

PA6/MMT/SGF 复合材料的流变性能*

蔡梓林 黄汉雄

(华南理工大学机械与汽车工程学院塑料橡胶装备及智能化研究中心, 广州 510640)

摘要 利用毛细管流变仪和动态流变仪分别测试了纯尼龙(PA)6 以及 PA6/蒙脱土(MMT) 和 PA6/MMT/短玻璃纤维(SGF) 复合材料的剪切粘度、复数粘度、储能模量和损耗模量,并用 Han 曲线分析了材料的粘弹特性。结果表明,在低剪切速率下,PA6/MMT 和 PA6/MMT/SGF 复合材料的剪切粘度大于纯 PA6 的剪切粘度;在高剪切速率下,PA6/MMT 和 PA6/MMT/SGF 复合材料剪切粘度低于纯 PA6 的剪切粘度。动态流变测试显示,PA6/MMT/SGF 复合材料在低频区呈类固响应,其储能模量和复数粘度明显提高。Han 曲线表明,PA6/MMT/SGF 复合材料的粘性响应占主导地位。

关键词 尼龙6 蒙脱土 短玻璃纤维 流变性能

尼龙(PA)常用玻璃纤维(GF)进行增强。在 GF 增强 PA 成型制品时 GF 的流动取向会导致制品收缩不均匀和表面粗糙。加入矿物填料可以克服这一现象。M. K. Akkapeddi^[1] 和 M. J. Clifforda 等^[2] 研究了 PA6/蒙脱土(MMT)/GF 复合材料的力学性能,以及 MMT 和 GF 含量、分布对 PA6 力学性能的影响。

对于填料增强的高分子复合材料,填料的尺寸和含量对复合材料的流变性能会产生重要的影响。其流变性能不仅与加工性能密切相关,而且会影响最终制品的力学性能。笔者分别采用毛细管流变仪和动态流变仪对纯 PA6 以及 PA6/MMT 和 PA6/MMT/短 GF(SGF) 复合材料的流变性能进行研究。

1 实验部分

1.1 原材料

PA6: 1030B 型,日本宇部兴产株式会社;

MMT: 北京联科纳米材料有限公司;

SGF: 长度(3.0 ± 1.0) mm, 巨石集团有限公司;

偶联剂: KH-550, 广州君叶偶联剂有限公司。

1.2 仪器与设备

双螺杆挤出机: TSE-20A 型, 南京瑞亚高聚物装备有限责任公司;

动态流变仪: Gemini 200 型, 英国 Bohlin 公司;

毛细管流变仪: Göttfert Rheograph 25 型, 德国 Göttert 公司。

1.3 试样制备

将 PA6 和 MMT 按质量比为 95/5 混合均匀, 经双螺杆挤出机挤出造粒, 制得 PA6/MMT 复合材料。SGF 经偶联剂(含量为 SGF 质量的 1%) 处理后与 PA6/MMT 复合材料混合, 再经双螺杆挤出机挤出

造粒, 制备(PA6/MMT)/SGF 质量配比分别为 90/10 和 70/30 的复合材料。双螺杆挤出机螺杆转速为 40 r/min, 喂料量为 2 kg/h, 机筒温度分别为 220、230、240、250、260℃。利用挤出粒料制备厚度为 1~1.2 mm、直径为 25 mm 的圆形试样。

1.4 性能表征

剪切流变性能采用毛细管流变仪测试, 毛细管直径为 1 mm, 长径比为 30, 剪切速率($\dot{\gamma}$) 范围 10 ~ 1 000 s⁻¹, 测试温度分别为 230、240、250、260℃。

动态流变性能采用动态流变仪测试, 平行板直径为 25 mm, 平行板间距为 1 mm, 扫描频率范围为 0.01 ~ 100 rad/s, 应变为 1%, 测试温度为 230℃。

2 结果与讨论

2.1 剪切流变性能

图 1 是纯 PA6、PA6/MMT 和 PA6/MMT/SGF 复合材料在 230℃ 下的剪切粘度(η) 曲线。

从图 1 可以看出, 纯 PA6 与 PA6/MMT 和 PA6/

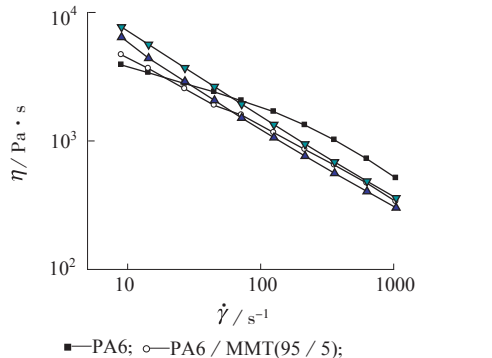


图 1 纯 PA6 与 PA6 复合材料在 230℃ 的 η 曲线

* 国家高技术研究发展计划项目(2009AA03Z115)

收稿日期: 2010-05-20

MMT/SGF 复合材料的 η 曲线均存在一个交点。表 1 列出了不同测试温度下, 纯 PA6 分别与 PA6/MMT 和 PA6/MMT/SGF 复合材料粘度曲线交点处对应的 $\dot{\gamma}$ 。从表 1 可以看出, 随着温度的提高, 交点处 PA6/MMT/SGF 复合材料的 $\dot{\gamma}$ 不断增加; 而 PA6/MMT 复合材料 $\dot{\gamma}$ 先增加后减小。

表 1 纯 PA6 与 PA6 复合材料的 η 曲线交点处

材料	对应的 $\dot{\gamma}$ s ⁻¹			
	温度 /℃			
	230	240	250	260
PA6/MMT(95/5)	20.5	29	21	19
(PA6/MMT)/SGF(90/10)	31.5	37	60	70.5
(PA6/MMT)/SGF(70/30)	60.5	75	102.5	184

在 $\dot{\gamma}$ 范围内, 当 $\dot{\gamma}$ 分别大于 20.5、31.5 和 60.5 s⁻¹ 时, PA6/MMT、(PA6/MMT)/SGF(90/10) 和 (PA6/MMT)/SGF(70/30) 复合材料的 η 均小于纯 PA6 的 η ; 当 $\dot{\gamma}$ 大于 61 s⁻¹ 时, (PA6/MMT)/SGF(90/10) 复合材料的 η 小于 PA6/MMT 复合材料的 η 。根据 J. W. Cho 等^[3] 和 P. G. Joseph 等^[4] 的研究结果, 这种现象可以解释为当 η 较低时, 剪切作用还不足以使 MMT 和 SGF 沿流动方向取向, 二者在纯 PA6 中无规分布, 限制了纯 PA6 分子链的运动, 导致低 $\dot{\gamma}$ 下复合材料的 η 大于纯 PA6 的 η ; 当 $\dot{\gamma}$ 较高时, MMT 和 SGF 在剪切作用下产生取向, MMT 和 SGF 与纯 PA6 大分子间产生滑移, 二者在纯 PA6 中起润滑剂的作用, 导致高 $\dot{\gamma}$ 下 PA6/MMT 和 PA6/MMT/SGF 复合材料的 η 小于纯 PA6 的 η 。

2.2 动态流变性能

图 2 为纯 PA6、PA6/MMT 和 PA6/MMT/SGF 复合材料在 1% 应变下的复数粘度 (η^*) - 频率 (ω) 曲线以及储能模量 (G') - ω 曲线。由图 2 可以看出, 在频率范围内, MMT 和 SGF 的加入使 PA6 的 η^* 和 G' 均有明显提高, 尤其在低频区。从图 2a 可以看出, 当 $\omega < 1$ rad/s 时, 纯 PA6 的 $\eta^* - \omega$ 曲线出现牛顿平台, 加入 MMT 和 SGF 后, 牛顿平台消失, PA6/MMT 和 PA6/MMT/SGF 复合材料的 η^* 成数量级增加。从图 2b 可以看到, 当 $\omega < 0.1$ rad/s 时, PA6/MMT/SGF 复合材料的 G' 变化对 ω 的依赖性降低, 呈现出类固响应。根据 P. G. Joseph 等^[4] 和 R. Krishnamoorti 等^[5] 的研究, 这种类固响应是 MMT 和 SGF 在纯 PA6 基体中形成网络结构的结果。当 MMT 和 SGF 形成网络结构时, MMT 和 SGF 由于空间位阻效应不能自由旋转, 从而表现为低频区的类固响应, 而在材料的粘度表现上, MMT 和 SGF 的加

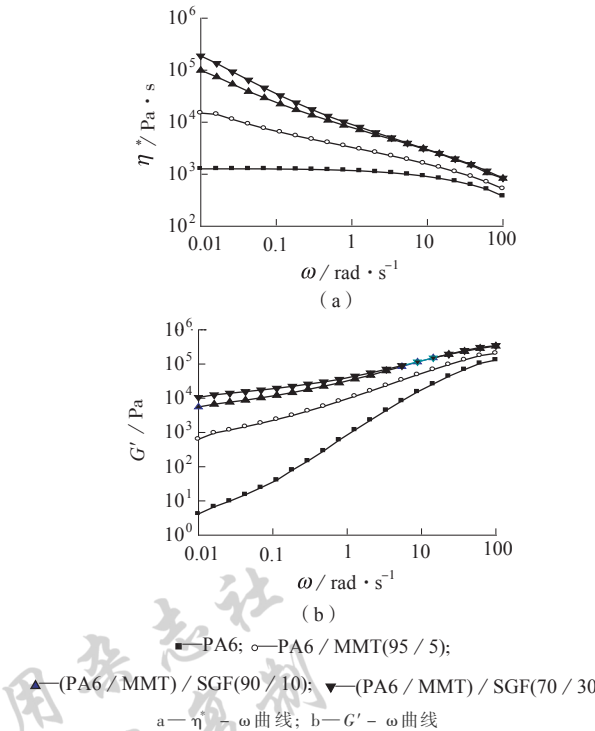


图 2 纯 PA6 和 PA6 复合材料的动态流变曲线

入使复合材料在低频区的 η^* 成数量级增加。

采用 Han 曲线进一步考察材料的粘弹特性。当材料的 Han 曲线位于对角线右边时, 粘性响应占主导地位, 反之则弹性响应占主导地位^[6-7]。图 3 为 230℃ 时纯 PA6 以及 PA6/MMT 和 PA6/MMT/SGF 复合材料的 Han 曲线。由图 3 可知, 加入 MMT 和 SGF 后, 复合材料逐渐由弹性响应占主导地位转变为粘性响应占主导地位。对于纯 PA6, Han 曲线在测试频率范围内基本呈线性关系。含有 SGF 的复合材料在高频区基本符合线性关系, 而在低频区, Han 曲线明显偏离了线性关系, 并出现末端区效应, 且 SGF 含量的增加使末端区效应更加明显。

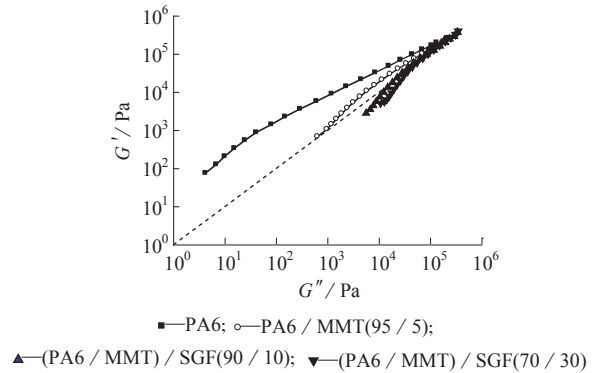


图 3 纯 PA6 与 PA6 复合材料的 Han 曲线

3 结论

(1) 在低 $\dot{\gamma}$ 下, PA6/MMT 和 PA6/MMT/SGF 复

合材料的 η 大于纯 PA6 的 η ; 在高 $\dot{\gamma}$ 下, MMT 和 SGF 在纯 PA6 基体中取向使 PA6/MMT 和 PA6/MMT/SGF 复合材料的 η 小于纯 PA6 的 η 。

(2) 当 ω 小于 1 rad/s 时, 纯 PA6 的 $\dot{\eta} - \omega$ 曲线出现牛顿平台。加入 MMT 和 SGF 后, 当 ω 小于 0.1 rad/s 时, G' 对扫描频率的依赖性降低, 呈现出类固响应。

(3) MMT 和 SGF 的加入改变了复合材料的粘弹特性, 使其由弹性响应占主导地位转变为粘性响应占主导地位。

参考文献

- [1] Akkapeddi M K. Glass fiber reinforced polyamide 6 nanocomposites [J]. Polymer Composites, 2000, 21 (4): 576 - 585.
- [2] Clifforda M J, Tong W. Fiber reinforced nanocomposites: mechani-

cal properties of PA6/clay and glass fibre/PA6/clay nanocomposites [J]. Polymer, 2010, 51 (2): 535 - 539.

- [3] Cho J W, Paul D R. Nylon6 nanocomposites by melt compounding [J]. Polymer, 2001, 42 (3): 1 083 - 1 094.
- [4] Joseph P G, James O W. Steady-state and dynamic properties of concentrated fiber-filled thermoplastics [J]. Polymer Engineering and Science, 1995, 35 (21): 1 670 - 1 681.
- [5] Krishnamoorti R, Giannelis E P. Rheology of end-tethered polymer layered silicate nanocomposites [J]. Macromolecules, 1997, 30 (14): 4 097 - 4 102.
- [6] Lee J K, Han C D. Evolution of polymer blend morphology during compounding in an internal mixer [J]. Polymer, 1999, 40 (23): 6 277 - 6 296.
- [7] 郑玉婴, 王灿耀. MC 尼龙 6/Kevlar 纤维复合材料的动态流变性能 [J]. 高分子材料科学与工程, 2009, 25 (3): 61 - 63.

RHEOLOGICAL PROPERTIES OF POLYAMIDE 6/MONTMORILLONITE/SHORT GLASS FIBER COMPOSITES

Cai Zilin, Huang Hanxiong

(Center of Polymer Processing Equipment and Intellectualization, School of Mechanical and Automotive Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China)

ABSTRACT The shear viscosity, complex viscosity, storage modulus and viscous modulus of pure polyamide 6 (PA6), PA6/Montmorillonite (MMT) and PA6/MMT/short glass fiber (SGF) were determined by capillary rheometer and dynamic rheometer, respectively. Han curve was used to analyse viscoelastic characteristic of these materials. The results of shear rheology test showed that the shear viscosity of PA6/MMT and PA6/MMT/SGF composites was higher than that of pure PA6 at low shear rate, while the shear viscosity of PA6/MMT and PA6/MMT/SGF composites was lower at high shear rate. The results of dynamic rheological test showed that after addition of MMT and SGF, the composites displayed the solid like behavior at low frequency, and the storage modulus and complex viscosity of composites increased significantly. Han curve showed that after addition of MMT and SGF, the viscous response dominated in PA6/MMT/SGF composites.

KEYWORDS polyamide 6, montmorillonite, short glass fiber, rheological property

巴斯夫研发出首款高激光透明度的 PBT

最近, 巴斯夫研发出一款新型聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 产品——Ultradur LUX。该产品能够增加激光焊接的 30% ~ 60% 的透明度。目前市场上尚无这种独一无二的高激光透明度的 PBT。热塑性元件的激光焊接在部分工业应用中已经成为一项标准的加工方式, 能广泛用于汽车工业、粉末合金、电子工业及医疗等下游领域。在激光焊接过程中, 透明度太低会造成焊接的时间增加, 可能导致焊接材料的熔化或者降解。

专家们普遍认为, 按常规而言 PBT 不可用于激光焊接。巴斯夫的研究小组经过多次试验改进的 PBT 材料打破了这一观点。公司表示, 新型 Ultradur LUX 产品, 比市场上其它的 PBT 产品更具透明性。对于某些长波段的激光, 该产品能透过目前 PBT 标准两倍的光线。巴斯夫开发的新产品从提高透明度方面使快速焊接成为可能。

巴斯夫已成功研发黑色激光焊接 PBT、激光焊接尼龙

(PA) 66、黑色激光 PA6 等产品。

(慧网)

拜耳为远程太阳能动力飞机提供创新材料

完全由太阳能驱动的“阳光动力”项目飞机成功地完成了首次夜间飞行。这架超轻型飞机在完成了共计 26 h 的飞行后, 最终按原定计划降落在瑞士帕耶纳空军基地。这是到目前为止首架完全由太阳能驱动的、实现了无燃料昼夜飞行的载人驾驶飞机。此次成功是太阳能驱动飞机迈向环球航行道路上的又一里程碑。作为阳光动力项目的官方合作伙伴, 他们对能用拜耳的创新材料为环保型交通工具做出的进一步积极贡献深感自豪。

下一代太阳能动力飞机所用拜耳材料的比例将大幅提高, 公司正竭尽全力开发更加超轻型的材料。例如, 来自拜耳材料科技的 Baytubes 碳纳米管 (CNT) 能够在保持最轻质量的前提下改进结构部件的强度。到 2013 年, 第二代样机计划将分 5 个阶段进行环球飞行, 每个阶段历时 5 天, 平均飞行速度为 70 km/h。

(化工网)