

原位增容 PA6/POE 共混物流变行为的研究

王 炜 王海平 胡国胜 王标兵

(中北大学高分子与生物工程研究所,太原 030051)

摘要 使用毛细管流变仪研究了 PA6/(乙烯/辛烯)共聚物(POE)共混物的流变行为,并对其 $\lg \gamma_w - \lg \tau_w - \lg \eta - \lg \gamma_w - \lg \eta - 1/T$ 曲线进行了分析。研究表明,PA6/POE 共混物为假塑性流体,其表观粘度随着剪切应力的增加而降低;加入马来酸酐和引发剂使得 PA6/POE 共混物的表观粘度增大;PA6/POE 共混物的粘流活化能随着剪切应力的增大而降低,说明 PA6/POE 共混物在高剪切应力下可在较宽的温度范围内加工、成型。

关键词 尼龙 6 (乙烯/辛烯)共聚物 共混 流变行为

尼龙(PA)6 是一种综合性能优良的工程塑料,力学性能好,具有优良的耐磨性、自润滑性、耐热性、耐化学药品性和耐油性,但 PA6 存在耐强酸强碱性差、吸水性高、收缩率大、低温和干态冲击强度低、熔体流动性大、注射成型时易流延、加工成型工艺复杂、制品尺寸稳定性差等缺点,极大地限制了它的应用。近年来为了适应工业发展的需要,通过共混的方法对 PA6 进行高性能化和高功能化改性,特别是 PA6 的高抗冲共混改性、优化加工工艺等方面成为一个研究热点。

将聚烯烃类弹性体与 PA6 进行共混是改善其冲击性能的有效手段。然而,大部分的弹性体为非极性弹性体,与含有强极性酰胺基的 PA6 是典型的不相容体系。解决此问题的常规方法是加入或直接合成少量的嵌段或接枝共聚物作为增容剂来改善共混物的相容性^[1]。近年来在共混物的制备过程中,利用组分聚合物之间的反应或添加某些反应性共聚物形成接枝共聚物的“反应型增容”获得了很大的成功。目前使用最多的方法是将聚烯烃类橡胶弹性体与马来酸酐(MAH)进行熔融接枝,使所制备的接枝共聚物带有二酸酐官能团,利用含有酸酐(如 MAH 或丙烯酸)和羧酸官能团的共聚物作为增容剂。这种增容剂是预先制备的,在制备共混物时与共混物组成一起加入到混炼器中,在混炼过程中,增容剂与共混物组分发生反应,增容剂的羧基与 PA 上的端氨基反应生成交联键。由于两者的界面间的化学键显著提高了弹性体与 PA6 的界面相容性,从而极大地提高了共混物的韧性,降低了吸水率,提高了体系的粘度,优化了加工条件。笔者研究了 PA6/(乙烯/辛烯)共聚物(POE)共混物的流变行为,以合理地确定 PA6/POE 共混物的成型工艺条件,保证产品质量。

1 实验部分

1.1 原材料

PA6: 1013B, 日本宇部兴产株式会社;

POE: Engage7340, 熔体流动速率(MFR) 5 g/10 min, 美国杜邦陶氏弹性体公司;

MAH: 天津市博迪化工有限公司;

引发剂: 2,5-二甲基-2,5-双(叔丁基过氧基)己烷, 西格玛奥德里奇(上海)贸易有限公司。

1.2 仪器及设备

毛细管流变仪: XLY-II 型, 毛细管直径为 1.0 mm, 长径比(L/D) 为 40, 吉林大学科教仪器厂;

平行双螺杆挤出机: SHJ-36 型, 南京诚盟机械有限公司。

1.3 试样制备

将 PA6 在 80℃ 的真空烘箱中烘干 8 h, 料层厚度小于 2.5 cm。将烘干的 PA6、POE、MAH 和引发剂混合均匀。在平行双螺杆挤出机中挤出, 水冷切粒, 烘干, 制得 POE 含量不同的增容 PA6/POE 共混物, 以 NP-X 或 CNP-X 表示, 其中“X”代表 POE 的质量分数, 比如 NP-30 表示 POE 质量分数为 30% 的未增容 PA6/POE 共混物试样; CNP-20 表示 POE 质量分数为 20% 的增容 PA6/POE 共混物试样。

1.4 实验方法

称取 2 g 试样装入已恒温的机筒内, 压实后恒温 10 min, 在恒定负荷下将 PA6/POE 共混物从毛细管中挤出, 用电子记录仪自动记录温度和挤出速度。

1.5 数据处理

剪切应力、表观剪切速率、非牛顿指数、剪切速率、表观粘度分别按式(1)~式(5)计算:

$$\tau_w = \Delta p \times R / 2L \tag{1}$$

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

$$n = d(\lg \tau_w) / d(\lg \dot{\gamma}_w) \tag{3}$$

$$\dot{\gamma}_w = (\dot{\gamma} (3n + 1) / 4n) \tag{4}$$

$$\eta = \tau_w / \dot{\gamma}_w \tag{5}$$

式中: τ_w ——剪切应力, Pa;

Δp ——毛细管两端压力差, Pa;

R ——毛细管半径, mm;

L ——毛细管长度, mm;

$\dot{\gamma}_w$ ——表观剪切速率, s^{-1} ;

Q ——体积流量, mm^3/s ;

n ——非牛顿指数;

$\dot{\gamma}_w$ ——剪切速率, s^{-1} ;

η ——表观粘度, $Pa \cdot s$ 。

聚合物粘度的温度依赖性主要由于其本身的结构决定^[2], 因而用 Arrhenius 方程来表征其粘度与温度的关系:

$$\lg \eta = \lg A + \Delta E_{\gamma_w} / 2.303RT \tag{6}$$

式中: A ——系数;

ΔE_{γ_w} ——粘流活化能, kJ/mol;

R ——常数;

T ——温度。

以 η 对 $1/T$ 作图, 由直线斜率可得粘流活化能。

2 结果与讨论

2.1 PA6/POE 共混物的流变曲线

图 1 示出 PA6/POE 共混物的 $\lg \dot{\gamma}_w - \lg \tau_w$ 曲线。由图 1 可以看出, 随着剪切应力的增加, 所有试样的剪切速率均随之增大, 呈现典型的假塑性流体的特征。这说明添加不同含量的 POE 并未改变体系的假塑性流体特征。保持同一剪切速率条件下未增容 PA6/POE(70/30) 共混体系所需的剪切应力最小, 而增容 PA6/POE(70/30) 体系的剪切应力最大。这

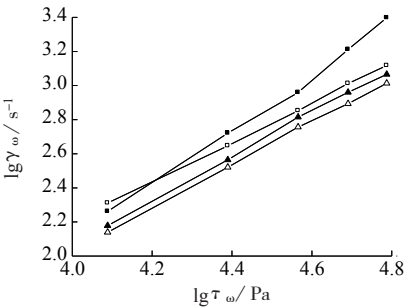


图 1 PA6/POE 共混物的 $\lg \dot{\gamma}_w - \lg \tau_w$ 曲线(230 °C)

是因为在引发剂作用下 POE 与 MAH 接枝形成了 MAH 接枝 POE(POE-g-MAH), POE-g-MAH 的羧酸基团与 PA6 的端氨基发生反应, 使得 PA6 和 POE 分子之间发生键合作用, 产生了更强的粘结力。PA6 和 POE 两相的粘结力增大, 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^[3]。对于未添加引发剂和 MAH 的 PA6/POE(70/30) 的共混物, 为两相不相容体系, 连续相和分散相的界面相互作用小, 分散相在流动时易于发生变形, 而且能够降低连续相大分子链间的相互缠结。

另外, 随着 POE 含量的增加, 达到同一剪切速率所需的剪切力增大, 这是由于 POE 的含量增加, 形成了更多的 POE-g-MAH, 使得 PA6 和 POE 之间产生的化学键作用密度增加, 两相间的粘结力增大, 熔体流动阻力增加, 宏观上表现为剪切应力增大。

2.2 PA6/POE 共混物的表观粘度

图 2 所示 PA6/POE 共混物的 $\lg \eta - \lg \dot{\gamma}_w$ 曲线。由图 2 可见, 随着剪切速率的增加, 体系的粘度呈现下降趋势, 出现切力变稀现象, 呈现了典型的非牛顿性。随着剪切速率的增加, 未增容 PA6 共混物的表观粘度较增容体系下降得更为明显。这是因为 PA6 分子含有极性很强的端胺基, 而 POE 分子为非极性分子, PA6/POE 体系为典型的不相容体系, PA6 和 POE 分子间作用力很微弱, 在受到剪切力的作用时, 分子间非常容易解缠结, 而且受到的剪切力越大, 分子解缠结越顺利, 宏观表现为共混物的表观粘度大幅度下降。反之, 加入引发剂和 MAH 的增容 PA6/POE 体系因引发剂、MAH 与 POE 反应生成的 POE-g-MAH 在 PA6 和 POE 两相之间形成了新的界面粘结层, 产生了“桥结”作用, 使得体系粘度上升。在共混物受到剪切力作用时, POE 分子的长侧链之间、POE 的长侧链与 PA6 分子之间相互缠结, 互相拖拽, 增大了分子运动的摩擦力, 宏观表现为表观粘

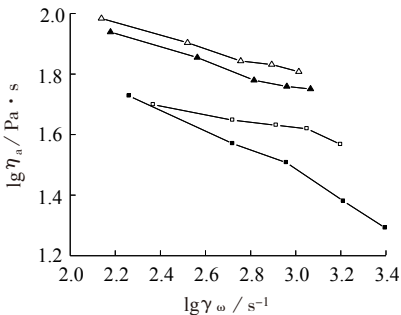


图 2 PA6/POE 共混物的 $\lg \eta - \lg \dot{\gamma}_w$ 曲线(230 °C)

度增大。

从图2还可以看出,POE 的质量分数从 10% 增加到 20% 时,体系粘度上升显著,且随着剪切速率的增大,体系的粘度下降不明显。而此时正好是共混物发生脆韧转变的区间,说明粘度的增加使冲击性能提高。这是因为 POE 在引发剂的作用下与 MAH 发生了接枝反应生成的 POE-g-MAH 在 PA6/POE 体系中起到增容剂的作用,随着 POE 含量的增加,形成了更多的 POE-g-MAH,这种接枝物与 PA6 之间形成了密度更大的化学键,或者形成某种互锁状的交织结构,这种互锁结构的形成增加了流动阻力,使共混物的粘度增大;也使得共混物受到外力冲击时的阻力增加,冲击强度提高。

2.3 PA6/POE-g-MAH 共混物的粘流活化能

在较高的温度下,即温度高于玻璃化转变温度 (T_g) 100℃ 以上时,聚合物熔体内的自由体积相当大,流动粘度的大小主要取决于聚合物分子链本身的结构,即链段跃迁运动的能力。此时聚合物的粘度与温度的关系可采用式(6)的 Arrhenius 方程表征,以 $\lg \eta$ 对 $1/T$ 作图,由直线的斜率可求得的 PA6/POE 共混物的粘流活化能 ΔE_{η} 见图 3。粘流活化能的高低,反映了熔体表观粘度对温度的敏感性,本质上反映了大分子作“蚯蚓式”运动向前蠕动的尺寸。活化能越高,蠕动单元越大,则对温度的敏感性越强^[4]。

从图3可以看出,各条曲线均呈良好的线性关系,表明表观粘度和温度符合 Arrhenius 方程,对图3实验数据进行线性拟合,由拟合直线的斜率可求得共混物在不同 τ_w 下的 ΔE_{η} ,如表1所示。由表1可以看出,增容 PA6/POE 共混物的 ΔE_{η} 随着 τ_w 的增大而减小,说明表观粘度对温度的敏感性较弱。亦即在高剪切应力下,PA6/POE 共混物可在较宽的

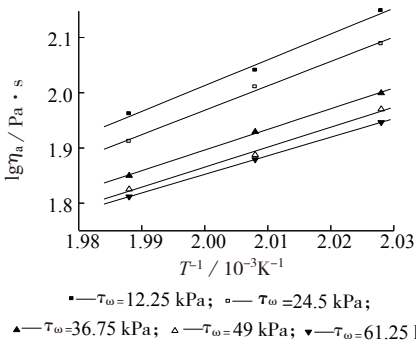


图3 PA6/POE 共混物 (CNP-30) 在不同剪切应力下的 $\lg \eta - 1/T$ 曲线

温度范围内获得较稳定的流动,易于成型加工。

表1 PA6/POE 共混物 (CNP-30) 在不同剪切应力下的 ΔE_{η}

项目	τ_w / kPa				
	12.25	24.5	36.75	49.0	61.25
$\Delta E_{\eta} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	89.393	84.609	71.595	69.279	64.457

3 结论

增容和未增容 PA6/POE 共混物均呈现典型的假塑性流体特征,随着剪切力的增大,体系粘度下降,出现切力变稀现象。但增容体系的粘度高于未增容体系。PA6/POE 共混物的粘流活化能随着剪切应力的增大而降低,说明在高剪切速率下 PA6/POE 共混物可在较宽的温度范围内获得较稳定的流动,易于成型加工。

参考文献

[1] 谢静薇,刘强,谢文炳,等. PA6/ABS 共混体系中加入 SMA 的反应型增容作用[J]. 高分子材料科学与工程,1999,15(5): 87-90.

[2] 李迎春,胡国胜,王志强,等. 尼龙 11/蒙脱土纳米复合材料的流变性能[J]. 高分子材料科学与工程,2004,20(3): 152-154.

[3] 叶强,张爱民,周燎原. SEBS 接枝 MAH 改性 PA6 物理性能的研究[J]. 精细化工中间体,2005,35(4): 64-66.

[4] 于德梅. 尼龙短纤维填充 PVC 体系流变性能研究[J]. 高分子材料科学与工程,1997,21(3): 31-36.

RESEARCH OF RHEOLOGICAL BEHAVIOURS OF IN-SITU
COMPATIBILIZED NYLON 6/POE BLENDS

Wang Wei, Wang Haiping, Hu Guosheng, Wang Biaobing

(Institute of Macromolecules & Bioengineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT The rheological behaviours of nylon (PA) 6/ethylene-octylene copolymer (POE) blends were studied by using XLY-Ⅱ rheometer. The curves of $\lg \eta - \lg \tau_w$, $\lg \eta - \lg \dot{\gamma}_w$, $\lg \eta - 1/T$ were obtained. The experimental results showed that PA6/POE blends were pseudoplastic fluid. The apparent viscosity of the blends reduced with the increase of the shearing stress. Compared with uncompatibilized PA6/POE blends, the addition of maleic anhydride and initiator increased the apparent viscosity. The viscous activation energy of PA6/POE blends declined as the increase of shearing stress, which indicated that the PA6/POE blend could be processed over a wide temperature at a high shearing stress.

KEYWORDS nylon 6, ethylene-octylene copolymer, blend, rheology