1425
- 3 廖功雄, 蹇锡高, 郭晓园, 等. PPEK/PA66 共混物流变性能研究. 材料科学与工程, 2001(9): 117
- 4 曲敏杰, 蹇锡高, 李建丰, 等. PPESK/PS 共混物流变性能的研究. 中国塑料, 2002(5): 34
- 5 Donald G Baird, Dimitris I Collias. Polymer Processing. Washington: Butterworth-Heinemann, 1995. 11
- 6 Lenk R S. Polymer Rheology. London: Applied Science Publishers Ltd, 1978. 22

STUDY ON THE RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF PPESK/ABS BLENDS

Qu Minjie^{1,2}, Jian Xigao¹, Lan Jianwu¹, He Wei¹

(1. Dep. of Polymer Science, Dalian University of Technology, Dalian 116012, China

2. Dept. of Mater. Sci. and Eng., Dalian Inst. of Light Ind., Dalian 116034, China)

ABSTRACT The blends of poly(phthalazinone ether sulfone ketone) (PPESK) / ABS with different compositions were prepared by solution coprecipitation. The rheological behaviors of PPESK/ABS blends were studied by AG-2000A capillary rheometer. Results showed that the melt of the blends were pseudoplastic fluid. The melt viscosity of the blends decreases with the increase of ABS content, temperature and shear rate. The addition of ABS is favourable for the improvement of PPESK processing flowability and appearance of products.

KEYWORDS poly(phthalazinone ether sulfone ketone), ABS, blend, rheological property

北京普利宏斌化工材料有限责任公司

本公司为中科院化学所关系企业,技术力量雄厚;是美国大湖化学公司(世界上产量领先的溴系阻燃剂生产厂)在中国(港澳台地区除外)的经销商。在北京、上海、广州设有仓库,常年提供现货服务!

1. 阻燃剂: 十溴联苯醚(DE-83R)、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂)、四溴苯酐、四溴双酚 A(适于 ABS)、聚溴化苯乙烯(PBS-64HW)(适于尼龙,热稳定性好,不析出)、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物(BC-58、BC-52)(适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金,且热稳定性好)、磷酸酯系列阻燃剂、三氧化二锑(闪星牌)。

2. 抗氧化剂和光稳定剂: 1010、168、DLTP、UV531、UV944、UV770、UV328。

3. 弹性体及界面相容剂(进口): 乙丙胶、POE、SBS、EMA、EAA、ACR、聚酯弹性体 TPEE、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

4. 其它各种工程塑料及化工材料。

地址: 北京市海淀区上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 邮编: 100085

电话: (010) 82895069 82895070 82895071 82895072 传真: (010) 82895068

http://www.polyadd.com

E-mail: ustczh@sina.com sales@polyadd.com