

PA6/POE/OMMT 纳米复合材料的流变行为^{*}

张彦飞 郝黎霞 王标兵 胡国胜

(中北大学高分子与生物工程研究所,太原 030051)

摘要 使用毛细管流变仪研究了尼龙6/乙烯-辛烯共聚物/有机改性蒙脱土(PA6/POE/OMMT)纳米复合材料的流变行为,并对 $\lg \tau_w - \lg \dot{\gamma}_w$ 、 $\lg \eta_a - \lg \dot{\gamma}_w$ 、 $\lg \eta_a - 1/T$ 曲线进行了分析。研究结果表明,PA6/POE/OMMT 纳米复合材料为假塑性流体,其表观粘度随着剪切应力的增加而降低;OMMT 使得 PA6/POE 纳米复合材料的表观粘度增大;PA6/POE/OMMT 纳米复合材料的粘流活化能随着剪切应力的增大而降低。

关键词 PA6/POE/OMMT 纳米复合材料 流变行为

尼龙(PA)6 是一种综合性能优良的工程塑料,力学性能好,具有优良的耐磨性、自润滑性、耐热性、耐化学药品性和耐油性,但 PA6 存在耐强酸强碱性差、吸水性高、收缩率大、低温和干态冲击强度低、熔体流动性大、注射成型时易流延、加工成型工艺复杂、制品尺寸稳定性差等缺点,极大地限制了它的应用。近年来为了适应工业发展的需要,通过共混的方法对 PA6 进行高性能化和高功能化改性,特别是对 PA6 进行高抗冲共混改性、优化加工工艺等成为研究热点。

目前对 PA6/蒙脱土纳米复合材料的研究比较多^[1],但对聚合物合金/蒙脱土纳米复合材料的研究还很少。与 PA6/弹性体、PA6/蒙脱土复合材料相比,PA6/POE/有机改性蒙脱土(OMMT)纳米复合材料既有较高的韧性又有较大的刚度。笔者采用熔融插层法制备了增强增韧的 PA6/POE/OMMT 纳米复合材料。为合理地确定 PA6/POE/OMMT 纳米复合材料的成型工艺条件,笔者研究了其流变性能。

1 实验部分

1.1 原材料

PA6: 1013B, 日本宇部株式会社;

POE: Engage7340, 熔体流动速率 5 g/min, 杜邦 Dow 弹性体公司;

PA6/POE 共混物: PA6、POE 的质量比为 70 : 30, 马来酸酐(MAH)、2,5-二甲基双叔丁基过氧己烷的质量分数分别为 1%、0.1%, 自制;

OMMT: 2 θ=4.92°, 自制。

1.2 仪器及设备

X 射线衍射仪: D/max - RB 型, 日本理学电机株式会社;

毛细管流变仪: XLY - II 型, 毛细管直径为 1.0 mm, 长径比为 40, 吉林大学科教仪器厂;

平行双螺杆挤出机: SHJ - 36 型, 南京诚盟机械有限公司。

1.3 试样制备

将 PA6/POE 共混物与 OMMT 在高速搅拌器上混合均匀, 经挤出机挤出、造粒, 然后注射成型试样(以下用 PNC - X 表示 OMMT 用量占基体质量 X% 的 PA6/POE/OMMT 纳米复合材料)。

1.4 试验方法

称取 2 g 试样装入已恒温的机筒内, 压实后恒温 10 min, 在恒定负荷下将 PA6/POE/OMMT 纳米复合材料从毛细管中挤出, 用电子记录仪自动记录温度和挤出速度。

1.5 数据处理

剪切应力、表观剪切速率、非牛顿指数、剪切速率、表观粘度分别按式(1)~式(5)计算:

$$\tau_w = \Delta p R / 2L \quad (1)$$

$$\dot{\gamma}_w = 4Q / \pi R^3 \quad (2)$$

$$n = d(\lg \tau_w) / d(\lg \dot{\gamma}_w) \quad (3)$$

$$\dot{\gamma}_a = \dot{\gamma}_w (3n + 1) / 4n \quad (4)$$

$$\eta_a = \tau_w / \dot{\gamma}_a \quad (5)$$

式中: τ_w ——剪切应力, MPa;

Δp ——毛细管两端压力差, Pa;

L, R ——分别为毛细管的长度和半径, mm;

$\dot{\gamma}_w$ ——表观剪切速率, s^{-1} ;

Q ——流经毛细管的体积流量, mm^3/s ;

n ——非牛顿指数;

$\dot{\gamma}_a$ ——剪切速率, s^{-1} ;

η_a ——表观粘度, $Pa \cdot s$ 。

* 山西省科技攻关项目(052032)、山西省青年科技研究基金项目(2008011016)

收稿日期: 2011-03-06

聚合物粘度的温度依赖性主要由其本身的结构决定,因而用 Arrhenius 方程来表征其粘度与温度的关系:

$$\lg \eta = \lg A + \frac{\Delta E_{\eta}}{2.303RT}$$

(6)

式中: A ——系数;

ΔE_{η} ——粘流活化能, kJ/mol;

R ——常数;

T ——温度。

以 $\lg \eta$ 对 $1/T$ 作图,由直线斜率可得粘流活化能。

2 结果与讨论

2.1 PA6/POE 及 PA6/POE/OMMT 纳米复合材料的流变曲线

图 1 示出 PA6/POE 及 PA6/POE/OMMT 纳米复合材料在 240℃ 下的流变曲线。由图 1 可知, $\lg \tau_w$ 与 $\lg \dot{\gamma}_w$ 均呈现良好的线性关系,符合公式 $\tau_w = K \dot{\gamma}_w^n$ 。非牛顿指数 n 和稠度 K 的值分别由拟合直线的斜率和截距求得,其值见表 1。

表 1 PA6/POE 及 PA6/POE/OMMT 纳米复合材料在 240℃ 下的 n 和 K

项目	材料				
	PNC-0	PNC-1	PNC-3	PNC-5	PNC-7
n	0.794	0.748	0.743	0.682	0.669
$K/\text{Pa} \cdot \text{s}$	430.1	751.5	851.7	1049.8	1027.3

从表 1 可以看出,所有的 n 均小于 1,这说明 PA6/POE 及 PA6/POE/OMMT 纳米复合材料均为假塑性流体。同时从表 1 也可以看出,随着 OMMT 含量的增加,体系的 n 呈下降趋势,这说明 OMMT 的加入使得体系的非牛顿性增强。OMMT 加入后,硅酸盐片层均匀地分散在 PA6/POE 基体中,增加了分子间的距离,减小了大分子间的作用力,使大分子向柔性方向发展,对剪切力敏感,从而使 n 降低^[2]。

从图 1 还可看出, PNC-0 的剪切应力最小,而 PNC-3 的剪切应力最大。这可能是因为,在未添加 OMMT 时,在 PA6/POE 共混物中, POE 与 MAH 接枝形成了 POE-g-MAH 的共聚物, POE-g-MAH 的羧基团与 PA6 的端氨基发生反应,使得 PA6 和 POE 分子之间发生键合作用,产生了一定的黏结力^[3],但是这种连续相和分散相的界面相互作用力相对较小,分散相在流动时易于发生变形,而且能够降低连续相大分子链间的相互缠结,随着大分子之间的缠结点的减少,熔融后流动性增加;当 OMMT 的含量小于 3% 时,硅酸盐片层能更好地分散于聚合物基

体中,部分聚合物链段就会被“束缚”于硅酸盐片层上,这些被“束缚”的聚合物链段易于与其它分子链发生缠结,宏观上体现为需提高剪切应力以达到相同的剪切速率。

另外,随着 OMMT 含量的继续增加,达到同一剪切速率所需的剪切应力反而减小。这可能是由于 OMMT 含量增加到一定值后,一方面 OMMT 片层在剪切作用下发生取向,聚合物大分子链线团沿此方向排列,降低了分子间的作用力;另一方面复合材料基体分子量的大小随 OMMT 含量的增加而减小,分子链间不易发生缠结,使得体系粘度下降,表现为所需剪切应力降低^[4]。

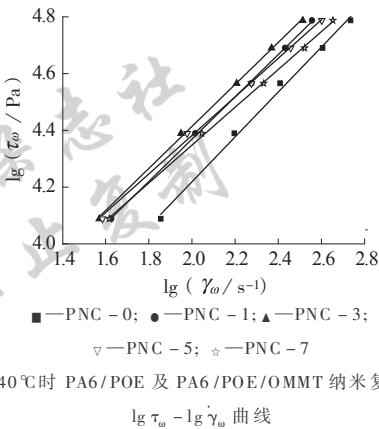


图 1 240℃ 时 PA6/POE 及 PA6/POE/OMMT 纳米复合材料的

$\lg \tau_w - \lg \dot{\gamma}_w$ 曲线

2.2 熔融粘度

图 2 示出 PA6/POE 及 PA6/POE/OMMT 纳米复合材料在 240℃ 下的表观粘度随剪切速率的变化曲线。由图 2 可知, PA6/POE 及 PA6/POE/OMMT 纳米复合材料的 η_a 随着 $\dot{\gamma}_w$ 的增加而呈现下降趋势,表现出明显的“切力变稀”现象。这可能是因为聚合物在流动时各液层间存在一定的速度梯度,细长的大分子若同时穿过几个流速不等的液层时,同一个大分子的各个部分就要以不同速度前进。因此在流动过程中,每个长链分子总是力图使自己全部进入同一流速的流层。不同流速液层的平行分布就导致了大分子在流动方向上的取向,因而流动过程中分子链构象会发生变化,分子链一面滑动、取向,一面松弛收缩,这两方面都是有阻力的,使得聚合物在流动过程中随剪切速率的增加,粘度降低^[5]。此外,在高温下,聚合物熔体分子链间主要存在几何缠结形式,几何缠结可以使聚合物熔体分子链间具有可变的交联空间网状结构(拟网状结构),当剪切速率增大时,缠结解脱的速率逐渐增加,拟网状结构越来越少,熔体的粘度随剪切速率的

增加而下降,这也是表观粘度降低的原因之一^[6]。

由图 2 也可以看出,熔体的表观粘度随着 OM-MT 含量的增加先增大后减小,当 OMMT 含量为 3% 时,表观粘度达到最大值。分析其原因可能是:当 OMMT 含量小于 3% 时,硅酸盐片层可以均匀分散于聚合物基体中,部分聚合物链段就会被“绑缚”于硅酸盐片层上,这些被“绑缚”的聚合物链段易与其它分子链发生缠结,使得大分子链的缠结数目迅速增多,自由体积变小,链段活动的阻力变大,使得体系表观粘度增大;当 OMMT 的含量大于 3% 时,一方面 OMMT 片层在剪切作用下发生取向,聚合物大分子链线团沿此方向排列,降低了分子间的作用力;另一方面复合材料基体分子量的大小随 OMMT 含量的增加而减小,分子量分布较宽,分子链间不易发生缠结,表现为体系表观粘度的下降。

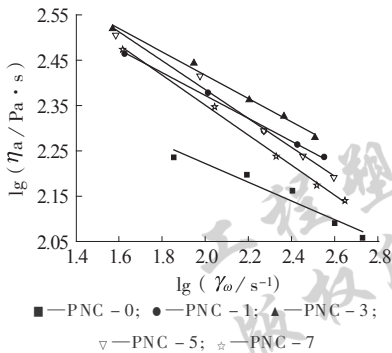


图 2 PA6/POE 及 PA6/POE/OMMT 纳米复合材料的 $\lg \eta_a - \lg \dot{\gamma}$ 曲线

2.3 粘流活化能

图 3 示出 PA6/POE/OMMT 纳米复合材料的粘流活化能。粘流活化能的高低,反映了熔体表观粘度对温度的敏感性,本质上反映了大分子作“蚯蚓式”运动向前蠕动的尺寸。活化能越高,蠕动单元越大,则对温度的敏感性越强^[7-8]。

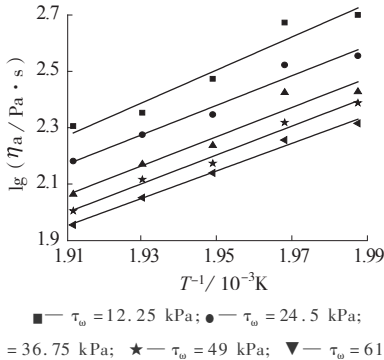


图 3 PA6/POE/OMMT 纳米复合材料 (PNC-7) 在不同剪切

应力下的 $\lg \eta_a - 1/T$ 曲线

从图 3 可以看出,各条曲线均呈良好的线性

关系,表明表观粘度和温度符合 Arrhenius 方程,对图 3 数据进行线性拟合,由拟合直线的斜率可求得复合材料在不同 τ_w 下的 ΔE_{η_w} ,结果见表 2。由表 2 可以看出,PA6/POE/OMMT 纳米复合材料的 ΔE_{η_w} 随着 τ_w 的增大而降低,表明表观粘度对温度的敏感性较弱。综上所述,在恒定剪切应力下,PA6/POE/OMMT 纳米复合材料可在较宽的温度范围内获得较稳定的流动,易于成型加工。

表 2 PA6/POE/OMMT 纳米复合材料 (PNC-7) 在不同

剪切应力下的 ΔE_{η_w}

项目	τ_w / kPa				
	12.26	24.52	36.77	49.03	61.29
$\Delta E_{\eta_w} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	111.71	100.12	98.84	97.61	93.20

3 结论

(1) 在所研究的剪切速率范围之内,PA6/POE 及 PA6/POE/OMMT 纳米复合材料的剪切应力随剪切速率的增大而增大,表观粘度随着剪切速率的增大而减小,表现出非牛顿流体即假塑性流体的特征——“切力变稀”现象。

(2) 在给定剪切应力和剪切速率下,熔体的表观粘度随着 OMMT 含量的增加先增加后减小,当 OMMT 含量为 3% 时,表观粘度达到最大值。

(3) PA6/POE/OMMT 纳米复合材料的粘流活化能随着剪切应力的增大而降低,表明在恒定的剪切速率下,PA6/POE/OMMT 纳米复合材料可在较宽的温度范围内获得较稳定的流动,易于成型加工。

参考文献

[1] Fornes T D, Paul D R. Crystallization behavior of nylon 6 nanocomposites[J]. Polymer, 2003, 44: 3945 - 3961.

[2] 李迎春, 胡国胜, 王志强, 等. 尼龙 11/蒙脱土纳米复合材料的流变性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2004, 20 (3): 152 - 154.

[3] 叶强, 张爱民, 周燎原. SEBS 接枝 MAH 改性尼龙 6 物理性能的研究[J]. 精细化工中间体, 2005, 35 (4): 64 - 66.

[4] Hu G, Wang B, Gao F. Investigation on the rheological behavior of nylon 6/11[J]. Materials Science & Engineering A, 2006, 426: 263 - 265.

[5] 何曼君, 陈维孝, 董西侠. 高分子物理 (修订版) [M]. 上海: 复旦大学出版社, 2000.

[6] 丁正亚. 尼龙 11/EVOH 阻隔材料的制备、结构及性能研究 [D]. 太原: 中北大学, 2008.

[7] 于德梅. 尼龙短纤维填充 PVC 体系流变性能研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1997, 21 (3): 31 - 36.

[8] 刘民英, 赵清香, 王玉东, 等. PF-Ⅱ尼龙流变行为研究[J]. 高分子材料科学与工程, 1997, 13 (2): 129 - 131.

INVESTIGATION ON THE RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF PA6/POE/OMMT NANOCOMPOSITES

Zhang Yanfei, Hao Lixia, Wang Biaobing, Hu Guosheng

(Institute of Macromolecules and Bioengineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT The rheological behavior of PA6/POE/OMMT nanocomposites were studied by using capillary rheometer. The curves of $\lg \tau_w - \lg \dot{\gamma}_w$, $\lg \eta_a - \lg \dot{\gamma}_a$, $\lg \eta_a - 1/T$ were obtained. Results showed that PA6/POE/OMMT nanocomposites were pseudoplastic fluid, the apparent viscosity of the nanocomposites reduced with the increasing of the shearing stress. Compared with PA6/POE, the addition of OMMT increased the apparent viscosity. The viscous activation energy of PA6/POE/OMMT declined with the increasing of shearing stress.

KEYWORDS PA6/POE/OMMT, nanocomposites, rheological behavior

欧盟提高塑料厨具准入门槛

据了解,欧盟规定自2011年7月1日始,对产自或发运自中国内地和香港的聚酰胺厨具(俗称“尼龙”餐具,如平底锅用的尼龙铲等)、三聚氰胺厨具(如仿瓷塑料碗等),除初级芳香胺与甲醛特殊迁移限量应满足欧盟塑料食品接触材料指令2002/72/EC要求外,还在进口管理上采取特别的措施:一是只能从指定口岸进入;二是进口商必须提供产品初级芳香胺与甲醛完全符合欧盟限量要求的声明,并附上相应的合格检测报告;三是主管部门须按10%的比例对进口批次进行抽样检测,除授权外,结果合格方能放行。

该法规的实施,无疑将使我国相关产品在与其他国家同类产品的竞争中处于不利的地位。专家分析认为,指定口岸限制了运输及目的地选择的灵活性与便利性,拉长了商品流通距离,增加物流成本;抽批抽样检验将延长通关时间增加货物在口岸及堆场等待所产生的各种通关成本;要求批批提供实验室检测报告,将进一步推高我国相关产品的生产成本。

(深圳商报讯)

我国人均年塑料消费量5年翻番

2010年我国人均塑料消费量达到46 kg,相比五年前增长一倍多,超过同期40 kg的世界人均水平。业内人士表示,我国已成为世界第一大塑料消费国,在强劲内需支撑下,“十一五”期间塑料制品总产量和总产值年均增速都超过30%,但出口仍面临挑战。

广东省塑料工业协会会长符岸介绍说,2010年,我国塑料制品总产量和总产值分别达到5830万吨和1.25万亿元,分别是五年前的2.7倍和2.4倍,塑料行业快速发展主要得益于内需支撑,2005年我国人均塑料消费量为22 kg,仅为目前水平的一半。

尽管如此,相比发达国家,我国人均塑料消费量仍有差距,发展潜力大。据中投顾问发布的《2010-2015年中国塑料制品行业投资分析及前景预测报告》显示,目前世界上发达国家的人均塑料消费大多在120 kg以上,其中,比利时最多,高达200 kg,其次为美国,达170 kg。

“十一五”期间受国家出口税率多次调整及金融危机影响,我国塑料制品出口量有所下降,出口额基本持平,2010年塑料制品出口量及出口额分别达到和超过700万吨和200亿美元,2005年这两个数字分别为1228万吨和166亿美元。

原料价格及运输、电价近年来连续上涨,国内塑料生产企业的成本压力明显加大。我国虽然是塑料制品生产大国之一,加工企业众多,但大部分都是中小企业,技术水平相对比较落后,用于出口的大都是日常生活用品和工艺品,具有高附加值的特殊工程塑料制品相对比较少。

此外,国内相关标准滞后、人民币升值等因素也会影响我国塑料制品的出口,同时还遭遇一定的国际贸易壁垒。

当前企业转型升级,发展节能环保的绿色低碳塑料已成为行业共识。以目前占全国五分之一产量的塑料机械制造大省广东为例,2010年广东省塑料制品总产量为1331万吨,规模已超日本及欧洲发达国家。“十一五”期间,广东企业在高分子材料成型加工、塑料宽幅延压设备、塑料原料改性等技术领域实现创新,在传统产品领域积极转型升级,未来还将在照明、医用、建筑等新兴应用领域广泛应用,以替代金属、水泥、木材等实现节能降耗。

(新华网)

未来汽车将大量使用塑料

轻型交通工具(包括汽车、火车、飞机等)使用的能源较少。汽车质量每减轻10%,燃料消耗量就降低6%~7%。用高效轻型材料替代重型材料一直是欧特克(著名设计软件供应商)在由美国政府赞助的“自由汽车项目”中的工作重点。该计划的目标之一即是要证明,增加可回收材料的使用,能以相同成本将汽车结构件的质量减轻一半,塑料的大量使用是这种方法的基础。

欧特克表示,数字化样机是未来设计制胜的关键。利用欧特克数字化样机进行机械模拟,可以帮助设计师通过更好地选择金属或塑料材料来减轻质量,而产品功能虚拟测试能让设计师和工程师找到部件或组件的最佳安全质量比。

此外,欧特克软件还能帮助汽车制造商制造出更优质及更高效的发动机和动力系统。例如,南非的ADEPT Airmotive公司开发了一种革命性的航空发动机,其质量比传统活塞式发动机轻28%,能节约30%的燃料;冰岛氢能公司利用Autodesk Inventor软件设计了一套氢能系统,为冰岛最大的观鲸船的辅助发动机提供动力。

运输占全球温室气体排放的13%,其中大部分来自汽车。目前,全球约有6亿辆在用汽车,且新车数量仍在持续增长,未来4年里,巴西、中国、印度和俄罗斯的汽车销量将超过全球销售总量的三分之一。

(凤凰新媒体)