

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.11.018

氢氧化镁阻燃 EVAC 的流变性能研究

邓爱霞,滕谋勇,陈亚琼,谢倩,胡华雷,于安军,苏亚军

(聊城大学材料科学与工程学院,山东聊城 252059)

摘要:采用熔融共混法制备了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 阻燃乙烯-乙酸乙烯酯塑料(EVAC),并采用毛细管流变仪对其流变性能进行了研究。讨论了温度、剪切速率和剪切应力对熔体表观黏度的影响;研究了黏流活化能与剪切速率的变化规律。结果表明,熔体的表观黏度随温度的升高而降低,随剪切速率和剪切应力的增大而减小;黏流活化能随剪切速率的增大而降低。其非牛顿指数小于1,说明 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 阻燃 EVAC 为假塑性流体。当剪切应力无限小时,由 Spencer-Dillon 公式外推得到阻燃 EVAC 的零切黏度。

关键词: EVAC; 氢氧化镁; 流变性能

中图分类号: O631.2

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)11-0074-03

Rheological Behavior of EVAC / $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Deng Aixia, Teng Mouyong, Chen Yaqiong, Xie Qian, Hu Hualei, Yu Anjun, Su Yajun

(Department of Materials Science and Engineering, Liaocheng University, Liaocheng 252059, China)

Abstract: EVAC / $\text{Mg}(\text{OH})_2$ was prepared by melt blending, and the rheological behavior of EVAC / $\text{Mg}(\text{OH})_2$ was studied by means of a rheometer. The effect of temperature, shear rate and shear stress on the apparent viscosity of EVAC / $\text{Mg}(\text{OH})_2$ melt was discussed. The change of shear rate and the viscous flow activation energy was studied. It showed that the apparent viscosity of melt decreased with the rise of temperature, shear rate, and shear stress. Viscous flow activation energy decreased with increase of shear rate. It's non-Newton index was less 1, indicating that $\text{Mg}(\text{OH})_2$ flame retardant EVAC belong to fake plastic fluid. When the shear stress infinitely small, flame retardant EVAC's zero shear viscosity could be obtained by Spencer-Dillon formula extrapolation.

Keywords: ethylene-vinyl-acetate copolymer; magnesium hydroxide; rheological behavior

乙烯-乙酸乙烯酯塑料(EVAC)是近年来发展迅速的塑料品种之一,但因 EVAC 燃烧时释放出大量有毒气体,从而限制了其应用。随着人们环境保护意识的增强,采用无卤、低烟、低毒的环保型阻燃剂制备阻燃 EVAC 复合材料的研究越来越引起人们的重视^[1-4]。其中 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 具有热稳定性好、不挥发析出、消烟作用显著、价格便宜等诸多优点^[5]。近年来,对 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 无卤阻燃 EVAC 的应用研究报道较多,而有关其流变性能方面的研究却很少^[6-7]。笔者利用毛细管流变仪系统研究了 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 无卤阻燃 EVAC 的流变性能,以期为其成型工艺条件的合理确定、成型机械、模具设计和提高产品品质提供理论参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

EVAC(乙酸乙烯酯质量分数为28%)、马来酸酐接枝 EVAC(EVAC-g-MAH)、氧化聚乙烯蜡、聚

乙烯蜡、硬脂酸锌、硅酮母粒、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 均为市售。

1.2 主要仪器、设备

开放式塑炼机:SK-160型,常州市东南橡塑机械厂;

毛细管流变仪:MLW-400型,长春市智能仪器设备有限公司。

1.3 试样制备

将原料按比例混合均匀,把开放式塑炼机的前辊温度设定为100℃,后辊温度设定为105℃,塑炼7 min,冷却至室温后对其剪切造粒。

1.4 性能测试

将温度分别设为190,200,210,220,230℃,且每个温度下的挤出速度分别设为3,6,8,12,16 mm/min。每次取7 g物料放入毛细管流变仪的机筒

联系人:滕谋勇,教授,从事高分子材料加工和改性研究工作

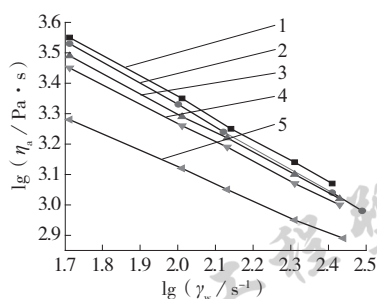
收稿日期:2012-09-06

中,压实,恒温 5 min,挤出,记录流变参数值。

2 结果与讨论

2.1 表观黏度与剪切速率的关系

图 1 示出 EVAC/Mg(OH)₂ 的表观黏度(η_a)与剪切速率($\dot{\gamma}_w$)的关系。由图 1 可以看出,在 190, 200℃时,曲线的斜率约为 1,说明此区为第一牛顿区,该区的黏度为零切黏度(η_0);在 200~230℃时,曲线的斜率小于 1,该区的黏度为表观黏度 η_a 。表观黏度随着剪切速率的增大而减小,出现剪切变稀行为。其原因在于大分子链间的缠结浓度变化,当剪切力增大时,缠结点被拆除,缠结点浓度下降,熔体的表观黏度下降;此外剪切力增大时,长链分子偏离平衡构象而沿着流动方向取向,使大分子间相对运动更加容易,也使表观黏度降低^[8]。



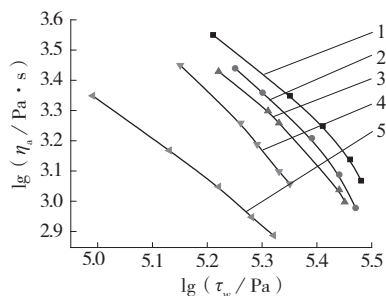
温度: 1—190℃; 2—200℃; 3—210℃; 4—220℃; 5—230℃

图 1 EVAC/Mg(OH)₂ 的表观黏度与剪切速率的关系

另外,由图 1 还可以看出,随着温度的升高,表观黏度对剪切力的敏感性减弱,这是因为当温度升高时, EVAC 大分子链段运动加剧,缠结点受到剪切作用而解缠的同时,受到热运动的影响,在短时间又有部分被破坏的缠结点重建,抵消部分剪切作用,从而表现出此种现象。

2.2 表观黏度与剪切应力的关系

图 2 示出 EVAC/Mg(OH)₂ 的表观黏度与剪切应力(τ_w)的关系。



温度: 1—190℃; 2—200℃; 3—210℃; 4—220℃; 5—230℃

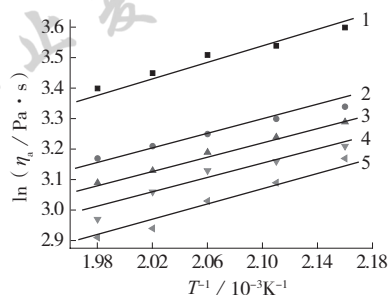
图 2 EVAC/Mg(OH)₂ 的表观黏度与剪切应力的关系

由图 2 可以看出, EVAC/Mg(OH)₂ 的表观

黏度随剪切应力的增加而降低。这是因为在足够小的剪切应力下,大分子处于高度缠结的拟网状结构,流动阻力很大;此时,虽然缠结结构能被破坏,但破坏的速度等于形成的速度,故黏度保持恒定的最高值。当剪切应力增大时,大分子在剪切作用下发生构象变化,开始解缠并沿着流动方向取向。随着剪切应力的增大,缠结结构被破坏的速度越来越大于其形成速度,故黏度随着剪切应力的增加而减少,表现出假塑性流体的流动行为^[9]。

2.3 表观黏度与温度的关系

图 3 示出 EVAC/Mg(OH)₂ 的表观黏度与温度(T)的关系。由图 3 可以看出, EVAC/Mg(OH)₂ 熔体的表观黏度随温度的升高而降低。一方面,温度升高,熔体的自由体积增加,有利于分子链运动和分子链间的缠结点解开,而使表观黏度下降;另一方面,温度升高可以增加大分子链的链段向空穴的扩散速度,从而降低表观黏度。



挤出速度: 1—3mm/min; 2—6mm/min; 3—8mm/min;

4—12mm/min; 5—16mm/min;

图 3 EVAC/Mg(OH)₂ 的表观黏度与温度的关系

2.4 黏流活化能与剪切速率的关系

当温度高于聚合物熔点时, $\ln\eta_a$ 与 $1/T$ 近似呈线性关系,这符合 Arrhenius 定律 $\eta_a = A \exp(E_\eta / RT)$, 即 $\ln\eta_a = \ln A + E_\eta / (RT)$ 。直线的斜率 E_η / R 体现了黏流活化能(E_η)的大小,由此求得黏流活化能。根据图 3 数据可求出 EVAC/Mg(OH)₂ 在不同剪切速率下的黏流活化能,结果如图 4 所示。

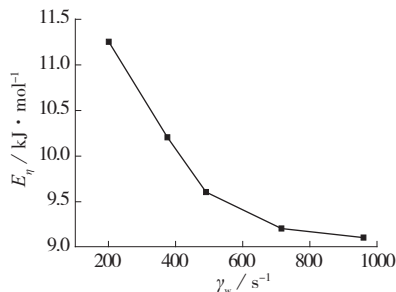
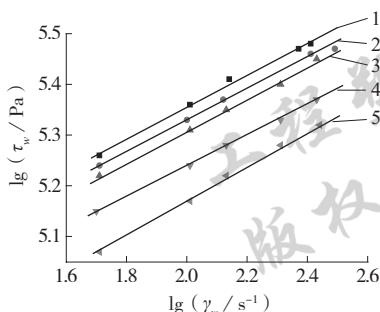


图 4 EVAC/Mg(OH)₂ 的黏流活化能与剪切速率的关系

由图4可以看出,随着剪切速率的增大, EVAC/Mg(OH)₂ 的黏流活化能呈现下降趋势。这是因为剪切速率越高,需要破坏的缠结点数目越多,分子间的作用力越小,造成的黏流活化能也就越低。因此,在剪切速率较小时,熔体的黏流活化能较大,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黏度。而当剪切速率较大时,黏流活化能较小,温度对熔体的影响就较小。

2.5 剪切应力与剪切速率的关系

图5示出 EVAC/Mg(OH)₂ 的剪切应力与剪切速率的关系。由图5可看出, EVAC/Mg(OH)₂ 在190~230℃范围内,剪切应力均随着剪切速率的增加而增加,说明 EVAC/Mg(OH)₂ 是非牛顿流体中的触变体^[9],且两者基本上呈线性关系,符合幂律定律^[10]。利用幂律定律对图5中数据进行一元线性回归,可得到 EVAC/Mg(OH)₂ 熔体的非牛顿指数(n),如表1所示。



温度: 1—190℃; 2—200℃; 3—210℃; 4—220℃; 5—230℃

图5 EVAC/Mg(OH)₂ 的剪切应力与剪切速率的关系

表1 不同温度下 EVAC/Mg(OH)₂ 的非牛顿指数 n

项目	温度/℃				
	190	200	210	220	230
n	0.33	0.33	0.34	0.37	0.46

由表1可以看出, EVAC/Mg(OH)₂ 的 n 均小于1,说明熔体具有假塑性流体特征。且随温度的升高, n 逐渐提高。由于 n 越小非牛顿性越强,可见在实验温度范围内, EVAC/Mg(OH)₂ 的非牛顿性随着温度的升高而略有减弱。

2.6 零切黏度和表观黏度的剪切应力依赖性

零切黏度是聚合物体系流变性的重要表征量,它直接反应了流体层间的微观属性。笔者根据 Spencer-Dillon^[11] 的经验公式: $\eta_a = \eta_0 \cdot \exp[-\tau/b]$, 得到230℃条件下, EVAC/Mg(OH)₂ 表观黏度与剪切应力的关系,见图6。由图6可以看出, $\ln\eta_a$

与剪切应力 τ_w 基本呈线性关系,其黏度随剪切应力的升高而降低。采用外延法,可以求得此熔体在230℃时, $\ln\eta_0$ 约为9.5。

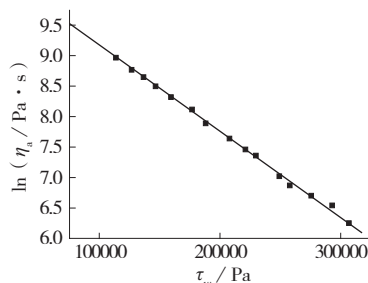


图6 EVAC/Mg(OH)₂ 的表观黏度与剪切应力的关系

3 结论

(1) 在实验条件下, EVAC/Mg(OH)₂ 熔体是假塑性流体,其非牛顿指数 n 小于1,且随温度的升高而增大。

(2) EVAC/Mg(OH)₂ 熔体的表观黏度随温度的升高而降低,黏流活化能随剪切速率的提高而逐渐下降。

(3) 在230℃时, EVAC/Mg(OH)₂ 的 $\ln\eta_0$ 约为9.5。

参考文献

- [1] 张庆虎. 高性能乙华平(EVM)橡胶的特性及应用[J]. 世界橡胶工业, 2000, 27(5): 41-49.
- [2] 龚浏澄, 徐定宇. 塑料成型加工实用手册[M]. 北京: 北京科学技术出版社, 1996: 125-127.
- [3] 王素玉, 苏一凡, 王艳芳, 等. 国内外 EVA 产品的发展及应用[J]. 石化技术, 2005, 12(2): 53-56.
- [4] 伍桂松, 张晓茹. 我国乙烯-乙酸乙烯共聚物现状及发展建议[J]. 化工技术经济, 2003, 21(7): 23-27.
- [5] Larry K. Magnesium hydroxide halogen-free flame retardant smoke suppressant for polypropylene[J]. Plastics Compounding, 1985, 94(4): 40-44.
- [6] 李红霞, 黄洪海, 田明, 等. Al(OH)₃ 和 Mg(OH)₂ 阻燃 EVA 性能的研究[J]. 中国塑料, 2006, 20(9): 67-72.
- [7] 姬连敏, 李丽娟, 孙秋菊, 等. 氢氧化镁阻燃剂填充 EVA 共聚物力学性能研究[J]. 无机盐工业, 2008, 40(12): 18-20.
- [8] 郭静, 管福成, 徐德增, 等. PP/EVA/COPET 共混物流变性能的研究[J]. 大连轻工业学院学报, 2003, 22(2): 15-17.
- [9] 金光日, 华幼卿. 高分子物理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2006: 256-263.
- [10] 郭静, 徐德增, 蔡月芬. COPET/PP 共混物的流变性能[J]. 合成纤维工业, 2001, 24(6): 22-25.
- [11] 兰建武, 吴大诚. 聚酯酯嵌段共聚物熔体的流变性能[J]. 高分子学报, 2000(1): 50-54.