

嵌段共聚 PA6/11 的流变性能研究

马忠平 高凤珍 王标兵 胡国胜

(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嵌段共聚酰胺(PA6/11)的流变行为。结果表明, 该嵌段共聚 PA6/11 为假塑性流体, 其在 210 ~ 240℃范围内的非牛顿指数为 0.55 ~ 0.62, 其表观粘度随着剪切速率和剪切应力的增加而减小; 随着剪切应力的增加, 嵌段共聚 PA6/11 的粘流活化能降低, 熔体流变特性受温度影响较小, 易成型加工。

关键词 嵌段共聚酰胺 6/11 流变性能 表观粘度

尼龙 11 (PA11) 是一种性能优良的工程塑料^[1], 但是单一组分的 PA11 远不能满足应用需求, 加之其昂贵的价格一直限制着其发展空间。为了拓宽 PA11 的应用领域及降低其价格, 可通过化学方法对 PA11 进行改性, 笔者采用己内酰胺预聚物和 11-氨基十一酸预聚物经熔融共缩聚制得性能优良的嵌段共聚 PA6/11。嵌段共聚破坏了均聚 PA 的结构规整性, 导致其流变行为与均聚 PA 的有所不同。有关嵌段共聚 PA6/11 流变性能的研究在国内外尚未见报道, 笔者采用毛细管流变仪研究了这种嵌段共聚 PA6/11 的流变性能, 以期为该材料的合成工艺的改进、成型加工及应用提供依据。

1 实验部分

1.1 原材料

己内酰胺: 石家庄化纤有限责任公司;

11-氨基十一酸: 自制。

1.2 主要仪器、设备

毛细管流变仪: XLY - II 型, 直径 1.0 mm, 长径比 40, 入口角 90°, 吉林大学科教仪器厂。

1.3 样品制备

将己内酰胺和 11-氨基十一酸分别经熔融缩聚得到 PA6 预聚物和 PA11 预聚物, 再将这两种预聚物按一定的质量比加入聚合釜内, 聚合后按需要充 N₂ 出料, 再经铸带头、水槽冷却、切粒而得嵌段共聚 PA6/11 粒料。将所得粒料在 80℃真空干燥 12 h, 冷却至室温, 置于干燥皿中备用。

1.4 实验方法

称取 2 g 左右的样品, 将它装入已预设温度的料筒内压实, 恒温 10 min, 在恒定负荷下将嵌段共聚 PA6/11 由毛细管内挤出, 电子记录仪自动记录下熔体温度和挤出速率。

1.5 数据处理

由熔体流经圆形毛细管时的流动力平衡原理

得:

$$\tau_w = (\Delta P \times r) / 2L \quad (1)$$

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

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

式中: τ_w ——剪切应力, MPa;

ΔP ——毛细管两端压力差, MPa;

L, r ——毛细管的长度和半径, mm;

$\dot{\gamma}_w$ ——剪切速率, s⁻¹;

Q ——流经毛细管的体积流量, mm³/s;

η ——表观粘度, Pa · s。

根据幂律公式 $\tau_w = K \dot{\gamma}_w^n$, 以 $\lg \tau_w - \lg \dot{\gamma}_w$ 作图得一直线, 其斜率即为非牛顿指数(n), 截距即为熔体稠度(K)。聚合物的表观粘度 η 与温度 T 的关系服从 Arrhenius 定律:

$$\eta = A \cdot \exp \frac{\Delta E_a}{RT} \quad (4)$$

式中: A, R ——常数;

ΔE_a ——粘流活化能, kJ/mol。

以 $\lg \eta$ 对 $1/T$ 作图, 由直线斜率可得粘流活化能。由于毛细管长径比较大, 可以不作入口校正。

2 结果与讨论

2.1 流变曲线

嵌段共聚 PA6/11 在不同温度下的流变曲线见图 1。

由图 1 可看出, 所有曲线均呈现良好的线性关系。随着剪切速率增加, 剪切应力也增加; 在剪切应力相同的条件下, 温度越高, 剪切速率越大。这是因为在熔融状态下流动是由分子链段抵消无规运动进行跃迁, 而决定跃迁速率的因素是跃迁能与周围的自由体积。增大剪切应力可使跃迁能力增强, 升高温度可使自由体积增大, 从而剪切速率也增大。

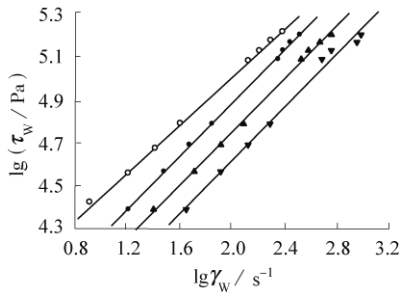


图 1 嵌段共聚 PA6/11 在不同温度下的流变曲线

2.2 表观粘度

图 2 为嵌段共聚 PA6/11 的表观粘度随剪切应力或剪切速率的变化曲线。

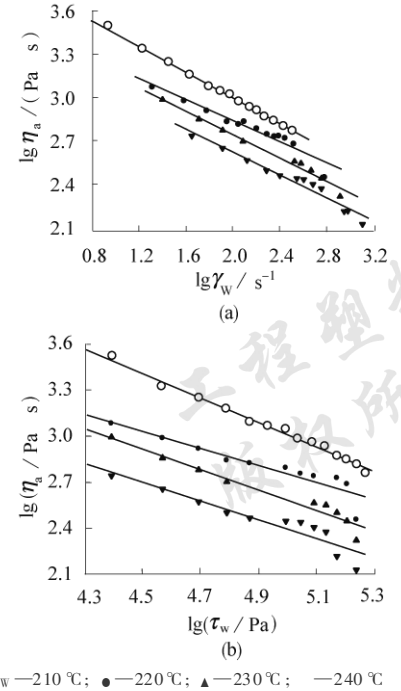


图 2 嵌段共聚 PA6/11 的表观粘度随剪切应力或剪切速率的变化曲线

从图 2 可见,嵌段共聚 PA6/11 的表观粘度随着剪切应力或剪切速率的增大而降低,这是非牛顿流体的“切力变稀”现象,流体表现出假塑性特征。这是因为:一方面 PA6 预聚体的加入使 PA11 链段的规整性降低^[2];另一方面,由于在流动过程中分子链构象会发生变化,分子链在滑动、取向的同时发生松弛或收缩,这两种作用是有阻力的。所以当剪切应力或剪切速率增大时,熔体的流动时间比松弛时间短,致使大分子链来不及完全松弛就发生收缩,减小了收缩所产生的阻力,使表观粘度降低。此外,当剪切应力或剪切速率增大时,影响流动的大分子

缠结点被解除和破坏增多,而缠结的重建越来越少,缠结点浓度的降低也使表观粘度相应地降低^[3],所以表现出假塑性的“切力变稀”流动特征。

2.3 非牛顿指数

根据描述假塑性和膨胀性非牛顿流体的流变行为的幂律方程,对图 1 中的 $\lg \tau - \lg \dot{\gamma}_w$ 曲线进行最小二乘法拟合,可以得到系列线性良好的直线(拟合度均高于 0.99),从拟合直线的斜率和截距可分别求出不同温度下嵌段共聚 PA6/11 的非牛顿指数 (n) 和熔体稠度 (K),结果列于表 1。

项 目	温度 / °C			
	210	220	230	240
n	0.558 31	0.619 66	0.619 98	0.620 74
$K/\text{Pa} \cdot \text{s}$	7 730	4 433	3 251	2 390

从表 1 可以看出,嵌段共聚 PA6/11 的非牛顿指数都小于 1,进一步表明该共聚物是假塑性流体。非牛顿指数值所反映的非牛顿本质上为表观粘度对剪切力和剪切速率的敏感程度^[4]。非牛顿指数值离整数 1 越近,其流动行为偏离牛顿性流体的程度越小,则呈牛顿性越明显。从表 1 还可看出,温度升高时熔体稠度减小,非牛顿指数增大,熔体的非牛顿性减小,这说明表观粘度对剪切应力和剪切速率的敏感程度随温度的升高而减弱。

2.4 粘流活化能

粘流活化能是高分子链流动时用于克服分子间作用力以便更换位置所需的能量,也就是每摩尔运动单元流动时所需要的能量。根据 $\lg \eta - 1/T$ 曲线可知,粘流活化能的高低反映了聚合物对温度的敏感性,而控制温度是调节聚合物熔体流动性的重要手段^[5],可为材料的加工提供依据。图 3 为嵌段共聚 PA6/11 在不同剪切应力下的 $\lg \eta - 1/T$ 曲线。

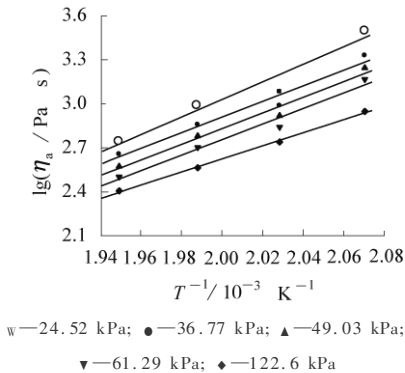


图 3 嵌段共聚 PA6/11 在不同剪切应力下的 $\lg \eta - 1/T$ 曲线

由图 3 可知,嵌段共聚 PA6/11 的表观粘度与温度服从 Arrhenius 定律。随着温度的升高,熔体的自由体积增加,链段活动能力增强,分子间相互作用力减弱,使聚合物的流动性增强,熔体的表观粘度随温度的升高以指数关系降低^[6]。由图 3 的线性拟合直线斜率可求出不同剪切应力下的粘流活化能 ΔE_{τ} , 结果列于表 2。

表 2 嵌段共聚 PA6/11 在不同剪切应力下的粘流活化能

项 目	τ_w / kPa				
	24.52	36.77	49.03	61.29	122.6
$\Delta E_{\tau} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	114.839	102.145	102.444	101.591	85.432

从表 2 可以看出,嵌段共聚 PA6/11 的粘流活化能随着剪切应力的增大而降低。而粘流活化能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。粘流活化能越高,蠕动单元越大,则对温度的敏感性越强。这说明该嵌段共聚 PA6/11 随着剪切应力的增大,对温度的敏感性降低。在较高的剪切应力下可在较宽的温度范围内获得较稳定的流动,故易于成型加工。

3 结论

(1) 嵌段共聚 PA6/11 的剪切应力随剪切速率

增加而增大,表观粘度随着剪切速率或剪切应力的增加而减小,表现出非牛顿流体即假塑性流体的特征——“切力变稀现象”。

(2) 随着温度的升高,嵌段共聚 PA6/11 的熔体稠度减小,非牛顿指数增大,其流动行为偏离牛顿流体的程度减小,即呈牛顿性更明显。

(3) 嵌段共聚 PA6/11 的粘流活化能随着剪切应力的增大而降低。随着剪切应力的增大,嵌段共聚 PA6/11 对温度的敏感性降低,在较高的剪切应力下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 郝永莉,胡国胜.尼龙 11 的性能、合成及应用.化工科技,2003,11 (6):54

2 Subiman G, Asish K B, Dipak K, et al. Melt rheology of segmented polyamides: Effect of block molecular weight. Journal of Applied Polymer Science, 1999, 71: 1 739

3 向海波,徐伟建,王建华,等.不同相对分子质量的尼龙 6 流变性能研究.合成纤维工业,2003,26(4):30

4 朱仲祺,庄银凤,罗建庆.共聚酰胺 6/66/1010 的流变性能研究.高分子材料科学与工程,1996(12):106

5 徐佩弦.高聚物流变学及其应用.北京:化学工业出版社,2003.

6 刘民英,赵清香,王玉东,等. PF-Ⅱ 尼龙流变行为研究.高分子材料科学与工程,1997,13(2):129

STUDY ON RHEOLOGICAL PROPERTIES OF BLOCK COPOLYAMIDE 6/11

Ma Zhongping, Gao Fengzhen, Wang Biaobing, Hu Guosheng

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

ABSTRACT The rheological properties of block copolyamide 6/11 were studied by means of rheometer. The results showed that this block copolyamide 6/11 was pseudoplastic fluid. The non-Newtonian indexes were in the range of 0.55 – 0.62 within 210 – 240℃. The apparent viscosity decreased with the increase of shear stress. Moreover, the activation energy of flow melt of block copolyamide 6/11 decreased with the increase of shear stress, temperature had little influence on characteristics of melt and the block copolymer was easy to process.

KEYWORDS block copolyamide 6/11, rheological property, apparent viscosity

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志社将在《工程塑料应用》杂志和工程塑料网站(www. epa1973. com) 上开设“技术转让与合作”栏目,以便买卖双方有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等各方面。

《工程塑料应用》是中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿! 投稿时请提供所发布信息真实性证明,并加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

电话: 0531 – 85878057 传真: 0531 – 85947355

E-mail: epa@epa1973.com

《工程塑料应用》杂志社