

增容剂含量对 PP/PA11 共混物流变行为的影响

魏莉霞 李迎春 丁正亚 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聚丙烯/尼龙 11 (PP/PA11) 共混物的流变特性。实验结果表明, PP/PA11 共混物为假塑性流体, 在不同温度下, 其非牛顿指数为 0.4 ~ 0.6, 其表观粘度随着增容剂含量的增加而先增加后减小, 当增容剂质量分数为 5% 时, 表观粘度达到最大值, 增容剂的加入使体系的粘流活化能减小, 熔体的流变性受温度的影响较小。

关键词 聚丙烯/尼龙 11 共混物 流变行为 表观粘度

聚丙烯 (PP) 是一种价格低廉、综合性能良好且应用非常广泛的塑料品种, 但其热变形温度、低温冲击强度较低, 同时 PP 又是一种非极性聚合物, 分子链上不含有极性基团, 因而其相容性、粘结性、染色性和抗静电性不佳, 特别是与其它多数聚合物及无机填料不能有效地共混, 极大地限制了 PP 向塑料工程及其它方面的发展。而 PP/尼龙 11 (PA11) 共混物因为综合了 PP 和 PA11 的优异性能, 克服了二者固有的缺点, 可以提高材料的耐冲击性、耐热性、耐磨性、着色性、耐水性, 并能改善尺寸和形状的稳定性和加工性能而成为研究的热点。但二者因极性不同而导致相容性较差, 因此需加入增容剂以增加其相容性。笔者研究了增容剂含量对 PP/PA11 共混物流变行为的影响, 以合理确定 PP/PA11 共混物的成型工艺条件, 保证产品质量。

1 实验部分

1.1 原材料

PA11: 粒料, 法国 Atochem 公司;

PP: T30S, 熔体流动速率为 3.0 g/10 min (230 °C, 2.16 kg), 齐鲁石化股份有限公司;

马来酸酐接枝 PP (PP-g-MAH): CMG9801, 上海日之升新技术发展有限公司。

1.2 设备、仪器

毛细管流变仪: XLY-Ⅱ型, 毛细管直径为 1.0 mm, 长径比 (L/D) 为 40, 入口角 90°, 不作入口校正, 吉林大学科教仪器厂。

1.3 实验步骤

将 PA11 置于真空干燥箱中于 80 °C 干燥 10 h, PP-g-MAH 于 80 °C 干燥 5 h。按一定比例将 PP、PA11、PP-g-MAH 混匀后在同向双螺杆挤出机中熔融共混, 挤出, 造粒。螺杆转速为 80 r/min, 挤出温度为 190 ~ 205 °C。然后将粒料放入 80 °C 的真空干

燥箱中干燥 12 h, 放入干燥器备用。将称量好的粒料 (2.5 ~ 3.0 g) 装入一定温度的料筒中, 压实, 恒温 10 min, 然后在恒负荷下将 PP/PA11 熔体从毛细管中挤出, 电子记录仪自动记录挤出速度和温度。

2 数据处理

根据熔体流经圆形毛细管中流动力的平衡原理得到剪切应力 (τ)、剪切速率 ($\dot{\gamma}$)、表观粘度 (η) 的计算公式如下:

$$\tau = \Delta P \times R / 2L \quad (1)$$

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

$$\eta = \tau / \dot{\gamma} \quad (3)$$

式中: P ——毛细管两端压力差, Pa;

L, R ——分别为毛细管的长度和半径, mm;

Q ——流经毛细管的体积流量, mm^3/s 。

根据幂律公式 $\tau = K \dot{\gamma}^n$, 以 $\lg \tau - \lg \dot{\gamma}$ 作图得一条直线, 其斜率为非牛顿指数 n :

$$n = \frac{d(\lg \tau)}{d(\lg \dot{\gamma})} \quad (4)$$

由于聚合物的表观粘度 η 与温度 T 的关系服从 Arrhenius 定律, 即:

$$\lg \eta = \lg A + \frac{\Delta E_{\eta}}{2.303RT} \quad (5)$$

式中: E_{η} ——粘流活化能, kJ/mol;

A ——与结构有关的常数;

R ——气体常数。

以 $\lg \eta$ 对 $1/T$ 作图, 由直线斜率可得粘流活化能^[1]。

3 结果与讨论

3.1 PP/PA11 共混物的 $\lg \tau - \lg \dot{\gamma}$ 曲线

图 1 示出 PP/PA11 共混物在 215 °C 的 $\lg \tau -$

$\lg \dot{\gamma}$ 曲线。由图 1 可以看出,在一定剪切速率范围内,所得的曲线呈现良好的线性关系。加入不同含量的增容剂并不能改变共混体系的假塑性特征。在同一剪切速率下,随着增容剂含量的增加,所需的剪切应力先增加后减小,当增容剂质量分数为 5% 时,所需剪切应力最大。

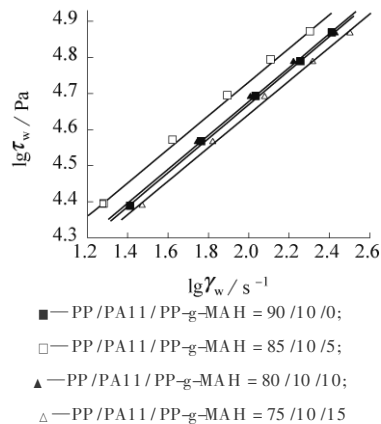


图 1 PP/PA11 共混物的 $\lg \tau_w - \lg \dot{\gamma}_w$ 曲线

3.2 表观粘度

图 2 示出 PP/PA11 共混物在 215℃ 的 $\lg \eta - \lg \dot{\gamma}$ 曲线。从图 2 可以看出,共混物的表观粘度均随剪切速率的升高而降低,说明 PP/PA11 共混物对剪切速率较为敏感。随着增容剂含量的增加,体系的表观粘度先增加后降低,当增容剂质量分数为 5% 时,表观粘度达到最大值。这主要是因为 PA11 分子链的端氨基与 PP-g-MAH 的酸酐基发生化学作用,形成了一种空间网状结构,宏观上表现为粘度增加,当增容剂含量超过一定值后,未反应的增容剂增加,使得体系粘度下降^[2-3]。

表观粘度随剪切速率的升高而降低的原因是,在流动过程中分子链构象会发生变化,分子链一方面滑动,一方面松弛收缩,这两方面都要受到阻力。当剪切速率增大时,流动时间比松弛时间短,来不及松弛收缩或已经取向的分子链只收缩了一部分,从而减小了由收缩产生的阻力^[4];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,解缠结的速率逐渐增加,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^[5]。

3.3 非牛顿指数 n

表 1 列出 PP/PA11 共混物的非牛顿指数 (n)。从本质上讲, n 值所反映的是表观粘度对剪切应力

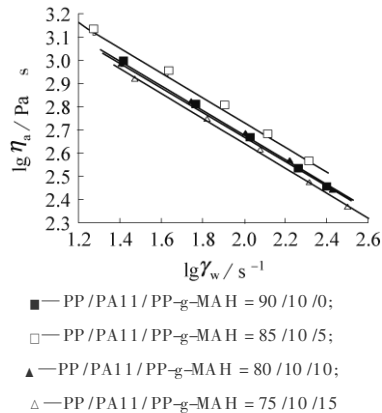


图 2 PP/PA11 共混物的 $\lg \eta_a - \lg \dot{\gamma}_w$ 曲线

表 1 PP/PA11 共混物的非牛顿指数

PP-g-MAH 质量分数 / %	T / °C			
	185	195	205	215
0	0.5689	0.5011	0.4914	0.4716
5	0.5069	0.4836	0.4842	0.4663
10	0.4885	0.4742	0.4767	0.4697
15	0.4789	0.4711	0.4729	0.4632

或剪切速率的敏感程度。从表 1 可以看出,共混物的 n 值随着温度的升高而减小,在各个温度下随增容剂含量的增加,体系的非牛顿指数呈下降趋势,这说明增容剂的加入使体系的非牛顿性增强。这主要是因为加入增容剂后,分子间缠结点增多,受剪切作用时的解缠结效应也更显著,因而对剪切作用比较敏感。另外,聚合物中分子量低的部分可以起到内增塑作用,降低了熔体的表观粘度对剪切力的敏感程度^[6]。

3.4 粘流活化能

图 3 示出 PP/PA11 共混物在恒定剪切应力下的 $\lg \eta - 1/T$ 曲线。从图 3 可以看出,PP/PA11 共混物的粘流活化能与温度的关系均符合 Arrhenius 方程。从直线的斜率可以计算出粘流活化能 ΔE_η ,

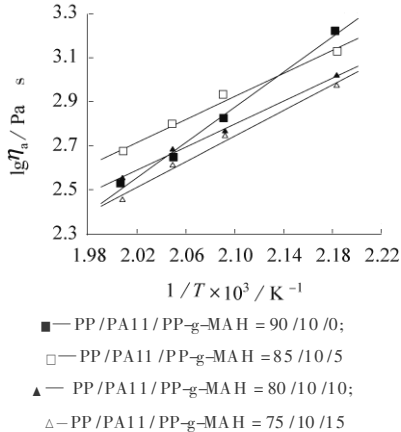


图 3 PP/PA11 共混物的 $\lg \eta_a - 1/T$ 曲线

它的大小反映了熔体表观粘度对温度的敏感程度, 本质上反映了大分子作“蚯蚓式”运动向前蠕动的尺寸。 ΔE_{η} 越高, 蠕动单元越大, 对温度的敏感程度越强^[7]。

表 2 列出 PP/PA11 共混物的粘流活化能。从表 2 可以看出, 未加增容剂的体系的 ΔE_{η} 明显比加入增容剂体系的 ΔE_{η} 大, 这说明加入增容剂后, 表观粘度对温度的敏感性下降, 在恒定剪切应力下可以在较宽的温度范围内获得较稳定的流动, 故有利于控制工艺条件, 易于成型加工。

表 2 PP/PA11 共混物的粘流活化能 ΔE_{η} kJ/mol

PP-g-MAH 质量分数 / %	τ_w / MPa				
	49.0	73.5	98.0	122.6	147.1
0	60.527	79.917	76.194	78.490	80.925
5	47.370	50.089	48.959	49.457	49.859
10	46.049	50.376	48.423	51.219	50.663
15	52.00	52.482	54.206	55.737	44.134

4 结论

(1) PP/PA11 及 PP/PA11/PP-g-MAH 共混物均为典型的假塑性流体, 其非牛顿指数随着温度的升

高而减小。

(2) 加入增容剂以后, 体系的表观粘度对温度的敏感程度下降, 可在较宽的温度范围内进行加工成型。在增容剂质量分数为 5% 时, 体系的表观粘度达到最大值。

参考文献

[1] 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: 261 - 276.

[2] 李笃信, 贾德民, 郭宝青. PP-g-DBM 增容 PP/PA6 共混物性能的研究 [J]. 工程塑料应用, 2003, 28(8): 31 - 33.

[3] 张良均, 童身毅, 王勇平, 等. PP-g-MAH 增容 PP/PA6 的形态结构与流变性能 [J]. 合成树脂及塑料, 2003, 20(2): 46 - 49.

[4] 王建华, 唐薰, 陈小敏, 等. PA6 粘土纳米复合材料的流变性能 [J]. 合成纤维工业, 2002, 25(6): 25 - 28.

[5] 马晓燕, 梁国正, 曹中林, 等. 粘土与弹性体改性聚丙烯复合材料的流变性研究 [J]. 中国塑料, 2004, 18(6): 37 - 39.

[6] 曾继军, 李育英, 何嘉松. 茂金属聚乙烯的流变性与加工性 [J]. 高分子学报, 2000(1): 69 - 73.

[7] 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.

EFFECT OF COMPATIBILIZER CONTENT ON RHEOLOGICAL BEHAVIOUR OF PP/PA11 BLENDS

Wei Lixia, Li Yingchun, Ding Zhengya, Hu Guosheng

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

ABSTRACT The rheological behaviour of PP/PA11 blends was studied by using rheometer. The results showed that PP/PA11 blends were pseudoplastic fluid, the non-Newtonian indexes were in the range of 0.4 ~0.6 at different temperatures and the apparent viscosity increased with the initial addition of compatibilizer and then decreased, when the content of compatibilizer was 5%, the apparent viscosity reached maximal value. Meanwhile, the addition of compatibilizer resulted in a reduction of the apparent viscous activation energy, which reflected that the influence of temperature on rheological behaviour was slight.

KEYWORDS PP/PA11 blend, rheological behaviour, apparent viscosity

源发公司打破技术封锁, 独立研发高科技隔热条

武汉市源发塑料制品有限公司不久前生产出 PA66GF25 聚合物合金隔热条。经武汉源泰铝业和长沙经阁等客户试用, 一致认为该产品技术性能可靠, 特别是线膨胀系数和热变形温度指标超过国外同类型产品, 完全可以替代进口产品。该公司生产工艺独特, 利用国内现有挤出型材技术, 对国内通用单螺杆挤出机螺杆、机筒大胆进行改造, 采用两步快速成型法替代传统的挤压硬顶生产出该产品。目前该产品研究项目已被列为国家火炬计划项目、武汉市创新基金项目。

(刘共华)

年产 300 吨抗氧剂 KY-1330 工业示范装置

在京顺利投产

日前, 山西省化工研究院与中石化催化剂北京燕山分公司联合完成的年产 300 吨抗氧剂 KY-1330 工业示范装置

在北京顺利投产。

抗氧剂 1330 属于耐抽出型受阻酚抗氧剂, 极性小, 挥发性低, 耐热水抽出, 抗热氧稳定性好, 主要应用领域为聚烯烃及各种通用和工程塑料制品, 特别适用于 PP-R 管材、PP 纤维(丙纶)等要求高加工温度和高耐抽出的制品, 旨在抑制聚合物材料的热氧老化, 提高制品的加工稳定性和长期热稳定性。本项目采用两步法合成工艺, 过程合理, 产品性能稳定, 总体技术达到了国际先进水平。产品经化学工业助剂产品质量监测中心等权威机构检测和上海石化股份公司塑料事业部、北京燕山石化树脂应用研究所等用户单位的应用性能评价, 性能达到了国外同类产品的指标。

抗氧剂 KY-1330 市场前景广阔, 年产 300 吨工业示范装置的投产为来年年产 1000 吨装置的建设奠定了坚实的基础。

(王克智)