

磺化聚苯乙烯离聚体熔体流变性能的研究^{*}

李海鹏 李卓美

(中山大学高分子研究所, 广州 510275)

摘 要 用毛细管流变仪研究了磺化摩尔分数为 2.27×10^{-2} 的磺化聚苯乙烯的熔体流变性能. 结果表明, 聚苯乙烯磺化后熔体的假塑性增大, 当温度从 225°C 升至 255°C , 其非牛顿指数从 0.46 升至 0.68. 在该温度范围内磺化聚苯乙烯熔体粘流活化能 (平均约为 126 kJ/mol) 明显大于聚苯乙烯 (99.4 kJ/mol), 这主要是由于离子交联作用使链段迁移更加困难所致.

关键词 磺化聚苯乙烯离聚体, 流变性能, 毛细管流变仪, 离子交联

分类号 O 631.21

含磺酸基的离聚体 (磺化摩尔分数 $< 150 \times 10^{-2}$) 作为一种新型功能材料, 其结构和性能的关系已有大量文献报道^[1-3]. 但文献报道中有关这类离聚体加工流变性能的研究尚不多见^[4]. 从未来离聚体的应用考虑, 研究了磺化聚苯乙烯离聚体 (HSPS) 的流变特性, 以期离聚体的加工提供理论依据, 从而促进其应用发展.

1 实验部分

1.1 试 样

聚苯乙烯 (PS), 韩国 Hannam 公司 GP-125 产品, GPC 测其 $M_n = 7.93 \times 10^4$, $M_w = 1.12 \times 10^5$. PS 的磺化按文献 [5] 进行, 磺化摩尔分数经酸碱滴定测得为 27.2×10^{-2} (以下简称 HSPS).

1.2 仪 器

毛细管流变仪用吉林大学科教仪器厂的 XLY-II 型毛细管流变仪, 毛细管直径 1 mm, 长度 40 mm. 测量熔体下降距离用中山大学电子厂的 SW-1 型数字微位移测量仪. 记录挤出速度和温度采用北京自动化仪表五厂的 XWC-200 A 型电子自动平衡记录仪.

1.3 实验方法

将真空干燥 (80°C) 2 d 后的离聚体装入一定温度的料筒中, 压紧恒温 10 min, 然后在恒负荷条件下将离聚体熔体从毛细管挤出, 记录仪同时记录挤出速度和温度.

1.4 数据处理^[6]

(1) 剪切应力 (τ_w) $\tau_w = \Delta P R / 2L$, 式中 ΔP 是毛细管两端压力差, R 和 L 分别是毛细

^{*} 国家教委博士点科研基金 (9555803) 和马灿安教育基金资助项目

收稿日期: 1996-01-22 李海鹏, 男, 27岁, 博士

管半径和长度. 由于毛细管长径比 $(L/D)=40$, 故未作入口校正.

(2) 切变速率分为未经非牛顿指数校正的切变速率 (V_w) 和经校正后的切变速率 (V'_w) , 其中, $V_w = 4Q/\pi R^3$, Q 是体积流速; $V'_w = \frac{3n+1}{4n} V_w$, n 是非牛顿指数, n 可以从 $\lg e_w$ 对 $\lg V_w$ 作图的直线斜率求得.

(3) 表观粘度 $(Z) = e_w/V'_w$

2 结果与讨论

2.1 HSPS 的流变曲线

图 1 是 HSPS 和母体 PS 在不同温度下的流变曲线. 比较 HSPS 和 PS 的流变曲线可以看出, 相同 T 和 e_w 下, HSPS 的 V_w 要比 PS 小得多, 反映出其粘度要明显增加. 由于在低剪切速率时非牛顿流体可以表现出牛顿性^[7], 故我们可将图 1 中曲线在低 V_w 时呈直线部分推至零切变速率, 发现所有曲线均不通过原点, 表明 HSPS 和 PS 熔体要施加一定应力后才能发生流动. 比较图 1 曲线 1、2 与曲线 4、5 的截距可见, 相同温度下 HSPS 所受 e_w 要明显大于 PS 时才能开始流动, 熔体表现出典型的屈服——假塑性流体行为^[6]. 这显然是与由于离子的物理交联作用而导致 HSPS 熔体弹性增加有关. 当温度升至 247°C (曲线 3) HSPS 流变曲线向 PS 靠拢, 表明离子的交联作用受到破坏.

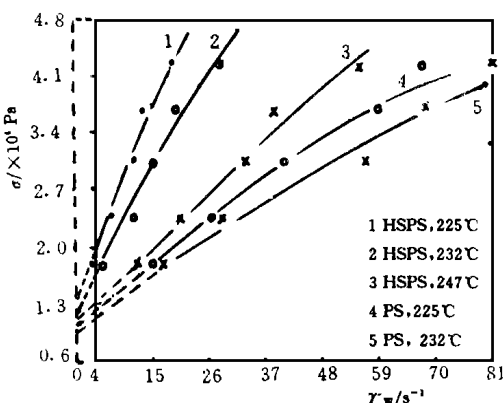


图 1 HSPS 和 PS 的流变曲线

Fig. 1 Rheological curves of HSPS and PS

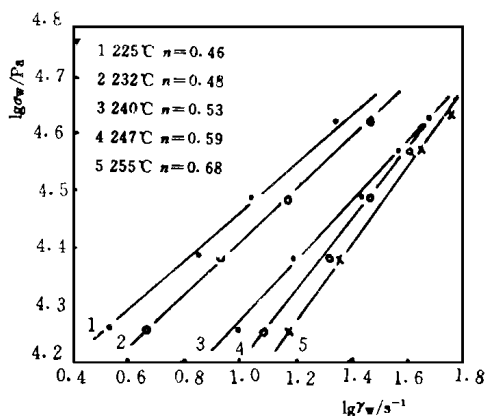


图 2 $\lg e_w$ 与 $\lg V_w$ 对数图

Fig. 2 Plots of $\lg e_w$ vs $\lg V_w$

不同温度下 $\lg e_w$ 对 $\lg V_w$ 均成较好的线性关系 (图 2), 表明 HSPS 熔体是服从幂律的非牛顿流体. 随温度升高, n 值增大, 熔体非牛顿性减小, 这是因为温度升高破坏了离子的物理交联, 导致分子链运动活跃, 熔体粘弹效应下降, 非牛顿性减弱. PS 在 225°C 和 232°C 的 n 值分别是 0.56、0.59, 均大于 HSPS, 表明相同温度下 HSPS 的非牛顿性要大于 PS.

2.2 Z 与 V_w 及 e_w 的关系

图 3 可以看到, HSPS 熔体粘度 (Z) 随 V_w 的变化关系如同大多数高聚物一样, 即 Z 随 V_w 增加而降低. 值得一提的是, 在温度低于 240°C 时, Z 随 V_w 增加而急剧下降 (见图 3 1、2), 而大于 240°C 时, 这种变化则缓慢得多. 这可能是温度低于 240°C 时, 剪切速率增加时破坏的是离子的物理交联, 从而使 Z 大幅度下降, 而当 $T > 240^\circ\text{C}$ V_w 增加只是使大分子链的

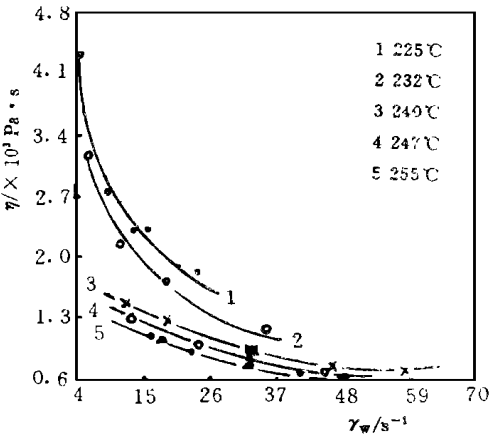


图 3 Z 和 V_w 变化关系
Fig. 3 Plots of Z vs V_w

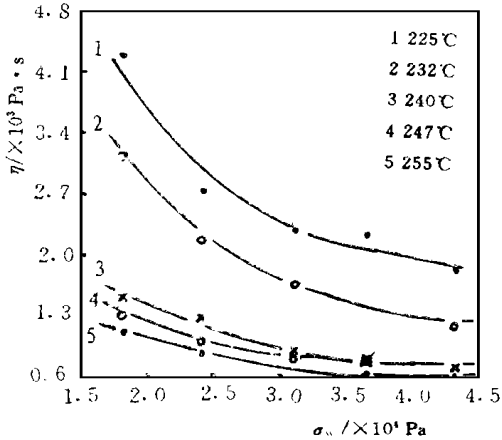


图 4 Z 与 e_w 的变化关系
Fig. 4 Plots of Z vs e_w

物理缠结被解开, Z 下降变得缓慢, 事实上, 母体 PS 在 225 °C 的 Z - V_w 曲线 (见 $\triangle$ 者) 基本与图 3~5 重合, 表明单纯的链缠结被破坏并不能使 Z 大幅度降低。

Z 随 e_w 的变化规律与 Z 随着 V_w 变化完全一样 (图 4)。温度越低, Z 随 e_w 变化越明显, 假塑性特征也越明显。图 3, 4 还有一共同点即是当 V_w 或 e_w 超过某一临界值时, Z 变化则不明显, 这很可能表明 V_w 或 e_w 达到一定值后能有效破坏多重离子对所起的物理交联作用。

2.3 Z 与 T 关系

HSPS 和 PS 在恒剪切应力 (e_w) 条件下 Z 随 T 变化如图 5 所示。总体来说, 二者的 Z 随 T 上升而下降。与母体 PS 相比, HSPS 在恒剪切应力条件下熔体粘度随温度变化存在一个敏感点 (240 °C), 即当 $T < 240$ °C 时, Z 随 T 增加而急剧下降, 而当 $T > 240$ °C 时, 这种下降关

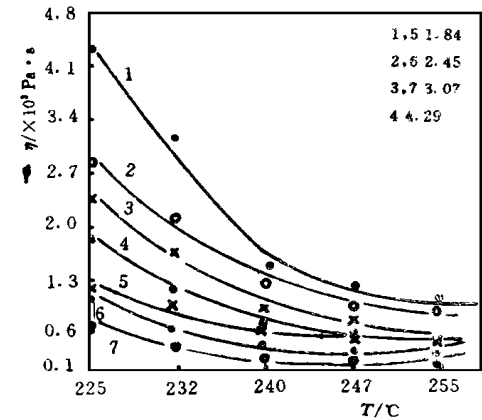


图 5 HSPS 和 PS 在恒 e_w 条件下, Z 随 T 的变化
Fig. 5 Plots of Z vs T at various e_w Pa for HSPS (1~4 curves) and PS (5~7 curves)

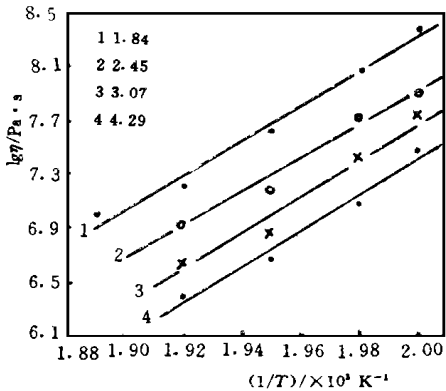


图 6 $\ln Z$ - $1/T$ 关系图
Fig. 6 Plots of $\ln Z$ vs $1/T$ at various e_w

系变得几乎不明显了,这与前面分析的 $T > 240^{\circ}\text{C}$ 时能有效破坏离子交联作用有密切关系.

2.4 粘流活化能 (ΔE) 的测定

高聚物熔体在粘流态时粘度与温度关系符合 Arrhenius 公式即 $Z = Ae^{-E/RT}$. 将 $\ln Z$ 对 $1/T$ 作图, 得图 6. 从直线斜率可求粘流活化能 ΔE .

图 6 中每条线代表了相应的 ϵ_w . 不同 ϵ_w 下所得的 $\ln Z - L/T$ 直线近似一组平行线. 随 ϵ_w 增大, 求得的 ΔE 分别是 122.2, 119.6, 128.8, 132.4 kJ/mol, 这一结果表明 ΔE 基本不随 ϵ_w 而变化, 平均约 120~130 kJ/mol, 这个值明显大于 PS 的粘流活化能 (99.4 kJ/mol)^[7] 表明离子的物理交联限制了链的活动性, 使熔体流动需要更大能量.

参 考 文 献

- 1 包永忠, 翁志学, 黄志明. 离聚体的结构及其影响因素. 塑料工业, 1995(5): 3~7
- 2 MacKnight W J, Earnest T R. The structure and properties of ionomers. J Polym Sci Macro Rev, 1981 (16): 41~121
- 3 Fitzgerald J J, Weiss R A. Synthesis, properties, and structure of sulfonated ionomers. Macro Chem Phys, 1988, C28 (1): 99~185
- 4 Weiss R A, Agarwal P K, Lundberg R D. Control of ionic interactions in sulfonated polystyrene ionomers by the use of alkyl-substituted ammonium counterions. J Appl Polym Sci, 1984(29): 2719~2826
- 5 Makowski H S, Lundberg R D, Singhai G H. U S Patent, NO 3870841, 1975
- 6 刘振兴, 冯开才, 黄月娥等. 高分子物理实验. 广州: 中山大学出版社, 1991. 156
- 7 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 1983. 267, 277

Rheological Properties of Sulfonated Polystyrene Ionomer Melt

Li Haipeng* Li Zhuomei

Abstract Rheological properties of sulfonated polystyrene ionomer have been studied by means of capillary rheometer. The results showed that sulfonated polystyrene melt possessed higher pseudo-plasticity than polystyrene. The non-Newtonian index of sulfonated polystyrene melt increased when temperature rose from 225°C to 255°C . The higher flow activation energy for sulfonated polystyrene melt may be attributed to the hindered motion of its segments due to ionic crosslinking.

Keywords sulfonated polystyrene ionomer, rheological properties, capillary rheometer, ionic crosslinking

* Institute of Polymer Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275