

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.03.020

尼龙 11 / 空心玻璃微珠复合材料流变行为研究

王志强¹, 胡国胜¹, 李迎春², 郭云霞², 赵勃¹, 卢敬¹, 董航¹, 卢东滨¹, 贾少华¹

(1. 中北大学高分子与生物工程研究所, 太原 030051; 2. 中北大学材料科学与工程学院, 太原 030051)

摘要: 采用 XLY-II 型毛细管流变仪研究了尼龙(PA)11 / 空心玻璃微珠(HGB)复合材料的流变行为。结果表明, PA11 / HGB 复合材料熔体为假塑性流体, 呈现出剪切变稀的行为。随 HGB 含量的增加, 复合材料的表观黏度和粘流活化能总体上增大, 这表明复合材料熔体对温度敏感性较大。

关键词: PA11; 空心玻璃微珠; 流变行为

中图分类号: TQ327.8 文献标识码: A 文章编号: 1001-3539(2012)03-0083-03

Study of Rheological Behavior of Polyamide 11 / Hollow Glass Bead Composite

Wang Zhiqiang¹, Hu Guosheng¹, Li Yingchun², Guo Yunxia², Zhao Bo¹, Lu Jing¹, Dong Hang¹, Lu Dongbin¹, Jia Shaohua¹

(1. Institute of Macromolecules and Bioengineering, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. Material Science and Engineering Institute, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The rheological behaviors of polyamide (PA) 11 / hollow glass microballoon (HGB) composites were studied by means of XLY-II rheometer. The results showed that the melt of PA11 / HGB composite was pseudo-plastic fluid and exhibited shear thinning behavior. With the increase of HGB content, the apparent viscosity and flow activation energy of the composite increased in general, which indicated that the processing temperature had great influence on rheological behaviors of the melt of PA11 / HGB composite.

Keywords: PA11; hollow glass microballoon; rheological behavior

尼龙(PA)11 是一种综合性能优良的工程塑料, 具有优良的自润滑性、耐油性和耐应力开裂性能, 其熔融温度低、吸水性低、低温性良好、加工温度范围宽, 可在 -40 ~ 120℃ 保持良好柔韧性。

在塑料工业中, 玻璃微珠是近年来发展起来的一种无机粉末填料, 填充能力较强, 用其填充的塑料具有优异的加工流变、收缩均匀、高抗冲击等特点。粉煤灰空心玻璃微珠(HGB)是微小的球体, 球型率大, 表面光滑坚硬(莫氏硬度 6), 有极好的流动性, 能耐 1300℃ 以上的高温^[1]。在轻质结构材料方面备受关注^[2-5], 用作填料时对复合材料的加工性能和制品表面质量的影响较小, 可减小制品的内应力并且减少了环境污染、提高了粉煤灰的附加值^[6]。目前用其改性聚合物已经成为研究的热点^[7], 其中研究较多的是 HGB 填充改性聚氯乙烯、聚乙烯、聚丙烯等通用塑料, 而对 HGB 填充 PA11 的研究鲜有报道^[8-10]。

笔者研究了 HGB 含量对 PA11 / HGB 复合材料流变行为的影响, 从而为 PA11 / HGB 复合材料的成型工艺设计提供借鉴。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA11: 粒料, 法国 Atochem 公司;

HGB: 粉料, 美国 3M 公司;

硅烷偶联剂: KH-550, 天津市东丽区天大化学试剂厂。

1.2 主要设备及仪器

毛细管流变仪: XLY-II 型, 毛细管直径 $d=1.0$ mm, 长径比 $(L/D)=40$, 入口角为 90°, 吉林大学科教仪器厂;

同向双螺杆挤出机: LSSJ-20 型, 上海科创橡塑机械设备有限公司。

1.3 试样制备

将 PA11 在 80℃ 下干燥处理 12 h, 同时将经偶联剂 KH-550 处理过的 HGB 在 60℃ 下干燥处理 5 h, 然后将二者按一定的比例在高速混合机上混合均匀, 通过同向双螺杆挤出机挤出造粒, 在 100℃ 下

联系人: 胡国胜, 教授, 博士生导师, 主要从事高性能和功能化高分子材料的研究

收稿日期: 2012-01-04

干燥处理 8 h,放入干燥器备用。

1.4 性能测试

(1) 数据记录

将称量好的粒料(2.5~3.0 g)装入一定温度的料筒中,压实,恒温 10 min,恒负荷下将复合材料熔体从毛细管中挤出,电子记录仪自动记录挤出速度和温度。

(2) 数据处理

由熔体流经圆形毛细管中流动力的平衡原理,得到剪切应力 τ_w 、剪切速率 $\dot{\gamma}_w$ 、表观黏度 η_a 的计算公式如下:

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

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

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

式中: ΔP ——毛细管两端压力差, Pa;

R 、 L ——分别为毛细管的半径和长度, mm;

Q ——流经毛细管的体积流量, mm^3/s 。

根据幂律公式 $\tau_w = K\dot{\gamma}_w^n$ (K 为稠度指数), 以 $\lg \tau_w - \lg \dot{\gamma}_w$ 作图得到一条直线, 其斜率为非牛顿指数 n , 即:

$$n = d(\lg \tau_w) / d(\lg \dot{\gamma}_w) \quad (4)$$

在较高温下, 即 $T > T_g + 100^\circ\text{C}$ (T , T_g 分别为当前温度和玻璃化转变温度, $^\circ\text{C}$) 时, 聚合物熔体内自有体积相当大, 流动黏度的大小主要取决于高分子链本身的结构, 即链段跃迁运动的能力。此时聚合物黏度与温度的关系可采用 Arrhenius 方程表征其黏度与温度的关系。

对 Arrhenius 方程 $\eta_a = A e^{\Delta E_\eta / (RT)}$ 两边取对数得:

$$\lg \eta_a = \lg A + \Delta E_\eta / 2.303RT \quad (5)$$

式中: ΔE_η ——粘流活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;

A ——与结构有关的常数;

R ——气体常数。

以 $\lg \eta_a$ 对 $1/T$ 作图得一直线, 直线斜率为 $\Delta E_\eta / 2.303R$, 由此求得 ΔE_η [11]。

2 结果与讨论

2.1 PA11/HGB 复合材料的 $\lg \tau_w - \lg \dot{\gamma}_w$ 流变曲线

图 1 为 PA11/HGB 复合材料的 $\lg \tau_w - \lg \dot{\gamma}_w$ 曲线。从图 1 可以看出, 在相同的 $\dot{\gamma}_w$ 下, 随着 HGB 含量的增加, 所需的 τ_w 呈增大趋势。这是由于随着 HGB 含量的增加, 因其碰撞或积聚所引发的流动阻力增大, 导致复合材料的 τ_w 提高。

非牛顿指数 n 是判断聚合物流体偏离牛顿流体程度的标志, 在本质上反映的是 η_a 对 τ_w 或 $\dot{\gamma}_w$ 的依

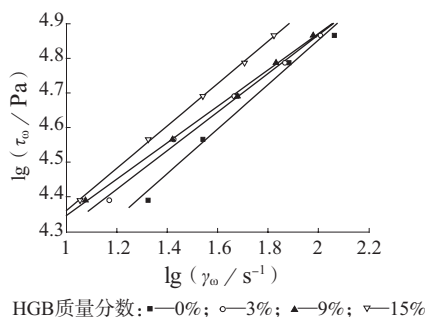


图 1 PA11/HGB 复合材料在 195℃ 下的 $\lg \tau_w - \lg \dot{\gamma}_w$ 曲线

赖性。非牛顿指数 n 和截距 K 分别由拟合直线的斜率和截距求得, 如表 1 所示。从表 1 可以看出, PA11 与其复合材料的 n 均小于 1, 说明 PA11 与其复合材料的熔体均属于假塑性流体。在加入不同含量的 HGB 后, 并没有改变 PA11 熔体的假塑性特征, 这对其加工非常有益。此外加入 HGB 后复合材料的 n 值较未添加 HGB 复合材料的 n 值整体上有所减小, 这表明加入 HGB 使复合材料熔体的非牛顿性增强。主要是在加入 HGB 后, 分子间缠结点增多, 受剪切作用时的分子链的解缠结和滑移也相对困难 [12], 因而对剪切作用比较敏感。从表 1 还可以看出, PA11/HGB 复合材料熔体的稠度总体上随 HGB 含量的增加而增大, 分析其原因是经过偶联剂处理的 HGB 上的氨基与 PA11 中酰胺基团的羧酸部分发生酰胺交换, 形成强有力的化学键合 [13], 产生了更强的粘结力, 并且分散相和连续相在剪切力作用下的流动过程中相互牵制而难以解缠, 从而使聚合物熔体流动时的阻力加大, 稠度增加。

表 1 PA11/HGB 复合材料在 195℃ 下的非牛顿指数及稠度

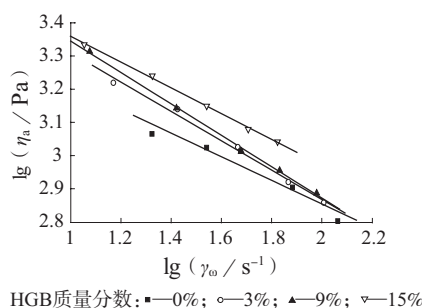
HGB 质量分数 / %	0	3	9	15
n	0.644	0.557	0.526	0.612
K	3 684.3	5 654.9	6 599.9	5 597.4

2.2 PA11/HGB 复合材料的 η_a

图 2 为 PA11/HGB 复合材料在 195℃ 下的 $\lg \eta_a - \lg \dot{\gamma}_w$ 曲线。从图 2 可以看出, 在温度不变的情况下, 所有体系的 η_a 随 $\dot{\gamma}_w$ 的增大而变小, 符合假塑性流体“切力变稀”的规律。这是因为剪切外力使分子链段取向, 并且把缠结点解开。由于在低 $\dot{\gamma}_w$ 时, 分子链彼此间发生缠结, 导致黏度变大, 流动性比较差。当剪切速率逐渐增大时, 分子链逐渐顺着流动方向解开缠结, 流动性改善, 从而使复合材料的 η_a 下降 [14]。同时从图 2 也可以得出, 在给定 $\dot{\gamma}_w$ 下, 复合材料熔体的 η_a 随 HGB 含量的增加而逐渐增大。

2.3 PA11/HGB 复合材料的 ΔE_η

图 3 为 PA11/HGB 复合材料在恒剪切应力下


 图2 PA11/HGB 复合材料在 195℃ 下的 $\lg \eta_a - \lg \dot{\gamma}_w$ 曲线

的 $\lg \eta_a - (1/T)$ 直线。由图 3 可知, PA11 及其复合材料的 ΔE_η 与 T 的关系符合 Arrhenius 方程,由直线的斜率可求出 ΔE_η 。 ΔE_η 的高低反映了熔体的 η_a 对 T 的敏感性,本质上反映了大分子作“蚯蚓式”运动向前蠕动的尺寸。 ΔE_η 越高,蠕动单元越大,说明聚合物对温度越敏感^[15]。

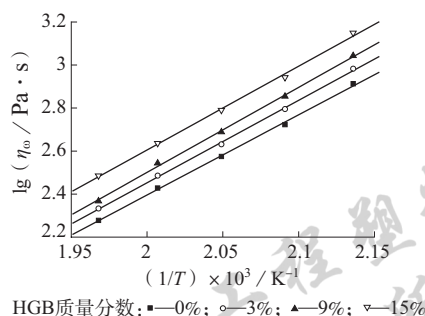

 图3 PA11/HGB 复合材料在 τ_w 为 49.03 kPa 时 $\lg \eta_a - (1/T)$ 曲线

表 2 为不同 HGB 含量下 PA11/HGB 复合材料的 ΔE_η 。从表 2 可以看出, PA11/HGB 复合材料的 ΔE_η 总体上随着 HGB 的含量增加而增大,分析其原因是在偶联剂的作用下, PA11 与 HGB 分子间作用力从整体上得到了提高,分子链刚性增强, ΔE_η 随之增大,这表明复合材料对温度敏感性很强,因此加工时应注意控制加工温度。

 表 2 PA11/HGB 复合材料在 τ_w 为 49.03 kPa 时的 ΔE_η

HGB 质量分数/%	0	3	9	15
$\Delta E_\eta / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	71.407 93	73.407 84	75.721 97	74.555 52

3 结论

(1) PA11/HGB 复合材料为假塑性流体,其稠度随 HGB 含量的增加而增大。

(2) 随着剪切应力的增大, PA11/HGB 复合材

料的黏度下降,出现了剪切变稀的现象。HGB 对 PA11/HGB 复合材料的黏度有较大影响,复合材料的黏度总体上随 HGB 含量的增加而增大。

(3) PA11/HGB 复合材料的粘流活化能总体上随 HGB 含量的增加而增大,这表明 PA11/HGB 复合材料对温度的依赖性较强,加工时应注意对温度的控制。

参考文献

- [1] 马晓燕,鹿海军,梁国正,等. 聚托石/聚丙烯插层纳米复合材料的制备与性能[J]. 高分子学报,2004(1): 88-92.
- [2] 夏英,蹇锡高,韩英波,等. 空心玻璃微珠改性 ABS 复合材料的性能研究[J]. 工程塑料应用,2005,33(4): 12-15.
- [3] 孙春宝,邢奕,王啟峰,等. 空心玻璃微珠填充聚合物合成深海高强浮力材料[J]. 北京科技大学学报,2006(2): 49-51.
- [4] 王芸,彭程,彭小波,等. 空心玻璃微珠的应用研究现状[C]// 2009 年全国玻璃科学技术年会论文集. 北京: 中国硅酸盐学会玻璃分会,2009: 304-309.
- [5] 梁基照. PP/EPDM/玻璃微珠复合材料挤出流动中粘弹特性的研究[J]. 橡胶工业,2005,52(3): 169-172.
- [6] 吕方,朱光明,胡巧青. 玻璃微珠填充改性聚合物研究进展[J]. 玻璃钢/复合材料,2008(3): 53-56.
- [7] 冯嘉春,陈鸣才. 无机刚性粒子增韧高分子研究进展[J]. 中国塑料,2000,14(11): 10-15.
- [8] 梁基照. PP/EPDM/玻璃微珠复合材料挤出流动性的研究[J]. 华南理工大学工业装备与控制工程学院,2005(2): 329-332.
- [9] 梁基照,何柳. PP/玻璃微珠复合材料的流变性能[J]. 塑料科技,2010(8): 43-47.
- [10] 郭云霞,胡国胜,牛慧军. POE 增韧改性尼龙 11 复合材料流变性能的研究[J]. 中北大学学报: 自然科学版,2011,32(2): 195-198.
- [11] 何曼君,陈维孝,董西侠. 高分子物理(修订版)[M]. 上海: 复旦大学出版社,2000: 261-276.
- [12] 王迎进,闫明涛,姚晨光,等. PTT/PP-g-MAH/PP 共混材料形态和流变性能研究[J]. 塑料,2006,35(6): 24-27.
- [13] 盖风云. 共聚酯胺生产及应用[J]. 工程塑料应用,1993,21(2): 36-38.
- [14] 王莲英,李玲,董风云. 透明尼龙熔体流变性能的研究[J]. 华北工学院学报,2005,26(4): 289-291.
- [15] 刘民英,赵清香,王玉东,等. PF- II 尼龙流变行为研究[J]. 高分子材料科学与工程,1997,13(2): 129-131.

SABIC 与中石化将合资投建聚碳酸酯生产厂

日前,沙特基础工业公司和中国石油化工集团公司于利雅得签署合作协议,共同探寻新商机。双方将共同投资新建一个年生产力达 26 万 t 的聚碳酸酯生产工厂。新工厂预计于 2015 年投产,位于天津的中沙(天津)石化有限公司内,其特别之处在于它将采用沙特基础工业公司独有的聚碳酸酯生

产技术,从而大幅降低聚碳酸酯生产流程对环境的影响。新工厂将帮助满足亚州东北部(包括中国市场在内)可预计的对产品日益增长的需求。

此外,该合作协议也包括市场营销方面的相关事宜,文件允许沙特基础工业公司为其在中国和太平洋地区的其他工厂提供聚碳酸酯原料。(中聚网)