

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.10.019

时温等效原理在 PS/CB 材料中适用性研究^{*}

江华杉¹, 王力¹, 黄世琳², 刘正英²

(1. 中国石油四川石化有限公司生产监测部, 成都 610000; 2. 四川大学高分子科学与工程学院, 成都 610065)

摘要: 制备了聚苯乙烯 (PS)/ 炭黑 (CB) 复合材料, 研究 CB 粒子的加入对 PS 基纳米复合材料黏弹性的影响, 以及时温等效原理在该复合体系中的适用性。结果发现, 在 120~200℃ 温度区间内, 时温等效原理是适用的, 但 CB 粒子的加入会影响水平平移因子, 特别是当体系中形成填料网络时水平平移因子的变化更大, 而垂直平移因子则不受 CB 粒子加入的影响。当温度高于 200℃ 时, 复合材料的动态频率扫描曲线不能通过平移的方法获得平滑的主曲线, 即时温等效原理不再适用。

关键词: 时温等效原理; 聚苯乙烯; 炭黑; 黏弹性; 平移因子

中图分类号: TQ325.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)10-0079-04

Study on Time-Temperature Superposition Applied for PS/CB Composites

Jiang Huashan¹, Wang Li¹, Huang Shilin², Liu Zhengying²

(1. Department of Production Monitoring, China Petroleum Sichuan Petrochemical Co., Ltd, Chengdu 610000, China;

2. College of Polymer Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: The polystyrene/carbon black (CB) composites were prepared. The influence of CB particles on viscoelasticity of composites was studied. The applicability of time-temperature superposition in the composite systems was also studied. The results show that time-temperature superposition holds at temperatures between 120~200℃, though the addition of CB influences the horizontal shifting factor at high temperatures especially when a filler network appears. But the vertical shift factor is not subject to the impact of CB particles. When temperature is higher than 200℃, dynamic frequency sweep curve of composite can not be obtained by translating method, time-temperature superposition fails in the composite systems.

Keywords: time-temperature superposition; polystyrene; carbon black; viscoelasticity; shift factor

高分子材料具有典型的黏弹性^[1-3], 材料的力学性质与外力作用的时间以及所处的温度有关。时温等效原理适用于描述高分子材料的黏弹性, 指的是同一个力学松弛现象, 既可在较高温度下、较短的时间内观察到, 也可以在较低的温度下、较长的时间内观察到, 升高温度与延长观察时间对分子运动的影响是等效的^[4]。研究复合材料体系在不同温度下的黏弹性具有较深刻的学术及实用意义, 可以指导材料的设计及力学性质的分析^[5-7]。笔者研究了聚苯乙烯/炭黑 (PS/CB) 复合材料在不同温度下的黏弹性, 并研究时温等效原理在复合材料中的适用性。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PS: POLYREX PG-33, 熔体流动速率为 8.0 g/(10 min), 兰州石化公司;

CB: BP 2000, 平均粒径 15 nm, 美国卡博特公司;

邻苯二甲酸二丁酯 (DBP): 吸油值 3.3 cm³/g, 美国卡博特公司。

1.2 主要设备与仪器

同向旋转双螺杆挤出机: SHJ-20 型, 南京杰恩特机电有限公司;

平板硫化机: ZG-50T 型, 东莞市正工机电科技有限公司;

流变仪: AR 2000ex 型, 美国 TA 仪器公司。

1.3 试样制备

将 PS 粒料和 CB 粉末通过双螺杆挤出机挤出造粒, 制备出含 CB 质量分数为 3% 及 6% 的试样, 加工温度为 135~150℃。挤出料条经造粒、干燥后, 通过平板硫化机压制成测试试样, 压制温度为 150℃、压力为 10 MPa, 热压时间为 3 min, 试样厚

^{*} 国家自然科学基金青年基金资助项目 (51103087)

联系人: 刘正英, 博士, 主要从事纳米聚合物复合材料研究

收稿日期: 2013-08-08

度约 1.5 mm。所有试样在实验前均在真空烘箱(温度 200℃)中恒温处理 48 h,以加速完成 CB 粒子在基体中的团聚趋势^[8-10],避免这种自发团聚过程对后续测试结果产生影响。

1.4 性能测试

采用平行板夹具,直径为 25 mm,在流变仪上进行测试。频率扫描过程中,上下夹具间距值恒定(约 1.5 mm,根据试样实际厚度作调整),应变量固定为 0.1%(线性黏弹区),扫描频率范围为 0.05 ~ 500 rad/s。

2 结果与讨论

2.1 120~200℃区间时温等效原理的应用研究

图 1a,1b 给出纯 PS 在 120~200℃内储能模量(G')和损耗模量(G'')随频率(ω)的变化。可以看出, G' 和 G'' 都随温度的增高而降低,即 PS 分子链在高温下运动能力增加。把图 1a、图 1b 中的频率扫描曲线通过平移(采用 TA Analysis 软件实现),构建出在参考温度为 160℃时的叠合曲线,如图 1c 所示,叠合曲线很平滑,说明时温等效原理适用于纯 PS。

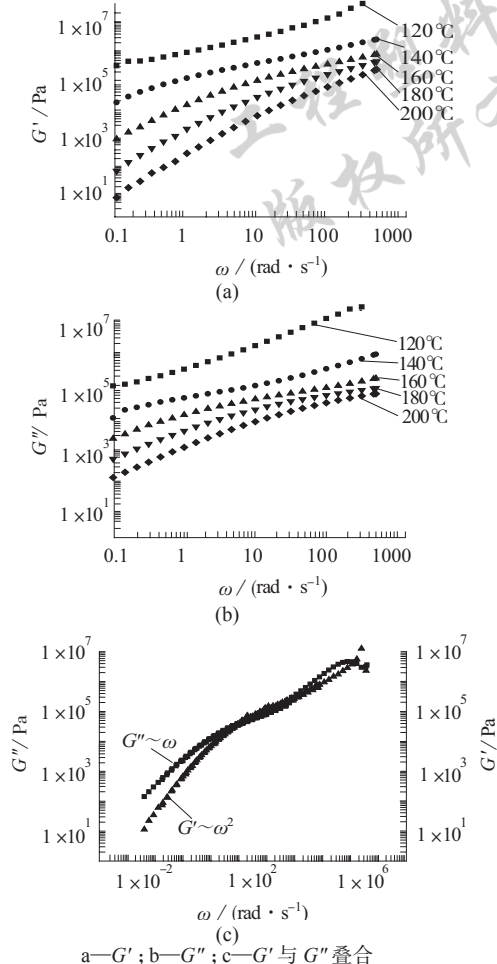


图1 纯 PS 的 G' 和 G'' 随 ω 的变化及叠合曲线

对于典型的线形聚合物,在低频末端区能检测到末端松弛行为,在 G' 和 G'' 随 ω 变化的曲线上表现为 $G' \propto \omega^2$, $G'' \propto \omega^{[11]}$ 。

同样测得 PS/CB 复合材料在不同温度下(120~200℃之间) G' 、 G'' 随频率的变化,并把各曲线进行平移,得到叠合曲线,见图 2a、图 2b(CB 含量分别为 0,3% 和 6%)。从图 2a、图 2b 可以看出,通过水平和垂直平移得到的各个试样的叠合曲线都比较光滑,说明在实验温度范围内,时温等效原理在复合体系中依然适用。在高频区,复合材料及纯 PS 的 G' 和 G'' 几乎保持不变,填料的加入主要影响低频区的模量变化。试样在低频区的模量随着 CB 加入而显著增大。从图 2c 可以看出,当 CB 含量为 6% 时,损耗因子($\tan\delta$)在低频区表现出频率不依赖性,说明体系中出现网络结构,即 CB 粒子在 PS 基体中形成一个空间三维网络^[10]。

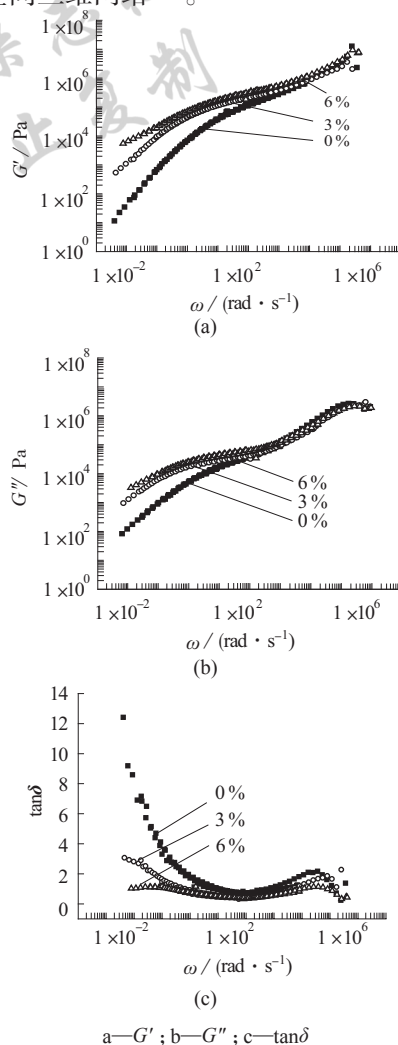


图2 PS 和 PS/CB 复合材料 G' 、 G'' 及 $\tan\delta$ 随 ω 的变化

在得到叠合曲线的过程中,需要对实验各温度

下获得的模量曲线进行水平平移及垂直平移,因此将水平平移因子(a_T)和垂直平移因子(b_T)的值列于图3。从图3a可以看出,CB含量为3%时,复合材料的水平平移因子和纯PS比较接近,而PS/CB(6%)试样低温下的水平平移因子和纯PS也比较接近,但在180~200℃之间则明显高于纯PS。这说明,PS/CB(6%)试样的黏弹性在高温下的温度依赖性较弱。这可能是由于PS/CB(6%)试样中存在着填料网络,而这个网络的力学性质具有较弱的温度依赖性,所以导致复合材料整体力学性质的温度依赖性变弱。从图3b可以看出,垂直平移因子并不受CB粒子影响,这是因为垂直平移因子主要反映的是体系在不同温度下密度的变化,由于加入的CB量较少,所以对密度变化影响不大。

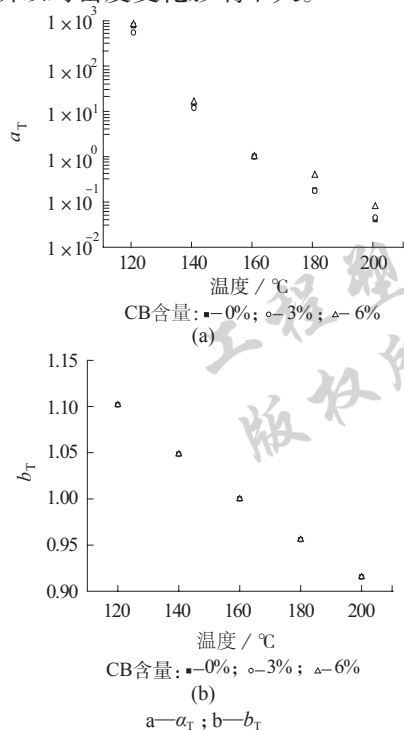


图3 PS和PS/CB复合材料的 a_T 和 b_T 随温度的变化

WLF方程经常被用于描述移动因子和温度的依赖关系,见式(1)。

$$\log a_T = \frac{-c_1(T - T_{ref})}{c_2 + T - T_{ref}} \quad (1)$$

式中 c_1, c_2 是常数, T_{ref} 是参考温度。

表1给出各个试样的WLF方程的参数。

表1 PS和PS/CB复合材料的WLF方程参数

试样类别	c_1	c_2 / K
纯PS	5.2	112.0
PS/CB(3%)	5.2	116.7
PS/CB(6%)	3.4	85.6

由表1可以看出,当CB含量为3%时, c_1, c_2

的值几乎和纯PS一样,而当CB含量为6%时, c_1, c_2 的值都发生了显著的变化。这说明,高CB含量复合材料试样的水平平移因子(反映运动单元松弛时间的温度依赖性)受到填料网络的影响。

2.2 200℃以上区间时温等效原理的应用研究

PS/CB(6%)复合材料的叠合曲线见图4所示。在120~200℃之间时,时温等效原理在复合材料中仍然适用。但当温度大于200℃时,时温等效原理在复合体系中将不成立(见图4),复合材料的动态频率扫描曲线不能通过平移的方法获得平滑的主曲线,叠合曲线在低频区出现了显著偏离。一般认为,时温等效原理成立的前提是体系中各种松弛单元具有一致的温度依赖性^[12]。因此可以认为,在120~200℃时,体系中的长程难松弛结构(网络结构)的贡献并没表现出来,所以时温等效原理仍然表观上是成立的;然而,当体系中存在网络结构时,网络将在更低频率、或更高温下表现出难松弛特性,因为此时聚合物熔体对复合材料的力学贡献比较小,而难松弛的填料网络结构将主导力学响应。由于填料网络和聚合物基体的力学性能具有不同的温度依赖性,所以此时时温等效原理不再适用。

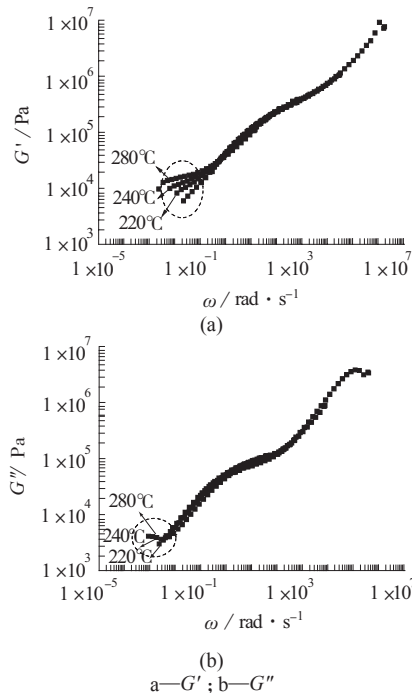


图4 PS/CB复合材料(6%)在高温区段 G' 和 G'' 随 ω 的变化

3 结论

研究了PS/CB复合材料中时温等效原理的适用性。结果发现在120~200℃之间,时温等效原理在复合体系中仍然适用,但当体系中存在填料网络

时水平平移因子会发生显著变化,复合材料黏弹性的温度依赖性变弱。当温度高于 200℃时,在复合材料中时温等效原理将不再适用,叠合曲线会在低频区出现明显偏离,这是因为在高温下粒子网络的难松弛行为可以被检测到,而其松弛的温度依赖性和聚合物基体存在着较大的差距,所以时温等效原理不适用。

参考文献

- [1] Fetters L J, Lohse D J, Richter D, et al. Connection between polymer molecular-weight, density, chain dimensions, and melt viscoelastic properties [J]. *Macromolecules*, 1994, 27:4 639-4 647.
- [2] Huang C L, Chen Y C, Hsiao T J, et al. Effect of tacticity on viscoelastic properties of polystyrene [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(15):6 155-6 161.
- [3] Babu R R, Singha N K, Naskar K. Melt viscoelastic properties of peroxide cured polypropylene-ethylene octene copolymer thermoplastic vulcanizates [J]. *Polymer Engineering & Science*, 2010, 50(3):455-467.
- [4] 何曼君,张红东,陈维孝,等. 高分子物理 [M]. 第三版 上海:复旦大学出版社,2007.

He Manjun, Zhang Hongdong, Cheng Weixiao, et al. *Polymer*

physics [M]. 3rd ed. Shanghai : Fudan University Press, 2007.

- [5] Jouault N, Vallat P, Dalmas F, et al. Well-dispersed fractal aggregates as filler in polymer-silica nanocomposites: long-range effects in rheology [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(6):2 031-2 040.
- [6] Cassagnau P. Melt rheology of organoclay and fumed silica nanocomposites [J]. *Polymer*, 2008, 49(9):2 183-2 196.
- [7] Potschke P, Abdel-Goad M, Alig I, et al. Rheological and dielectrical characterization of melt mixed polycarbonate-multiwalled carbon nanotube composites [J]. *Polymer*, 2004, 45(26):8 863-8 870.
- [8] Cao Q, Song Y, Tan Y, et al. Thermal-induced percolation in high-density polyethylene / carbon black composites [J]. *Polymer*, 2009, 50(26):6 350-6 356.
- [9] Cao Q, Song Y, Liu Z, et al. Influence of annealing on rheological and conductive behaviors of high-density polyethylene / carbon black composites [J]. *Journal of Materials Science*, 2009, 44(16):4 241-4 245.
- [10] Huang S, Liu Z, Yin C, et al. Gelation of attractive particles in polymer melt [J]. *Polymer*, 2012, 53(19):4 293-4 299.
- [11] Ferry. Viscoelastic properties of polymers [M]. New York: John Wiley & Sons: 1980.
- [12] Gurr M, Palmen J. Time-temperature superposition for polymeric blends [J]. *Rheol Bull*, 1988, 67(1):5-8.

巴斯夫于盖思马建聚氨酯组合料工厂

巴斯夫宣布计划投资 4 200 万美元在路易斯安那州盖思马建聚氨酯组合料工厂,所生产的产品用于交通、家具和建筑领域。

路易斯安那州州长 Bobby Jindal 表示,巴斯夫建聚氨酯工厂对于阿森松县和整个路易斯安那州来说都是好消息。从 2009 年以来,巴斯夫在本州项目投资金额超过 3.5 亿美元,是路易斯安那州最大的经济驱动力。聚氨酯组合料正是路易斯安那州所需,而本州的商业环境、基础设施和劳动力都是新项目投资者的考虑因素。

巴斯夫聚氨酯组合料工厂将于 2014 年第二季度开建,新工厂将研发、生产并供应新型聚氨酯组合料,同时提高反应速度,更好地服务于北美客户和市场需求。目前巴斯夫全球拥有 40 个组合料工厂。

巴斯夫盖思马总经理兼高级副总裁 Tom Yura 称,聚氨酯组合料工厂项目呈现了公司对该地区和市场未来发展的承诺。与此同时,该项目进一步巩固了巴斯夫在化学界的领先地位。

(工程塑料网)

尼日利亚 PolyProducts 未来两年将把产能翻番

据美国塑料报道,尼日利亚 PolyProducts 公司将投资 500 ~ 600 万美元进行扩能,将添置欧洲进口的新机械。在未来两年把产能翻番至 3 万 t。该公司现有四座工厂,生产聚乙烯和聚丙烯薄膜、储水罐和药瓶及化妆品瓶。公司表示,随着包装食品需求的日益增长,尼日利亚的硬质和柔性包装市场在不断发展。尼日利亚现有 1.6 亿人口,在过去 5 年里

市场对包装食品的需求大幅增长。(中国化工信息网)

欧洲塑机行业重心倾向技术研发

塑机行业自发展以来,一直以迅猛的速度在增长,而我中国塑料制品的消费总量已经位居世界第二,但在技术研发上却一直停滞不前,而欧洲塑机行业却恰恰相反,制造商投放大量资源于新技术研发上,其中包括新型的抽吸技术及创新的驱动概念等。据悉,全球超过 45% 以上的专利是由欧洲人所拥有。

其实,价格往往不是欧洲客户购买橡塑加工机械的主要考虑因素,反而其它可变成本,如原料与能源成本,才是客户的真正关注点,因为这些可变成本均远远超过投资机械的成本。

产量高、次品少、交货及时、产品使用寿命长以及交货周期短为欧洲橡塑加工机械制造商的主要优势。以上各种优势可有效降低生产成本。同时,欧洲机械工业在创建之初,已开始采用精密、制程统一与稳定的指导方针,加上产品设计灵活与一体化等特点,可在更大程度上满足客户的需求。

在欧洲,有欧洲橡塑加工机械协会组织,该组织主要由来自奥地利、法国、德国、意大利、卢森堡、荷兰、西班牙、瑞士及英国的橡塑加工机械制造商组成,而以上各国皆是欧洲橡塑机械制造商委员会 (EUROMAP) 的成员国。

为了实现高效生产,机械设计十分讲究全面自动化。此外,机械制造商经常与辅助设备制造商共同开发各种创新工具、高精机器人、外围装置与物流组件,以进一步巩固欧洲橡塑加工机械在国际市场上所占的重要地位。(工程塑料网)