

PP/PA6 共混体系的应力松弛行为研究

施德安 王 雄

吴 京

(湖北大学化学与材料科学学院, 武汉 430062) (北京兴润达塑胶技术有限公司, 北京 101300)

摘要 通过毛细管流变仪和旋转流变仪对聚丙烯/尼龙 6(PP/PA6)、聚丙烯/马来酸酐接枝聚丙烯/尼龙 6(PP-g-MAH/PA6) 共混体系的应力松弛行为进行了研究。在毛细管流变仪中, 共混体系的应力松弛行为由形变的分散相液滴的回复能力决定; 而在旋转流变仪中, 其动态应力松弛行为不仅与形变的分散相液滴的回复能力且与其产生形变的能力有关。在增容共混体系中, 由于反应生成的 PP-g-MAH-g-PA6 共聚物位于共混体系的两相界面处, 所以增容共混体系的应力松弛行为与未增容共混体系有很大不同。

关键词 聚丙烯 尼龙 6 共混体系 应力松弛行为 界面

非均相共混体系由基体和分散在其中的分散相粒子组成, 由于两组分之间的弱的相互作用, 它们通常表现出不良的相间附着性^[1~3]。在非均相共混体系中加入适当的嵌段共聚物, 使其分散在相界面处, 可降低分散相粒子的尺寸, 并且增加共混体系中两相的附着性。从微观角度来看, 加入的嵌段共聚物增加了界面层厚度。若能弄清在这一过渡区域中的相互作用将对理解共混体系的相容过程起到非常重要的帮助。除了界面层厚度之外, 还有两个很重要的参数来表征共混体系组分之间的相互作用, 即热力学参数和界面张力^[4]。

众所周知, 高聚物松弛时间谱包含了大量的有关高聚物分子结构的信息, 并已经广泛地应用于对高聚物的表征。因此, 松弛时间谱的确定非常重要。近些年在通过流变学数据的计算得到松弛时间谱^[5,6]方面取得了相当大的进展。原则上, 得到了体系的松弛时间谱就可以通过它计算出材料的线性粘弹特性参数^[7]。

通常利用广义 Maxwell 模型来确定由动态流变数据得到的松弛时间谱。利用 Maxwell 模型的积分表达式, 松弛时间谱 $H(\lambda)$ 和 G' 、 G'' 在 Fredholm 积分方程式中有如下关系:

$$G'(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} H(\lambda) d(\ln \lambda) \quad (1)$$

$$G''(\omega) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} H(\lambda) d(\ln \lambda) \quad (2)$$

式中: $G'(\omega)$ 、 $G''(\omega)$ 、 ω 和 λ 分别是储能模量、损耗模量、角频率和松弛时间。由式(1)和式(2)不能直接求解 $H(\lambda)$ ^[8]。近 10 年来, 人们提出了很多数学的方法来求解该方程, 取得了很大的进展。例如回归法(线性或非线性)和归一化法等。笔者通过聚

丙烯(PP)/尼龙(PA6)共混体系熔体的应力松弛行为来研究共混体系的界面相互作用, 采用 Honerka-mp 等^[9]的线性回归方法计算由旋转流变仪测得的数据来确定高聚物共混体系的松弛时间谱。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA6: $\bar{M}_n = 2.4 \times 10^4$, 30℃时 1 g/100 mL 甲酸溶液的相对粘度为 2.5, 黑龙江尼龙厂;

PA6: $\bar{M}_n = 7.1 \times 10^3$ (端基滴定法), 30℃时 1 g/100 mL 甲酸溶液的相对粘度为 1.4, 自制;

等规 PP: 2401, $\bar{M}_w = 25.9 \times 10^4$, $\bar{M}_n = 6.5 \times 10^4$, 熔体流动速率(MFR) = 7.9 g/10 min, 北京燕山石化公司;

马来酸酐接枝 PP(PP-g-MAH): CA-100, 接枝率 1.03%, $\bar{M}_w = 5.93 \times 10^4$, $\bar{M}_n = 3.2 \times 10^4$, MFR = 100 g/10 min, 法国 Elf Atochem 公司。

1.2 仪器及设备

转矩流变仪: PLE-330 型, 德国 Brabendar 公司;

毛细管流变仪: Rosand-7 型, 毛细管长径比为 16, 直径 0.5 mm, 英国 Rosand 公司;

旋转流变仪: MCR-300 型, 平板直径 25 mm, 德国 Physica 公司。

1.3 PP/PA6 共混体系的制备

将 PP、PP-g-MAH 和 PA6 在 70℃ 的真空烘箱中干燥 24 h, 于 230℃ 在转矩流变仪中进行共混, 螺杆转速 50 r/min, 反应时间 7 min, 制得 PP/PP-g-MAH/PA6 增容共混体系; 同法制得未增容的 PP/PA6 共混体系。在共混体系中 PA6 是分散相, PP

(PP + PP-g-MAH) 是基体。

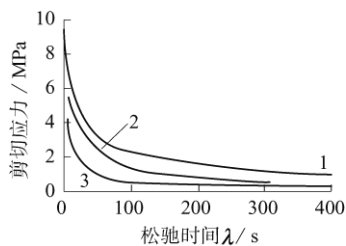
1.4 流变学测量

共混体系的宏观流变行为是通过毛细管流变仪在 230℃ 测量得到的。试样在被测前先在 230℃ 预热 5 min, 然后以 4800 s^{-1} 的剪切速率将共混体系从毛细管挤出, 当熔体流动达到平衡时, 活塞停止运动并将此时由压力传感器获得的压力衰减记录下来, 为获得准确的测量结果, 每种试样应至少进行两次平行试验。共混体系的动态流变性能数据是用旋转流变仪于 230℃ 在氮气保护条件下测量的, 挤出所得的粒料在 70℃ 的真空烘箱中干燥 12 h, 然后在 230℃ 于热压机上用 $5 \times 10^4\text{ N}$ 的压力制成厚度为 0.8mm 的薄板作为测量试样。动态测量的角频率为 0.1 ~ 100 rad/s, 形变量为 5%。正式采集数据前应先进行扫幅以确定测量是否在线性粘弹性范围之内。

2 结果与讨论

2.1 共混体系在毛细管中的应力松弛行为

图 1、图 2 为通过毛细管流变仪测得的增容和未增容 PP/PA6 共混体系的应力松弛行为。图 1 中未增容共混体系的应力松弛要比纯 PP 快得多, 且分散相 PA6 的含量越高, 应力松弛越快, 共混体系的松弛时间越短。在增容共混体系中, 无论选用市售还是自制的 PA6 (见图 2) 作分散相, 共混体系的应力松弛速度都会随分散相 PA6 含量的增加而降低, 并且都比连续相 PP/PP-g-MAH 的松弛时间长。

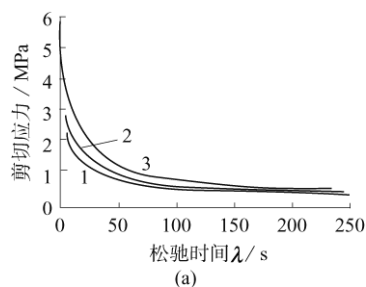


1—PP; 2—PP/PA6 (90/10); 3—PP/PA6 (70/30)

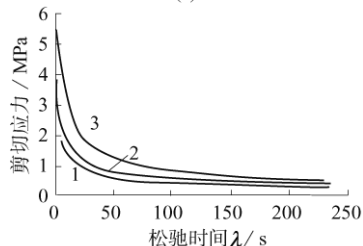
图 1 不同 PA6 (市售) 含量的 PP/PA6 共混体系的应力松弛行为

共混体系的这种应力松弛行为是由于高聚物熔体形变后回复造成的, 包括以下三种情况: ①取向的基体高分子链段的回复; ②形变的分散相液滴的回复; ③两相界面形变的回复。

在未增容共混体系中, 界面处两相间的相互作用非常弱, 界面形变对共混体系整体的剪切应力的贡献非常小, 所以, 共混体系的应力松弛行为主要由取向的基体高分子链段和形变的分散相液滴的回复所决定。图 1 中, 对于未增容共混体系, PA6 含量高



(a)



(b)

1—PP/PP-g-MAH (50/50); 2—PP/PP-g-MAH/PA6 (45/45/10);

3—PP/PP-g-MAH/PA6 (35/35/30)

a—市售 PA6; b—自制 PA6

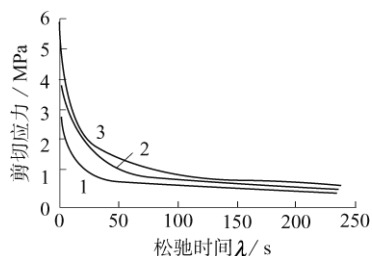
图 2 不同 PA6 含量的 PP/PP-g-MAH/PA6 共混体系的应力松弛行为

的共混体系的松弛时间比 PA6 含量低的共混体系的松弛时间短, 说明形变的分散相液滴的回复时间比取向的基体高分子链段的回复时间短。但是, 在增容的共混体系中, 界面处因为有 PP-g-MAH-g-PA6 共聚物的存在, 两相间相互作用较强, 因此, 形变的分散相液滴的回复受到界面形变的限制, 使得回复时间变长。这说明整个共混体系的松弛时间由界面形变的回复时间所控制, 分散相 PA6 含量越高, 两相界面面积越大, 共混体系松弛时间越长, 如图 2 所示。

图 3 为不同 PA6 种类的增容共混体系的应力松弛行为比较。由图 3 可知, 含有自制 PA6 共混体系的松弛时间比含有市售 PA6 共混体系的松弛时间长。这可能是相对市售 PA6 而言, 自制 PA6 具有较低的分子量, 因此含有较多的端胺基, 这些胺基同 PP-g-MAH 中过量的酸酐反应, 生成相对较多的 PP-g-MAH-g-PA6 共聚物^[10], 从而使两相间的界面相互作用增强。

2.2 共混体系在旋转流变仪中的动态应力松弛行为

为了弄清共混体系应力松弛行为的机理, 笔者通过计算动态流变测量数据得到了共混体系的动态应力松弛时间谱, 如图 4 ~ 图 8 所示。松弛时间谱是基于 Honerkamp 方法计算得来的, 其中 $\lambda_{\min} = 0.01\text{ s}$, $\lambda_{\max} = 10\text{ s}$, 实验点数为 50。图 4、图 5 分别



1—PP/PP-g-MAH(50/50);

2—PP/PP-g-MAH/PA6(35/35/30), 市售 PA6;

3—PP/PP-g-MAH/PA6(35/35/30), 自制 PA6

图3 不同 PA6 种类的 PP/PP-g-MAH/PA6 共混体系的应力松弛行为

为纯 PP 和纯 PA6 的动态应力松弛谱。在图 6 ~ 图 8 中,没有出现纯 PA6 固有的松弛峰。这是因为当 PA6 是分散相时,其自身的松弛对共混体系的松弛没有贡献,而只能通过其液滴的形变和界面来起作用,这一结果和毛细管流变仪所测结果一致。

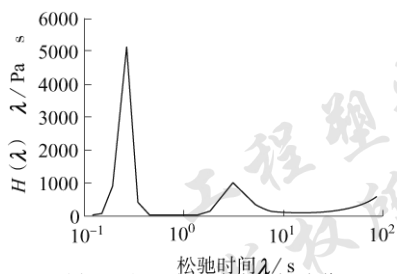


图4 纯 PP 的动态应力松弛谱

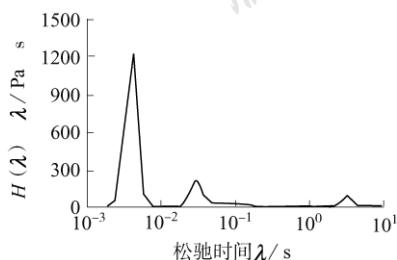


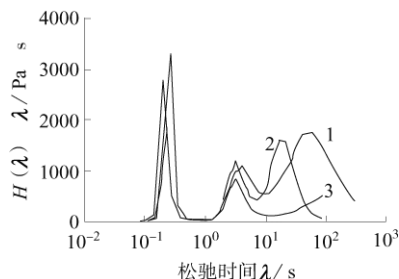
图5 纯 PA6 的动态应力松弛谱

在毛细管流变仪中,测定的是高聚物熔体的大形变应力松弛行为,而旋转流变仪中测定的是高聚物熔体的小形变应力松弛行为,前者只是单纯的形变后的回复过程,而后者则包括形变和回复两个过程。由图 6 ~ 图 8 可以看到,由于分散相液滴的松弛,除了纯 PP 之外的额外松弛峰都出现在比较高的时间位置,分散相液滴的粒径越高,松弛时间越长,共混体系两相间的相互作用越强,松弛峰的强度越高,对共混体系的应力松弛行为的贡献就越大。

在图 6 所示的未增容共混体系中,随着分散相 PA6 的增加,PA6 松弛峰的强度提高,且峰的位置向高时间值位置移动。这说明随着 PA6 含量的增加,

分散相液滴的数目和粒径增加^[10]。

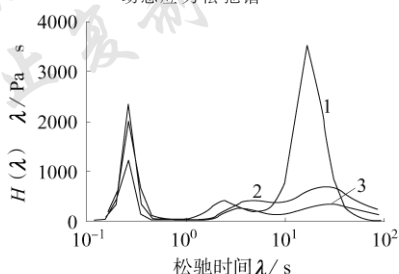
在图 7 所示的增容共混体系中,分散相 PA6 松弛峰的强度随着 PA6 含量的增加而提高,但是峰的位置不变。这说明在选定的测试体系中,随着 PA6 含量的增加,分散相液滴的粒径基本不变,这个结果在其它文献中也有说明^[10]。



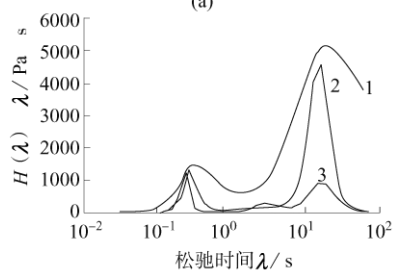
1—PP/PA6 = 70/30; 2—PP/PA6 = 80/20;

3—PP/PA6 = 90/10

图6 不同 PA6(市售)含量的 PP/PA6 共混体系的动态应力松弛谱



(a)



(b)

1—PP/PP-g-MAH/PA6 = 35/35/30;

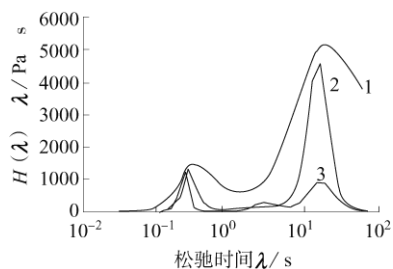
2—PP/PP-g-MAH/PA6 = 40/40/20;

3—PP/PP-g-MAH/PA6 = 45/45/10

a—市售 PA6; b—自制 PA6

图7 不同 PA6 含量的 PP/PP-g-MAH/PA6 共混体系的动态应力松弛谱

在图 8 所示的不同 PA6 种类的增容共混体系中,各共混体系的 PA6 含量相同,但含有自制 PA6 的增容共混体系的分散相液滴松弛峰强度最高,而未增容共混体系的液滴松弛峰强度最低,这说明对含有自制 PA6 的增容共混体系而言,分散相液滴的松弛行为对整体应力松弛行为的贡献较大,这是因为在含有自制 PA6 的增容共混体系中界面面积和



1—PP/PP-g-MAH/PA6 = 35/35/30, 自制 PA6;

2—PP/PP-g-MAH/PA6 = 35/35/30, 市售 PA6;

3—PP/PA6 = 70/30, 市售 PA6

图 8 不同 PA6 种类的共混体系的动态应力松弛谱

强度都大于未增容或含有市售 PA6 的共混体系。

3 结论

(1) 毛细管流变仪和旋转流变仪测试结果表明, PP/PA6 共混体系的应力松弛行为受共混体系中两组分间相互作用的影响很大。

(2) 在毛细管流变仪测试中, PP/PA6 共混体系的应力松弛主要由高聚物熔体形变的分散相液滴回复能力所决定。在非增容共混体系中, 分散相含量越大, 应力松弛时间越短; 在增容共混体系中, 分散相含量越大, 应力松弛时间越长。在用旋转流变仪测试时, 应力松弛时间与共混体系中分散相液滴的形变和回复都有关。

(3) 在 PP/PA6 共混体系的动态应力松弛时间谱中, 未增容共混体系的额外松弛峰的强度都随着

分散相组分含量的增加而提高, 且峰的位置向高时间值位置移动; 而增容共混体系中, 虽然额外松弛峰的强度也随分散相组分含量的增加而提高, 但它的时间位置不变。

参考文献

- 1 Paul D R, Newman S. Polymer Blends. New York: Academic Press, 1976.
- 2 Utracki L A, Weiss R A. Multiphase Polymers: Blends and Ionomers. Washington DC: ACS, 1989.
- 3 Utracki L A. Two-Phase Polymer Systems. Macrochem: Hanser Verlag, 1991.
- 4 Sanchez I C, Fitzpatrick L E. Physics of Polymer Surfaces and Interfaces. Boston: Butterworth-Heinemann, 1992.
- 5 Baumgaertel M, Winter H H. Determination of discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data. Rheol Acta, 1989, 28: 511
- 6 Brabec C J, Rgl H, Schausberger A. Investigation of relaxation properties of polymer melts by comparison of relaxation time spectra calculated with different algorithms. Rheol Acta, 1997, 36: 667
- 7 Ferry J D. Viscoelastic Properties of Polymers. New York: John Wiley & Sons Inc, 1980.
- 8 Morozov V A. Methods for Solving Incorrectly Posed Problems. Berlin: Springer, 1984.
- 9 Honerkamp J, Weese J. A nonlinear regularization method for the calculation of relaxation spectra. Rheol Acta, 1993, 32: 65
- 10 O'Shaughnessy B, Sawhney U. Reaction kinetics at polymer-polymer interfaces. Macromolecules, 1996, 29: 7230

STUDY ON STRESS RELAXATION BEHAVIOR OF PP/PA6 BLENDS

Shi Dean, Wang Xiong

(Faculty of Chemistry and Materials Science, Hubei University, Wuhan 430062, China)

Wu Jing

(Beijing Xing Runda Plastics Technology Co. Ltd., Beijing 101300, China)

ABSTRACT The stress relaxation behavior of PP/PA6, PP/PP-g-MAH/PA6 blends was studied by capillary rheometer and rotary rheometer. In capillary rheometer testing, the stress relaxation behavior of blends depended on the deformation recovery ability of the dispersed droplets. In rotary rheometer testing, the stress relaxation behavior of blends was affected by both the deformation and recovery ability of the dispersed droplets. As there were PP-g-MAH-g-PA6 copolymers located in the interface in compatibilized blends, the stress relaxation behavior was much different with that of uncompatibilized blends.

KEYWORDS polypropylene, nylon 6, blend, stress relaxation behavior, interface

美啤酒 PET 瓶装比例创新高

目前美国啤酒包装容器主要是金属铝罐和玻璃瓶, 但 PET 瓶用量近年来增长很快, 在啤酒包装容器中的使用比例大大提高。据统计, 1999 年全美的 PET 瓶的用量仅为 0.5 亿只, 但 2000 年就增长了 200%, 达 1.5 亿只, 2001 年又翻了一番, 增至 3 亿只。据专家估计, 2005 年和 2010 年美国啤酒消费量将分别为 2 380 万 t 和 2 400 万 t, 其中 PET 瓶装啤酒的比例将再创新高。

(中化)

可口可乐将加大 PET 瓶用量

据悉, 可口可乐公司表示将加大采用由 Amcor PET 包装公司生产的重复灌装 PET 瓶, 借此解决瓶用押金不利于消费的问题, 并可降低瓶子成本。这种重复灌装的 PET 瓶, 可使用约 20 次, 而在有周转箱的情况下使用期限为一年。其中一款 0.5 L PET 瓶净重 51 g, 是可口可乐使用的第三种可重复灌装包装瓶。可口可乐公司希望这种新包装瓶的投入能有助恢复及提高其在德国的收入。

(勤缘)