

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.10.015

PA66 / GF / PPO 共混材料的动态流变性能

赵朋, 颜浩, 马诗雯, 王标兵

(常州大学材料科学与工程学院, 江苏常州 213100)

摘要: 通过熔融共混法在双螺杆挤出机上制备了尼龙 (PA)66 / 玻璃纤维 (GF) / 聚苯醚 (PPO) 三元共混材料, 采用旋转流变仪研究了共混材料的流变行为。结果表明, PA66 及共混材料均为假塑性流体, 呈现剪切变稀现象; GF 和 PPO 的加入增大了共混材料的储能模量和损耗模量; 用 Han 方法表明复合材料没有发生相分离; 经动态时间扫描发现, 共混材料的储能模量随着时间的增加而增大。

关键词: 尼龙 66; 聚苯醚; 共混材料; 流变性能; 储能模量; 损耗模量

中图分类号: TQ342.11 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)10-0064-05

Dynamical Rheological Behavior of PA66 / GF / PPO Blends

Zhao Peng, Yan Hao, Ma Shiwen, Wang Biaobing

(School of Materials Science and Engineering, Changzhou University, Changzhou 213100, China)

Abstract: PA66 / GF / PPO blends were prepared by melt blending on twin-screw extruder, and the dynamical rheological behaviors of the blends were studied by using rotational rheometer. The experimental results show that PA66 / GF / PPO blends were pseudo plastic fluid, and specimens exhibit shear-thinning behavior. The storage modulus, loss modulus and the complex viscosity of PA66 / GF / PPO blends were increased after the incorporation of GF and PPO. The phase separation is not occurred for composite as demonstrated by the analysis of Han curve. Time scanning shows that the storage modulus of the composite increases with the increasing of time.

Keywords: nylon 66; PPO; blends; rheological behavior; storage modulus; loss modulus

作为尼龙 (PA) 产品系列中开发早、应用广、产量大的品种之一, PA66 具有力学性能强、耐磨损、自润滑性良好、耐腐蚀、气体阻隔性好等诸多优点, 成为汽车、纺织、机械、化工、电子电气、航空、冶金等领域不可或缺的重要材料^[1-6]。但是纯 PA66 低温和干态冲击强度低, 对温度特别敏感, 其较高的吸水性易导致制品尺寸稳定性差。将增强剂如玻璃纤维 (GF)、碳纤维、石墨纤维和纳米二氧化硅等加入到聚合物基体中, 可使 PA66 的冲击强度、拉伸强度和模量显著提高, 耐磨性和尺寸稳定性等性能明显增强。其中 GF 增强 PA66 尤以成本低、力学性能高及成型性能好等优点而得到了广泛的应用^[7-8]。聚苯醚 (PPO) 的理化性能优良, 尤其是耐热性、电气绝缘性、耐水性和尺寸稳定性优异, 而且其具备力学强度较高、耐蠕变性好、刚性大等优点, 但也存在熔体黏度高、加工成型性能差的缺点^[9]。PPO 和 PA66 的本质特性启发人们将其共混从而得到兼具两者优异性能的高分子合金材料^[10], 但是由于 PA66 为极性结晶聚合物, 而 PPO 为非极性非晶聚合物, 采用简

单的机械共混, 分散相不稳定, 注射成型时产生相分离, 可加入马来酸酐接枝 PPO (PPO-g-MAH) 相容剂来改善它们的相容性。

从聚合物原料到生产出聚合物制品需经历加工单元操作和成型两个阶段, 在这个过程中, 聚合物流变行为对生产的影响不容忽视, 通过进行流变实验与分析, 人们可得到关于聚合物成型加工的重要信息: 如聚合物的黏弹性、加工过程中聚合物结构变化等^[11]。笔者通过旋转流变仪对共混材料的流变行为进行研究, 重点研究了 GF、相容剂及 PPO 加入量对 PA66 弹性特征、黏弹性能的影响规律。

1 实验部分

1.1 原材料

PA66: 101L, 美国杜邦公司;

PPO: N190X-71283, 沙伯基础创新塑料(上海)有限公司;

联系人: 王标兵, 教授, 博导, 主要从事高性能和功能性高分子材料的研究

收稿日期: 2014-07-29

GF : E 级,盐城市澳科玻纤厂;

相容剂 PPO-g-MAH : 日本旭化成株式会社。

1.2 设备及仪器

平行双螺杆挤出机: SHJ-35 型,南京广达橡塑机械厂;

注塑机: JM98-AI 型,震雄机械有限公司;

旋转流变仪: MCR301 型,德国 Anton Paar 公司。

1.3 试样制备

将 PA66, PPO, GF 和相容剂在 80℃ 的真空干燥箱中干燥 12 h,按表 1 配方称量后置于高速混合机中混合均匀,预混好的物料通过平行双螺杆挤出机熔融共混挤出、水冷、造粒。挤出工艺如下: 螺杆转速 50 r/min; 机筒至口模温度依次为 220, 230, 255, 255, 255, 260, 270, 275, 270, 260℃。将挤出粒料 80℃ 下真空干燥 12 h 后用注塑机成型标准试样。

表 1 PA66 / GF / PPO 共混材料的配方 份

编号	PA66	GF	PPO	相容剂
A1	100	0	0	0
A2	70	30	0	0
A3	70	30	10	0
A4	70	30	10	5
A5	70	30	15	5
A6	70	30	20	5

1.4 流变性能表征与测试

(1) 动态应变扫描: 测试温度为 265℃, 平行板模式, 应变 (ϵ) 范围 0.1%~500%, 频率 (ω)=10 s⁻¹, 表征体系的线性黏弹区域。

(2) 动态频率扫描: 测试温度为 265℃, 平行板模式, 应变选取 ϵ =3% 以保证测试在线性区进行, ω =0.01~100 s⁻¹。

(3) 动态时间扫描: 对样品施加长时间大振幅平行板模式, ω =5 s⁻¹, ϵ =100%, 测试温度为 265℃, 测试时间为 20 min。

2 结果与讨论

2.1 动态应变扫描

聚合物熔体黏弹行为基本依赖于聚合物结构及测试条件,对 6 个样品进行应变扫描实验来寻找复合体系的线性黏弹区,它们的损耗模量 (G'') 与 ϵ 关系曲线如图 1 所示。

从图 1 可以观察到,纯 PA66 材料的线性黏弹区较宽,共混材料的线性黏弹区略微增加。从图 1 还可以观察到,在应变 72% 以下区域,纯 PA66 和共混材料都处于线性黏弹区内,为保证测试在线性黏

弹区域进行,选定应变为 3% 的条件进行动态流变实验。

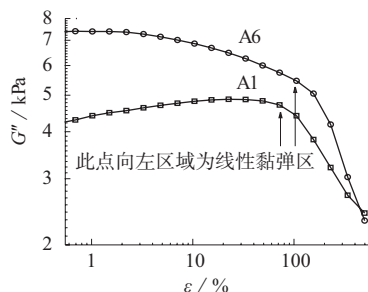
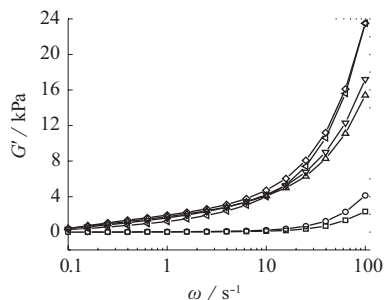


图 1 PA66 和 PA66 / GF / PPO 共混材料的 G'' - ϵ 关系曲线

2.2 动态频率扫描

图 2 为纯 PA66 及其共混材料储能模量 (G') 与 ω 的关系曲线。从图 2 可以看出,PA66 及其共混材料的 G' 随 ω 的增加而增大,这是由于随着 ω 的升高,形变时间不断缩短,聚合物的熔体弹性形变松弛效应逐渐减弱,表现出更多的弹性, G' 升高。另外,GF 的加入只是使 G' 略微增加,这是由于 PA66 与 GF 的相容性不好;而加入了 10 份 PPO 后, G' 显著增加,这是由于 PPO 分子链上含有刚性基团并且 PA66 和 PPO 高分子链间发生缠结,提高了两者间的作用力。同时从图 2 可以观察到,相容剂的加入也提高了复合体系的 G' ,这是由于 PPO-g-MAH 与 PA66 发生了反应,提高了 PA66 与 PPO 的相容性,而且部分分子链变长,缠结更复杂。从 A4 和 A5 的曲线可以看出,随着 PPO 含量的增加, G' 继续增加,这是由于刚性基团继续增多,分子链缠结更加复杂;而 PPO 含量增加到 20 份时 G' 略有降低,这是由于 PPO 含量过多,相容剂含量相对较少导致 PA66 与 PPO 的相容性不足,从而 G' 降低。



□—A1; ○—A2; △—A3; ▽—A4; ◇—A5; ◁—A6

图 2 PA66 和 PA66 / GF / PPO 共混材料的 G' - ω 关系曲线

图 3 为 PA66 和 PA66 / GF / PPO 共混材料的 G'' - ω 的关系曲线。从图 3 可以看出,随着 ω 的增加 G'' 变大,这是因为 ω 越大,单位时间内克服分子

间滑移损耗的能量越多,PA66及其共混材料熔体的 G'' 也越高。从图3还可以观察到, G'' 与 G' 的变化趋势基本上是一致的,仅加入GF,由于共混材料两相相容性不好, G'' 只有略微增加,随着GF及相容剂的加入和PPO含量的增加,加剧了PA66与PPO分子链之间的缠结,大大增加了分子链间滑移阻力,分子间相对移动需克服更大阻力,因而需要损耗更多能量,故 G'' 值增大,PPO的含量越高,刚性基团和缠结对分子链段运动影响越显著,熔体弹性形变的松弛效应减弱得越明显^[12], G'' 越大。

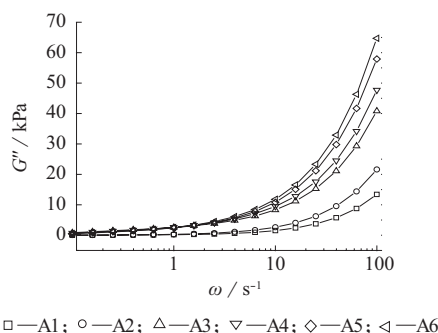


图3 PA66和PA66/GF/PPO共混材料的 $G''-\omega$ 关系曲线

图4为PA66和PA66/GF/PPO共混材料 $\tan\delta-\omega$ 的关系曲线。 $\tan\delta$ 是材料在变形过程中 G'' 对 G' 的比值,即 $\tan\delta=G''/G'$, $\tan\delta$ 越小说明材料的弹性越好。从图4可以看出,PA66和PA66/GF/PPO共混材料的 $\tan\delta$ 随 ω 的增加呈先增大后减小的趋势,外力作用频率低时链段来得及运动,滞后现象很小;外力作用频率高时,链段来不及运动,共混材料类似刚硬材料,滞后现象也很小;而外力作用频率不太高时,链段可以运动但又不能完全跟上外力的变化,呈现明显的滞后现象,在 $\tan\delta$ 与 ω 的关系曲线上就表现为先增加后减小的趋势。GF的加入使PA66的 $\tan\delta$ 降低,说明GF的加入使PA66弹性变好,这是因为GF长度远大于PA66分子链长度,它的加入使PA66在分子链段运动时摩擦阻力增加,使 G' 增加, $\tan\delta$ 也会随之变小。PPO的加入使 $\tan\delta$ 大幅度降低,这是因为PPO分子链所含的刚性基团及其与PA66分子链相互缠结,使共混材料更接近于刚硬材料,滞后现象微弱,弹性大大改善^[12]。在加入相容剂后,PPO与PA66相容性得到改善,共混材料的力学行为受PA66影响更大,因此共混材料A4较A3滞后略微增强,弹性降低。随着PPO含量继续增加,共混材料A5在频率升至40 s⁻¹时,PPO中的刚性基团及其缠结作用再次占据主导

地位,使滞后现象减弱,弹性增强。PPO含量增加至20份时,共混材料因相分离导致滞后现象明显,弹性减弱。

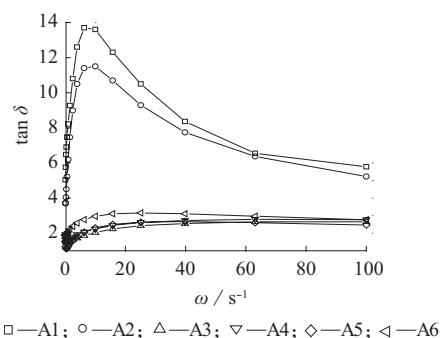


图4 PA66和PA66/GF/PPO共混材料的 $\tan\delta-\omega$ 关系曲线

图5为PA66和PA66/GF/PPO共混材料复数黏度(η^*)- ω 关系曲线。从图5可以看出,PA66和PA66/GF/PPO共混材料的 η^* 均随 ω 的增加呈现下降趋势,表现为剪切变稀现象,呈典型的假塑性流体运动特征;在 ω 超过20 s⁻¹后,PA66和PA66/GF/PPO共混材料的 η^* 下降变缓甚至保持不变,这是由于PA66和PA66/GF/PPO共混材料中分子间相互作用的基团较少,分子链间仅靠缠结相互作用,在 η^* 达到一定值后,缠结结构被破坏完全或接近完全,取向达到极限状态或接近极限状态。

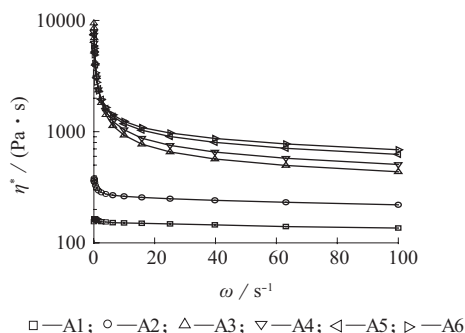


图5 PA66和PA66/GF/PPO共混材料的 $\eta^*-\omega$ 关系曲线

从图5还可以看出,在加入GF后 η^* 有一定增加,但是在 ω 稍一上升 η^* 就迅速下降至一稳定水平,这是由于GF与PA66间靠缠结相互作用,没有官能团间的相互作用, ω 稍一上升就迅速解缠。在加入PPO以后,由于PPO分子也是主要以缠结与PA66分子相互作用,因此在 ω 上升至20 s⁻¹后,缠结也几乎被完全破坏,但是由于PPO是区别于GF的不规则长链并且PPO分子链间也有缠结,所以解缠的速度稍缓, η^* 下降速率减缓,最终的 η^* 值增加。在加入相容剂后,缠结进一步复杂,解缠速度进一步减

小, η^* 下降速率进一步减缓。随着 PPO 含量增加至 15 份, 缠结程度达到峰值, η^* 下降速率较 A4 略有减缓。当 PPO 含量增加至 20 份时, 缠结程度几乎没有增加, η^* 下降速率几乎没有变化。

在研究聚合物熔体黏弹性时, 一般会用 Han 修正曲线理论^[13-14], 通过 G' 与 G'' 双对数的关系图来研究聚合物熔体黏弹性。图 6 为 PA66 和 PA66 / GF / PPO 共混材料的 $G'-G''$ 关系曲线, 由于纯 PA66 属均相体系, 而 GF 为无机物, 因此 A1 和 A2 明显没有温度依赖性。而对于所有含 PPO 的共混材料, 曲线的一致性都比较好, 说明共混材料内部各组分在此温度下是相容的, 没有发生相分离, 而且 PPO 的加入改善了 GF 与 PA66 的相容性^[15]。

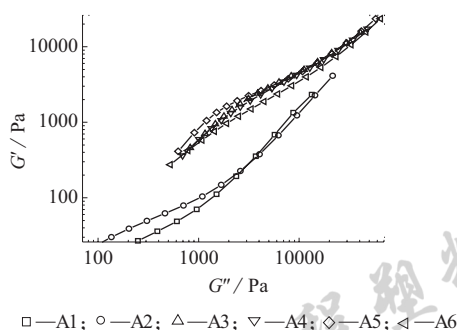


图 6 PA66 和 PA66 / GF / PPO 共混材料的 $G'-G''$ 关系曲线

2.3 动态时间扫描

图 7 为温度 265 °C, 应变 100%, 频率 5 s⁻¹ 时, PA66 和 PA66 / GF / PPO 共混材料的 G' 与时间 t 的关系曲线。

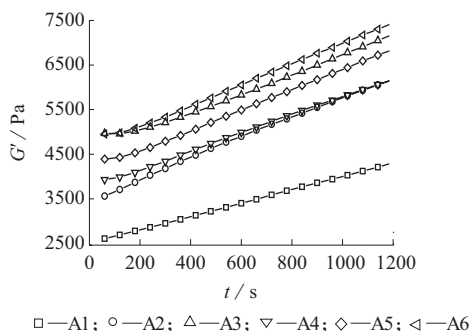


图 7 PA66 和 PA66 / GF / PPO 共混材料的 $G'-t$ 关系曲线

从图 7 可以看出, 纯 PA66 及其共混材料的 G' 都随时间的延长而增加, 这是因为纯 PA66 虽然是一种规整对称的线性高分子, 分子链段之间的缠绕较少, 但是由于在挤出时高温下受双螺杆剪切力破坏了分子链间的氢键, 导致分子链间相互缠结, 所以分子链的取向现象不能很快完结, G' 随时间的延长

而增加。共混材料的 G' 都随着时间的延长而增大, 这是由于聚合物的时温等效作用, 长时间剪切下的 G' 等效于更高温度下的 G' , 模量增加; 同时 PPO 中刚性基团在剪切过程中对 G' 的影响越来越明显, 使共混材料的 G' 增大, 起到改善 PA66 熔体弹性的作用。

3 结论

(1) 通过应变扫描确定了共混材料的线性黏弹区域, 选取应变为 3% ;

(2) 通过动态频率扫描发现, 随着 PPO 含量的增加, 共混材料的 G'' 及 η^* 均呈上升趋势, Han 曲线表明 PPO 与 PA66 相容性很好;

(3) 动态时间扫描表明, 纯 PA66 及其共混材料的 G' 都随时间的延长而增加, 这说明时间对共混材料性能影响很大。

参考文献

- [1] 刘涛, 余雪江, 余凤涓, 等. 玄武岩纤维增强尼龙 66 复合材料的制备与性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2010, 38(10):5-9.
Liu Tao, Yu Xuejiang, Yu Fengmei, et al. Investigation on the preparation and properties of nylon 66 composite material is made of basalt fiber reinforced[J]. Engineering Plastics Application, 2010, 40(10):5-9.
- [2] 王飞, 王浩江, 王佳月, 等. 尼龙 66 的扩链改性研究 [J]. 塑料工业, 2013, 41(8):38-40.
Wang Fei, Wang Haojiang, Wang Jiayue, et al. Study on chain extension modification of nylon66[J]. Plastics Industry, 2013, 41(8):38-40.
- [3] 杨云翠, 兰勇晋, 亢小丽, 等. 尼龙 66 / 煤系高岭土复合材料的制备及性能研究 [J]. 工程塑料应用, 2013, 41(1):31-34.
Yang Yuncui, Lan Yongjin, Kang Xiaoli, et al. Study on preparation and properties of nylon66 / coal kaohn composite[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(10):31-34.
- [4] Lin D J, Chang C L, Lee C K, et al. Fine structure and crystallinity of porous nylon 66 membranes prepared by phase inversion in the water / formic acid / nylon 66 system[J]. European Polymer Journal, 2006, 42:356-367.
- [5] Amilia L, Abdul Wahab M, Zulkafli G. Effect of electron beam irradiation on morphology and sieving characteristics of nylon-66 membranes[J]. European Polymer Journal, 2009, 45:2 797-2 804.
- [6] Chang H H, Chen S C, Lin D J, et al. Preparation of bi-continuous Nylon-66 porous membranes by coagulation of incipient dopes in soft non-solvent baths[J]. Desalination, 2013, 313:77-86.
- [7] 杜刚, 葛铁军. 不同增韧剂对尼龙 / 玻纤复合体系的增韧改性研究 [J]. 沈阳化工大学学报, 2011, 25(3):243-245.
Du gang, Ge Tiejun. Researchon different flexibilizer to nylon

- glass fiber composite system toughening modification[J]. Journal of Shenyang Chemical University, 2011, 25(3):243-245.
- [8] 张宇,刘恩,段召华,等.相容剂对长玻纤增强尼龙66树脂力学性能和流变行为的影响[J].塑料工业,2011,39(1):93-96.
- Zhang Yu, Liu En, Duan Zhaohua, et al. The influence of compatilizer on mechanical properties and rheological behavior of long glass fiber reinforced nylon 66[J]. China Plastics Industry, 2011, 41(8):93-96.
- [9] 田敬华,刘波,刘光焯.MPPO/PA66合金体系流变性能的研究[J].现代塑料加工应用,2003,15(4):6-9.
- Tian Jinghua, Liu Bo, Liu Guangye. Study on the rheolohical property of MPPO/PA66 alloy[J]. Modern Plastics Processing and Applications, 2003, 15(4):6-9.
- [10] 梁文虎,马秀清,王之磊,等.TGDDM对PPO/PA66合金性能影响的研究[J].中国塑料,2012,26(3):28-33.
- Liang Wenhui, Ma Xiuqing, Wang Zhilei, et al. Study on effect of TGDDM on properties of PPO/PA66 alloy[J]. China Plastics, 2012, 26(3):28-33.
- [11] 周持兴.聚合物流变实验与应用[M].上海:上海交通大学出版社,2003:1-3.
- Zhou Chixing. Polymer rheological test and application[M]. Shanghai:Shanghai Jiao Tong University Press, 2003:1-3.
- [12] 王玉龙,马云霞,张淑娟,等.PET/PPBBA阻燃复合材料的动态流变性能[J].塑料,2012,41(6):11-14.
- Wang Yulong, Ma Yunxia, Zhang Shuxian, et al. Dynamical rheological behavior of PET/PPBBA flame-retardant composite[J]. Plastics, 2012, 41(6):11-14.
- [13] Han C D, Lem K W. Temperature-independent correlation of elastic responses of viscoelastic liquids[J]. Polym Eng Rev, 1983(2):135-165.
- [14] Han C D, Kim J W. On the use of time-temperature superposition in multi-component / multiphase polymer systems[J]. Polymer, 1993, 34:2 533-2 539.
- [15] 郭威男,赵彩霞,陈春银,等.尼龙6/POE/EVOH共混物的流变性能[J].塑料,2012,41(1):58-60.
- Guo Weinan, Zhao Caixia, Chen Chunyin, et al. Investigation on the rheological behavior of polyamide 6/POE/EVOH Blends[J]. Plastics, 2012, 41(1):58-60.

巴顿菲尔辛辛那提在华挤出机销售业绩走好

自进入中国市场以来,全球知名塑料机械生产商巴顿菲尔辛辛那提在华销售业绩逐年增长。日前,该公司刚接到一个来自中国大型管道生产商的订单,要求为其提供25台专业化订制的塑料挤出机。

为更好地打开中国市场大门,从而为广大客户提供更加完善的产品服务和解决方案,巴顿菲尔辛辛那提早在18年前就在华开设了子公司,并进行本土化生产。当前,该公司聘有员工180人,其生产车间总占地面积为17800 m²,对巴顿菲尔辛辛那提整体销售业绩贡献率为25%。

据悉,此次被最新订购的25台挤出机中,14台该种塑料机械(已交付完成)主要用以生产直径为125~1600 mm的PE-HD管道。而剩余11台机器(即将为客户进行安装)则主要负责生产直径为500~1200 mm的PVC管道。

该塑料机械生产巨头表示,为实现全球化的发展目标,公司在德国、中国、奥地利、美国等地均设有生产基地,并建有广泛的客户群体。然而,巴顿菲尔辛辛那提方面强调,与其他基地不同,其在中国佛山兴建的子公司更加专注于本土化生产,专为中国挤出机市场提供解决方案。(中化网)

美国米拉克龙公司扩大印度市场份额

总部坐落于美国辛辛那提的米拉克龙公司计划在未来三年内在印度投资3000万美元。

据悉,这些投资将把该公司在印度艾哈迈达巴德的工厂扩大一倍,目前该厂生产注塑和吹塑设备,扩大后将添加挤出机械的生产。此外,公司还拟将新建一座马斯特模具厂。

公司CEO Tom Goeke表示,近年来米拉克龙在印度市场上的业务正在以15%的速度逐年增长。为更好地服务于印度客户,公司必须加大在该国的投资力度。

“至2020年,印度将成为仅次于中国的全球第二大聚合物加工市场。因此,我们必须加大市场开发力度,来迎合日益增长的客户需求。”Tom Goeke在孟买接受记者采访时说道。

与此同时,米拉克龙在中国也在扩大投资。今年4月在中国国际橡塑展上,该公司表示投资400~500万美元把江阴工厂的规模翻番,达到950台注塑机的年产能。(塑金网)

唐恩都乐拟将用PP材料取代PS咖啡杯

据美式甜甜圈和新鲜研磨咖啡供应商唐恩都乐公司透露,公司目前正在检测一种新型PP咖啡杯,若结果令人满意,该种材料咖啡杯将彻底取代使用多年的PS咖啡杯。

唐恩都乐方面表示,该种新型咖啡杯由Berry Plastics公司以可再生PP为原料,采用专利技术生产而成。

“我很喜欢这款PP咖啡杯。这种杯子外观设计延续了我们经典的PS咖啡杯风格,但会给人一种更加绿色健康的感觉。因为可再生PP比难以降解的PS更加环保。”唐恩都乐CEO Nigel Travis在近日的新闻发布会上说道。

业内人士表示,作为全美最大的咖啡零售商,唐恩都乐更换咖啡杯材料实属大事,会给整个包装及原材料行业带来重大影响。

唐恩都乐高级经理Christine Riley Miller称,公司将在未来三年内完成全球咖啡杯更换工作。“目前的5号PP咖啡杯只在小范围内进行推广。我们需要经过市场调研来看消费者是否能够接受新材料咖啡杯。从而决定是否在全球范围内进行使用PP咖啡杯。”她在接受记者采访时说道。

此外,为丰富咖啡杯种类,为消费者提供更多的选择空间,唐恩都乐还推出了双臂纸质咖啡杯。目前,还种材料咖啡杯也尚处试点推广阶段。(中塑在线)