

液态锡及锡铅合金对聚丙烯的促流作用^①

熊传溪 万 影

(武汉工业大学材料科学与工程学院, 武汉 430070)

闻荻江

(苏州大学化学化工学院, 苏州 215006)

摘 要 用球形颗粒填充聚丙烯(PP)的流变模型及两组分同心层状结构的流变模型的串联, 推导出了液态低熔点金属/聚丙烯(LMPM/PP)复合体系的粘度与组成的关系式。通过测定 LMPM/PP 复合体系的流变曲线可知, 加入少量 LMPM, PP 熔体粘度显著下降, 表明液态 LMPM 对聚丙烯有明显的促流作用。随着 LMPM 用量的增加, LMPM/PP 复合体系由假塑性流体变为牛顿流体。随着偶联剂用量增加, 体系的粘度先上升后下降。

关键词 低熔点金属 聚丙烯 促流 流变模型

中图法分类号 O63

低熔点金属/聚丙烯复合体系(LMPM/PP)在加工过程中的温度超过某一定值时, LMPM 及 PP 均已熔化。液态 LMPM/PP 复合体系的熔体的流变行为与粒子填充体系的流变行为完全不同。此时, 在流动场作用下, LMPM/PP 复合体系中的 LMPM 形态发生很大变化, 这与聚合物共混物的形态结构的变化相似^[1, 2]。为方便起见, 这里用聚合物共混物的流变方程对 LMPM/PP 复合体系的流变行为进行模拟。聚合物共混物熔体粘度的数学模型与其形态结构相关联^[3-10]。本文针对 LMPM/PP 复合体系, 对共混物熔体粘度的数学表达式进行修正、推导出适用于液态 LMPM/PP 复合体系的粘度计算公式。通过对 Sn/PP 及 Sn-Pb/PP 复合体系的流变性能的测试, 分析讨论液态 LMPM 对 PP 的促流作用。

1 实验

1.1 实验材料

PP, T300, 密度为 0.91, 熔点为 176 °C, 熔融指数为 1.32, 上海石油化工厂生产。金属锡

(Sn), 粒度 0.1~0.8 mm, 熔点 231.97 °C, 密度为 7.31 g/cm³, 天门化学试剂厂生产。锡铅合金(Sn-Pb), 粒度 0.1~1.5 mm, 熔点 210 °C, 云南锡业有限公司生产。二月桂酸二丁基锡(DBTL), (C₄H₉)₂Sn(OCOC₁₁H₂₃)₂, 市售化学试剂。钛酸酯偶联剂(NDZ), C₃H₅Ti(OCOR)₃, 南京建业化工研究所生产。

1.2 流变性能测定

将 LMPM 用 DBTL 或 NDZ 处理后, 在 235 °C, 60 r/min 的转速下, 于 Haake Rheocd 90 转矩流变仪的混炼腔中与 PP 混炼 30 min, 用双辊压延机在 200 °C 压制成 0.4~0.6 mm 的薄膜。将压制所得的 LMPM/PP 复合薄膜剪碎, 用 XLY-II 型毛细管流变仪和 Haake Rheocd90 毛细管挤出机头测复合材料的流变曲线。

2 实验结果与讨论

2.1 液态 LMPM 与 PP 的复合体系熔体粘度与组分的关系

较高的温度下, LMPM 已熔化成液体, 复合时 LMPM 的形态将发生较大的变化。

① 教育部博士点基金资助项目 954970 收稿日期: 1998-10-08; 修回日期: 1999-01-22
熊传溪, 男, 37 岁, 博士, 副教授

LMPM/PP 复合材料的零切粘度与组分之间的数学表达式可借用双组分聚合物共混物熔体的零切粘度与组分之间的数学表达式。LMPM 与 PP 不相容, 均相共混物的粘度计算公式不适用。LMPM 用量不大, LMPM/PP 复合材料为单相连续的复相体系。单相连续的复相共混物的粘度与其两聚合物组分的粘度的关系可用如下的一般关系式表示^[9, 10]:

$$\frac{\eta}{\eta_l} = \frac{1 + AB\varphi_2}{1 - B\psi\varphi_2} \quad (1)$$

式中 η 是共混物的粘度, η_l 是连续相的粘度, φ_2 为分散相的体积分数。

$$A = k_E - 1 \quad (2)$$

$$B = \frac{\eta_b/\eta_l - 1}{\eta_b/\eta_l + 1} \quad (3)$$

$$\phi = 1 + (1 - \varphi_m) \varphi_2 / \varphi_m^2 \quad (4)$$

式中 η_b 为分散相的粘度, k_E 为爱因斯坦系数, φ_m 为最大堆砌系数。

假定 LMPM 为球形分散, 且任意取向, 有滑动且无规密堆砌^[8], 这是 LMPM 分散的极端情况, 此时 $k_E = 1$, $\varphi_m = 0.637$, 则有

$$A = k_E - 1 = 0 \quad (5)$$

$$\begin{aligned} \phi &= 1 + (1 - \varphi_m) \varphi_2 / \varphi_m^2 \\ &= 1 + 0.9 \varphi_2 \end{aligned} \quad (6)$$

对于 LMPM/PP 复合体系熔体, $\eta_l \gg \eta_b$, 即 $\eta_b/\eta_l \approx 0$, 且 $B = -1$, 因此

$$\frac{\eta}{\eta_l} = \frac{1}{[1 + (1 + 0.9 \varphi_2) \varphi_2]} \quad (7)$$

由式(7)可知 $\eta \leq \eta_l$, 预示 LMPM 对 PP 有促流作用。

LMPM 不可能完全以球形分散在 PP 基体之中, 在流动过程中也可能发生形变。假定 LMPM/PP 复合体系的熔体在流动过程中呈同心层状的形态结构, 且分散较好, 层数又很多, 此时复合体系的熔体粘度与组分的关系为

$$\frac{1}{\eta} = \frac{\varphi_1}{\eta_l} + \frac{\varphi_2}{\eta_b} \quad (8)$$

式中 φ_1 是 PP 的体积分数。PP 熔体的粘度比 LMPM 液体的粘度高 4~5 个数量级, 即 $\eta_b \gg \eta_l$, 此时有

$$\eta \approx \eta_b / \varphi_2 \quad (9)$$

式(9)表示 η 与 φ_2 的关系成双曲线。少量 LMPM 的加入, 就使复合体系的粘度远低于 PP 熔体的粘度, 这显然是另一种极端情况。

实际上, LMPM 不可能是完全的球形颗粒形态, 也不可能全部形成同心层状的形态结构, 而是处于两者之中的状态, 或者各种形态都有。因此, LMPM/PP 复合体系的熔体粘度应介于式(7)和式(9)之间, 即可认为式(7)是体系粘度的上限计算公式, 式(9)是体系粘度的下限计算公式。

在流动过程中, 作为分散相的 LMPM 的形态结构变化非常复杂, 既可能是球形, 也可能是同心层状结构, 更有可能是介于两者之中的状态, 如椭球状、纤维状、棒状和片状, 甚至是这些形态的组合。这些形态结构的粘度完全可用纯球形和纯同心层状结构的串联组合进行模拟, 即

$$\frac{1}{\eta} = \frac{\lambda_1}{\eta_l} + \frac{(1 + 0.9 \varphi_2) \varphi_2}{\eta_b} \quad (10)$$

式中 λ_1 是球形 LMPM 的百分数(体积分数), λ_2 是同心层状形态 LMPM 的百分数(体积分数), $\lambda_1 + \lambda_2 = 1$ 。

图 1 是 LMPM/PP 复合体系的熔体粘度与组分的关系, 从图 1 可以看出, 当取 $\lambda_1 = 0.5 \varphi_2$ 时, 按式(10)模拟的曲线与实验曲线相吻合, 而按式(7)和式(9)模拟的曲线误差较大。因此, 式(10)较好地描述了 LMPM/PP 复合体系的流变行为及液态 LMPM 对 PP 的促流机理。

2.2 LMPM/PP 复合材料的流变曲线

熔融混合所得原位复合材料可直接与成型设备相联接来制备产品, 如挤出或注射成型等。在挤出过程中, 复合体系经受了剪切、拉伸力的作用。不同的组分在力场下表现出不同的流动特性。图 2 至图 5 为 LMPM/PP 复合材料熔体的流变曲线。由图 2, 图 3 可见, 当施加恒定的剪切应力 τ 时, LMPM/PP 复合材料受到的剪切速率 $\dot{\gamma}$ 随着复合材料中的 LMPM 含量的增加而增加。换言之, 在相同的 $\dot{\gamma}$ 下, LMPM 含量增加, τ 减小, 即增加 LMPM 含量, PP 熔体的流

动性增加, LMPM 对 PP 具有明显的促流作用。由图 2, 3 还可以看出, 当 LMPM 用量不多时, 复合体系为假塑性流体。而当 LMPM 用量增加时, 体系趋于牛顿流动。

由图 4, 图 5 可以看出, 当施加恒定的剪

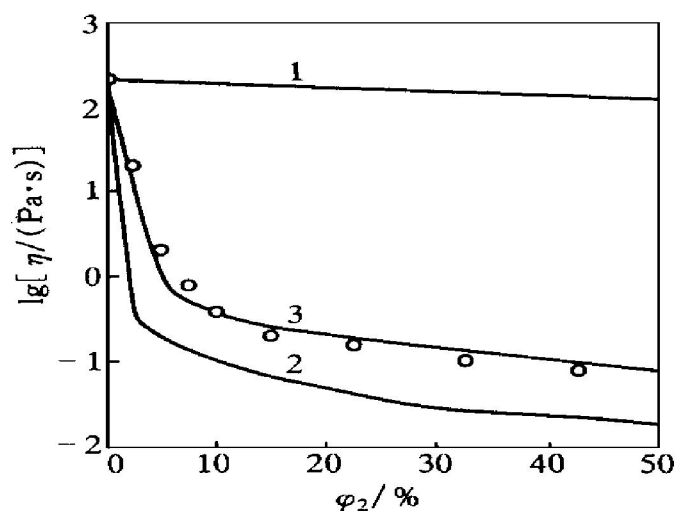


图 1 Sn/PP 复合体系的粘度 η 与 Sn 的体积分数 ϕ_2 的关系

Fig. 1 Relation of viscosity η of Sn/PP with volume fraction ϕ_2 of Sn

1—Simulation of Eqn. 7; 2—Simulation of Eqn. 9;
3—Simulation of Eqn. 10; ○—Experimental data

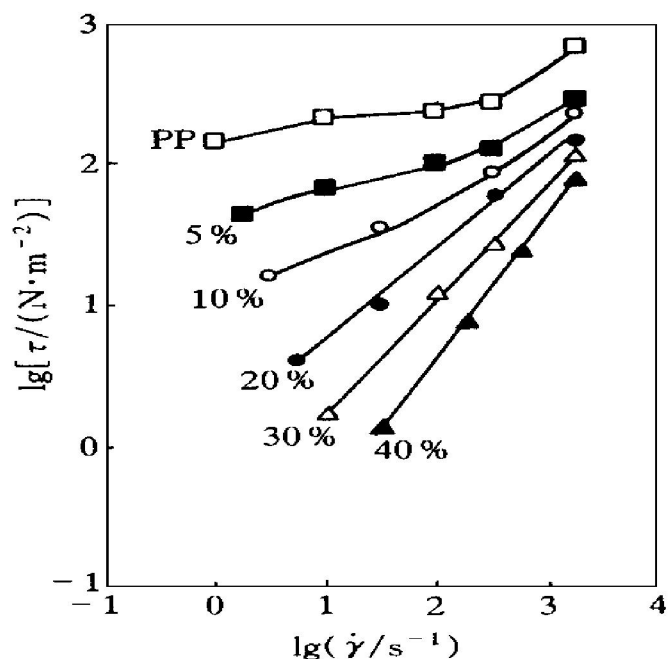


图 2 235 °C 下不同 Sn 用量的 Sn/PP 复合材料的流变曲线

Fig. 2 Rheological curves of Sn/PP composites with various Sn volume fraction at 235 °C

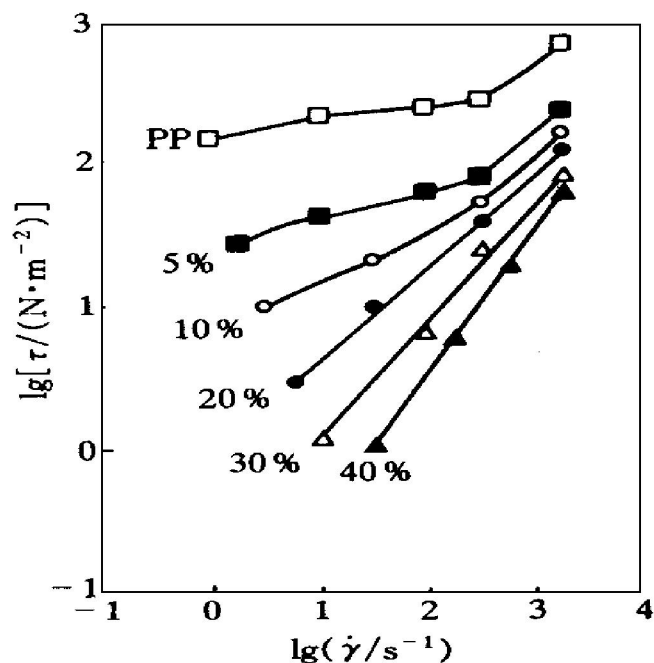


图 3 235 °C 下不同 SrrPb 用量的 SrrPb/PP 复合材料的流变曲线

Fig. 3 Rheological curves of SrrPb/PP composites with various SrrPb volume fraction at 235 °C

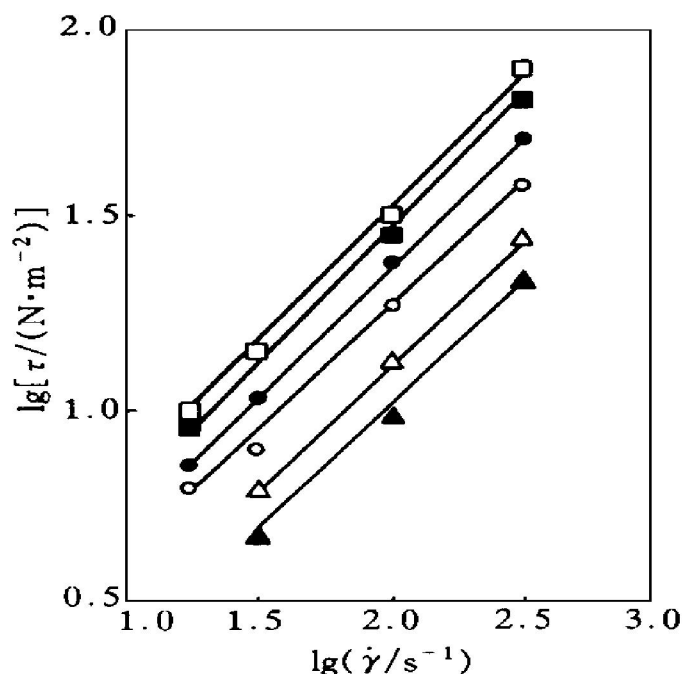


图 4 不同 DBTL 用量时 Sn/PP 复合材料的流变曲线(235 °C, $w(\text{Sn}) = 20\%$)

Fig. 4 Rheological curves of Sn/PP composites with various DBTL (235 °C, $w(\text{Sn}) = 20\%$)

●—0% DBTL; □—0.3% DBTL;
■—0.7% DBTL; ○—1.0% DBTL;
△—1.5% DBTL; ▲—2.0% DBTL

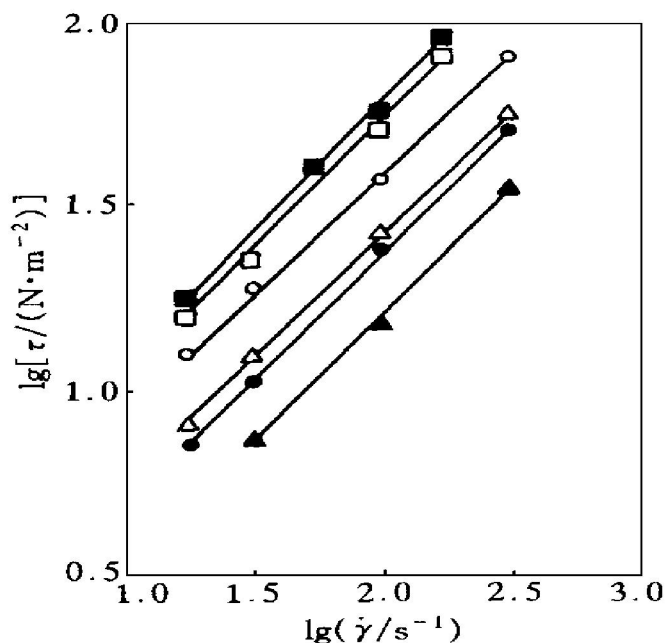


图5 不同NDZ用量时Sn/PP复合材料的流变曲线(235℃, $w(\text{Sn}) = 20\%$)

Fig. 5 Rheological curves of Sn/PP composites with various NDZ (235℃, $w(\text{Sn}) = 20\%$)

●—0% NDZ; □—0.3% NDZ;
■—0.7% NDZ; ○—1.0% NDZ;
△—1.5% DBTL; ▲—2.0% DBTL

切应力 τ , 在LPM用量为20%时, 随着偶联剂用量的增加, 原位复合体受到的剪切速率 $\dot{\gamma}$ 先下降后上升。换言之, 在相同的剪切速率下, 当偶联剂用量较少时, 随着偶联剂用量的增加, 所需的剪切应力增加; 当偶联剂用量较多时, 随着偶联剂用量的增加, 所需的剪切应力下降。这是因为当偶联剂用量较少时, 增加偶联剂用量, 相应地增加了LPM与PP的界面结合, 使界面摩擦变大, 体系的粘度上升, 而当偶联剂含量达到一定程度后, 复合材料中PP与LPM的结合已相当紧密, 如果继续增加偶联剂用量, 多余的偶联剂以分子的形式分散于PP熔体之中, 起到小分子增塑剂的作用, 因而复合体系的粘度反而下降。

3 结论

(1) 通过球形颗粒填充PP模型及LPM

与PP同心层状结构模型的串联, 推导出了液态LPM/PP复合体系的粘度与组成的关系式

$$1/\eta = \lambda_1/[1 + (1 + 0.9\phi_2)\phi_2/\eta_1 + \lambda_2[\phi_1/\eta_1 + \phi_2/\eta_2]]$$

(2) 加入少量的LPM, PP熔体粘度显著下降, 表明液态LPM对PP具有显著的促流作用。LPM/PP复合体系的流变行为随着LPM用量的增加由假塑性流体变为牛顿流体。

(3) 偶联剂对LPM/PP复合体系的流动性有一定影响, 随着偶联剂用量增加, 体系的粘度先上升后下降。

REFERENCES

- 1 Xiong Chuanxi(熊传溪) and Wen Dijiang(闻荻江). Materials Review(材料导报), 1998, 12(3): 69.
- 2 Xiong Chuanxi and Wen Dijiang. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(2):
- 3 Xiong C X, Yang Xiaoli and Wen D J. Journal of Wuhan University of Technology, 1998, 13(4): 36- 41.
- 4 Zhao F, Xiong C and Wen D. Journal of Wuhan University of Technology, 1996, 11(2): 38- 43.
- 5 Billmeyer F W. Textbook of Polymer Science. New York: John Wiley & Sons, 1984: 269.
- 6 Ghosh T, Grmela M and Carreau P J. Polymer Composites, 1995, 16(2): 144.
- 7 Kulichikhin V G and Vasileva O V. J Appl Polym Sci, 1991, 42: 363.
- 8 Kent G B and Baird D G. Polym Eng Sci, 1987, 27(9): 653.
- 9 Han C D. Rheology in Polymer Processing. New York: Academic Press, 1976: 154.
- 10 Paul D R. Polymer Blends. New York: Academic Press, 1978: 215.

PROMOTING FLOW ACTION OF LOW MELTING POINT METAL ON POLYPROPYLENE

Xiong Chuanxi and Wan Ying

*Institute of Materials Science and Engineering, Wuhan University of Technology,
Wuhan 430070, P. R. China*

Wen Dijiang

*School of Chemistry and Chemical Engineering, Suzhou University,
Suzhou 216006, P. R. China*

ABSTRACT The rheological formula of the composites of low melting point metal and polypropylene (LMPM/PP) was deduced by the combination of the rheological model of PP filled with spherical particle and the model of concentric laminated flow of two components. From the rheological curve of LMPM/PP composites, it is known that the viscosity of PP descends notably with small amount of LMPM addition. And it shows that LMPM has a remarkably promoting flow action on PP. The rheological behavior of composites will change from the pseudoplastic fluid to Newtonian fluid with increase of the LMPM's content. And the composites' viscosity raises first and then descends as the content of coupling agent increases.

Key words low melting point metal polypropylene promoting flow action

(编辑 黄劲松)