

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.08.012

玻纤增强 PA66 复合材料挤出流动性能的研究^{*}

张会可,刘玉兰,付秀娟

(武汉工程大学材料科学与工程学院,武汉 430073)

摘要:采用毛细管流变仪,研究了30%玻纤(GF)增强尼龙(PA)66复合材料在270~300℃下的挤出流动性能。结果表明,剪切速率、温度对GF增强PA66复合材料熔体的流动性能均有影响。复合材料熔体的表观黏度随剪切速率的增加而降低,其对温度的依赖性符合Arrhenius方程。在实验结果的基础上,进一步对熔体流动的本构方程进行修正,建立了剪切速率、温度和黏度之间的关系模型。计算了模型中表征材料挤出流动性能的物性参数。

关键词:玻纤增强PA66复合材料;挤出性能;本构方程;物性参数

中图分类号: TB33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)08-0056-04

Extrusion Flow Properties of Glass Fiber Reinforced PA66 Composites

Zhang Huike, Liu Yulan, Fu Xiujuan

(School of Material Science and Engineering, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430073, China)

Abstract: Extrusion flow properties of 30% glass fiber reinforced nylon 66 composites were investigated by capillary rheometer under the processing conditions of temperature 270~300℃. The results show that the extrusion flow properties of the composites are influenced by share rate and temperature. Apparent viscosity reduces with the increasing share rate. Dependence of the melt viscosity on temperature corresponds with Arrhenius equation. On that base of the experimental results, the constitutive equation is corrected. A model of relation between apparent viscosity and shear rate and temperature is set up. The physical parameters of extrusion flow properties are worked out.

Keywords: glass fiber reinforced nylon 66 composites; extrusion properties; constitutive equation; physical parameter

玻纤(GF)增强尼龙(PA)66复合材料具有高强度、高模量、耐高温和低收缩率等特点,是替代金属材料的重要复合材料之一,在汽车轻量化中的应用日益广泛^[1]。PA66属于结晶型工程塑料,在熔点附近材料的流动性能受温度的影响较大,表现出挤出流动的非稳定性,造成挤出困难。如何使GF增强PA66复合材料的流动性能和挤出成型相适应,成型出尺寸稳定和形状良好的连续挤出制品,是GF增强PA66复合材料成功用于挤出成型的重要研究内容。目前,国内的研究多从复合材料的制备及改性入手,采用流变仪研究其流动性能,成型工艺多采用注塑成型^[2-3]。而GF增强PA66复合材料的挤出流动性能及其成型过程的研究,尤其是异型材产品的挤出成型,很少有研究报道,同时,由于异型材产品截面形状复杂、壁厚不均匀等,使挤出机头中熔体的流动变化规律更为复杂,严重影响GF增强PA66复合材料异型材制品的成型。基于上述存在的问题,笔者用毛细管流变仪研究GF增强PA66复合材料挤出成型时影响熔体黏度的主要因素及其规律,建立适合材料流动的本构方程,获得较为真实的材料

流动物性参数,为复合材料的挤出成型工艺设计提供数据基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

玻纤(GF)增强PA66复合材料:2106H, GF质量分数为30%,密度为1.205 g/cm³,加工温度为270~290℃,平顶山神马工程塑料有限公司。

1.2 主要仪器与设备

转矩流变仪:HAAKE PolyLab QC型,毛细管挤出口模长径比为20,上海赛默飞尔科技公司;

电热恒温鼓风干燥箱:PHG-9140A型,上海精宏实验设备有限公司。

1.3 性能测试

应用毛细管流变仪,测定不同成型温度、螺杆转速下口模的压力降和挤出流量,获得温度、剪切速率与复合材料挤出流动性能的关系。实验前,首

^{*} 武汉工程大学科学研究基金项目(K201301)

联系人:付秀娟,副教授,硕士生导师。研究方向为高分子材料成型加工及其数值模拟

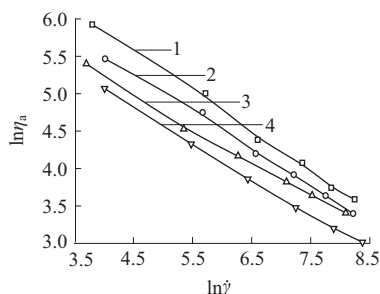
收稿日期:2013-05-29

先对 GF 增强 PA66 复合材料进行干燥处理,干燥温度为 90℃,时间为 10 h。实验口模温度分别设置为 270,280,290 和 300℃,螺杆转速依次为 2,5,10,20,30 和 40 r/min。

2 结果与讨论

2.1 剪切速率对复合材料熔体表观黏度的影响

图 1 是 GF 增强 PA66 复合材料熔体表观黏度对数 $\ln\eta_a$ 随剪切速率对数 $\ln\dot{\gamma}$ 变化的关系曲线。



熔体温度: 1—270℃; 2—280℃; 3—290℃; 4—300℃

图 1 $\ln\eta_a$ 与 $\ln\dot{\gamma}$ 的关系曲线

由图 1 可看出,在对数坐标系下,随着 $\ln\dot{\gamma}$ 的增大, $\ln\eta_a$ 呈近似直线形式下降,所以,GF 增强 PA66 复合材料是假塑性熔体,可以用幂率本构方程^[4]描述其挤出流动过程:

$$\eta_a = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (1)$$

式中: η_a ——熔体的表观黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$;

K ——熔体的稠度系数, $\text{Pa} \cdot \text{s}^n$;

$\dot{\gamma}$ ——剪切速率, s^{-1} ;

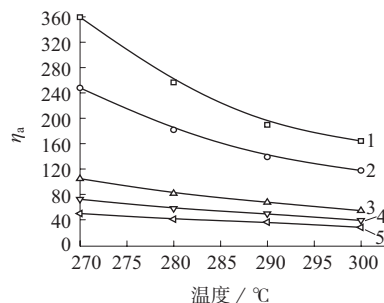
n ——熔体的流动指数。

GF 增强 PA66 复合材料的流动现象不仅与其自身的分子链结构密切相关,而且受螺杆剪切塑化挤出工艺参数的影响。提高螺杆转速,物料受到的剪切速率增加,单位时间内的剪切生热增大,高分子链段跃迁能力和空穴数量增加,引起黏度降低^[4];其次,提高螺杆转速使熔体受到的剪切应力和剪切速率增加,分子链之间的拟网状结构发生解缠结作用增大,分子链和链段沿着流动方向取向,使分子间的作用力减弱,导致黏度降低^[5]。

2.2 温度对复合材料熔体表观黏度的影响

PA66 是结晶性较大的聚合物,流动活化能高,其黏度受温度的影响较大。图 2 为 η_a 与温度的关系曲线。

由图 2 可以看出, η_a 随温度的升高而降低。当 $\dot{\gamma}$ 小于 100 s^{-1} 时, η_a 随温度升高下降幅度较大;当 $\dot{\gamma}$ 大于 500 s^{-1} 时,温度对 η_a 的影响较小。温度对 η_a 的影响符合 Arrhenius 方程式。



$\dot{\gamma}$: 1—50 s^{-1} ; 2—100 s^{-1} ; 3—500 s^{-1} ; 4—1000 s^{-1} ; 5—2000 s^{-1}

图 2 η_a 与温度的关系曲线

$$\eta_a = A \exp\left(\frac{E_{\dot{\gamma}}}{RT}\right) \quad (2)$$

式中: A ——与材料性能、剪切速率和剪切应力有关的黏度常数, $\text{Pa} \cdot \text{s}$;

$E_{\dot{\gamma}}$ ——恒定剪切速率下的粘流活化能, J/mol ;

R ——摩尔气体常数, $8.32 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$;

T ——绝对温度, K 。

Arrhenius 方程的参数如表 1 所示。由表 1 可知,复合材料的粘流活化能 $E_{\dot{\gamma}}$ 具有剪切速率依赖性,粘流活化能随剪切速率的增加而下降。

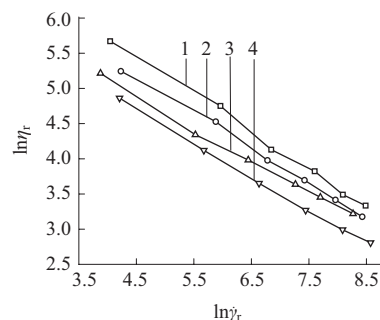
表 1 Arrhenius 方程参数

参数	数值				
$\dot{\gamma} / \text{s}^{-1}$	50	100	500	1000	2000
$A / (10^{-4} \text{Pa} \cdot \text{s})$	0.0238	0.0172	1.86	3.24	5.65
$E_{\dot{\gamma}} / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	85090	74445	59812	55660	51509

2.3 流变本构方程

(1) 幂率本构方程的修正。

图 1 的表观流变曲线是假设熔体服从牛顿流体条件,因此不能全面描述熔体流动的真实情况^[6]。GF 增强 PA66 复合材料属于假塑性流体,为获得真实的熔体流动性能物性参数,用于挤出流动数值模拟以及工艺参数设计,需要对其表观流变曲线进行修正,建立真实剪切速率 $\dot{\gamma}_r$ 和真实黏度 η_r 之间的关系模型。图 3 是 $\ln\eta_r$ 与 $\ln\dot{\gamma}_r$ 的关系曲线。



熔体温度: 1—270℃; 2—280℃; 3—290℃; 4—300℃

图 3 $\ln\eta_r$ 与 $\ln\dot{\gamma}_r$ 的关系曲线

由图 3 可以看出, $\ln\eta_r$ 与 $\ln\dot{\gamma}_r$ 呈近似线性关系。比较图 1 和图 3 可知,修正前后表观流变曲线形状变化很小,只是曲线沿坐标轴平移一段距离。所以,真实流变曲线同样可采用幂率本构方程描述。

表 2 是表观流变曲线非牛顿修正结果,由图 2 可以看出,修正前后 n 值变化较小,表明曲线形状变化很小; K 值均较修正前变小,说明熔体实际的稠度比理论值小^[6]。

表 2 表观流变曲线非牛顿修正结果

温度 / °C	n		$K / (\text{Pa} \cdot \text{s}^n)$	
	修正前	修正后	修正前	修正后
270	0.464 5	0.464 4	2 921.52	2 597.25
280	0.502 2	0.502 1	1 799.55	1 610.18
290	0.550 8	0.550 9	1 099.41	992.60
300	0.570 2	0.573 0	1 072.56	921.48

(2) 本构方程的建立。

真实流变曲线只考虑了剪切速率对黏度的影响。实际上,材料的黏度是剪切速率和温度的函数,其具体形式根据材料流动特性所适应的本构方程不同而有所区别^[7-8]。实验结果表明,GF 增强 PA6 复合材料是温敏性材料,必须将温度影响因子耦合进本构方程,建立真实反映 GF 增强 PA66 复合材料流动性能的本构方程和物性参数,为挤出流动数值模拟、挤出模头和挤出成型工艺设计提供数据基础。

采用幂率本构方程和 Arrhenius 方程描述 GF 增强 PA66 复合材料的温度和剪切速率对黏度的影响,如式 (3) 所示:

$$\eta_r = \eta_0 \exp \left[\frac{E_r}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] [K \dot{\gamma}_r^{(n-1)}] \quad (3)$$

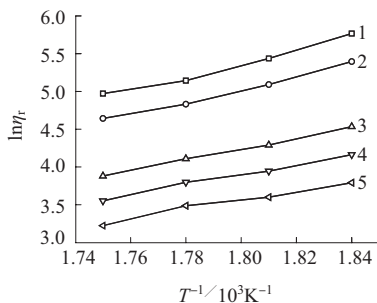
$$\eta_0 = \exp \left(\frac{E_0}{RT_0} \right) \quad (4)$$

式中: η_0 ——参考温度下零剪切速率时的黏度, $\text{Pa} \cdot \text{s}$;

T_0 ——参考温度, K;

E_0 ——零剪切时的流动活化能, J/mol。

在不同 $\dot{\gamma}_r$ 下, $\ln\eta_r$ 与 T^{-1} 的关系曲线如图 4 所示。



$\dot{\gamma}_r$: 1—50 s^{-1} ; 2—100 s^{-1} ; 3—500 s^{-1} ; 4—1000 s^{-1} ; 5—2000 s^{-1}

图 4 $\ln\eta_r$ 与 T^{-1} 的关系曲线

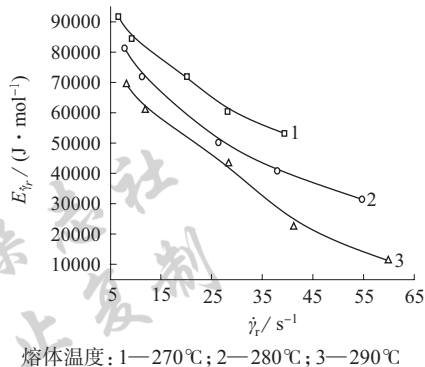
曲线的斜率表示熔体的 E_r , 比较不同曲线的斜率变化趋势可知,随着 $\dot{\gamma}_r$ 的增加,斜率变小,即 E_r 减小。这是因为 $\dot{\gamma}_r$ 增大时,聚合物熔体分子间的链缠结减少,从而减少运动单元流动所需的能量^[9]

E_r 与 $\dot{\gamma}_r$ 之间的关系用式 (5) 表示:

$$E_r = \frac{E_0}{1 + \beta \dot{\gamma}_r^n} \quad (5)$$

式中: β ——熔体在静止或低剪切作用下,高分子链缠结形成的流团被破坏所需要的能量, J/mol。

$\dot{\gamma}_r$ 对复合材料熔体 E_r 的影响如图 5 所示。



熔体温度: 1—270°C; 2—280°C; 3—290°C

图 5 E_r 与 $\dot{\gamma}_r$ 的关系曲线

由图 5 可以看出, E_r 随着 $\dot{\gamma}_r$ 的增加而减小,但不严格遵循式 (5) 的变化趋势,但这并不影响参数的计算和应用。当 $\dot{\gamma}_r$ 在小范围内变化时, E_r 可以看作近似线性变化。在实际挤出生产中,挤出机螺杆的转速是不变的, $\dot{\gamma}_r$ 变化的幅度很小。所以,对图 5 中的曲线局部作直线处理,作 E_r^{-1} 与 $\dot{\gamma}_r^n$ 的关系曲线,求得 E_0 , β 。结合表 2 中的参数,汇总所有参数,如表 3 所示。

表 3 GF 增强 PA66 复合材料熔体流动相关参数

$T / ^\circ\text{C}$	n	$\dot{\gamma}_r / \text{s}^{-1}$	$E_0 / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$E_r / (\text{J} \cdot \text{mol}^{-1})$	$A / (10^{-5} \text{Pa} \cdot \text{s})$	$K / (\text{Pa} \cdot \text{s}^n)$
270 ~ 280	0.483 3	50 ~ 100	74 324	71 832	3.22	2 103.72
		100 ~ 500	69 641	64 384	11.14	
		500 ~ 1 000	59 427	57 186	25.98	
		1 000 ~ 2 000	54 944	52 702	53.71	
280 ~ 290	0.526 5	50 ~ 100	74 324	71 832	3.22	1 301.39
		100 ~ 500	69 641	64 384	11.14	
		500 ~ 1 000	59 427	57 186	25.98	
		1 000 ~ 2 000	54 944	52 702	53.71	
290 ~ 300	0.562 0	50 ~ 100	74 324	71 832	3.22	957.04
		100 ~ 500	69 641	64 384	11.14	
		500 ~ 1 000	59 427	57 186	25.98	
		1 000 ~ 2 000	54 944	52 702	53.71	

3 结论

(1) 实验结果表明, GF 增强 PA66 复合材料的剪切流动服从幂率本构方程。

(2) GF 增强 PA66 复合材料的 η_a 对温度的依赖性符合 Arrhenius 方程,当 $\dot{\gamma}$ 小于 100 s^{-1} 时, η_a 随温度升高下降幅度较大;当 $\dot{\gamma}$ 大于 500 s^{-1} 时,温度对 η_a 的影响较小。

(3) 考虑温度和剪切速率两个影响因子,建立了适合 GF 增强 PA66 复合材料流动的本构方程及其物性参数。

参考文献

- [1] 邓如生,魏运方,陈步宁. 聚酰胺树脂及其应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002.
Deng Rusheng, Wei Yunfang, Chen Buning. Polyamide resin and application[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2002.
- [2] 孙红玲. 玻璃纤维增强尼龙 66 复合材料的制备与性能研究[D]. 郑州:郑州大学,2012.
Sun Hongling. Preparation and properties of glass fiber reinforced nylon 66 composites[D]. Zhengzhou:Zhengzhou University, 2012.
- [3] 杨建民,李春忠,张玲,等. 螺杆结构及转速对玻璃纤维增强 PA66 复合材料力学及流变性能的影响[J]. 高分子材料科学与工程,2010(10):119-121.
Yang Jianmin, Li Chunzhong, Zhang Ling, et al. Influence of screw speed and screw configuration on the mechanical and rheological properties of glass fiber reinforced nylon66 composites[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2010(10):119-121.
- [4] 金日光,华幼卿. 高分子物理[M].3 版. 北京:化学工业出版社,

2007.

Jin Riguang, Hua Youqing. Polymer physics[M].3rd ed. Beijing: Chemical Industry Press, 2007.

- [5] 吴其晔,巫静安. 高分子材料流变学[M]. 北京:高等教育出版社, 2002.

Wu Qiye, Wu Jingan. Polymer rheology[M]. Beijing:Higher Education Press, 2002.

- [6] 徐佩弦. 高聚物流变学及其应用[M]. 北京:化学工业出版社, 2003.

Xu Peixian. Polymer rheology and Application[M]. Beijing:Chemical Industry Press, 2003.

- [7] 牟玥. 挤出加工流场中聚合物成型机理及其工艺模拟与优化研究[D]. 济南:山东大学,2008.

Mu Yue. Research on polymer forming mechanism in the extrusion process and its corresponding simulation and optimization[D]. Jinan: Shandong University, 2008.

- [8] 王锦燕. 高聚物流变参数拟合及其主曲线的生成[D]. 郑州:郑州大学,2003.

Wang Jinyan. Polymer rheological parameters fitting and master curve drawing[D]. Zhengzhou:Zhengzhou University, 2003.

- [9] 李丽萍. 无卤阻燃 GF/PA66 的界面相容性与性能研究[D]. 哈尔滨:东北林业大学,2007.

Li Liping. Interphase compatibility and properties of non-halogen flame retarded GF/PA66[D]. Haerbin: Northeast Forestry University, 2007.

未来 5 年全球汽车塑料消费量将年增 13.4%

汽车塑料化是当今国际汽车制造业的一大发展趋势。当前车用市场需求已转向质量更轻的运动型多功能车、小型货车和其它轻型车辆,这将促使车用材料向更轻质化方向发展。轻型车辆市场对树脂如尼龙、聚丙烯、聚氨酯和其它工程塑料的需求量非常大,约占树脂市场需求总量的 30% 以上。

据有关报告称,未来 5 年全球汽车塑料消费量将保持 13.4%/a 速度快速增长,市值将由 2012 年的 216.17 亿美元激增至 2018 年的 461.12 亿美元。

2012 年亚太地区成为世界汽车塑料消费最大地区,占总量的 50.5%,其次是欧洲、北美以及世界其它地区。

在塑料品种中,聚丙烯的消费量占总量的 37%,其次是聚氨酯(17.3%)、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯塑料(12.3%)、复合材料(11.5%)、高密度聚乙烯(10.8%)、聚碳酸酯(6.8%)和聚甲基丙烯酸甲酯(4.4%),由于这些材料具有易成型加工性能,相对其它材料价格更便宜、易得。

为了满足汽车轻量化发展需求,如纤维增强复合材料、聚合物已经在汽车生产中得到广泛应用,特别是在汽车内饰、外饰、汽车引擎盖下部件大面积使用。塑料作为汽车轻量化的首选替代品,不仅可提供优异的性能,如优异的冲

击强度、易于模具加工、更加美观,而且与传统材料如高速钢和铝合金汽车零部件相比,可以减轻质量。

汽车塑料化的优势是:(1) 汽车材料应用塑料的最大优势是减轻车体的质量。轻量化是汽车业追求的目标,塑料在这方面可以大显其威;(2) 塑料成型容易,使得形状复杂的部件加工十分便利;(3) 塑料制品的弹性变形特性能吸收大量的碰撞能量,对强烈撞击有较大的缓冲作用,对车辆和乘客起到保护作用;(4) 塑料耐腐蚀性强。(工程塑料网)

川大纳米材料研究国际项目验收

四川大学国家生物材料工程技术研究中心承担的中英国际科技合作项目——用于分子诊断的多功能化肽类树枝状分子纳米材料的研究,不久前通过四川省科技厅组织的验收。

该项目是四川大学国家生物材料工程技术研究中心与英国卡迪夫大学药学院合作完成的国家级国际科技合作项目。

通过与英方的合作,项目组在生物安全性高、灵敏度高、靶向性高的功能化肽类树枝状大分子 MRI 分子探针的设计、评价及应用等方面取得突破,共发表了论文 26 篇,申请国家发明专利 12 项,相关研究成果正逐步向产业化推进。

(工程塑料网)