

高分子物理学术论文报告会 '93
SYMPOSIUM ON POLYMER PHYSICS

高分子加工过程的物理问题

PHYSICAL PROBLEMS IN POLYMER PROCESSING

中国国家自然科学基金委员会 化学学部

DEPARTMENT OF CHEMICAL SCIENCE,

NATIONAL NATURAL SCIENCE FOUNDATION OF CHINA

中国科学院高分子物理联合开放研究实验室

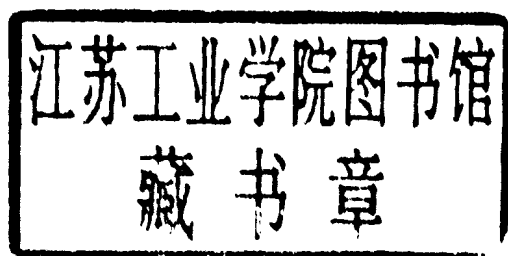
POLYMER PHYSICS LABORATORY, ACADEMIA SINICA

成都科学技术大学 纺织工学院

TEXTILE COLLEGE, CHENGDU UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

高分子物理学术论文报告会预印集

聚合物加工过程的物理问题



1993年4月2日~4月4日

中国

成都

1993 年全国高分子物理学术论文报告会 筹 备 委 员 会

Organizing Committee of 1993 National
Symposium on Polymer Physics

主 任(Chairman): 吴大诚(Wu Dacheng)

副主任(Vice-Chairman): 徐端夫(Xu Duanfu)

委 员(Members):

以下按姓氏笔划为序 In order of strokes of Chinese surname

马德柱 (Ma Dezhu)	王盈康 (Wang Yingkang)	史观一 (Shi Guangyi)
丛广民 (Cong Guangmin)	冯之榴 (Feng Zhiliu)	冯汉保 (Feng Hanbao)
江 明 (Jiang Ming)	许元泽 (Xu Yuanze)	汤心颐 (Tang Xinyi)
李毕忠 (Li Bizhong)	李培基 (Li Peiji)	李瑞霞 (Li Ruixia)
吴人洁 (Wu Renjie)	吴嘉祥 (Wu Jiaxiang)	余赋生 (Yu Fusheng)
杨得才 (Yang Decai)	沈德言 (Shen Deyan)	应琦琮 (Ying Qizong)
周恩乐 (Zhou Enle)	周其庠 (Zhou Qixiang)	罗吉江 (Luo jijiang)
英新芳 (Ying Xinfang)	施良和 (Shi Lianghe)	胡汉杰 (Hu Hanjie)
姜炳政 (Jiang Bingzheng)	贺智端 (He Zhiduan)	钱人元 (Qian Renyuan)
徐 懋 (Xu Mao)	徐建军 (Xu Jianjun)	谢新光 (Xie Xinguang)
程熔时 (Cheng Rongshi)	景遐斌 (Jing Xiabin)	漆宗能 (Qi Zongneng)

责任编辑(Editor): 李培基(Li Peiji) 英新芳(Ying Xinfang)



目 录

1. 聚碳酸酯/ABS 树脂共混体系加工过程及其形态结构	董丽松, R. GRECO (1)
2. 溶胀末端模量法测 PAC 纤维大分子缠结密度	胡盼盼, 朱建民, 钱宝钧 (3)
3. 含 β 成核剂的聚丙烯在加工过程中的结构形成与变化	张晓东, 史观一 (5)
4. 超高分子量聚乙烯凝胶成膜的链缠结和“g”构象与超高拉伸性的关系	朱清仁, 季力强, 洪昆仑, 戚嵘嵘, 周贵恩 (7)
5. 环氧改性双马来酰亚胺组分的独特加成固化机理及所形成网络的性质	马林, 张恩天 (9)
6. 挥发时间对聚偏氟乙烯不对称微孔膜结构的影响	孔瑛, 吴庸烈, 杨金荣, 彭曦, 徐纪平 (11)
7. 成型条件对聚丙烯平板结构和拉伸破坏性能的影响	李素云, 陈广异, 刘长伟 (13)
8. UHMWPE 凝胶膜及其单轴取向的小角 X-射线衍射研究	戚嵘嵘, 洪昆仑, 朱清仁, 周贵恩 (15)
9. PET 纤维结构状态的研究	傅树人 (17)
10. PVC/CPE 共混体的结构与性能	吴其晔, 杨文君, 周丽玲, 李才峰, 杜华 (19)
11. 超高韧性 PP/EPDM/HDPE 的增韧机理 I. 形态结构对力学性能的影响	朱晓光, 陈宇宏, 李刚, 邓小华, 漆宗能 (21)
12. 超高韧性 PP/EPDM/HDPE 的增韧机理 I. 脆韧转变和增韧准则	朱晓光, 陈宇宏, 邓小华, 李刚, 漆宗能 (23)
13. 超高韧性 PP/EPDM/HDPE 的增韧机理 II. 破坏形态研究	朱晓光, 陈宇宏, 邓小华, 李刚, 漆宗能 (25)
14. 超高韧性 PP/EPDM/HDPE 的增韧机理 N. 逾渗过程	朱晓光, 陈宇宏, 邓小华, 李刚, 漆宗能 (27)
15. 形态结构对聚丙烯/三元乙丙橡胶/硅灰石复合材料力学性能的影响	李兰, 朱晓光, 关淑敏, 王德禧, 漆宗能 (29)
16. T_g 附近热处理对 PET 非晶态膜结构与结晶行为的影响	吴永升, 林辛, 高金贵, 范庆荣 (31)
17. 增强增韧尼龙-66 工程塑料流变行为的研究	朱静安, 王立军, 姜明才 (33)
18. 酞侧基聚芳醚砜 (PES-C) 与对苯二甲酸乙二醇-对羟基苯甲酸嵌段共聚物 (PET-PHB) 共混物的研究	李刚, 殷敬华, 李滨耀, 庄国庆, 杨宇明, 陈天禄 (35)

19. 氯磺化聚乙烯的流变性能研究 李新法, 沈百拴, 杨进元, 刘保全 (37)
20. 组分浓度梯度化高分子共混物的表面性能 谢续明, 李松, 吕荣侠, 张增民 (39)
21. 结晶速率对 iPP 上 HDPE 附生层厚度的影响 阎寿科, 林建, 杨德才 (41)
22. 甲壳胺-聚氨酯复合膜的界面粘合研究 莫秀梅, 周涵新, 孙桐 (43)
23. 横晶与纤维界面的形态观察 黄勇, 蒙庆刚 (45)
24. 浓度梯度化 EVAc/PP 共混物的形成机理研究——高聚物粘度的影响 谢续明, 李松, 吕荣侠, 张增民 (47)
25. UHMWPE 与 iPP 高取向复合膜的附生结晶研究 张伟广, 赵勇, 杨德才 (49)
26. 自增强高性能聚合物的成型工艺同力学性能间相关性研究 5. 自增强高聚物的起始熔点对牵伸比和结晶形态的依赖性 宋名实, 胡桂贤, 陈罕 (51)
27. 脂肪二胺对热致液晶聚酯酰亚胺热行为的影响 庄会岩, 倪玉山, 丁孟贤, 池振国 (53)
28. 热致液晶高分子聚酯醚砜及其共混物流变行为的研究 倪玉山, 王云辉, 李滨耀, 董德文 (55)
29. 含硝基偶氮苯侧基的丙烯酸酯液晶聚合物的合成, 结构与性质研究 I. 分子结构对 T_g 的影响 李敏, 李洪云, 周恩乐, 徐纪平 (57)
30. 含硝基偶氮苯侧基的丙烯酸酯液晶聚合物的合成, 结构与性质研究 II. 分子结构对聚合物结晶行为的影响研究 李敏, 周恩乐, 徐纪平 (59)
31. 热致液晶聚合物/聚对苯二甲酸乙二酯共混体系的结晶行为 张洪志, 何嘉松, 李育英, 雷付多, 李革 (61)
32. 热致液晶聚合物对短切玻璃纤维增强的聚对苯二甲酸乙二酯加工性、结构与性能的改善 何嘉松, 张洪志, 李育英, 雷付多, 李革 (63)
33. 热致液晶聚合物与聚醚砜共混物微纤结构的形成过程 卜文胜, 何嘉松 (65)
34. 两相粘度对含热致液晶聚合物共混物的形态的影响 何嘉松, 卜文胜, 张洪志 (67)
35. 热致性液晶聚合物与聚芳醚砜共混物相特征 李巍, 金晓明, 李光, 姜炳政 (69)
36. 热致液晶乙基纤维素与聚丙烯共混物的结构与性能 张宏放, 陈柬, 薛小芙, 莫志深 (71)
37. 光学活性聚甲基丙烯酸三苯甲酯系列聚合物的热学性能 周子南, 虞斌, 吴盛容, 胡慧贞, 丁孟贤 (73)
38. PC/PET 共混体酯交换反应的 FT-IR 研究 郑文革, 万泽红, 漆宗能 (75)
39. 聚合物共混体脆韧转变的 A 判据 郑文革, 漆宗能, 施良和 (77)
40. 酯交换反应对 PC/PET 共混体相容性的影响 郑文革, 万泽红, 漆宗能 (79)

41. 多嵌段聚氨酯的热致形状记忆效应	侯建安,麻显清,罗筱烈,马德柱,张贤,祝巍,徐懋(81)
42. 非晶态聚合物应力诱导玻璃化转变	吴嘉麟,胡盼盼(83)
43. 酞侧基聚芳醚酮的拉伸性能	韩艳春,杨宇明,李滨耀(85)
44. 高韧性 PMR 聚酰亚胺复合材料树脂基体的研究	吕通健,何天白,刘维莲,张向东,李红云(87)
45. 超高分子量聚乙烯冲击能量吸收机理研究	吕荣侠,何流,胡平,张增民(89)
46. 聚环氧氯丙烷氨酯弹性体的合成及动态力学性能研究	贾铭椿,张宝真,姚树人(91)
47. PMMA/PBA 乳胶 IPN 阻尼材料的研究	晏欣,姚树人,张宝真(93)
48. 三醋酸纤维素与聚丙烯腈共混超滤膜的制备及结构形态的研究	王庆瑞,陈立新,陈雪英,朱德杰(95)
49. 导电的聚苯胺自支撑膜的研究	万梅香(97)
50. 聚合物共混体脆韧转变的应力体积球模型	邓小华,朱晓光,漆宗能(99)
51. γ -辐射 PEN 的正电子湮没寿命谱研究	吕素平,王淑英,漆宗能(101)
52. PnBA/PMMA 核壳结构弹性体粒子增韧 PVC 的研究	张会轩,杨海东,戴英,刘万军,冯之榴,金兆英(103)
53. 聚对苯二甲酸丁二酯增韧机理的研究	张会轩, D. J. Hourston, S. Lane(105)
54. 丁腈橡胶增韧 PBT 的研究	张会轩,戴英, D. J. Hourston, S. Lane(107)
55. 双马来酰亚胺对 EPDM/PBT 共混体系的增容作用研究	张会轩, D. J. Hourston, S. Lane(109)
56. 嵌段共聚物 SBS、SIS 多相聚合物网络微观结构模型	贺子如,宋名实(111)
57. 嵌段共聚 SBS、SIS 熔体的粘弹性统计理论	贺子如,宋名实(113)
58. 玻璃纤维/ABS 复合材料形态与性能研究	崔毅,黄燕,闫荣江,付洪勇,杨秉新(115)
59. 聚碳酸酯/ABS 共混物的难燃化研究	黄玉惠,陈鸣才,廖兵,薛巍,徐丹宇(117)
60. 填料对稳定剂稳定作用的影响	胡兴洲,许红梅,张振峰(119)
61. PP/CaCO ₃ 复合材料的研究	郭宝华,张增民,李松,吕荣侠(121)
62. 界面改性剂对 HDPE/硅灰石体系力学性能的影响	乔放,李兰,关淑敏,朱晓光,王德禧(123)
63. CaCO ₃ 填充 PP 体系增韧作用的研究	陈红丽,朱晓光,邓小华,王德禧,漆宗能(125)
索引	(127)

CONTENTS

1. Processibility and morphology of PC/ABS blends	DONG Lisong, R. GRECO (1)
2. Measurement of molecular entanglement density in PAC fibers	 HU Panpan, ZHU Jiangmin, QIAN Baojun (3)
3. Structure development in injection molded polypropylene containing β -nucleator	 ZHANG Xiaodong, SHI Guanyi (5)
4. The relations of gauche conformation and chain entanglement with the ultradrawing of UHMWPE gel—films	ZHU Qingren, JI Liqiang, HONG Kunlun, QI Rongrong, ZHOU Guien (7)
5. The unique addition curing reaction mechanism and characterization of epoxy modified bismaleimide composition	MA Lin, ZHANG Entian (9)
6. Effect of evaporation time on the morphology of asymmetric polyvinylidene fluoride microporous membranes	KONG Ying, WU Yonglie, YANG Jinrong, PENG Xi, XU Jiping (11)
7. The effect of the processing conditions on the microstructure and tensile fracture property of polypropylene plaques	LI Suyun, CHEN Guangyi, LIU Changwei (13)
8. Studies of UHMWPE gel—crystallization films by small-angle X-ray diffraction	 QI Rongrong, ZHU Qingren, HONG Kunlun, ZHOU Guien (15)
9. Studies on structural state in PET fiber	FU Shuren (17)
10. Structure and property of PVC/CPE blends	 YANG Wenjun, WU Qiye, ZHOU Liling, LI Caifeng, DU Hua (19)
11. Toughening mechanism of PP/EPDM/HDPE with ultra-high toughness I. <i>effect of structure on mechanical behavior</i>	 ZHU Xiaoguang, CHEN Yuhong, LI Gang, DENG Xiaohua, QI Zongneng (21)
12. Toughening mechanism of PP/EPDM/HDPE with ultra-high toughness I. <i>brittle—ductile transition and toughening criterion</i>	 ZHU Xiaoguang, CHEN Yuhong, DENG Xiaohua, LI Gang, QI Zongneng (23)
13. Toughening mechanism of PP/EPDM/HDPE with ultra-high toughness II. <i>fractograph analysis</i>	ZHU Xiaoguang, CHEN Yuhong, DENG Xiaohua, LI Gang, QI Zongneng (25)
14. Toughening mechanism of PP/EPDM/HDPE with ultra-high toughness IV. <i>percolation phenomena</i>	ZHU Xiaoguang, CHEN Yuhong, DENG Xiaohua, LI Gang, QI Zongneng (27)
15. Effect of morphology and structure on the mechanical properties of PP/EPDM/wollastonite composites	LI Lan, ZHU Xiaoguang, GUAN Shumin, WANG Dexi, QI Zongneng (29)
16. Effect of heat treatment on the crystallization behavior and structure of amorphous PET film	 WU Yongsheng, LIN Xin, GAO Jingui, FAN Qingrong (31)
17. Rheologic behaviour of modified polyamide 66 engineering plastic	 ZHU Jingan, WANG Lijun, JIANG Mingcai (33)
18. Study on the properties of PES-C/LCP blends —rheology and mechanical properties	 LI Gang, YIN Jinghua, LI Binyao, ZHUANG Guoqing, YANG Yuming, CHEN Tianku (35)

19. Studies on rheological properties of CSM
..... LI Xinfu, SHENG Baishuan, YANG Jinyuan, LIU Baoquan (37)
20. Surface composition of a gradient component blend
..... XIE Xuming, LI Song, LU Rongxia, ZHANG Zengmin (39)
21. Effects of crystallization rates on interface layer thickness of epitaxial HDPE on oriented PP
..... YAN Shouke, LIN Jian, YANG Decai (41)
22. The study of interface of chitosan and polyurethane composite membrane
..... MO Xiumei, ZHOU Hanxin, SUN Tong (43)
23. Interface morphology between fibers and transcrystalline region in the fiber reinforced composites
..... HUANG Yong, MENG Qinggang (45)
24. Study on the formation of a gradient morphology polymer blend — effect of polymer viscosity
..... XIE Xuming, LI Song, LU Rongxia, ZHANG Zengmin (47)
25. Epitaxial crystallization of highly oriented layered films of UHMWPE and iPP
..... ZHANG Weiguang, ZHAO Yong, YANG Decai (49)
26. Study on the relationship between the processing and mechanical properties for self-reinforced polymers 5. *dependence of incipient melting temperature on the draw ratio and morphology*
..... SONG Mingshi, HU Guixian, CHEN Han (51)
27. Study on effect of the aliphatic diamines on the thermal behavior of thermotropic liquid crystalline poly(ester-imide)s
..... ZHUANG Huiyan, NI Yushan, DING Mengxian, CHI Zhenguo (53)
28. Study on rheological properties of a thermotropic crystal polymer and its blends
..... NI Yushan, WANG Yunhui, LI Binyao, DONG Dewen (55)
29. Synthesis and structural studies of side chain liquid crystalline polymer containing para-nitro azobenzene I. *structural influence on T_g of the polymer*
..... LI Min, LI Hongyun, ZHOU Enle, XU Jiping (57)
30. Synthesis and structural studies on side chain liquid crystalline polyacrylate containing para-nitro azobenzene I. *crystalline behaviour of the polymers*
..... LI Min, ZHOU Enle, XU Jiping (59)
31. Crystallization of poly(ethylene terephthalate) blends containing PHB/PET copolyesters
..... ZHANG Hongzhi, HE Jiasong, LI Yuying, LEI Fuduo, LI Ge (61)
32. Glass fiber-reinforced poly(ethylene terephthalate) modified by a TLCP
..... HE Jiasong, ZHANG Hongzhi, LI Yuying, LEI Fuduo, LI Ge (63)
33. Microstructure formation of LCP fibrils in polyethersulfone melts
..... BU Wensheng, HE Jiasong (65)
34. The influence of component viscosities on the microstructure of polyblends containing LCPs ...
..... HE Jiasong, BU Wensheng, ZHANG Hongzhi (67)
35. Phase characteristics of thermotropic liquid crystalline polymer and polyarylethersulfone blends
..... LI Wei, JIN Xiaoming, LI Guang, JIANG Bingzheng (69)
36. Structures and properties of the thermotropic liquid crystalline ethylcellulose and polypropylene blends
..... ZHANG Hongfang, CHEN Jian, XUE Xiaofu, MO Zhishen (71)
37. Thermal properties of optically active poly(triphenylmethyl methacrylate) series
..... ZHOU Zinan, YU Bin, WU Shengrong, HU Huizhen, DING Mengxian (73)

38. FT-IR studies on the transesterification of PC/PET blends
..... ZHENG Wenge, WAN Zehong, QI Zongneng (75)
39. A new criterion for the brittle-ductile transition of polymer blends
..... ZHENG Wenge, QI Zongneng, SHI Lianghe (77)
40. Effect of transesterification on the compatibility of PC/PET blends
..... ZHENG Wenge, WAN Zehong, QI Zongneng (79)
41. Shape memory effect of segmented polyurethanes
..... HOU Jianan, MA Xianqing, LUO Xiaolie, MA Dezhu, ZHANG Xian, ZHU Wei, XU Mao (81)
42. The stress-induced glass transition of non-crystal polymer WU Jialin, HU Panpan (83)
43. Tensile properties of phenolphthalein polyether-ether ketone
..... HAN Yanchun, YANG Yuming, LI Binyao (85)
44. The study of high toughness PMR-polyimide based composite
..... LU Tongjian, HE Tianbai, LIU Weilian, ZHANG Xiangdong, LI Hongyun (87)
45. Study on absorbed impact energy of UHMW-PE
..... LU Rongxia, HE Liu, HU Ping, ZHANG Zengmin (89)
46. Study on the synthesis and dynamic mechanical properties of polyepichlorohydrin urethane
elastomers JIA Mingchun, ZHANG Baozhen, YAO Shuren (91)
47. Studies of the damping materials based on latex interpenetrating polymer networks of poly
(methyl methacrylate) and poly(butyl acrylate)
..... YAN Xin, YAO Shuren, ZHANG Baozhen (93)
48. Preparation of CTA/PAN blend ultrafiltration membrane by phase-inversion process and the
investigation of morphology of the membrane
..... WANG Qingrui, CHEN Lixin, CHEN Xueying, ZHU Zhenwei (95)
49. Studies on free standing films of conducting polyaniline WAN Meixiang (97)
50. A stress volume sphere model for brittle ductile transition of polymer blends
..... DENG Xiaohua, ZHU Xiaoguang, QI Zongneng (99)
51. Studies of γ -irradiation effect on poly(ethylene 2, 6-naphthalate) with positron annihilation
lifetime spectrum LU Suping, WANG Shuying, QI Zongneng (101)
52. Toughening of PVC using PnBA/PMMA core-shell structure latex toughener
..... ZHANG Huixuan, YANG Haidong, DAI Ying, FENG Zhiliu, JIN Zhaoying (103)
53. The fracture mechanism of rubber toughened polybutylene terephthalate
..... ZHANG Huixuan, D. J. Hourston, S. Lane (105)
54. Nitrile rubber toughened polybutylene terephthalate
..... ZHANG Huixuan, DAI Ying, D. J. Hourston, S. Lane (107)
55. The emulsification effect of bismaleimides on EPDM/PBT blends
..... ZHANG Huixuan, D. J. Hourston, S. Lane (109)
56. A multiphase network model for styrene-diene block copolymers
..... HE Ziru, SONG Mingshi (111)
57. A statistical theory of viscoelasticity for styrene-diene block copolymer melts
..... HE Ziru, SONG Mingshi (113)

58. Study on morphology and properties of ABS/glass fiber composites	
..... CUI Yi, HUANG Yan, YAN Rongjiang, FU Hongyong, YANG Bingxin(115)	
59. Flame retardance of polycarbonate/ABS blends	
..... HUANG Yuhui, CHEN Mingcai, LIAO Bing, XUE Wei, XU Danyu(117)	
60. Influences of fillers on the stabilizing effect of stabilizers	
..... HU Xingzhou, XU Hongmei, ZHANG Zhenfeng(119)	
61. Study on PP/CaCO ₃ composites	
..... GUO Baohua, ZHANG Zengmin, LI Song, LU Rongxia(121)	
62. Effect of interfacial modifier on the HDPE/wollastonite mechanical properties	
..... QIAO Fang, LI Lan, GUAN Shumin, ZHU Xiaoguang, WANG Dexi(123)	
63. Toughening mechanism of CaCO ₃ filled polypropylene composites	
..... CHEN Hongli, ZHU Xiaoguang, DENG Xiaohua, WANG Dexi, QI Zongneng(125)	
INDEX	(127)

聚碳酸酯/ABS树脂共混体系加工过程及其形态结构

董 丽 松

中国科学院长春应用化学研究所(长春, 130022)

R. Greco

Institute of Research on Polymer Technology
CNR, Arco Felice (Napoli), Italy

在聚碳酸酯(PC)/ABS树脂共混体系中, PC使体系具有优良的力学性能和耐热性, 而ABS使体系易于加工和提高材料的缺口冲击强度。从而引起了工业界和学术界的极大兴趣。然而, 由于该体系的复杂性(体系有四种组成, 构成多相结构), 文献中报导的结果存在着许多差别。使对该体系的深入研究十分困难。

本工作采用Brabender密炼机混合PC和ABS。选用Brabender密炼机给出的扭矩(T)和相应的转速(n)描述PC和ABS共混中的加工过程。并通过扫描电子显微镜(SEM)观察其形态结构。获得的主要结果及讨论如下。

如果把 T/n 看作粘度, n 看作剪切速率, 从图1可见, 该体系为“应力减薄(Shear-thinning)”体系。

当将 T/n 对共混物的组成做图(示于图2), 我们发现: 1) 在任一 n 下, 当ABS含量小于40%时, T/n 随ABS含量增加而减小。2) 当ABS含量超过40%, 在较小的 n 值(2 rpm)和较大的 n 值(32 rpm)时, T/n 基本上不随共混组成变化。3) 当 n 处于中间值(4, 8, 16 rpm)时, T/n 随组成变化并出现最大值。

通过SEM观察(示于图3), 我们发现, 当ABS含量小于40%, ABS以颗粒状分布在PC的基质中。而从ABS含量为40%始, ABS形成连续相并与PC连续相共存。直到ABS含量大于60%, PC以分散相分布在ABS基质中。

综合加工过程中的现象和SEM观测结果, 我们认为, 在第一种情况中, 由于纯ABS的 T/n 小于PC的 T/n , 加之ABS以颗粒状态存在, 随着ABS含量增加, PC相和ABS相界面增大, 而界面处的比容较大, 易造成两相间的滑移。此时, ABS对PC起到“润滑”作用。在第二种情况中, 由于 n 值太小和太大, 共混过程中PC和ABS的松弛过程能够跟得上和跟不上加工过程。此时, 转速控制着加工过程, 从而表现出 T/n 与其它因素无关。在第三种情况中, T/n 的变化是 n 、组成和形态结构综合作用的结果。在该组成范围内, ABS与PC均为连续相, 两相界面减小, 两相间的相互裹夹增强, 即内摩擦增加, 从而导致了 T/n 增大, 并出现极大值。

由此可见, 用 T/n 可以描述PC/ABS共混体系的加工过程。该体系的加工过程受加工条件、共混组成以及形态结构控制。

Processability and Morphology of PC/ABS blends

DONG Lisong

Changchun Institute of Applied Chemistry

Chinese Academy of Sciences, Changchun, 130022

R. Greco

Institute of Research on Polymer Technology

CNR, Arco Felice (Napoli), Italy

In this work polycarbonate (PC) and ABS copolymer were mixed in a Brabender like apparatus. The rolling speed (n) and the torque (T) over n (T/n) were used as shear rate and viscosity to describe the mixing process and to analyze the processability of the PC/ABS blends. With considering the morphology of the system, we found that the processability of the blends are determined by the mixing condition, the composition of the blends and the morphology. Especially, in a certain case, the morphology is an important factor for that.

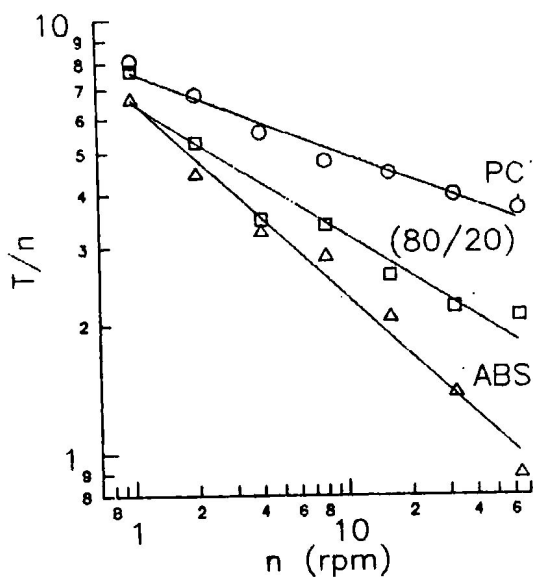


Fig. 1 Relationship between T/n and n for PC, PC/ABS (80/20) and ABS

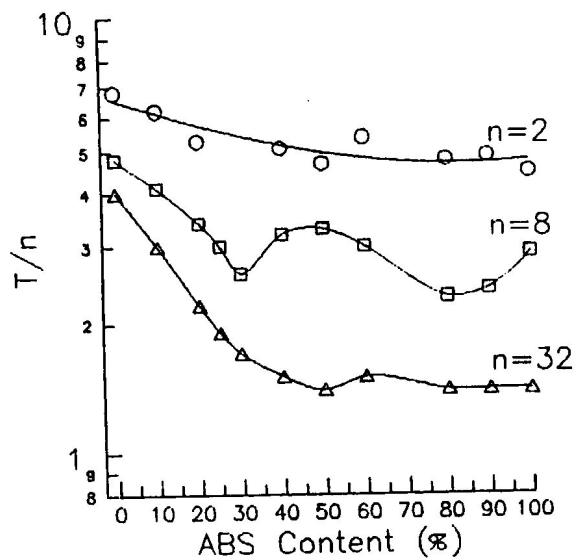


Fig. 2 Relationship between T/n and the composition of PC/ABS blends at different n

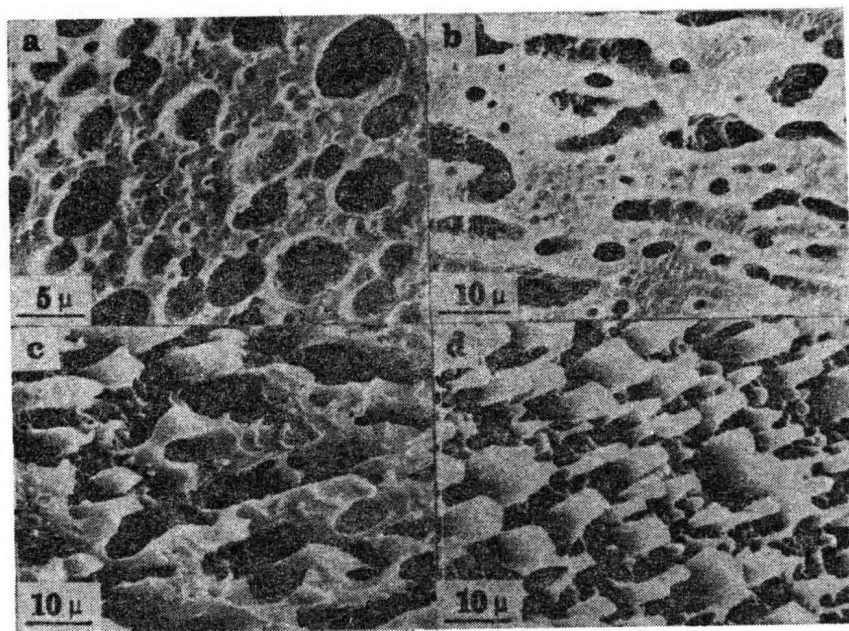


Fig. 3 SEM photographs of PC/ABS blends

- | | |
|-------------------|-------------------|
| a) PC/ABS (75/25) | b) PC/ABS (60/40) |
| c) PC/ABS (50/50) | d) PC/ABS (40/60) |

溶胀末端模量法测 PAC 纤维大分子缠结密度

胡盼盼* 朱建民 钱宝钧

(中国纺织大学、化纤研究所 200051)

大分子缠结的存在与高聚物的加工性能有极其密切的关系,由其是超高分子量高聚物冻胶纺工艺的出现,大分子缠结与冻胶纺丝成形拉伸性能关系的研究已有报导^{[1][2]},如何表征固态半结晶高聚物纤维中缠结的多少?本文提出了溶胀末端模量法。通过热和溶剂作用,分离了缠结与结晶两种效应,检测得仅有大分子链间勾结存在时的模量。采用橡胶弹性理论公式: $G=3\rho RTN$ 。就可以计算出高聚物纤维中勾结的数量。

高聚物纤维在溶剂中,随温度的上升,无定形结构,结晶结构依次被舒解,然而大分子间的勾结还会继续存在^[3]。采用溶胀热机械分析可以检测到溶胀模量与温度关系曲线,曲线末端的平台我们定义为溶胀末端模量。

1)溶胀收缩模量法:纤维在 DMF80%溶剂中,定长下测纤维溶胀收缩应力曲线时,每隔一定的温度区间,在原定长下突然松弛 0.1mm,应力也会出现下降见图 1,从相应的应力下降和长度的变化可以算出此温度时溶胀收缩模量例图 2,从溶胀收缩模量曲线上可以比较清楚地揭示纤维织态结构的变化,(a 点标志着材料从玻璃态向橡胶态转变的开始,b—c 则标志着结晶平台,c 点意味着结晶舒解开始,d 点为结晶舒解的结束)从 d 点开始别的结构已不存在,只有大分子链的勾结。所以 d 点以后所出现的平台模量即为末端收缩模量。但由于纤维临近溶解,曲线上出现的小平台很小,有的难以检测到。为此我们又建立了溶胀拉伸模量法。

2)溶胀拉伸模量法:纤维程序升温时,纤维织物逐步解体发生收缩应力,待结晶结构解体时,应力急剧下降,这时停止升温,自然冷却,保持了纤维的缠结结构。见图 3,ab 为降温应力曲线,bc 为再次升温应力曲线,在一定的温度区域中纤维热应力呈正温度系数。纤维有相当好的弹性,又拉伸 3—5 倍,松弛后迅速回復到原长。这时再程序升温测拉伸模量,拉伸与松弛曲线均为直线且为等腰三角形,见图 4,说明纤维这时的形变为可复性弹性形变。纤维在该温度下的溶胀拉伸模量可由以下公式计算:

$$SEM = \frac{F/A}{\Delta L/L} = \frac{FL}{\Delta L \cdot A}$$

图 5a cd 分别为不同 L/D,不同分子量不同剪切速率的溶胀拉伸模量,实验结果,把末端平台模量代入公式 $G=3\rho RTN$ 计算得到一系列缠结密度列下表中。

从表中结果可以看出①高分子量与普通分子量的 PAC 原液随着 L/D 的增大,由于剪切作用的增大,使缠结点数目减少②剪切速率的增加会导致大分子缠结的解散使缠结点下降③大分子缠结的数目随分子量增大而增加。

表 1

分子量	6×10^4					71.2×10^4				
L/D	4	6	8	10	15	2	6	10	15	
TSEM $\times 10^{-6}$ (dyne/cm ²)	7.25	4.35	3.11	1.91	1.64	30.9	15.0	6.12	3.75	
Ne $\times 10^5$ (mol/g)	7.33	4.39	3.14	1.93	1.66	31.3	15.2	6.28	3.79	

b

$\gamma \text{ S}^{-1}$	243	485	728	970	1460
TSEM $\times 10^{-6}$ (dyne/cm ²)	5.54	4.90	2.58	1.64	0.92
Ne $\times 10^5$ (mol/g)	5.60	4.95	2.60	1.56	0.93

c

$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	33.4	42.5	53.6	71.2	97.1
TSEM $\times 10^{-6}$	0.904	1.70	2.08	22.3	104
Ne $\times 10^5$	0.92	1.72	2.10	22.5	105

参考文献:

1. P. Smith, et al., J. Polym. Sci., Part A-Z, 19, 877 (1981)
2. P. J. Lemstra, et al., Polymer J. 19(1), 85 (1987)
3. Baijun Qian, "Proceedings and china-U. S. ; Bilateral Symposim on Polymer chemistry and physics", Science Press Beijing, China 186 (1981)

abstract

Macromolecular Entanglement Plays a special important role in formation. Structure and properties of chemical fibers. Previous research work about macromolecular entanglement was restricted to noncrystalline polymer (e. g. polymer melt, polymer solution or amorphous polymers). Especially, the study on the entanglement concerning with chemical fibers, the typical semicrystalline polymers, is empty, which undoubtedly restrict people's comprehension on fiber processing. In this research work, thermal swelling modulus were used to Study macromolecular entanglement network.

for flowing are the main conclusion

1. Macomolecular Entanglement points in PAN pibers are composed of macrmolecular. loobings and macro-molecular couplings.
2. The number of macromole-cular loopings can be caculated from the terminal Swelling modulus according the rubber clasloe theory.

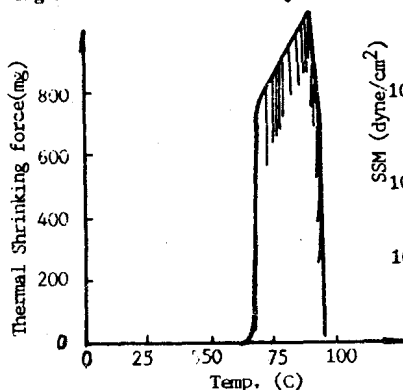


fig1 Experimental determination of Swlling Shrinkng modulus(SSM)

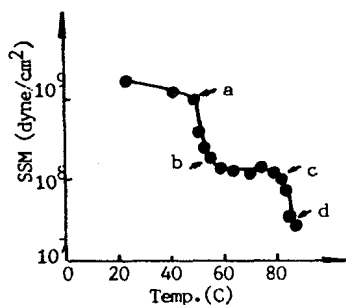


fig2 Temperature-Swelling Shriukng modulus(SSM)

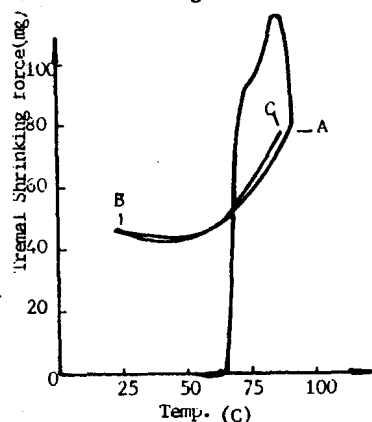


fig3. Temperature-swelling shrinking stress cure before the determination of swelling elongating modulus(SEM)

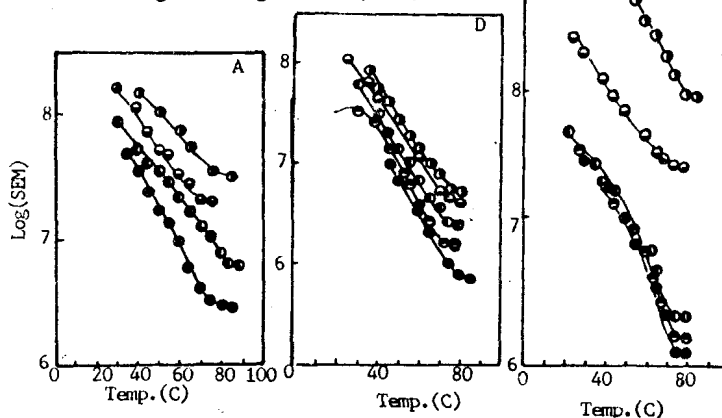


fig5. Temperature-Swelling elongating modulus(SEM)

A-different L/D c-different molecular; D-different t

M_{10} ; 6×10^4 weight

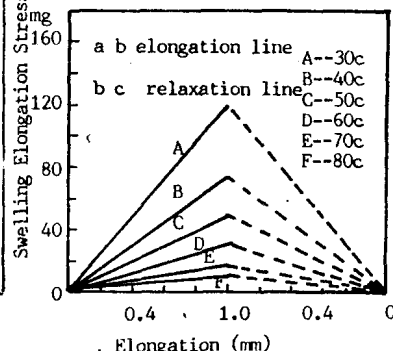


fig4 Exper mental determination of swelling elongating modulus.

含 β 成核剂的聚丙烯在加工过程中的结构形成与变化

张晓东·史观一

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海, 200032)

含 β 成核剂的聚丙烯经注塑成型得到的样条或制品中存在结构梯度, 其皮层为 α 晶, 从皮层到芯层依次为 β 含量从低到高的 β 晶。注塑样条分层切片的DSC曲线和K值(β 晶的相对含量)如图1所示。

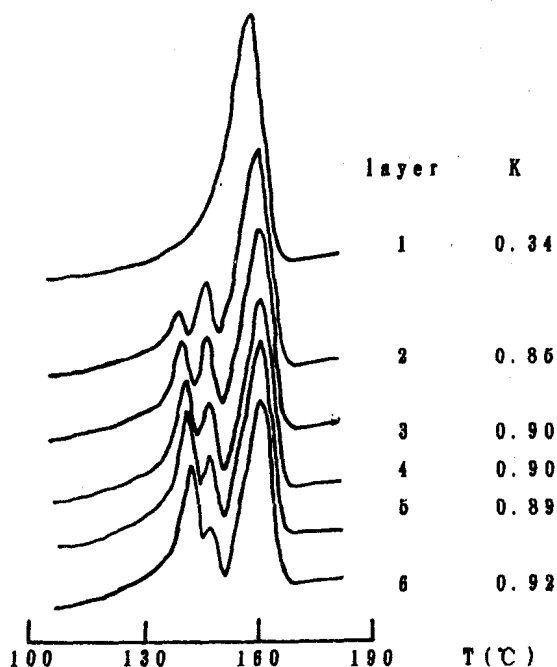


图1. β 聚丙烯注塑样条分层切片的DSC曲线和K值
1为皮层, 2~5为中间层, 6为芯层。

晶核的上限温度为110—120℃。所谓自身晶核, 我们理解为具有3₁螺旋构象的聚丙烯大分子聚集体。它基本上已按照左右螺旋配对的原则平行排列。按照钱人元教授的观点, (在聚合物熔体或非晶态中存在小尺寸有序链段, 几条链局部有序地平行排列在一起就是一个缠结点)? 所谓自身晶核, 实际上就是这样的缠结点。实验证明自身晶核是随温度的下降迅速增加的, 由此, 可推断 α 晶的自发成核速率在实验条件下大约是在110—120℃开始增加, 且随温度下降而迅速增加的。至于 β 晶, 是热力学不稳定晶型, 它是在少数具有特殊结构的 β 成核剂存在下结晶生成的, 因此, β 晶的成核速率决定于 β 成核剂的活性和含量。

关于注塑试样中形成结构梯度的原因, 们根据实验结果作下解释:

试样 α 及 β 晶的相对含量显然决定于充模后样条在冷却结晶条件下二种晶型的成核及生长速率。皮层冷却速率最快, 其结晶温度最低; 芯层冷却慢, 结晶温度高。由于不同温度下二种晶型的总生长速率不同, 从而形成了 β 晶梯度。

α 晶是热力学上稳定的晶型, 即使在没有成核剂或杂质的情况下也会形成自身晶核。根据Varga的实验, 在 β 成核剂存在下形成自身

至于 α 晶与 β 晶的生长速率, 在140℃以下 β 晶的生长速率大于 α 晶, 在140℃以上则相反。

考虑到这些因素, 在含 β 成核剂的聚丙烯中, 较纯的 β 晶的最佳生成温度范围应为110—130℃。高于130℃, 由于 β 晶的过冷度($T_m - T_c$)比 α 晶小, 也不利于生成 β 晶; 低于110℃, α 晶开始自发地产生, 因此K值随温度的下降而降低。这可以解释注塑件中为何形成 β 晶的梯度。

另外, 我们还发现含 β 成核剂的注塑样条经120℃及以上温度热处理后, 其抗冲强度大幅度提高, 见表一。我们通过WAXD及DSC等的研究, 对此现象作了解释。

Table 1. Effect of isothermal annealing on impact strength of polypropylene and ethylene/propene (E/P) block copolymer

polymer	sample code	impact strength	annealing condition
IPP	α PP	3.0	
	β PP	7.74	
		13.84	110℃, 4hr in air
		16.4	130℃, 4hr in air
		21.7	110℃, in oil
		29.7	130℃, in oil
E/P block	α -B56	5.97	
		8.21	120℃, 6hr in air
	β -B56	8.56	
		13.32	120℃, 6hr in air

Structure Development in Injection Molded Polypropylene Containing β -Nucleator

Zhang Xiaodong and Shi Guanyi

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai, 200032)

A structure gradient was observed in injection molding β -nucleator containing polypropylene. Based on the estimated nucleation and growth rates of α - and β -crystals, the formation of such gradient was explained.

超高分子量聚乙烯凝胶成膜的链缠结 和“g”构象与超高拉伸性的关系

朱清仁· 季力强· 洪昆仑 戚嵘嵘 周贵恩

(中国科技大学结构开放研究室, 邮编: 230026)

由超高分子量聚乙烯(UHMWPE)准稀溶液在速冷条件下形成的凝胶膜(gel-film)。具有可超高拉伸取向性($\lambda > 300$), 其模量值已达 220GPa 以上(理论值为 330GPa)。由 x-射线衍射及固体高分辨核磁共振的实验结果, 发现 UHMWPE 凝胶膜具层积状片晶结构, 分子链的拉伸取向过程与 PE 单晶的取向过程类似。同时还发现成膜浓度对最大拉伸比有明显的影响。因此, 目前认为 UHMWPE 成膜过程中, 链的最佳缠结数是决定膜的超高拉伸取向性的本质因素。这一观点可以解释超高拉伸性, 但尚无更直接的实验根据。

本文通过 IR 方法, 观测了不同条件下所制超高分子量 PE 凝胶膜中 gauche 链构象浓度与膜的可超高拉伸性间的关系, 提出“g”构象分布对 UHMWPE 凝胶膜超高拉伸性影响的新概念, 同时也讨论了与链缠结之间的联系, 得到如下结果:

(1) 比值 $\sigma = I_{1303}/I_{1352}$ 随制膜浓度增大而增大, 在临界浓度 C。(0.4g/100ml) 附近值, 具有最大拉伸比 λ_m , 予示出 g 构象分布与链缠结相对应。

(2) 热处理温度比热处理时间(约 4min 后)对 σ 值的影响显著, σ 值最低的温度范围具有良好的高拉伸取向性。这对探明超高拉伸性机制及确定拉伸取向条件具有实际的指导意义。

实验方法: 分子量为 5.2×10^6 的 UHMWPE 粉料, 选 0.1~0.8g/100ml 浓度范围, 温度 140°C, 溶于十氢萘, 完全溶解后迅速注入冷却的铝体中, 2—3h 后开始析出, 室温干燥 15 天, 然后用甲醇浸泡 24h, 50°C 下减压干燥 40h, 膜厚为 110 μ m。膜的拉伸取向在温度 129—137°C 的油浴中, 用自制手动拉伸装置进行。IR 测定在 Nicolet170SX FTIR 仪器上完成。选取代表结晶 PE 中不同序列 gauche 构象的 1250—1400 cm^{-1} 范围的非晶吸收带中, 1303 和 1352 cm^{-1} 谱带的比值(σ)来表征 g 构象的改变。根据有关结晶 PE 的 IR 结果和 UHMWPE 膜结构特点, 认为 1352(gg)和 1303 cm^{-1} (gtg, gtg')分别主要来源于片晶表面析叠链的 g 构象和片晶间的无规链排列的非晶区域的 g 构象。比值 $\sigma = I_{1303}/I_{1352}$ 的变化随制膜条件不同而异, 并影响着凝胶膜的超拉伸性。