

尼龙 611/蒙脱土纳米复合材料的流变性能研究

胡国胜 杨 坡 杨云锋 王 炜 王标兵

(中北大学高分子与生物工程研究所, 太原 030051)

摘要 采用毛细管流变仪研究了尼龙(PA) 611 及 PA611/蒙脱土纳米复合材料的流变行为, 并对其 $\lg \dot{\gamma}_w - \lg \tau_w$ 、 $\lg \eta - g \dot{\gamma}_w$ 、 $\lg \eta - 1/T$ 曲线进行了分析。结果表明, PA611 及 PA611/蒙脱土纳米复合材料均为假塑性流体并呈现出切力变稀现象。在恒定剪切速率($\dot{\gamma}_w$)下, 蒙脱土的质量含量(Φ_m)对体系剪切应力(τ_w)和表观粘度(η)的影响相似。PA611/蒙脱土纳米复合材料的粘流活化能随剪切应力的增大而降低, 说明在恒定剪切应力下其可在较宽的温度范围内加工、成型。

关键词 尼龙 611 蒙脱土 纳米复合材料 流变行为

1987 年日本丰田研究发展中心成功制备了尼龙(PA) 6/粘土纳米混杂材料^[1], 与聚合物基体相比, 在几乎不损失冲击强度的情况下, 材料的拉伸强度与拉伸弹性模量、弯曲强度与弯曲弹性模量都有大幅提高。近 20 年来, 尤其是 PA6/蒙脱土材料的发展。PA1010/蒙脱土^[2]、PA11/蒙脱土^[3]、聚苯乙烯/蒙脱土^[4]等一系列纳米复合材料被相继制备出来。PA611/蒙脱土纳米复合材料为笔者所在单位独立研发的一种新型聚合物/粘土复合材料。

流变性能是决定材料成型加工的重要数据, 但国内外对 PA611/蒙脱土纳米复合材料流变性能的研究还是空白, 因此笔者对它的流变性能进行了研究, 研究结果对 PA611/蒙脱土纳米复合材料成型工艺的合理确定及加工具有重要的理论指导意义。

1 实验部分

1.1 原料

11-氨基十一酸: 纯度大于 96%, 中北大学高分子研究所;

己内酰胺: 工业级, 石家庄化纤有限公司;

蒙脱土: 工业级, 浙江宇宏粘土化工有限公司。

1.2 主要仪器设备

流变仪: XLY - II 型, 毛细管直径 $d = 1.0$ mm, 长径比 $L/D = 40$, 入口角为 90° , 故未作 Begley 入口校正, 吉林大学科教仪器厂。

1.3 纳米复合材料的制备

蒙脱土的有机化处理: 先将蒙脱土分散于蒸馏水中, 浸泡 24 h 使其溶胀, 然后再将其高速搅拌成悬浊液, 在 80°C 下, 加入一定量的质子化 11-氨基十一酸, 剧烈搅拌 3 h, 抽滤、洗涤去除氯离子, 真空干燥粉碎过 25 μm 筛, 备用。

在水存在的条件下, 采用本体熔融聚合的方法以己内酰胺为原料制备出 PA6 预聚物, 再将 11-氨基十一酸、PA6 预聚物和经有机化处理的蒙脱土分别按质量比 90/10/0、90/10/1、90/10/3、90/10/5、90/10/8 混合均匀后, 经熔融聚合制得 PA611/蒙脱土纳米复合材料, 分别标记为 0、1、3、5、8。

1.4 流变性能研究

称取 2.5 g 样品装入一定温度的料筒内, 压实, 恒温 10 min, 在恒定负荷下, 将 PA611/蒙脱土纳米复合材料由毛细管挤出, 电子记录仪记录熔体的温度和挤出速度, 计算剪切应力 τ_w : $\tau_w = (\Delta p \cdot R) / 2L$ (Δp 为毛细管两端压力差, Pa; R 为毛细管半径, mm; L 为毛细管长度, mm), 表观剪切速率 $\dot{\gamma}_w$: $\dot{\gamma}_w = 4Q / \pi R^3$ (Q 为体积流量, mm^3/s), 非牛顿指数 n : $n = d(\lg \tau_w) / d\lg \dot{\gamma}_w$, 剪切速率 $\dot{\gamma}_w$: $\dot{\gamma}_w = \dot{\gamma}_w' (3n + 1) / 4n$, 表观粘度 η : $\eta = \tau_w / \dot{\gamma}_w$

2 结果与讨论

2.1 PA611 及 PA611/蒙脱土复合材料的流变曲线

PA611 及其纳米复合材料在 205°C 下的流变曲线见图 1。

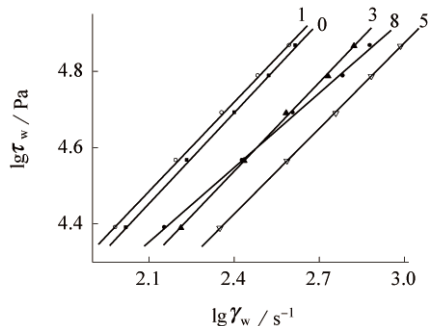


图 1 205°C PA611 及其纳米复合材料的 $\lg \dot{\gamma}_w - \lg \tau_w$ 曲线

从图 1 可看出, $\lg \gamma$ 与 $\lg \tau$ 关系曲线经拟合均呈现良好的线性关系, 这说明 τ 和 γ 符合公式: $\tau_w = K \dot{\gamma}^n$ 。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, 其值在表 1 中列出。

表 1 PA611 及其复合材料在 205℃ 下的 n 和 K

项目	配方编号				
	0	1	3	5	8
n	0.791	0.777	0.776	0.747	0.649
$K/\text{Pa} \cdot \text{s}$	619	714	474	431	976

n 值所反映的非牛顿性, 本质上为表现粘度对剪切力和剪切速率的敏感问题。从表 1 可以看出, 所有的 n 值均小于 1, 这说明 PA611 及其纳米复合材料均为假塑性流体。同时由表 1 也可以看出, 随着蒙脱土含量的增高, 体系的非牛顿指数呈下降趋势, 这说明蒙脱土的加入使得体系的非牛顿性增强。蒙脱土加入后, 硅酸盐片层均匀地分散到 PA611 基体中, 增加了分子间的距离, 减小了大分子间的作用力, 使大分子链向柔性方向发展, 对剪切力敏感, n 值降低^[5]。

从图 1 可见, 当 $\dot{\gamma}$ 恒定时, τ 随着蒙脱土含量的增高而减小, 但当含量达到一定的值后又增加。分析原因可能有三种: 一是当硅酸盐片层均匀分散于 PA611 基体中时, 部分 PA611 链段被“束缚”于硅酸盐片层上, 这些被“束缚”的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; 二是蒙脱土片层在剪切作用下发生取向, PA611 大分子链沿此方向排列, 减小了分子间的作用力; 三是蒙脱土的加入影响了 PA611 基体的分子量, 使复合材料基体的分子量随蒙脱土含量的增加而减小, 分子链间不易发生缠结, 宏观表现为要达到相同的剪切速率仅需较低的剪切应力^[6]。

2.2 熔融粘度

PA611 及其纳米复合材料在 205℃ 下表现粘度随剪切速率的变化曲线如图 2 所示。从图 2 可以看出, PA611 及其纳米复合材料的 η 随着 $\dot{\gamma}$ 的增大而降低, 表现出明显的“剪切变稀”现象。同时, 当蒙脱土加入量低于 1 份时, 体系的粘度较纯 PA611 高, 这是由于少量均匀分散于 PA611 基体中的蒙脱土片层与酰胺基作用, 起到“束缚”聚合物链段作用, 限制其它大分子链段运动并影响大分子缠结点解脱, 使体系粘度升高。当蒙脱土加入量超过 1 份时, 随着蒙脱土加入量的增加, 体系的粘度先降低后升高, 这主要是由于随着蒙脱土含量的增加, PA611

基体中的片层结构增多, 蒙脱土的片层容易发生滑移、取向, 致使体系粘度下降^[7], 蒙脱土含量越高, 这种影响越明显; 而当蒙脱土含量过高(达到 8 份)时, 蒙脱土仍保持原有的聚集状态, 所起到的只是常规填料的作用, 宏观表现为较之其它纳米复合材料具有更高的 η 。

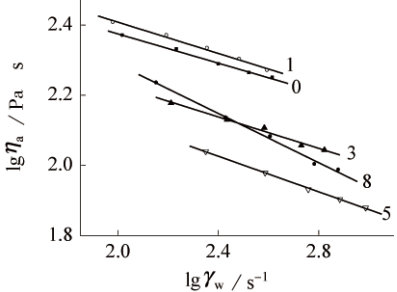


图 2 PA611 及其纳米复合材料的 $\lg \eta_a - \lg \gamma_w$ 曲线

2.3 粘流活化能

在较高温度下, 即 T 高于 T_g 100℃ 以上时, 聚合物熔体内自由体积相当大, 流动粘度的大小主要取决于聚合物分子链本身的结构, 即链段跃迁运动的能力。此时聚合物的粘度与温度的关系可采用 Arrhenius 方程表征: $\lg \eta = \lg A + \Delta E_{\tau_w} / 2.303 RT$, 以 $\lg \eta$ 对 $1/T$ 作图如图 3 所示, 由直线斜率可求得粘流活化能 ΔE , 见表 2。

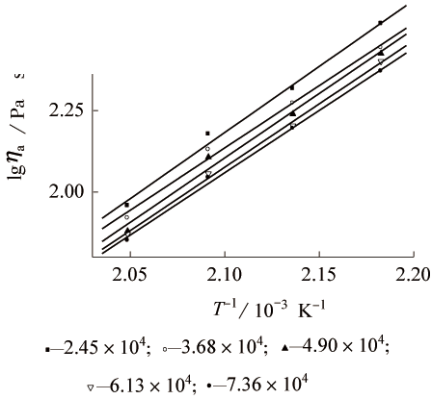


图 3 PA611/蒙脱土(100/3) 纳米复合材料在不同剪切应力下的 $\lg \eta_a - 1/T$ 曲线

表 2 PA611/蒙脱土(100/3) 纳米复合材料在不同剪切应力下的 ΔE

项目	$\tau_w / 10^4 \text{ Pa}$				
	2.45	3.68	4.90	6.13	7.36
$\Delta E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	77.87	76.40	75.85	74.61	73.37

从图 3 可以看出, 各条曲线均符合 Arrhenius 方程且呈现良好的线性, 由图 3 拟合直线的斜率可求得复合材料在不同 τ_w 下的 ΔE 。从表 2 可以看出, PA611/蒙脱土纳米复合材料的 ΔE 随着 τ_w 的增大

而降低。 ΔE 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”运动向前蠕动的单元尺寸^[8]。 ΔE 越高,蠕动单元越大,对温度的敏感性越强。由于剪切破坏了分子链缠结网络的交联点,剪切作用越强,这种破坏效果越显著,分子链之间的相互作用越弱,蠕动单元就越大,表观粘度对温度的敏感性也就越弱,表 2 数据也证明了这一点。综上所述,在恒定剪切应力下 PA611/蒙脱土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。

3 结论

由于蒙脱土片层滑动、取向及对 PA611 大分子链段的限制作用的相互竞争的结果,导致加入少量的蒙脱土使体系的表观粘度增加,但随着蒙脱土含量的进一步增加,体系的表观粘度呈现先降低后升高的变化。在所研究的剪切速率范围内,PA611 及其纳米复合材料均为假塑性流体,其非牛顿指数变化范围为 0.791 ~ 0.649,且非牛顿指数随蒙脱土含量的增高而减小,同时在所有的试样中均发现切力变稀现象。纳米复合材料的粘流活化能随剪切应力的增大而降低,说明在恒定剪切应力下 PA611/蒙脱

土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] Okada A, Kawasumi M. Synthesis and characterization of nylon 6-clay hybrid[J]. Polym Prepr, 1987, 28: 447 - 453.
- [2] Zhang Guosheng, Yan Deyue. Crystallization kinetics and melting behavior of nylon 1010 in nylon 1010-montmorillonite nanocomposites[J]. J Appl Polym Sci, 2003, 88: 2181 - 2188.
- [3] Liu Tianxi, Kian Ping Lim, Wuiwui Chauhari Tjiu, et al. Preparation and characterization of nylon 11/organoclay nanocomposites[J]. Polymer, 2003, 44: 3529 - 3535.
- [4] Zhong Yu, Zhu Zhiyong, Wang Shiqing. Synthesis and rheological properties of polystyrene/layered silicate nanocomposite[J]. Polymer, 2005, 46: 3006 - 3013.
- [5] 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.
- [6] Hu Guosheng, Wang Biaoqing, Gao Fengzhen. Investigation on the rheological behavior of nylon 6/11[J]. Materials Science & Engineering A, 2006, 426: 263 - 265.
- [7] Chao J W, Paul D R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding[J]. Polymer, 2001, 42: 1038 - 1094.
- [8] 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.

INVESTIGATION ON RHEOLOGICAL BEHAVIOR OF NYLON 611/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES

Hu Guosheng, Yang Po, Yang Yunfeng, Wang Wei, Wang Biaoqing

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

ABSTRACT The rheological behaviors of nylon 611 and nylon 611/montmorillonite nanocomposites were investigated using capillary rheometer. The curves of $\lg \gamma_w - \lg \tau_w$, $\lg \eta - g \gamma_w$, $\lg \eta - 1/T$ were obtained. The experimental results showed that both nylon 611 and nylon 611/montmorillonite were pseudoplastic and exhibited shear-thinning behaviors. At a constant shearing rate, the influences of montmorillonite loading on the shearing stress and apparent viscosity were similar. The reduction of the viscous activation energy with the increment of shearing stress indicated that nanocomposites could processed over a wide temperature at a constant shearing stress.

KEYWORDS nylon 611, montmorillonite, nanocomposite, rheology

GE 塑料集团推出新型冷柜专用透明薄膜

GE 塑料集团近期新推出了高性能 Lexan 聚碳酸酯薄膜来防止柜门玻璃起雾,这是 GE 塑料集团 Ecomagination 系列产品的新增产品,该产品目前正在申请专利。晶莹剔透的 Lexan 防雾透明薄膜采用了已获专利技术的防雾涂层,被粘贴在玻璃门表面时,可防止打开柜门时出现冷凝现象。Lexan 防雾透明薄膜不仅可消除影响陈列产品时出现视线的起雾现象,而且可极大地降低能源成本。使用这种新型薄膜可无需对玻璃门进行加热,减少消费者选购产品时打开柜门的次数,而且降低了压缩机加热柜门时的工作负荷。

Lexan 恒温防雾薄膜具有抗擦伤性,可使用标准清洁产品轻松清洁。此外,该薄膜具有背胶,易于安装。这种薄膜

有助于保护玻璃的完整性,当内部玻璃断裂时,可防止玻璃碎溅。另外,零售店与厂商还可在薄膜的涂层一面打印商标与广告,从而使冷冻柜变为展示柜。

(芳)

广州博创机械推出四色注塑机

致力于成为最具创新能力的行业领军者的广州博创机械有限公司,始终把创新摆在第一位,决心改变国产塑机“大而不强”的局面,带领国产塑机向高端突破。博创自行研发了崭新的多色共塑技术,突破了欧洲机垄断专业技术的局面,该系列产品的开发,不仅满足业界对多物料注塑机的需求,并率先制成国内第一系列的欧洲版本多物料注塑机:包括 L 型, V 型,斜放型,三色机和四色机。并制定了第一套质量控制标准及检测标准。

(中化网)