

BCPPO 共聚酰胺 66 的流变性能研究^{*}

杨晓峰 李巧玲 陈志萍 杨云峰

(中北大学理学院化学系,太原 030051)

摘要 以自制双(4-羧苯基)苯基氧化膦(BCPPO)为共聚单体,通过原位共缩聚反应制得了 BCPPO 共聚酰胺 66 (FR-PA66)。应用毛细管流变仪测试了 FR-PA66 的流变特性。结果表明,FR-PA66 的非牛顿指数为 0.78 ~ 0.86,熔融时呈现剪切变稀行为,属假塑性流体。在固定剪切速率下,FR-PA66 的剪切应力、表观粘度随 BCPPO 含量的增加呈现先增大后减小趋势,当 BCPPO 质量分数为 3% 时,FR-PA66 的剪切应力、表观粘度达到最大。同时,FR-PA66 的表观粘度对温度较为敏感,属温敏材料。

关键词 双(4-羧苯基)苯基氧化膦 共聚酰胺 66 流变性能

双(4-羧苯基)苯基氧化膦(BCPPO)作为一种三芳基氧化膦化合物,具有良好的阻燃性和反应性,是一种高效的环保无卤反应型阻燃剂。笔者在前期研究工作中^[1],以 BCPPO 为共聚单体,通过共缩聚反应将其引入尼龙(PA)66,制得了性能良好的 BCPPO 共聚酰胺 66 (FR-PA66) 阻燃材料。为了进一步研究 BCPPO 分子结构单元对 FR-PA66 熔体流动性、加工性、成型性及应用性的影响,为工业化生产提供基础数据和理论指导。笔者采用毛细管流变法^[2-3],测试了 FR-PA66 的流变性能并通过与 PA66 对比,分析研究了 BCPPO 结构单元及聚合物熔体温度对 FR-PA66 流变特性的影响。

1 实验部分

1.1 原材料

BCPPO: 熔点 337℃,按文献[4]方法制备,并用 95% 乙醇重结晶 5 次;

PA66 盐: 熔点 196℃,河南华伦塑料厂;

1,6-己二胺: 分析纯,天津市化学试剂一厂。

1.2 仪器及设备

高压反应釜: WHF-2 型,威海自控反应釜有限公司;

毛细管流变仪: XLY-II 型,吉林大学科教仪器厂。

1.3 FR-PA66 制备

将 PA66 盐、BCPPO 共混物与去离子水按 60:40 的比例混合,用己二胺调节 pH 值为 7.5 后,加入不锈钢高压反应釜,通入氮气置换釜内空气,并搅拌升温至 230℃,控制搅拌速率为 50 r/min,恒温反应 90 min;然后泄压同时升温至 275℃,缩聚 25 min 后开启出料阀,产物经铸带头水下切粒,得 FR-PA66。根据共聚物中 BCPPO 质量分数的不同分别标记为

FR-PA66-X(X 代表 FR-PA66 中 BCPPO 的质量分数)。

1.4 流变性能测试

将 FR-PA66 试样真空干燥 12 h 后,在预设温度和压力下,测定 FR-PA66 的位移-时间图。其中,毛细管直径 1 mm,长径比为 40:1,按照公式(1)~(3)^[2,3,5]将位移-时间曲线分别转化为剪切应力(τ_w)-剪切速率($\dot{\gamma}_w$)曲线和表观粘度(η_a)- $\dot{\gamma}_w$ 曲线。

$$\tau_w = \frac{\Delta P \times R}{2L} \quad (1)$$

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

$$\eta_a = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}_w} \quad (3)$$

式中: P ——施于熔融挤出物上的压力,MPa;

R ——毛细管半径,mm;

L ——毛细管长度,mm;

Q ——体积流量, $Q = (\Delta n / \Delta t) \times 1000$, mm³/s,

Δn 指在 Δt 时间内熔融物的位移。

2 结果与讨论

2.1 流变曲线

根据 264℃ 下不同 τ_w 、 $\dot{\gamma}_w$ 值,应用最小二乘法对数据进行拟合,得到一系列线性关系良好的直线,结果如图 1 所示。实验结果服从幂律(见式 4)。

$$\tau_w = K \dot{\gamma}_w^n \quad (4)$$

式中: K ——熔融系数, Pa·s;

n ——非牛顿指数。

^{*} 中北大学校基金(2009)、中北大学博士科研启动基金(2009)资助

从拟合曲线的斜率和截距可求出 FR - PA66 的 n 和 K , 其值列于表 1。由表 1 可知, FR - PA66 所有的 n 值均小于 1, 表明 FR - PA66 为假塑性流体。随着 FR - PA66 中 BCPPO 质量分数的增加, 其 n 值略有下降, 但与 PA66 相比变化并不明显。此外, 由于 n 值代表表观粘度对剪切应力的敏感性, 因此 FR - PA66 与 PA66 具有相似的温度敏感特性。

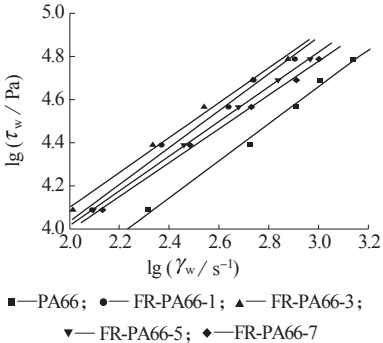


图 1 FR - PA66 在 264℃ 时的 $\lg \tau_w - \lg \gamma_w$ 曲线

表 1 FR - PA66 在 264℃ 时的 n 和 K 值

项 目	BCPPO 的质量分数 / %				
	0	1	3	5	7
n	0.86	0.85	0.81	0.80	0.78
$K/\text{Pa} \cdot \text{s}$	119.8	210.5	303.3	265.6	264.5

由图 1 可看出, 当剪切应力不变时, 随着 BCPPO 质量分数的增加, FR - PA66 的剪切速率增加, 当 BCPPO 质量分数为 3% 时达到最大, 之后随着 BCPPO 质量分数的增加, 剪切速率缓慢减小。这是由于 BCPPO 分子中含三个芳环, 属刚性分子, 引入 BCPPO 后致使分子链的柔顺性降低, 运动受到限制, 聚合物的流动性减弱, 剪切应力增大; 同时, BCPPO 结构单元的引入改变了 PA66 规整的结构, 降低了分子间的氢键密度, 从而有利于聚合物链的运动, 剪切应力减小。二种因素综合作用, 使得 FR - PA66 在相同剪切应力下, 剪切速率随着 BCPPO 质量分数的增加先增加后降低, 当 BCPPO 质量分数为 3% 时达到最大。

2.2 表观粘度

图 2 为 FR - PA66 在 264℃ 时的 $\lg \eta_a - \lg \gamma_w$ 曲线。由图 2 可知, PA66 和 FR - PA66 均呈现剪切变稀行为, 与 PA66 相比, FR - PA66 在不同剪切速率下呈现出了较高的表观粘性, FR - PA66 的 η_a 随着分子中 BCPPO 含量的增加亦呈现先增大后减小趋势, 当 BCPPO 质量分数为 3% 时, η_a 达到最大。这是由于流体的流动与大分子链的取向时间和松弛时间有关, 当 γ_w 较大时, 流体的取向时间小于松弛时

间, 流体的阻力减小, 流体呈现剪切变稀行为。此外, 高剪切应力下分子链的解缠结作用也会导致 η_a 值减小。

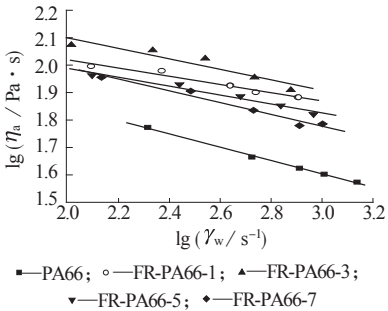


图 2 FR - PA66 在 264℃ 时的 $\lg \eta_a - \lg \gamma_w$ 曲线

2.3 粘流活化能

图 3 为不同剪切应力下 FR - PA66 - 3 的 $\lg \eta_a - 1/T$ 图。由图 3 可见, 所有的曲线都呈现良好的线性关系, 表明 $\lg \eta_a$ 对 $1/T$ 服从 Arrhenius 公式, 用最小二乘法对数据点进行拟合, 从直线的斜率可以得到在某一固定剪切应力下 FR - PA66 的粘流活化能 (E_a)。各剪切应力下所对应的 E_a 列于表 2, 与 PA66 和 PA6 相比, FR - PA66 的 E_a 有所增大^[6]。由于 E_a 反映材料的温敏特性, 其值越大, 表明材料的温敏性越强。FR - PA66 显示了较高的 E_a , 表明其对温度较为敏感, 属温敏材料, 加工时应严格控制加工温度。

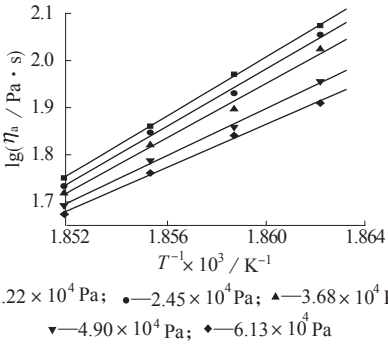


图 3 不同剪切应力下 FR - PA66 - 3 的 $\lg \eta_a - 1/T$ 图

表 2 不同剪切应力下 FR - PA66 - 3 的 E_a 值

项目	τ_w / Pa				
	1.22×10^4	2.45×10^4	3.68×10^4	4.90×10^4	6.13×10^4
$E_a / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	31 226.00	30 294.74	28 735.15	24 875.09	22 782.73

FR - PA66 的 E_a 随着剪切应力的增加而减小, 这就意味着, 随着剪切应力的增加, FR - PA66 的温敏特性降低, 这可以通过适当的增加体系的剪切应力来降低材料的温敏特性。

3 结论

(1) FR - PA66 的非牛顿指数为 0.78 ~ 0.86, 熔

融时呈现剪切变稀行为, 为假塑性流体。

(2) 加入 BCPPPO 后, FR-PA66 的剪切应力、表观粘度随其质量分数的增加而先升高后降低, 当 BCPPPO 质量分数为 3% 时达到最大。

(3) FR-PA66 具有较大的粘流活化能, 属温敏材料, 加工时应严格控制加工温度。

参考文献

- [1] 杨晓峰, 李巧玲, 陈志萍, 等. 新型无卤阻燃 FR-PA66 的制备及表征[J]. 工程塑料应用, 2008, 36(9): 58-61.
- [2] Hu Guosheng, Wang Biaobing, Gao Fengzhen. Investigation on the rheological behavior of nylon 6/11[J]. Materials Science and En-

gineering A, 2006, 426(1-2): 263-265.

- [3] Sombatsompop N, Dantuntee R J. Effects of the actual diameters and diameter ratios of barrels and dies on the elastic swell and entrance pressure drop of natural rubber in capillary die flow[J]. J Appl Polym Sci, 2002, 86(7): 1762-1772.
- [4] 唐旭东, 王伟, 陈晓婷. 阻燃剂双(对羧苯基)苯基氧化膦的合成[J]. 化学试剂, 2005, 27(8): 497-499.
- [5] Dantuntee R, Desai S S, Tantayanon S, et al. Melt rheology and extrudate swell of low-density polyethylene/ethylene-octene copolymer blends[J]. Polymer Testing, 2006, 25(7): 888-895.
- [6] Parrini P, Romanini D, Righi G P. Melt rheology of some aliphatic polyamides[J]. Polymer, 1976, 17(5): 377-381.

STUDY ON RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF CO-POLYAMIDE 66 CONTAINING BIS(4-CARBOXYPHENYL) PHENYL PHOSPHINE OXIDE

Yang Xiaofeng, Li Qiaoling, Chen Zhiping, Yang Yunfeng

(Departments of Chemistry, School of Science, North University of China, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT Co-polyamide 66(FR-PA66) containing bis(4-carboxyphenyl) phenyl phosphine oxide(BCPPPO) was prepared successfully by copolycondensation reaction. The rheological behavior was investigated employing common capillary rheometry. Experimental results indicated that co-polyamide 66 melts were pseudoplastic and exhibited shear thinning behavior with non-Newton exponent changing from 0.78 to 0.86. Both shear stress(τ_w) and apparent viscosity(η_a) of co-polyamide 66 showed an increase initially and a declining trend with the weight fractions increase of BCPPPO at fixed shear rate($\dot{\gamma}_w$). When the (C of BCPPPO was 3wt%, both τ_w and η_a showed their maximum values. In additionally, the apparent viscosity of co-polyamide 66 was sensitive to temperature. Co-polyamide 66 was typical temperature sensitive material.

KEYWORDS bis(4-carboxyphenyl) phenyl phosphine oxide, co-polyamide 66, rheological behavior

CHINAPLAS 2010 国际橡塑展——绿色制造·共塑未来 全力推广绿色橡塑科技的持续发展

由于社会及企业的环保意识不断增强, 节能及环保已成为塑料橡胶行业的发展趋势。据最新报告显示, 全球对生物基塑料(由植物组织分解或衍生)的需求以年均 35.1% 的速度增长, 预计 2013 年将达到 90 万 t。这一迅猛的增长势头源自消费者对环保产品和生物基塑料发展的需求。随着橡塑业及其应用行业对绿色塑料的日益关注, ‘CHINAPLAS 2010 国际橡塑展’将在 2010 年展会期间主办一系列围绕‘绿色制造·共塑未来’为主题的活动。

作为世界领先的塑料橡胶行业信息及技术交流平台, ‘CHINAPLAS 2010 国际橡塑展’将就如何于现在和未来的塑料橡胶行业内实行环保 3 用概念(即减少使用, 物尽其用, 循环再用)展开探讨, 并突显绿色环保概念在实现行业可持续发展的重要性及影响力。‘CHINAPLAS 2010 国际橡塑展’将于 2010 年 4 月 19~22 日在上海浦东的上海新国际博览中心隆重举行, 距 2010 年上海世博会开幕仅两周。届时, 展会将呼应 2010 年上海世博会‘城市·让生活更美好’的主题, 强调绿色塑料橡胶科技是美化城市环境、创造未来美好生活的重要关键之一。

为倡导塑料橡胶行业履行绿色理念, ‘CHINAPLAS 2010

国际橡塑展’将于现场传播绿色信息。展会现场将增设‘绿色加油站’, 用于宣传实用的环保知识、宣扬优秀的环保行为及展示最先进的环保橡塑科技与产品。此外, 2010 年 4 月 19~21 日的‘绿色橡塑行业论坛’将同场举行, 会上将分析全球各地的绿色橡塑科技发展现状, 以及不同用户行业的绿色生产方案及制造环保产品的要求。届时, 来自塑料橡胶行业的专家学者及用户企业代表将受邀发表演讲, 并分享经验, 让与会者更深入了解塑料橡胶及其环境友好的特性, 以及对建立美好生活环境所起到的重要作用。观众可与来自世界各地的绿色橡塑科技供应商及专家共同交流环保资讯。

‘CHINAPLAS 2010 国际橡塑展’展会面积达 15 万 m², 将有来自 35 个国家及地区的 1900 家展商参展, 连同奥地利、加拿大、法国、德国、意大利、日本、英国、美国、我国及我国台湾省 10 个国家及地区的展馆, 携手展示 1900 台橡塑机械、最新原材料及化工。此外, 展会将吸引 7.5 万名专业观众莅临参观及采购, 预计海外观众占 18%, 来自超过 130 个国家及地区。‘CHINAPLAS 国际橡塑展’是亚洲第一、全球第三的塑料橡胶业展览会。

更多详情请访问展会网站: www.ChinaplasOnline.com