

尼龙 1212/聚苯乙烯共混物的流变特性与相形态研究

王万杰 曹艳霞 陈金周 王经武

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450001)

摘要 采用动态流变法研究了尼龙(PA) 1212/聚苯乙烯(PS) 共混物的流变特性, 通过扫描电子显微镜对共混物的相形态进行了表征。结果表明, 在低频率下, 当 PS 质量分数为 20% ~60% 时, PA1212/PS 共混物的储能模量较高且提升较快; 在高频率下, 共混物的粘弹行为逐渐与纯聚合物的粘弹行为相似。共混物的损耗模量 G'' 与两种纯聚合物相差不大。共混物的驰豫过程较为复杂, 出现了新的多个驰豫过程。随着 PS 含量的增大, PA1212/PS 共混物的相形态由“海-岛”结构逐渐向共连续相形态转变。

关键词 尼龙 1212 聚苯乙烯 动态流变 相形态

尼龙(PA) 1212 是最近在国内实现工业化生产的新品种 PA, 由于具有柔韧性好、尺寸稳定性好、耐化学药品性优良、耐磨损、耐冲击、电绝缘性好等优点, 已被广泛应用于机械、电子电器、汽车、信息、纺织、航空航天等领域, 但在很多应用领域中纯 PA 树脂不能直接使用, 需要对其进行改性^[1-2]。共混是改善聚合物材料的加工和使用性能、扩大其应用范围的有效手段。聚合物共混物已成为聚合物研究领域中最为活跃的方向之一。笔者采用聚苯乙烯(PS) 对 PA1212 进行改性, 通过动态流变法研究了 PA1212/PS 共混物的流变特性和相形态, 以期为该共混物加工参数优化与产品应用领域的拓展提供理论依据。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA1212: 熔体流动速率(MFR) 为 22.43 g/(10 min), 山东东辰工程塑料有限公司;

PS: SGM-085, MFR 为 8.5 g/(10 min), 美国陶氏化学有限公司;

抗氧化剂: B215, 相对分子质量为 647, 瑞士 Ciba-Geigy 化学品公司。

1.2 主要设备、仪器

转矩流变仪: Rheocord 90 型, 德国 Haake 公司;

动态流变仪: 高级流变扩展系统(ARES), 美国 TA 公司;

扫描电子显微镜(SEM): JSM-5510LV 型, 日本 JEOL 公司。

1.3 试样制备

所有原料熔融共混前均在 70℃ 鼓风干燥箱中干燥至少 12 h。将 PA1212 和 PS 按一定的质量比与质量分数为 1% 的抗氧化剂在转矩流变仪中熔融共

混, 熔融温度为 190℃, 转速 40 r/min, 时间 10 min。然后在 190℃ 下将共混物热压成直径 25 mm、厚度约 1.2 mm 的圆片试样。

1.4 性能测试

(1) 动态流变测试

以平行板方式分别对 PA1212 及 PA1212/PS 共混物熔体进行动态频率扫描, 温度为 190℃, 动态频率扫描的角频率范围为 0.01585 ~100 rad/s。采用由低频到高频的扫描方式, 测试均在线性粘弹范围内进行。

(2) 形态表征

将用于流变测试的圆片试样在液氮中脆断, 然后置于沸腾的二甲苯中刻蚀 4 h, 将断面喷金后用 SEM 进行形态观察并拍照。

2 结果与讨论

2.1 纯 PA1212 和 PS 的流变特性

流变学中, 储能模量(G') 定义为相角相同时应力与应变的比值, 它反映材料形变时能量储存的大小。而损耗模量(G'') 定义为相角差为 90° 时应力与应变的比值, 它反映了材料形变时能量损耗的大小。图 1 为纯 PA1212 和 PS 的 G' 和 G'' 随频率 ω 的变化曲线。由图 1 可见, 两种纯聚合物的 G' 随着 ω 的减小逐渐趋于零, 具有类粘弹性液体的性质。研究表明, 纯聚合物在低频区的粘弹行为符合 $G' \propto \omega^2$ (即 $\lg G' \propto 2 \lg \omega$) 线性法则^[3]。两种纯聚合物在低频区的曲线斜率都接近于 2, 而 PS 表现出比 PA1212 更为复杂的粘弹行为。PA1212 的 G'' 值都比 G' 值大, 这说明 PA1212 的粘弹行为以粘性为主; 而 PS 的 G'' 曲线则和 G' 曲线有一个交点, 说明 PS 在低频率下的

粘弹行为以粘性为主,随频率增加逐渐转变为以弹性为主。把交点对应的松弛时间定义为 PS 的特征松弛时间 $\tau = 0.058$ s。高频区 G'' 趋于一平台,说明 PS 在高频区发生剪切变形时耗散的能量很小。

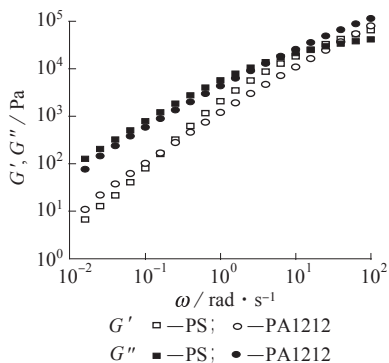


图1 纯 PA1212 和 PS 的 G' 和 G'' 随频率 ω 的变化曲线

2.2 PA1212/PS 共混物的流变行为

图2为 PA1212/PS 共混物的 G' 随频率 ω 的变化曲线。由图2可以看出,共混物的 G' 并未随 PS 含量的增大呈现规律性变化。在低频区,除 PS 质量分数为 80% 的共混物外,其余共混物的 G' 都高于纯 PA1212 和 PS,曲线斜率均大于 2,这说明在低频区,当 PS 质量分数为 20% ~ 60% 时,PA1212/PS 共混物的 G' 较高且提升较快。中间频率区表现的是大、小运动单元协同作用的结果,共混物表现出复杂的粘弹行为,未呈现规律性变化。在高频区,共混物表现出自相似的粘弹行为,即共混物的粘弹行为逐渐与纯聚合物的粘弹行为相似。

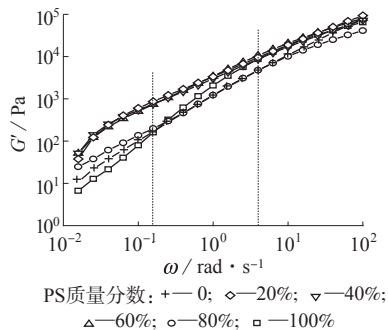


图2 PA1212/PS 共混物的 G' 随频率 ω 的变化曲线

图3是 PA1212/PS 共混物的损耗模量 G'' 随频率 ω 的变化曲线。由图3可以看出,共混物的 G'' 及随 ω 的变化趋势同两种纯聚合物相差不大,而 PS 质量分数为 80% 时,共混物的 G'' 最小,表现特殊的粘弹行为。

在动态流变测试中,动态粘度 η' 与虚部粘度 η'' 之间的关系,即 Cole - Cole 曲线,可以给出多相聚合物共混体系中多种松弛过程的详细信息^[4-5]。

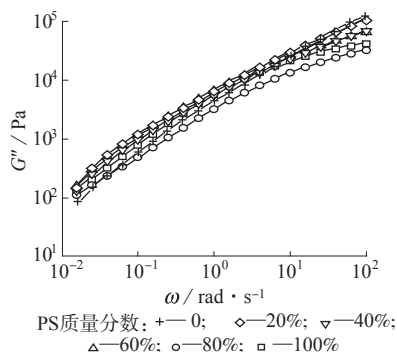


图3 PA1212/PS 共混物的损耗模量 G'' 随频率 ω 的变化曲线

与 G' 、 $G'' \sim \omega$ 曲线相比, Cole - Cole 曲线对共混物结构的变化更敏感,甚至能够同时反映出刚性粒子和液滴对共混物弛豫现象的影响。图4为纯 PS、PA1212 和不同组成的 PA1212/PS 共混物在 190 °C 时的 Cole - Cole 曲线。由图4可见,在测试 ω 范围内,纯 PS 的 Cole - Cole 曲线呈典型的半圆形状,纯 PA1212 的形状近似为一段圆弧。这表明在相同的温度下,PS 的弛豫快于 PA1212。当 PS 的质量分数为 80% 时,共混物具有和纯 PS 类似的半圆弧 Cole - Cole 曲线,但在曲线后半段微微上翘,说明低含量的 PA1212 对共混物松弛过程有一定的影响,出现了新的弛豫过程,但影响程度较小,整个弛豫过程仍以 PS 为主。当 PS 质量分数小于 80% 时,共混物的 Cole - Cole 曲线在后半段明显上翘,而且在末端区出现了“拐尾”现象^[6],表明共混物的弛豫过程更为复杂,出现了新的多个弛豫过程。这也说明当 PS 质量分数小于 80% 时,共混物中的两相为部分相容状态。共混物的 Cole - Cole 曲线明显不同于纯聚合物的原因在于组成不同的共混物具有不同的相结构,不同相结构对外界刺激所产生的响应不同,从而产生了有别于纯聚合物的弛豫过程。

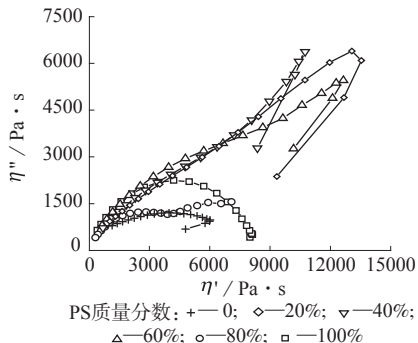
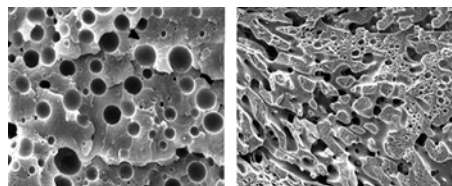


图4 纯 PS、PA1212 和不同组成的 PA1212/PS 共混物的 Cole - Cole 曲线

2.3 PA1212/PS 共混物的形态结构

图5给出了 PA1212/PS 共混物试样脆断断面

的 SEM 照片。图中凹下的部分代表被二甲苯蚀刻掉的 PS 相, 而相对平整的区域则代表 PA1212 相。由图 5 可见, PS 相以直径大小不一的球状颗粒分散于 PA1212 连续相中, 直径范围为 1 ~10 μm , PS 相分散较为均匀。此外, 两相的界面比较光滑, 说明两者的相互作用较弱。当 PS 的质量分数为 40% 时, PS 相以球状和其它不规则的形状分散在 PA1212 相中, 而且球状相含量相对较少, PS 相已形成连续相, 和 PA1212 相形成共连续相。说明随着 PS 含量的增大, 共混物的相形态由“海-岛”结构逐渐向共连续相形态转变。



(a)

(b)

PS 质量分数: a—20%; b—40%

图 5 PA1212/PS 共混物试样脆断断面的 SEM 照片

3 结论

(1) 随着频率的变化, PA1212/PS 共混物的 G' 并未随 PS 含量的增大呈现规律性变化。在低频区, 当 PS 质量分数为 20% ~60% 时, PA1212/PS 共混物的 G' 较高且提升较快; 而在高频区, 共混物的粘

弹行为逐渐与纯聚合物的粘弹行为相似。共混物的 G'' 与两种纯聚合物相差不大。随着 PS 含量的增大, PA1212/PS 共混物的相形态由“海-岛”结构逐渐向共连续相形态转变。

(2) PA1212/PS 共混物的 Cole-Cole 曲线在后半端明显上翘, 而且在末端区出现了“拐尾”现象, 这表明共混物的弛豫过程更为复杂, 出现了新的多个弛豫过程。

参考文献

- [1] 李鹏洲, 王玉东, 杨前华, 等. PA1212/SEBS-g-MAH/DIDP/BSBA 共混物的动态粘弹性研究[J]. 工程塑料应用, 2006, 34(10): 49-51.
- [2] 王玉东, 郭方方, 杨前华, 等. 尼龙 1212/MBS/环氧乙烷共混体系的制备和性能研究[J]. 塑料工业, 2007, 35(12): 17-19.
- [3] Ferry J D. Viscoelastic properties of polymers[M]. New York: Wiley, 1980.
- [4] Zheng Qiang, Zhang Xiangwu, Pan Yi, et al. Polystyrene/Sn-Pb alloy blends: I. Dynamic rheological behavior[J]. J Appl Polym Sci, 2002, 86: 3166-3172.
- [5] Zhang Xiangwu, Pan Yi, Zheng Qiang, et al. Polystyrene/Sn-Pb alloy blends: II. Effect of alloy particle surface treatment on dynamic rheological behavior[J]. J Appl Polym Sci, 2002, 86: 3173-3179.
- [6] Bousmina M. Effect of interfacial tension on linear viscoelastic behavior of immiscible polymer blends[J]. Rheol Acta, 1999, 38: 251-254.

STUDY ON RHEOLOGICAL BEHAVIORS AND MORPHOLOGIES OF NYLON1212/POLYSTYRENE BLEND

Wang Wanjie, Cao Yanxia, Chen Jinzhou, Wang Jingwu

(College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

ABSTRACT The rheological behaviors of nylon(PA) 1212/polystyrene(PS) blends were studied by the method of dynamic rheological measurements, and the morphologies of blends were characterized by SEM. The results showed that the storage modulus of PA1212/PS blends was high and increased rapidly when the mass fraction of PS was 20% ~60%; the viscoelastic behaviors of blends in the phase transition regions were similar to those of pure polymers. The loss modulus of blends was close to those of matrix polymers. The relaxation process of blends was complex, with the increase of PS content, the morphology of PA1212/PS blends turned the "sea-island" structure to co-continuous structure.

KEYWORDS nylon1212, polystyrene, dynamic rheological, morphology

中国石油首个聚丙烯(PP)中试装置投产成功

2009 年 6 月 11 日, 中国石油石化研究院兰州化工研究中心 PP 催化剂与工艺工程中试装置顺利产出 PP, 装置投料开车一次成功, 并实现了 72 h 连续稳定运行。

近年来, 中国石油的 PP 业务取得了巨大进步。为进一步提升 PP 的自主创新能力和市场竞争力, 中国石油科技管理部决定在兰州化工研究中心建设首个 PP 催化剂与工艺工程中试装置。该装置总投资近 1 亿元, 主要由催化剂与助剂

的储存与计量、预聚合反应釜、环管反应器、闪蒸罐、气相反应器、聚合物干燥器、聚合物脱活罐、脱轻组分塔等关键系统和设备组成。配套工程包括挤压造粒系统、控制分析楼建设、污水排放系统等。该装置可以模拟巴塞尔公司的 Spheripol 工艺, 产能为 75 kg/h, 可从事丙烯均聚、(乙烯/丙烯)二元共聚、(乙烯/丙烯/1-丁烯)三元共聚的研究工作。

PP 催化剂与工艺工程中试装置的建成投产将为中国石油合成树脂领域新型催化剂的研发和高品质高附加值合成树脂产品的开发赢得先机。(工程塑料网)