

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2016.04.011

等径异长毛细管口模的聚丙烯流变性能研究^{*}刘磊¹, 柳和生^{1,2}, 黄兴元^{1,2}, 任重¹, 黄楚晔¹

(1. 南昌大学机电工程学院聚合物加工实验室, 南昌 330031; 2. 江西省塑料制备成型重点实验室, 江西上饶 334001)

摘要: 采用组合式转矩流变仪研究了聚丙烯(PP)熔体在等径异长毛细管流道(长径比 L/D 为20, 30, 40)的流变行为。结果表明, 非牛顿指数随着长径比的增加而减小, 即熔体的非牛顿性增强, 剪切速率对黏度敏感性增加; 熔体黏流活化能随剪切速率的增大而减小, 表现为低剪切速率范围黏度对温度较敏感, 其中又以 $L/D=30$ 情况下的敏感性最高。

关键词: 聚丙烯; 毛细管; 黏度; 剪切速率; 黏流活化能

中图分类号: TQ320.77 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2016)04-0048-05

Study on Rheological Properties of Polypropylene Melt in Different Capillary Length Die

Liu Lei¹, Liu Hesheng^{1,2}, Huang Xingyuan^{1,2}, Ren Zhong¹, Huang Chuyue¹

(1. Polymer Processing Laboratory, School of Mechanical and Electrical Engineering, Nanchang University, Nanchang 330031, China;

2. Key Laboratory of Plastic Preparation and Molding of Jiangxi Province, Shangrao 334001, China)

Abstract: The rheological properties of polypropylene (PP) melt were studied by Haake combined-typed torque rheometer in different capillary length die among ratio of length to diameter ($L/D=20$, $L/D=30$ and $L/D=40$). The results show that non newtonian index decreases with the increases of the capillary flow length, thus non newtonian property and shear rate dependence of viscosity enhance. Viscous flow activation energy decreases with the increase of shear rate, which indicates viscosity is sensitive to temperature in low shear rate range, and the highest sensitivity appear in the case of $L/D=30$.

Keywords: polypropylene; capillary; viscosity; shear rate; viscous flow activation energy

聚合物熔体的流变行为是成型加工的基础, 研究不同温度、不同剪切速率下熔体黏度的变化规律是指导生产和选择工艺的理论依据^[1]。而聚合物熔体的流变性能主要受到两方面的影响: 一方面是加工成型过程的影响, 如剪切速率(螺杆转速)、加工温度、压力等; 另一方面是材料固有结构的影响, 如高分子的分子链结构、相对分子量分布、分子链是否支化等^[2]。

Liang Jizhao^[3]利用毛细管流变仪研究低密度聚乙烯(PE-LD)的流变性能时, 发现随着剪切速率的增加, 入口压力降有增大的趋势, 而随着口模直径的增大, 入口压力降却在减小。田广华等^[4]通过熔体流动速率仪、螺旋流动长度测试模具、毛细管流变仪和旋转流变仪等手段研究了聚丙烯(PP)1102K相对于T30S和F401两种对比牌号样品的流变性能, 结果表明1102K具有较高的熔体流动速率和良好的加工流动性。

王敏杰等^[5]采用双料筒毛细管流变仪, 选择1.5, 1, 0.5 mm三种直径的口模, 分别研究了聚苯乙烯(PS)、聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)、PP、高密度聚

乙烯(PE-HD)的流变性能, 并分析了0.5 mm口模直径下, 温度对剪切黏度和非牛顿指数的影响, 以及剪切速率对非牛顿指数的影响。杨黎黎等^[6]采用动态流变仪和毛细管流变仪测试了长链支化PP的流变性能, 研究了支化链对零剪切黏度、储能模量、损耗模量和熔体强度的影响。

在已有文献中, 分析等径异长毛细管口模对聚合物熔体流变性能的剪切速率和温度依赖性的研究较少, 并且利用恒压或者恒速型毛细管流变仪进行毛细管流变实验较普遍。

本实验基于组合式转矩流变仪, 在模拟实际挤出生产时, 对于挤出速度不断变化的情况能够及时准确地反映转矩的变化量, 为评价配方物料实际加工性和确定实际加工工艺参数提供了理论依据^[7]。本实验探究PP熔体黏度对剪切速率和温度的依赖性变化, 以及分析等径异长毛细管口模对两者依赖

^{*} 国家自然科学基金项目(51163011)

联系人: 柳和生, 教授, 主要从事高分子成型加工机械及理论方面的研究

收稿日期: 2016-01-30

性的影响,为探究 PP 熔体在毛细管流道中的黏度变化提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: 6262, 密度 0.91 g/cm^3 , 熔体流动速率为 2.8 g/(10 min) , 美国埃克森美孚公司。

1.2 主要设备及仪器

组合式转矩流变仪: HAAKE PolyLab OS 型, 美国赛默飞世尔科技公司;

电子天平: FA1004B 型, 精度 0.1 mg , 误差 1 mg , 上海越平科学仪器有限公司;

组合式转矩流变仪及毛细管口模如图 1 所示。毛细管直径 1.5 mm , 口模长径比 L/D (等径异长) 分别为 20, 30, 40。

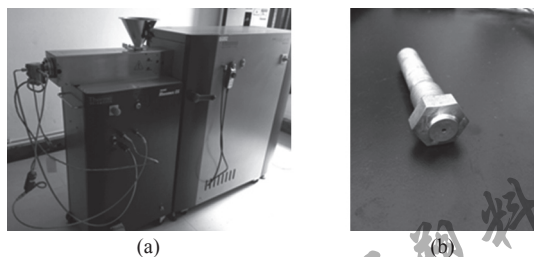


图 1 Haake 组合式转矩流变仪

1.3 实验方法

组合式转矩流变仪基本结构主要分为三部分: 流变仪主体; 可更换的混合测量装置, 本实验配置的单螺杆挤出机和毛细管挤出口模, 单螺杆直径 19.05 mm , 长径比为 25, 机筒配有温度、压力传感器以及热电偶, 用来测量熔体压力、温度和机筒温度, 口模为圆形口模, 长径比为 20~40, 用于挤出棒状物; 电控仪表系统, 用于控制温度和无级调速, 记录转矩、温度随时间的变化。

每个长径比分别进行 3 组实验, 各区及口模温度设置见表 1, 每组采用不同的螺杆转速分别进行实验, 转速分别取 10, 20, 30, 40, 50 r/min 共 5 个值, 每个转速的时间分别为 45, 35, 30, 25, 20 s 。

表 1 挤出温度设置 $^{\circ}\text{C}$

组别	一区温度	二区温度	三区温度	口模温度	熔体温度
1 [#]	170	175	180	180	185
2 [#]	180	185	190	200	205
3 [#]	195	200	205	220	225

在一个螺杆转速下的开始与结束时切料, 并称重, 控制电脑输入质量后自动切换到下一个转速, 系

统将自行修正得到不同转速下熔体的压力、剪切速率, 剪切应力以及剪切黏度。

2 结果与讨论

图 2 为 PP 6262 熔体的挤出实验图, 在经料筒和毛细管后呈棒状物被挤出, 然后受重力作用形成牵引。



图 2 毛细管挤出试验

2.1 非牛顿指数

研究非牛顿流体的流变行为, 常引用幂律函数方程, 见式 (1):

$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (1)$$

式中: k 为流体的稠度系数, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; $\dot{\gamma}$ 为流体的剪切速率, s^{-1} ; n 为非牛顿指数, 一定程度上反映黏度对剪切速率的敏感性。

表 2~表 4 是 PP 6262 在 185, 205, 225 $^{\circ}\text{C}$ 三组不同温度下, 用 $L/D=20, 30, 40$ 三个不同长径比口模进行试验后, 流变仪自行修正记录的剪切应力、剪切速率和黏度。将式 (1) 作对数变换, 可以得到非牛顿指数的表达式:

$$n = d\lg(\tau) / d\lg(\dot{\gamma}) \quad (2)$$

根据上述试验数据, 可得不同长径比下修正剪切速率和剪切应力之间的双对数曲线, 它们的斜率就是非牛顿指数 n 。

表 2 185 $^{\circ}\text{C}$ 下流变测试数据

长径比	螺杆转速 / ($\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$)	修正后剪切 应力 / kPa	修正后剪切 速率 / s^{-1}	黏度 / ($\text{Pa} \cdot \text{s}$)
20	10	80.40	287.1	280.0
	20	103.5	632.8	163.6
	30	114.7	1 043	110.0
	30	114.7	1 043	110.0
	50	145.8	1 268	95.0
30	10	76.52	243.5	314.3
	20	99.37	544.8	182.4
	30	112.3	962.8	116.6
	40	120.3	1 172	102.6
	50	132.2	1 229	97.61
40	10	74.40	222.1	334.9
	20	95.91	472.2	203.1
	30	109.7	845.6	129.8
	40	116.2	1 254	92.67
	50	125.3	1 418	82.12

表3 205℃下流变测试数据

长径比	螺杆转速 / ($r \cdot \min^{-1}$)	修正后剪切 应力 / kPa	修正后剪切 速率 / s^{-1}	黏度 / ($Pa \cdot s$)
20	10	34.07	66.49	512.4
	20	88.71	429.8	206.4
	30	106.9	778.7	137.3
	40	121.5	1202	101.1
	50	133.8	1633	81.94
30	10	65.37	221.3	295.4
	20	88.37	482.1	183.3
	30	104.0	815.7	127.5
	40	115.0	1214	94.73
	50	123.7	1579	78.36
40	10	63.87	204.7	312.0
	20	85.85	450.9	190.4
	30	99.76	736.8	135.4
	40	110.1	1070	102.9
	50	118.5	1399	84.68

表4 225℃下流变测试数据

长径比	螺杆转速 / ($r \cdot \min^{-1}$)	修正后剪切 应力 / kPa	修正后剪切 速率 / s^{-1}	黏度 / ($Pa \cdot s$)
20	10	59.21	261.9	226.0
	20	80.42	561.7	143.2
	30	96.39	973.8	98.99
	40	105.4	1417	74.36
	50	116.0	1684	68.88
30	10	56.80	237.5	239.2
	20	76.09	486.8	156.3
	30	90.63	812.0	111.6
	40	101.6	1202	84.57
	50	108.7	1686	64.47
40	10	52.24	186.9	279.4
	20	73.15	413.5	176.9
	30	86.85	644.8	134.7
	40	92.77	974.4	99.31
	50	99.2	1229	85.41

图3~图5为三组温度下剪切速率-剪切应力双对数图。由图3~图5可知,在三种等径长毛细管口模条件下, n 随毛细管流道长度的增加而减小。表5是PP熔体在等径异长的毛细管口模下,计算机记录的非牛顿指数。由幂律方程中非牛顿指数 n 的定义可知,非牛顿指数可以表示流体的非牛顿性,也可以反映熔体对剪切速率的敏感性。

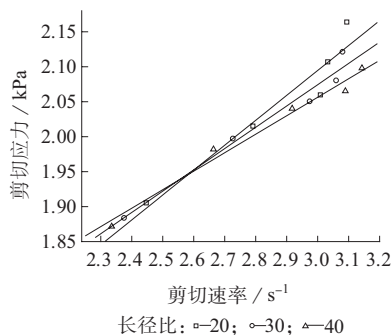


图3 185℃下剪切速率-剪切应力双对数图

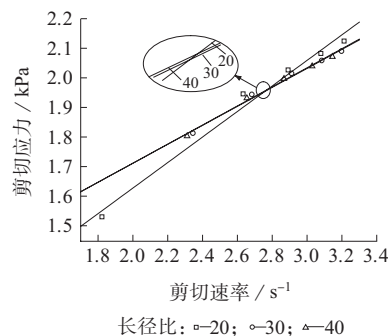


图4 205℃下剪切速率-剪切应力双对数图

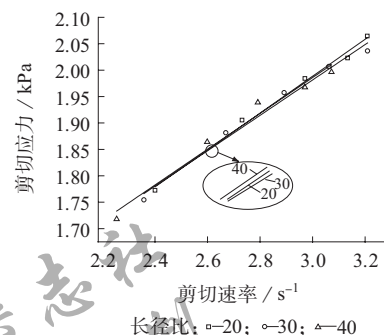


图5 225℃下剪切速率-剪切应力双对数图

表5 计算机记录的非牛顿指数

长径比	试验温度 / $^{\circ}C$		
	185	205	225
20	0.341 651	0.464 581	0.361 290
30	0.305 361	0.342 924	0.331 202
40	0.296 476	0.337 335	0.320 509

由表5可知,随着所用毛细管流道长度的增加,非牛顿指数 n 呈减小的趋势,这与图3~图5的分析结果是一致的。非牛顿指数的减小,表现为熔体的非牛顿性越强,熔体黏度对剪切速率的敏感性增强,故在一定温度范围内,可以通过增加毛细管流道的长度来增加PP熔体的流动性。

2.2 黏度与温度的关系分析

通过前面的分析得知,PP熔体属于幂律流体。根据计算机记录的三个不同温度下非牛顿指数 n 和稠度系数 k ,通过幂律方程可以得到三种不同温度458.15 K(185 $^{\circ}C$),478.15 K(205 $^{\circ}C$)和498.15 K(225 $^{\circ}C$)下不同剪切速率对应的剪切黏度,数据见表6。

由幂律定律可知,聚合物的黏度与剪切速率有关,与此同时,聚合物的黏度也受到温度的影响。下面通过黏流活化能来表征温度对黏度的影响。

在温度范围为 $T > T_g + 100^{\circ}C$ 时,高聚物熔体黏度对温度的依赖性,可用阿伦尼乌斯(Arrhenius)方程来表示^[8]。

表 6 不同温度和不同剪切速率下的黏度值

(Pa · s)

L/D	T/K	剪切速率/ s^{-1}							
		180	300	500	700	900	1 100	1 300	1 500
40	458.15	390.22	272.42	190.18	150.09	125.77	109.21	97.10	87.80
	478.15	341.58	243.49	173.57	138.88	117.57	102.93	92.15	83.81
	498.15	286.19	207.49	150.43	121.72	103.91	91.58	82.44	75.34
30	458.15	388.19	272.23	190.91	151.12	126.92	110.40	98.31	89.00
	478.15	340.47	243.39	174.00	139.48	118.25	103.64	92.87	84.53
	498.15	287.86	204.56	145.36	116.07	98.11	85.79	76.72	69.72
20	458.15	379.30	270.97	193.58	155.12	131.47	115.20	103.20	93.92
	478.15	302.00	229.74	174.76	145.95	127.58	114.58	104.78	97.05
	498.15	287.25	207.29	149.58	120.65	102.76	90.40	81.25	74.15

$$\eta = A \exp(E_y / RT) \quad (3)$$

式中: A —黏度常数, $\text{Pa} \cdot \text{s}$; E_y —在恒定剪切速率下黏流活化能, J/mol ; R —气体常数, $8.32 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$; T —绝对温度, K 。

黏流活化能是高分子链流动时用于克服分子间作用力,以便更换位置所需的能量,也就是每摩尔运动单元流动时所需要的能量。活化能越大,黏度对温度越敏感。这里将黏流活化能作为分析黏度对温度敏感度的指标。

将式 (3) 取对数

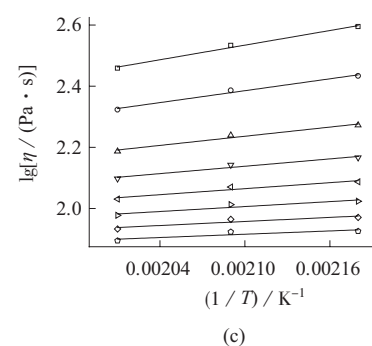
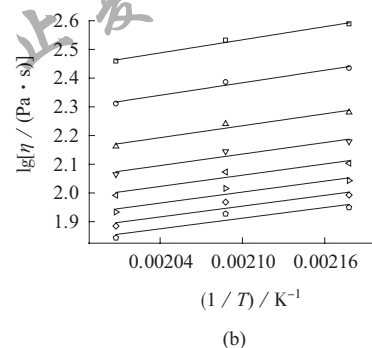
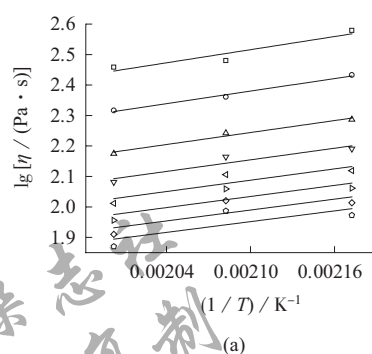
$$\lg \eta = \lg A + 0.434 E_y / RT \quad (4)$$

视 $\lg \eta$ 为 $1/T$ 的函数,根据所得曲线的斜率可求得 E_y 。按式 (4),把温度 T 和黏度 η 分别转换 $1/T$ 和 $\lg \eta$ 的形式,作 $\lg \eta - 1/T$ 图,如图 6 所示。从图 6 可以看出, $\lg \eta$ 与 $1/T$ 基本呈线性关系。计算出 $\lg \eta - 1/T$ 拟合直线的斜率,再进行相应的转换和单位换算,即可求出 PP 相同剪切速率下的黏流活化能 E_y ,结果见表 7。

从表 7 可以看出,PP 熔体在高剪切速率下黏性流动的活化能普遍较小,其值随着剪切速率的增大减小,并且不同长径比下的活化能从高到低的顺序为: $L/D=30$, $L/D=20$, $L/D=40$ (当剪切速率 $> 500 \text{ s}^{-1}$ 时)。由于活化能越大,分子链流动需要克服的分子间作用力的能量就越大,故剪切速率较低时,PP 熔体黏度对温度较敏感,而提高剪切速率则降低黏度对温度的敏感度,所以在低剪切速率范围内,通过升高温度能有效改善 PP 的流动性,这其中又以 $L/D=30$ 情况下效果最佳, $L/D=20$ 情况下次之, $L/D=40$ 情况下效果最差。

3 结论

(1) PP 6262 熔体非牛顿指数 n 随着毛细管流道长度的增加而减小,表现为熔体的非牛顿性增强,黏



剪切速率: $\square$ —180 s^{-1} ; $\circ$ —300 s^{-1} ; $\triangle$ —500 s^{-1} ; ∇ —700 s^{-1} ;

$\leftarrow$ —900 s^{-1} ; $\rightarrow$ —1100 s^{-1} ; $\diamond$ —1300 s^{-1} ; $\circ$ —1500 s^{-1}

长径比: a—20; b—30; c—40

图 6 不同长径比下 $\lg \eta - 1/T$ 关系图

度对剪切速率的敏感性增强,故一定温度范围内,可通过增加毛细管流道的长度来增加 PP 熔体的流动性。

表7 不同剪切速率下黏流活化能

(J/mol)

长径比	剪切速率 / s ⁻¹						
	180	300	500	700	900	1 100	1 300
20	13.77	13.16	12.56	12.17	11.87	11.64	11.44
30	14.59	13.92	13.25	12.81	12.48	12.22	12.00
40	15.13	13.27	11.42	10.20	9.29	8.56	7.95

(2) PP 6262 熔体黏流活化随剪切速率的增大而减小,表现为低剪切速率范围黏度对温度较敏感,其中又以 $L/D=30$ 情况下的敏感性最高,故 $L/D=30$ 情况下,在低剪切速率范围内通过升高温度改善 PP 的流动性的效果最佳。

参考文献

- [1] 何天白,胡汉杰. 海外高分子科学的新进展 [M]. 北京: 化学工业出版社, 1997.
He Tianbai, Hu Hanjie. New developments in polymer science abroad[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 1997.
- [2] 杨伟,李忠明,谢邦互. 几种医用聚丙烯专用料的研究 [J]. 中国塑料, 2003, 17(10): 19-23.
Yang Wei, Li Zhongming, Xie Banghu. Study on several kinds of PP speciality compounds for medical articles[J]. China Plastics, 2003, 17(10): 19-23.
- [3] Liang Jizhao. Effects of extrusion rate, temperature and die diameter on meltflow properties during capillary flow of low-density-polyethylene[J]. Polymer-Plastics Technology and Engineering, 2007, 46(3): 245-249.
- [4] 田广华,焦旗,杨坚,等. 聚丙烯 1102K 流变性能的研究 [J]. 塑料工业, 2014, 42(8): 89-92.
Tian Guanghua, Jiao Qi, Yang Jian, et al. Study on rheological

properties of polypropylene 1102K[J]. China Plastics Industry, 2014, 42(8): 89-92.

- [5] 王敏杰,孙秀伟,刘莹. 不同口模直径下聚合物熔体流变特性试验研究 [J]. 大连理工大学学报, 2010, 50(1): 52-57.
Wang Minjie, Sun Xiuwei, Liu Ying. Experimental study of rheological characteristics of polymer melts under various diameters[J]. Journal of Dalian University of Technology, 2010, 50(1): 52-57.
- [6] 杨黎黎,郑慧琴. 长链支化聚丙烯的流变性能研究 [J]. 合成材料老化与应用, 2014, 43(2): 41-44.
Yang Lili, Zheng Huiqin. Research on rheology properties of long chain branched polypropylene[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2014, 43(2): 41-44.
- [7] 高象涛. HAAKE 转矩流变仪在聚氯乙烯加工配方设计中的应用 [J]. 齐鲁石油化工, 2003, 31(2): 147-148.
Gao Xiangtao. Application of HAAKE torque rheometer in PVC processing formulation design[J]. Qilu Petrochemical Technology, 2003, 31(2): 147-148.
- [8] 徐佩弦. 高聚物流变学及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 63-71.
Xu Peixian. High polymer rheology and its application[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2003: 63-71.

欧盟创新企业研制出木质塑基复合材料

目前,世界上家具行业主要使用两大类原材料:一类为昂贵的纯木质原材料,需要进行防腐涂层处理,将释放出有害的挥发性物质成分(VOCs),污染环境;另一类为廉价的全塑原材料,但强度不够、低寿命。欧盟第七研发框架计划(FP7)资助8家创新型中小企业(SMEs)联合科技界组成的欧洲 LIMOWOOD 研发团队,成功研制出一款全新的木质塑基复合材料,新产品有望近期内推向家具市场。

研发团队利用木材加工业边角料或回收旧木质家具,首先将其粉碎碾磨成所需的“木粉”,再按照一定比例将其混合加入塑料基材料中,其中配方比例是研发创新活动的关键,在反复试验的基础上成功开发出具有高强度、长寿命、轻质、抗腐、抗菌、防水、防潮和无挥发性物质的木质塑基复合材料。可根据用户需求爱好,不用任何涂料制作出木质纹理清晰外观“酷似”纯木质的任何形状家具,具有明显的性价比和环境友好型优势,可完全替代家具行业两大类原材料,已获得欧盟绿色产品认证。

鉴于木质塑基复合材料在浴室和厨房家具领域更具竞争力,研发团队目前主要集中于上述两大领域的新产品开发,已成功开发出系列家具产品,目标是新产品在未来5年内实现市场销售额1.2亿欧元。(中塑在线)

德研制出可用于皮下精确施药的新型材料

德国弗赖堡大学不久前宣布,该校研究人员研制出一种可用于皮下精确施放药物的新型复合材料,人体对这种材料不会产生不良反应。未来新材料有望用于治疗肿瘤等疾病。

研究人员用原子层沉积的方法将氧化锌植入聚乙二醇薄膜中,形成了一种可水解的复合材料。这种薄膜材料的厚度只有几微米,其分子结构适合储存相对大剂量的药物。为了让这种储药材料可以精确施放药物,其表面还被镀上了两层导电聚合物。研究人员将这种复合材料形象地描绘为一张多孔的网,上面的孔在施加负电时会打开,加正电时则关闭,从而实现精确药量释放控制。实验室细胞培养基测试显示,人体接受这种新材料植入物不会产生不良反应。

(工程塑料网)