

PA1010/纳米橡胶/POE-g-MAH 共混物的流变性能研究*

何素芹 陈 红 朱诚身 郭建国

(郑州大学材料工程学院, 郑州 450052)

摘要 用高压毛细管流变仪研究了 PA1010/纳米橡胶/POE-g-MAH 共混物的流变性能。结果表明,在 240 ~ 270℃及剪切速率 100 ~2500 s⁻¹时,熔体为假塑性流体。加入纳米橡胶明显地降低了共混物熔体的非牛顿指数,并且使尼龙 1010 的粘流活化能较大幅度地降低,但橡胶含量增加对粘流活化能影响不明显。随着橡胶含量的增加,熔体的粘度逐渐增大,橡胶含量为 15% 时达到最大值。

关键词 尼龙 1010 纳米橡胶 POE-g-MAH 共混物 流变性能

尼龙 1010(PA1010) 是我国特有的工程塑料,具有独特的可延展性、优良的自润滑性和耐磨性,尺寸稳定性好,成型加工容易。但 PA1010 在低温及干态下的冲击性能较差,为此人们通过加入橡胶改善其韧性,并且做了较多工作^[1~4]。近年来,纳米橡胶以其独特的增韧效果已成为研究的热点^[5~7]。郑州大学材料工程学院用纳米橡胶与 PA1010 共混,制备出一系列的 PA1010/纳米橡胶复合体系,得到了韧性较好的复合材料。为合理确定 PA1010/纳米橡胶/马来酸酐接枝(乙烯/辛烯) 共聚物(POE-g-MAH) 共混物的成型加工条件及配方,笔者研究了其流变性能。

1 实验部分

1.1 原材料

PA1010: $\eta = 2.2$, $T_m = 207^\circ\text{C}$, 江苏省杜邦兴达(无锡) 单丝有限公司;

纳米橡胶: VP301 型, 中国石化北京化工研究院;

POE-g-MAH: 接枝率 0.8%, 北京北化高科新技术有限公司。

1.2 仪器与设备

高压毛细管流变仪: HAAKE - II 型, $L/D = 40$, 德国 HAAKE 公司;

双螺杆挤出机: TE - 34 型, 化学工业部化工机械研究院挤出机械研究所;

真空干燥箱: PZF - 6050 型, 上海精宏实验设备有限公司。

1.3 共混物的制备及性能测试

PA1010/纳米橡胶/POE-g-MAH 共混物的配比见表 1。各组分混合均匀后,经双螺杆挤出机挤出造粒,然后在真空干燥箱内将各样品于 90℃干燥 24 h,取适量样品在流变仪上进行测试。

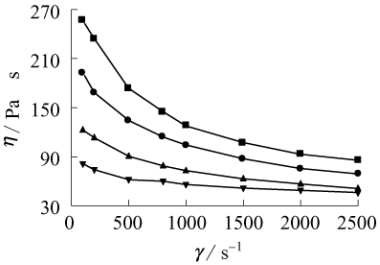
表 1 PA1010/纳米橡胶/POE-g-MAH 共混物的配比 份

组 分	样 品				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
PA1010	100	95	90	85	80
纳米橡胶	0	5	10	15	20
POE-g-MAH	10	10	10	10	10

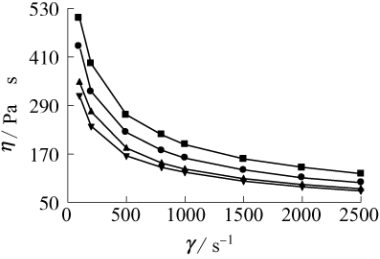
2 结果与讨论

2.1 剪切速率对表观粘度的影响

图 1 为 1[#]和 3[#]样品剪切速率($\dot{\gamma}$)对表观粘度的(η)的影响曲线(2[#]、4[#]和 5[#]样品的 $\eta \sim \dot{\gamma}$ 曲线也具有相似规律)。从图 1 可以看出,表观粘度随剪切速率的增大而逐渐减小,在较小剪切速率时粘度降



(a)



(b)

■—240℃; ●—250℃; ▲—260℃; ▼—270℃
a—1[#]样品; b—3[#]样品

图 1 剪切速率对表观粘度的影响

* 教育部留学回国人员科研启动基金项目、河南省杰出人才创新基金项目

收稿日期: 2005-01-20

低幅度较大,而在大剪切速率时粘度降低的幅度变缓,即熔体表现为假塑性。共混物的表观粘度随剪切速率增大而降低的主要原因是,在流动过程中分子构象发生变化,分子链一方面滑移取向,一方面松弛收缩,这两方面都要受到一定的阻力。当剪切速率增大时,分子链滑移比松弛快,分子链来不及松弛收缩或已取向的分子链只收缩了一部分,从而减小了由收缩所产生的阻力,所以表观粘度降低。此外,剪切速率的增大会使影响流动的分子链缠结点解脱,这也是表观粘度降低的原因之一^[8]。

2.2 非牛顿指数

共混物的流变性能应满足 Ostwald - DeWaele 方程: $\eta = K \dot{\gamma}^{n-1}$, 从 $\ln \eta - \ln \dot{\gamma}$ 直线的斜率和截距可以求出非牛顿指数(n)和熔体稠度(K)。非牛顿指数本质上反映出表观粘度对剪切应力的敏感性。图 2 为 3[#]样品的 $\ln \eta - \ln \dot{\gamma}$ 曲线。从图 3 可看出, $\ln \eta$ 与 $\ln \dot{\gamma}$ 呈现较好的线性关系,也就是说,在所测试的剪切速率范围内符合幂律定律。由此求得的几种样品的非牛顿指数与温度的关系见表 2。从表 2 可以看出,对于同一样品,温度升高,非牛顿指数增加,即非牛顿性减弱。而在同一温度下,纳米橡胶的加入使熔体的非牛顿指数明显降低,且随着纳米橡胶含量的增加,非牛顿指数降低的趋势减缓,即纳米橡胶增加了共混物的非牛顿性。

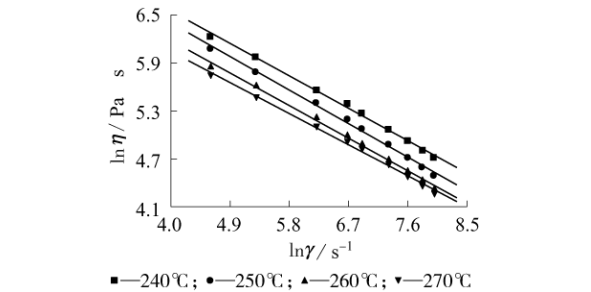


图 2 3[#]样品 $\ln \eta$ 与 $\ln \dot{\gamma}$ 的关系

温度 / °C	非牛顿指数				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
240	0.64	0.58	0.55	0.50	0.50
250	0.68	0.60	0.53	0.48	0.47
260	0.72	0.61	0.55	0.50	0.50
270	0.83	0.64	0.57	0.49	0.52

样品的熔体稠度与温度的关系见表 3。稠度反映的是熔体粘度的大小,其值越大,熔体越粘。对于同一样品,温度越高,稠度值越小;而在同一温度下,随着橡胶含量的增加,稠度值逐渐增大,橡胶含量 15% 时出现最大值,然后稍有降低。这可能是纳米

橡胶的含量增加到一定程度后,共混物的微观结构发生了改变,具体原因有待继续研究。

表 3 样品的熔体稠度与温度的关系

温度 / °C	稠 度				
	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
240	1.47	2.77	4.24	6.70	6.15
250	0.92	2.05	3.89	6.29	6.21
260	0.47	1.63	2.96	4.58	4.19
270	0.19	1.15	2.37	4.56	3.56

2.3 表观粘度对温度的依赖性

图 3 是剪切速率为 1 000 s⁻¹ 时的 $\eta \sim T$ 曲线。从图 3 可以看出,在一定的剪切速率下,各样品的表观粘度均随温度的升高而逐渐降低。橡胶含量较少 ($\leq 5\%$) 时表观粘度随温度的升高基本呈线性降低;当橡胶含量较高时,温度低于 260 °C 时 $\eta \sim T$ 呈直线,温度继续升高,粘度降低趋势变缓。表观粘度随温度升高而降低的原因是随着温度的升高,分子的热运动加强,分子链更容易发生相互滑移,分子链间的“缠结点”也更容易解开,宏观上表现为流动性的改善。

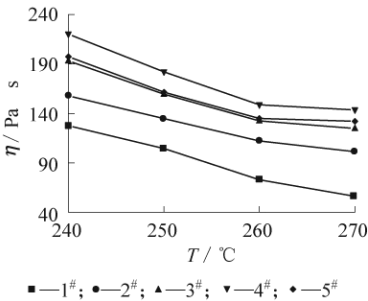


图 3 表观粘度与温度的关系

2.4 共混物的粘流活化能

对大多数聚合物来说,当熔体温度远高于玻璃化转变温度时,它们的表观粘度与温度的关系可近似地满足 Arrhenius 方程:

$$\eta = A e^{-E/R/T} \tag{1}$$

以 $\ln \eta$ 对 $1/T$ 作图,由直线斜率可求出粘流活化能。图 4 为 3[#] 样品在不同剪切速率下的粘流活化能曲线。从图 4 可以看出,在所研究的剪切速率范围内, $\ln \eta \sim 1/T$ 曲线均符合 Arrhenius 方程。试验发现其它样品也具有相似的规律。由此求得的各样品在不同剪切速率下的粘流活化能见表 4。从表 4 可以看出,随着剪切速率的提高,粘流活化能有减小的趋势。这主要是因为剪切速率越高,破坏熔体的物理缠结点就越多,结果熔体的粘流活化能就越低。粘流活化能的大小反映出熔体粘度对温度的依赖性。也就是说,在剪切速率较小时,熔体的粘流活化

能较大,对温度的依赖性就更大一些,此时适当升高加工温度有利于降低熔体粘度。而当剪切速率较大时,粘流活化能较小,温度对熔体的影响就较小。由表4还可以看出,纳米橡胶的加入,使尼龙1010的粘流活化能较大幅度地降低,但随着橡胶含量的增加,粘流活化能有减小的趋势,但影响不明显。

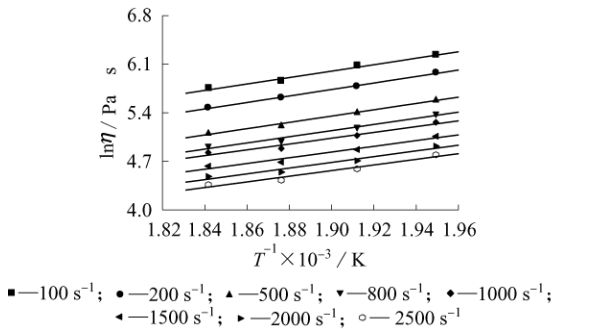


图4 3#样品在不同剪切速率下的粘流活化能

表4 不同剪切速率下样品粘流活化能

$\dot{\gamma}/s^{-1}$	粘流活化能/ $kJ \cdot mol^{-1}$				
	1#	2#	3#	4#	5#
100	90.20	43.62	38.50	36.96	39.25
200	89.13	44.81	38.84	36.23	35.44
500	80.65	40.41	37.78	35.36	35.10
800	69.84	38.09	36.88	33.33	34.43
1000	65.37	35.13	34.78	34.54	32.27
1500	58.43	33.01	34.24	35.08	33.01
2000	51.38	31.60	34.33	36.27	33.40
2500	50.24	31.53	33.80	36.26	32.00

2.5 组分对共混物表观粘度的影响

图5为250℃时各剪切速率下纳米橡胶含量对PA1010共混物表观粘度的影响曲线。从图5可以看出,在所测试的剪切速率范围内,共混物的表观粘度随橡胶含量的增加而逐渐增大,到橡胶含量为15%时表观粘度达到最大值,继而稍有下降。表观

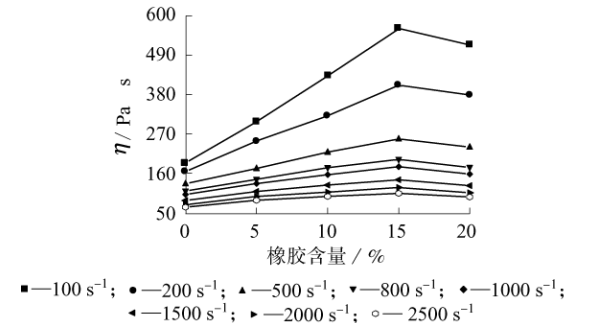


图5 250℃时表观粘度随橡胶含量的变化曲线

粘度增大可能是因为 POE-g-MAH 端基的 MAH 与 PA1010 端基的氨基发生了接枝反应,在 POE 分子与 PA1010 分子间形成化学键,相当于形成了接枝共聚物^[9],从而导致共混物的分子量增加,共混物的熔体粘度增大。

3 结论

(1) 在所研究的剪切速率和温度范围内, PA1010/纳米橡胶/POE-g-MAH 共混物熔体为典型的假塑性流体。

(2) 在同一温度下,纳米橡胶的加入明显地降低了共混物熔体的非牛顿指数,且随着纳米橡胶含量的增加,非牛顿指数降低的趋势减缓,即纳米橡胶增加了共混物的非牛顿性。

(3) 在剪切速率较小时,共混物熔体对温度的依赖性较大,此时适当升高加工温度有利于制品成型。而当剪切速率较大时,温度对熔体的影响较小。

(4) 加入纳米橡胶使尼龙1010的粘流活化能较大幅度地降低,但橡胶含量增加对粘流活化能影响不明显。

(5) 在所测试的剪切速率范围内,共混物的表观粘度随橡胶含量的增加而逐渐增大,橡胶含量为15%时表观粘度达到最大值。

参考文献

1 李海鹏,李卓美. 离聚体增容 PA1010/SBS 共混物的研究. 工程塑料应用,1998,26(7):8

2 陈红兵,姜国伟,杨秉新,等. 官能化聚烯烃弹性体增韧 PA1010 体系(I). 力学性能及形态结构的研究. 高分子材料科学与工程,2001,17(2):45

3 陈广新,刘景江. 尼龙1010分别与未接枝和接枝马来酸酐的高抗冲聚苯乙烯的共混体系研究. 高分子学报,1999(5):557

4 李新法,张喜亮,牛明军,等. PA1010/MGEPR 共混物的力学性能. 高分子材料科学与工程,2002,18(2):82

5 Ying Li, Jian Yu, Zhao Xiguang, et al. Study on nylon 6/superfine rubber particles composites via in situ polymerization. Chinese Journal of Polymer Science, 2003, 21(3):339

6 Peng Jing, Xia Haibing, Qiao Jinliang, et al. Characterization of SBR latex grafted with acrylic acid and its toughening effect for nylon 6. 合成橡胶工业,2002,25(3):171

7 Peng Jing, Qiao Jinliang, Zhang Shijun, et al. A novel impact modifier for nylon 6. Macromol Mater Eng, 2002, 287:867

8 李新法,张喜亮,牛明军,等. PA1010/MGEPR 共混物的流变性能研究. 塑料工业,2001,29(1):39

9 汪晓东,张强,金日光. POE-g-MA 增韧 PPO/尼龙6合金的制备和性能. 材料研究学报,2002,16(2):193

RHEOLOGICAL BEHAVIOURS OF PA1010/ RUBBER NANOPARTICLE/POE-g-MAH BLENDS

He Suqin, Chen Hong, Zhu Chengshen, Guo Jianguo

(College of Material Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou 450052, China)

ABSTRACT The rheological behaviours of PA1010/rubber nanoparticle(VP301) /POE-g-MAH blends were studied by using HAAKE II high pressure capillary rheometer. The results showed that the blend melts were pseudoplastic fluids in the range of 240 ~ 270℃ and 100 ~2 500 s⁻¹. Adding rubber nanoparticles in PA1010 caused the non-Newtonian index of blends and the flow activation energy(E) of PA1010 decreased remarkably, but the contents of rubber had little effect on E. With the increase of rubber content, the viscosity of the melts rose gradually, and it reached the maximum when the rubber content was 15% (wt) .

KEYWORDS PA1010, rubber nanoparticle, POE-g-MAH, blend, rheological behaviour

北京普利宏斌化工材料有限责任公司

本公司为中科院化学所关系企业, 技术力量雄厚; 是美国大湖化学公司(世界上产量领先的溴系阻燃剂生产厂) 在中国(港澳台地区除外) 的经销商。在北京、上海、广州设有仓库, 常年提供现货服务!

1. 阻燃剂: 十溴联苯醚(DE - 83R) 、十溴二苯乙烷(环保阻燃剂) 、四溴苯酞、四溴双酚 A(适于 ABS) 、聚溴化苯乙烯(PBS - 64HW) (适于尼龙, 热稳定性好, 不析出) 、苯氧基四溴双酚 A 碳酸酯齐聚物(BC - 58、BC - 52) (适于 PC、PBT、PET、PC/ABS 合金, 且热稳定性好) 、磷酸酯系列(无卤阻燃 PC 用) 阻燃剂、三氧化二锑(闪星牌) 、偏锑酸钠。

2. 抗氧剂和光稳定剂: 1010、168、DLTP、UV531、UV944、UV770、UV328。

3. 弹性体及界面相容剂(进口) : 乙丙胶、POE、SBS、EMA、EAA、ACR、聚酯弹性体 TPEE、超韧尼龙增韧剂、PC/ABS 合金相容剂、接枝 PP、接枝 PE。

4. 其它各种工程塑料及化工材料。

地址: 北京市海淀区上地信息路 1 号国际科技创业园 1 号楼 802 室 邮编: 100085
电话: (010) 82895069 82895070 82895071 82895072 传真: (010) 82895068
http: //www. polyadd. com E - mail: ustczh@ sina. com sales@ polyadd. com

四川成塑科技有限公司

四川成塑科技有限公司是一家民营的股份制企业, 主要从事低卤、低毒、无卤化环保型系列红磷阻燃剂母料以及各种改性工程塑料的研究开发和生产, 其技术主要依托于国家级科研院所和四川大学。

CPM 系列高效环保赤磷阻燃剂母料

特点和功能:

我公司开发的 CPM 系列高效环保赤磷阻燃剂母料产品, 可应用于下列聚合物阻燃:

★工程塑料 ★通用塑料 ★热固性树脂(聚氨酯、环氧树脂、不饱和聚酯) ;

CPM 系列高效环保赤磷阻燃剂母料产品具有阻燃效率高, 添加操作方便、安全、无粉尘污染, 热稳定性好等优点。与卤素阻燃剂(十溴二苯醚) 相比, CPM 母料阻燃的热塑性塑料具有以下特点:

★密度低 ★物理性能变化不大 ★高耐漏电痕迹指数(CTI) 值 ★加工性能优异

★不超霜、不迁移、不腐蚀模具 ★烟密度小 ★对环境无污染

主要牌号及应用

牌 号	CPM425	CPM440	CPM540	CPM650	CPM780
外观	紫红色颗粒	紫红色颗粒	紫红色颗粒	紫红色颗粒	紫红色粉末
赤磷含量 / %	25	40	40	50	80
着火点 /℃	≥320	≥320	≥320	≥320	≥300
适用性	PA6	玻纤增强 PA6、PA66	玻纤增强 PBT	PET、PC、PE、PP、E / VAC、EPR	热固性树脂
添加量 / %	15 ~20	12 ~16	13 ~15	8 ~15*	5 ~10

* 对于聚烯烃塑料(PE、PP、E / VAC、EPR) 要配合氢氧化铝或氧化镁使用。

地址: 成都市高新区芳草街 6 号 邮编: 610041 联系人: 王先生 魏先生
电话: 028 - 85137707 13908187062 传真: 028 - 85137707 E - mail: wxh@ bioyd. com