

PBT/PA6共混物的流变性探讨

王玉忠 车 臣 罗绍继 霍 军 吴大诚

(山东纺织工学院)

(成都科技大学)

【摘要】 本文用Instron3211毛细管流变仪探讨了聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)/聚酰胺-6(PA6)共混物的流变性。结果表明,PBT/PA6共混物熔体为切力变稀性流体,在组成为75%和90%(PBT的重量百分数)时分别出现粘度的极大值和极小值;共混物粘度对温度的依赖性可用 Andrade 方程来描述。

一、实验部分

1. 原料

聚对苯二甲酸丁二酯切片是北京市化工研究院的产品,数均分子量2万;聚酰胺-6切片为岳阳石化总厂提供的产品,数均分子量为1.8万。

2. 实验技术和数据处理

(1) 共混物的制备

PBT和PA6切片先在GH-10型高速搅拌机中干混,共混组成为PBT/PA6分别为10/90、25/75、50/50、75/25和90/10(重量配比)。干混后的样品在100℃下真空干燥24小时后,再在配有JH-20型静态混合器的SJ-20AZ/25型单螺杆挤出机中进行熔融混合。螺杆转速为50转/分,一至四区的温度分别为220°、240°、250°和250℃。挤出物在空气中冷却,然后造粒(PBT和PA6纯组分操作同上)。

(2) 流变性的测定

经干燥后的上述试样(干燥条件同上),用Instron3211毛细管流变仪测定其流变性。选用的毛细管长径比为60,入口角为60°。实验温度为240°、255°和270℃。

熔体的表观粘度(η_0)为:

$$\eta_0 = \tau_w / \dot{\gamma} \quad (1)$$

式中, τ_w 为毛细管的壁切应力; $\dot{\gamma}$ 为真实切变速率。

由于所用毛细管的长径比较大,末端效应可以忽略,因此管壁处的切应力为:

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

真实切变速率 $\dot{\gamma}$,可通过Rabinowitsch校正得到:

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{\gamma}_{app}}{4} \left(3 + \frac{d \ln \dot{\gamma}_{app}}{d \ln \tau_w} \right) \quad (3)$$

用切应力~切变速率的对数抛物线方程校正

$$\ln \tau_w = A_0 + A_1 \ln \dot{\gamma}_{app} + A_2 (\ln \dot{\gamma}_{app})^2 \quad (4)$$

拟合实验数据, $\dot{\gamma}_{app}$ 为表观切变速率:

$$\dot{\gamma}_{app} = 4Q / \pi R^3 \quad (5)$$

以上各式中, L 和 R 分别为毛细管的长度和半径, Q 和 ΔP 分别为通过毛细管的体积流量和压力降。

以上所有计算,均在APPLE-II微型计算机上用自编程序进行。

(3) 熔体比容的测定

在一定的切变速率下,测定在时间 t 范围内,从毛细管挤出的挤出物重量 m ,按下式计算熔体比容:

$$v_r = V_{xh} \cdot A_p \cdot t / m \quad (6)$$

式中, v_r 为温度 T 时熔体的比容, V_{xh} 和 A_p 分别为流变仪活塞的下降速率和横截面积。由于熔体的比容值受挤出压力(ΔP)的影响较大,因此,我们用称为“比压缩率”的形式表示:

$$(v_r)_r = (v_r / \Delta P) \dot{\gamma} \quad (7)$$

二、结果与讨论

1. 表观粘度对切变速率的依赖性

图1~3分别为PBT/PA6共混物在240°、255°和270℃时的表观粘度对切变速率的依赖关系。从图中可见,在各种温度下,共混物的表观粘度均随切变速率的增大而减小,

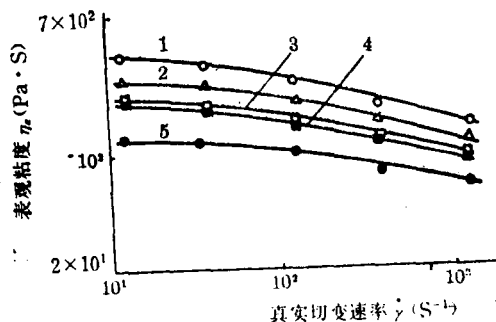


图 1 PBT/PA6 共混物在 240°C 时的表观粘度与真实切变速率的关系
 1-PBT/PA6=100/0;
 2-PBT/PA6=75/25;
 3-PBT/PA6=50/50;
 4-PBT/PA6=90/10;
 5-PBT/PA6=0/100(图 2、3 同)。

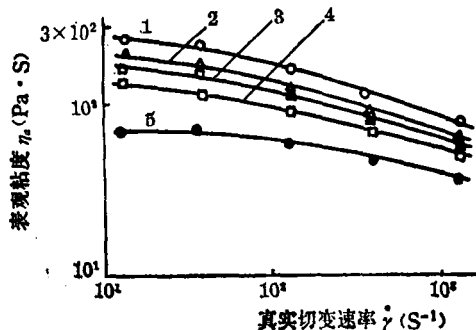


图 2. PBT/PA6 共混物在 255°C 的表观粘度与真实切变速率的关系

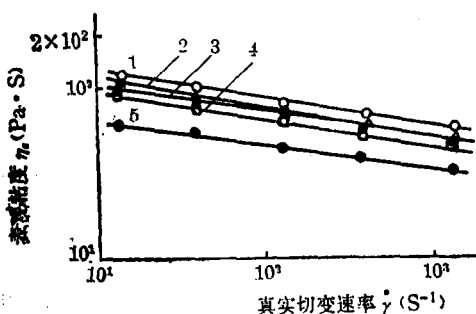


图 3 PBT/PA6 共混物在 270°C 时的表观粘度与真实切变速率的关系

表现出切力变稀行为。在 240°C 和 255°C 时，表观粘度与切变速率的关系可用对数抛物线方程表示：

$$\ln \eta_a = B_0 + B_1 \ln \dot{\gamma} + B_2 (\ln \dot{\gamma})^2 \quad (8)$$

但在 270°C 时，共混物熔体的表观粘度与切变速率的关系，可用幂律方程：

$$\eta_a = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (9a)$$

$$\text{或} \quad \ln \eta_a = C + (n-1) \ln \dot{\gamma} \quad (9b)$$

用方程(8)拟合 240 和 255°C 时的粘度-切变速率实验数据和用方程(9)拟合 270°C 时的粘度-切变速率实验数据的相关系数都在 0.99 以上。从图 1~3 还可以看出，不同组成的共混物的表观粘度对切变速率的依赖性有一定的差异，这与纯组分的流变特性和共混物的相形态有直接的关系。

2. 表观粘度与共混组成的关系

PBT/PA6 共混物在 240、255 和 270°C 时的表观粘度与组成的关系分别示于图 4、5、6。从图 4 可以看出，在 240°C 时，当 PBT 含量为 90% 左右时，粘度出现极小值。这可能

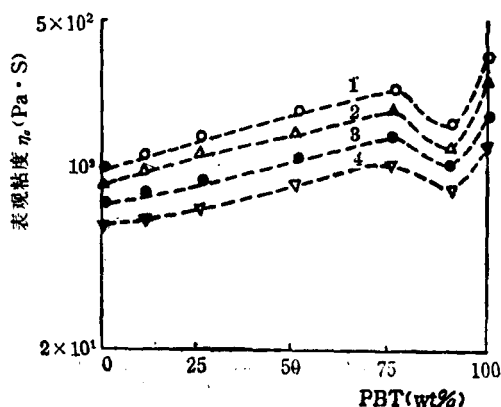


图 4 PBT/PA6 共混物在 240°C 时的粘度与组成的关系

1- $\dot{\gamma} = 36 \text{ S}^{-1}$; 2- $\dot{\gamma} = 120 \text{ S}^{-1}$; 3- $\dot{\gamma} = 360 \text{ S}^{-1}$;
 4- $\dot{\gamma} = 1000 \text{ S}^{-1}$ (图 5、6 同)。

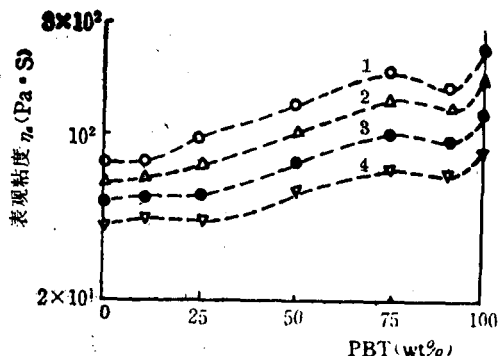


图 5. PBT/PA6 共混物在 255°C 时的粘度与组成关系

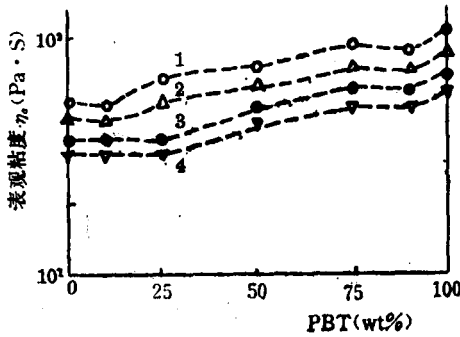


图 6. PBT/PA6 共混物在 270°C 时的粘度与组成关系

是由于粘度较低的组分(PA6)的分散相液滴在毛细管入口区被拉伸成微纤形态,沿流动方向排列。在这种分散形态下,两相之间的相互作用较小,相“堆积密度”较小,这表现为如图 7 所示的熔体比容出现极大值,这时共混物在

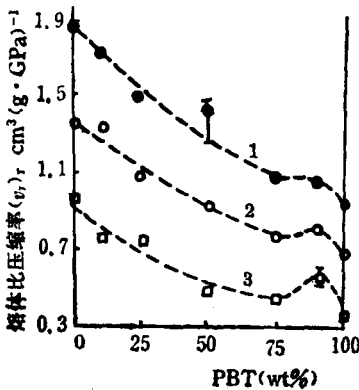


图 7. PBT/PA6 共混物在不同温度下的熔体“比压缩率”与组成的关系($\dot{\gamma} = 36 s^{-1}$)
1-270°C; 2-255°C; 3-240°C.

毛细管流动所需的压力降较低,因此粘度出现了极小值。共混物中低粘度组分(PA6)含量的增加,共混物的相形态也要发生变化。当 PBT 含量为 75%(即 PA6 含量为 25%)左右时,共混物可能形成了 Han 和 Kim 报道的那种“互锁”形态^[1]。这种相形态,由于相间存在着强的相互作用,相“堆积密度”较大(熔体比容较小,见图 7),因此共混物对流动产生了较大的阻力,从而使粘度增大,出现了极大值。从图 4 还可以看出,在不同切变速率下,表观粘度随共混组成的变化趋势相同,随着温度的

提高,两组分的粘度比发生了变化,共混物的分散形态也可能发生变化,极值点变得不明显(见图 5、6)。

3. 表观粘度对温度的依赖性

大多数高聚物的粘度都随温度发生很大的变化。对于牛顿流体和远高于玻璃化温度或熔点温度的高聚物熔体,它们的粘度近似地符合 Andrade 方程(即 Arrhenius 方程)^[2],

$$\eta = A \cdot \exp(E/RT) \quad (10a)$$

或取其对数形式:

$$\ln \eta = \ln A + (E/RT) \quad (10b)$$

式中: E 为粘流活化能, R 为气体常数, T 为绝对温度, A 为常数。考察 PBT/PA6 共混物熔体在不同切变速率下的表观粘度与温度的关系,发现 $\ln \eta \sim 1/T$ 近似呈线性关系。从直线的斜率可求出粘流活化能。图 8 示出不同切变速率下共混物的粘流活化能 E_f 与组成的关系。

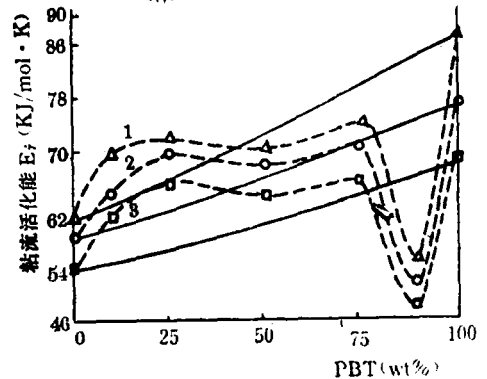


图 8. 不同切变速率下 PBT/PA6 共混物的粘流活化能与组成的关系(实线为方程 11 的计算值)
1- $\dot{\gamma} = 36 s^{-1}$; 2- $\dot{\gamma} = 360 s^{-1}$; 3- $\dot{\gamma} = 1000 s^{-1}$.

粘流活化能是高聚物熔体粘度对温度依赖性的量度。粘流活化能随高聚物分子侧基的增大和分子链刚性的增强而增大。对于 PBT 和 PA6 两种高聚物,前者的粘流活化能大于后者(见图 8)。从图 8 可以看出, PBT/PA6 共混物的粘流活化能随组成的变化而变化,在 PBT 组成为 90% 时,粘流活化能出现极小值,并且小于任何其他组成的共混物和纯组分高聚物的粘流活化能。这说明在该组成下的共

(下转第 29 页)