

正交实验法研究液晶聚合物/尼龙共混体系的转矩流变特性

李又兵 孙珍珍 王恒兵 潘 燕
(重庆理工大学材料科学与工程学院, 重庆 400054)

摘要 利用转矩流变仪研究了液晶聚合物(LCP)/尼龙(PA)共混体系的转矩流变特性。使用正交试验分析了 LCP 质量分数、增容剂质量分数、共混温度及转子转速等 4 个因素对共混体系转矩流变特性的影响。结果表明, 增容剂质量分数对共混体系转矩流变特性的影响最为显著, 其次为转子转速和 LCP 质量分数, 共混温度的影响最小。共混体系的平衡转矩随 LCP 质量分数、增容剂质量分数和转子转速的增加而增加, 随共混温度的增加而减小。当 LCP 质量分数为 5%、增容剂质量分数为 3%、共混温度为 300℃、转子转速为 50 r/min 时, 共混体系的平衡转矩最小。

关键词 液晶聚合物 尼龙 正交试验 流变特性

尼龙(PA)具有很多优良特性, 在汽车、电气设备、机械部件、交通器材、纺织、造纸机械等方面有着广泛的应用。随着汽车的小型化、电子电气设备的高性能化、机械设备轻量化的进程加快, 对 PA 的性能也提出了更高的要求。特别是当其用作结构性材料时, 对 PA 的强度、耐磨性及耐寒、耐热性等方面都提出了很高的要求。而 PA 本身的固有缺点是限制其应用的重要因素。液晶聚合物(LCP)是一种由刚性分子链构成的, 在一定物理条件下能出现既有液体的流动性又有晶体各向异性状态(此状态称为液晶态)的高分子物质。LCP 具有低吸湿性、极低的线膨胀系数、高尺寸稳定性, 而且耐磨、减磨性优异。在一定条件下 LCP 能在聚合物基体中取向形成微纤, 这种微纤既能起增强作用, 提高基体的力学性能, 又能作为异相成核剂诱导基体结晶。此外, LCP 微纤增强可降低基体的吸水率, 使其能在高温、高湿条件下工作。因此, 通过 LCP 对 PA 进行改性, 可提高 PA 某些方面的性能, 扩大其应用范围。笔者主要研究了 LCP 和增容剂质量分数及工艺参数对 LCP/PA 共混体系转矩流变特性的影响, 以期 LCP/PA 复合材料的加工生产提供帮助。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66: Zytel 101L, 注射级, 美国杜邦公司;
LCP: Vectra A950, 注射级, 美国泰科纳公司;
马来酸酐接枝苯乙烯: KT-5 型, 马来酸酐质量分数为 15%, 沈阳科通塑胶有限公司。

1.2 仪器、设备

转矩流变仪: RM-200 型, 哈尔滨理工大学哈博电气制造公司;
电热鼓风干燥箱: CS101-1 型, 重庆实验设备

厂;
电子天平: BT124S 型, 德国赛多利斯科学仪器公司。

1.3 实验方案

采用正交试验^[1-2]考察 LCP 质量分数(A)、共混温度(B)、转子转速(C)和增容剂质量分数(D)等 4 个因素对共混体系的转矩流变特性的影响。为了在较大范围内找出 LCP 质量分数对共混体系转矩流变特性的影响, 笔者选择了 6 个水平的 LCP 质量分数, 其它因素则选择了 3 个水平。由于各因素的水平不同, 因此采用 $L_{18}(6 \times 3^3)$ 的混合正交表进行方案设计^[3]。各因素及水平设置见表 1, 正交试验设计方案见表 2。因影响转矩流变特性的因素有很多, 而本实验只考虑 LCP 质量分数、共混温度、转子转速、增容剂质量分数 4 个因素, 对于其它的未知因素, 本实验留有 3 个未知因素来对其进行考察。

根据表 2 数据, 预先将已干燥的材料在室温下混合均匀并设定转矩流变仪的工艺参数, 实验时记录转矩随时间的变化数据以便进行分析。

表 1 正交试验设计因素水平表

水平	因素			
	A/%	B/℃	C/r·min ⁻¹	D/%
1	5	290	50	3
2	10	295	70	6
3	15	300	90	9
4	20			
5	25			
6	30			

2 结果与分析

2.1 正交试验结果与极差分析结果

根据表 2 进行正交试验, 结果见表 3。

表 2 正交试验设计方案

序号	因素						
	A / %	B / ℃	未知因素 1	C / $r \cdot \min^{-1}$	未知因素 2	未知因素 3	D / %
1	5	290	(1)	50	(1)	(1)	3
2	5	295	(2)	70	(2)	(2)	6
3	5	300	(3)	90	(3)	(3)	9
4	10	290	(1)	70	(2)	(3)	9
5	10	295	(2)	90	(3)	(1)	3
6	10	300	(3)	50	(1)	(2)	6
7	15	290	(1)	50	(3)	(3)	9
8	15	295	(2)	70	(1)	(1)	3
9	15	300	(3)	90	(2)	(2)	6
10	20	290	(1)	90	(2)	(1)	3
11	20	295	(2)	50	(3)	(2)	6
12	20	300	(3)	70	(1)	(3)	9
13	25	290	(1)	90	(1)	(2)	6
14	25	295	(2)	50	(2)	(3)	9
15	25	300	(3)	70	(3)	(1)	3
16	30	290	(1)	70	(3)	(2)	6
17	30	295	(2)	90	(1)	(3)	9
18	30	300	(3)	50	(2)	(1)	3

表 3 正交试验结果

序号	平衡转矩 / $N \cdot m$	序号	平衡转矩 / $N \cdot m$	序号	平衡转矩 / $N \cdot m$
1	1.1	7	2.1	13	3.1
2	1.6	8	1.3	14	2.1
3	2.4	9	2.0	15	1.4
4	2.8	10	2.1	16	2.7
5	1.4	11	1.6	17	3.4
6	1.1	12	2.4	18	1.3

对表 3 所列正交试验的结果进行极差分析, 分析结果见表 4。由表 4 可知, 本实验所考虑的 4 个因素是影响共混体系平衡转矩的主要因素, 尤其是增容剂质量分数对平衡转矩的影响最大, 其极差达到 1.1; 影响最小的是共混温度, 其极差为 0.56。而本实验未考虑到的其它未知因素的极差较小, 说明这些未知因素对平衡转矩的影响非常小, 因此可以忽略不计。

表 4 极差分析结果

各水平下的均值	因素						
	A / %	B / ℃	C / $r \cdot \min^{-1}$	D / %	未知因素 1	未知因素 2	未知因素 3
k1	1.70	2.32	1.55	1.43	2.05	2.06	1.95
k2	1.76	1.90	2.03	2.02	1.98	1.98	2.11
k3	1.80	1.76	2.39	2.53	1.95	1.93	2.08
k4	2.03						
k5	2.20						
k6	2.46						
极差	0.76	0.56	0.84	1.10	0.10	0.13	0.16

2.2 各因素对共混体系转矩流变特性的影响

图 1 示出各因素对共混体系平衡转矩的影响。

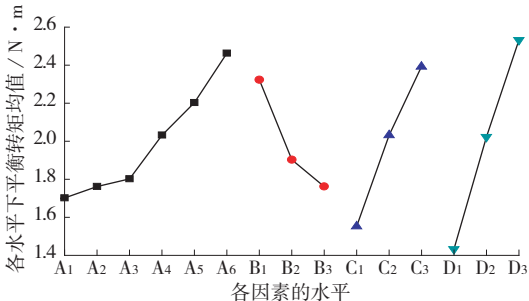


图 1 各因素对共混体系平衡转矩的影响

由图 1 可以看出, 共混体系的平衡转矩随 LCP 质量分数的增加而增加, 当 LCP 质量分数超过 15% 以后增幅尤为显著。这是因为 LCP 本身的粘度就大于 PA 的粘度, 而且随着 LCP 的大量加入, 越来越多的 LCP 分子之间或与 PA 分子之间产生了分子链缠结, 从而使体系的平衡转矩升高, 符合一般聚合物共混的粘度变化规律。

由图 1 还可以看出, 随着共混温度的增加, 共混体系的平衡转矩逐渐降低, 295 ℃ 时的平衡转矩比 290 ℃ 时平均降低了 0.42 $N \cdot m$, 降幅达到 22%。这是因为温度越高, 分子链的运动就越活跃, 分子间的缠结与解缠也越迅速, 体系的粘度降低, 因而平衡转矩也降低。

由图 1 还可知, 随着转子转速的增加, 共混体系的平衡转矩也逐渐增加。这是因为剪切应力是随着转子转速的增加而增加的, 剪切应力增加导致体系的平衡转矩升高, 该结果与其它学者在研究聚丙烯复合材料时得出的转矩随转速的升高而增加的结论一致^[4]。

由图 1 还可以看出, 共混体系的平衡转矩随增容剂质量分数的增加而增加。当增容剂的质量分数由 3% 增加到 9% 时, 共混体系的平均平衡转矩由 1.43 $N \cdot m$ 增至 2.53 $N \cdot m$, 增幅达到 77%。这是因为增容剂的加入增强了 LCP 与 PA 的界面相互作用, 间接增加了分子量, 使得体系的粘度增加, 从而导致共混体系的平衡转矩升高。因此, 减少增容剂的用量将是降低共混体系平衡转矩的有效措施。

2.3 最优工艺条件的确定

由图 1 可以看出, 最优的工艺参数组合为 A₁B₃C₁D₁, 即当 LCP 质量分数为 5%、共混温度为 300 ℃、转子转速为 50 r/min 、增容剂质量分数为 3% 时, 共混体系的平衡转矩最小。然而, 当共混温度从 295 ℃ 增加到 300 ℃ 时, 平衡转矩只降低了 0.14 $N \cdot m$, 降幅很小, 从节能的角度考虑, 共混温度以

295℃为宜。

3 结论

(1) LCP/PA 共混体系的平衡转矩随 LCP 质量分数、增容剂质量分数、转子转速的增加而增加,随共混温度的增加而减小。

(2) 各因素对 LCP/PA 共混体系平衡转矩的影响主次依次为增容剂质量分数、转子转速、LCP 质量分数和共混温度。

(3) 当 LCP 质量分数为 5%、增容剂质量分数为 3%、共混温度为 300℃、转子转速为 50 r/min 时,

共混体系的平衡转矩最小。

参考文献

- [1] 王玉枝, 张建方. 用正交设计方法求解非线性规划区间约束最优化问题的探讨[J]. 中国科学院研究生院学报, 2003, 20(3): 290-295.
- [2] 王正, 鲍甫成, 郭文静. 木塑复合工艺因子对复合材料性能的影响[J]. 林业科学, 2003, 39(5): 87-94.
- [3] 金良超. 正交设计与多指标分析[M]. 北京: 中国铁道出版社, 1988.
- [4] 杨文斌, 刘其松, 陈恩惠, 等. 竹粉/聚丙烯塑料复合材料转矩流变特性研究[J]. 世界竹藤通讯, 2009, 7(4): 14-17.

STUDY ON TORQUE RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF LIQUID CRYSTAL POLYMER/NYLON BLENDS BY ORTHOGONAL TEST

Li Youbing, Sun Zhenzhen, Wang Hengbing, Pan Yan

(College of Materials Science and Engineering, Chongqing University of Technology, Chongqing 400054, China)

ABSTRACT Torque rheometer was used to study the torque rheological behavior of liquid crystal polymer (LCP) /nylon blends. Orthogonal test was used to analyze weight percentage of LCP, weight percentage of compatilizer, blending temperature and rotor speed on the torque rheological behavior of the blends. The results indicated that the weight percentage of compatilizer was the most significant factor, then the rotor speed and LCP content, the blending temperature was minimum. The balanceable torque of the blends increased with the increase of the LCP content, compatilizer content and the rotor speed, but decreased with the increase of the blending temperature. The balanceable torque was minimum when LCP content was 5%, compatilizer content was 3%, blending temperature was 300℃ and rotor speed was 50 r/min.

KEYWORDS liquid crystal polymer, nylon, orthogonal test, rheological behavior

帝人将进军高性能聚乙烯市场

日本帝人公司日前表示, 公司将进军高性能聚乙烯 (HPPE) 市场, 计划在荷兰埃曼新建首套 HPPE 装置, 预计在 2011 年下半年开始商业化生产。帝人公司计划加快发展 HPPE 业务, 目标是到 2015 年占到全球市场份额的 15% ~ 20%。

帝人公司旗下位于荷兰阿纳姆的帝人芳纶公司和位于日本大阪的帝人高科技产品公司已经开发了 HPPE 生产工艺, 并已经在各自位于阿纳姆和日本岩国的试验装置中进行生产。

(中聚网)

旭光收购 PPS 树脂巨头 Sino Polymers

旭光资源有限公司宣布将收购 Sino Polymers 公司高达 95% 的股份, 以实现纵向一体化。

该公司说, 此次交易价格为 110.5 亿港元。收购价格是截至 2010 年 6 月 30 日的 6 个月的年度未经审计净收益的 11.2 倍。旭光将以发行新股的方式支付 90% 的交易款项, 剩余部分以现金结算。

Sino Polymer 公司是在开曼群岛注册的一家控股公司。其中国子公司四川得阳化学有限公司及四川得阳特种新材料有限公司是中国首屈一指的 PPS 生产商。该公司在四川德阳和成都建有两座生产厂, 可年产 3 万吨 PPS 树脂、3 万吨 PPS 复合料和 5000 吨 PPS 纤维。

在该交易完成后, 旭光打算建造一座加工厂将其硫酸钠产品转换成硫化碱, 供 Sino Polymer 公司作为 PPS 生产的原料。

(中聚网)

理研高分子薄膜材料有望用于人造肌肉

日本理化学研究所宣布, 开发出了受到光线照射后可像肌肉一样机械运动的高分子薄膜材料。这种高分子材料为聚合物刷 (PolymerBrushes) 的一种, 具有由一条主链高密度分支出长侧链的构造。该材料在受到紫外线 (波长 360 nm) 照射后会大幅弯曲, 在受到可见光线 (波长 480 nm) 照射后会复原。

该材料的制作过程如下: 先将侧链上具有偶氮苯分子的聚合物刷加热至 130℃, 然后在 115℃ 下保持 1 h 后冷却至室温, 最后加工成宽 5 mm、长 6 mm、厚 10 μm 的薄膜。将在进行热压时为了便于剥离而导入的聚四氟乙烯片材加到了这种高分子材料之中。在聚四氟乙烯片材的影响下, 聚合物刷的方向呈现出规则统一的特殊方向性构造。在光的照射下偶氮苯分子的构造变化会统一为一个方向, 因此会引起薄膜弯曲的宏观变形。

这种高分子材料可应用于通过光线来运动的人工肌肉等。此外, 如果运用可使功能分子大面积规则聚集化的技术, 还能够由功能分子将电子从薄膜表面运送至里面, 有望开发出高效率的有机薄膜太阳能电池等。(高分子材料网)