

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2015.08.011

微纳层叠挤出技术对聚氯乙烯结晶性能的影响^{*}

熊良钊,李长金,刘程林,焦志伟,杨卫民

(北京化工大学机电工程学院,北京 100029)

摘要:采用 Moldex3D 软件对自主发明设计的微纳层叠装置剪切场进行分析,发现沿着挤出方向,剪切速率先升高后降低;利用微纳层叠装置在挤出过程中对聚合物熔体产生的持续剪切作用,制备了 1 层、9 层、81 层 3 种具有不同层数的聚氯乙烯(PVC)片材。通过超声波测试、傅里叶变换红外光谱分析、万能试验机试验分别对 PVC 片材的取向度、相对结晶度和力学性能进行了研究。结果表明,沿挤出方向 9 层、81 层试样的取向度比 1 层试样分别提高了 9.82%、15.08%;9 层、81 层试样的相对结晶度比 1 层试样分别提高了 4%、5.9%;挤出方向拉伸强度分别提高了 11.15%、26.16%。

关键词:微纳层叠;聚氯乙烯;取向度;相对结晶度;拉伸强度

中图分类号:TQ325.3 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2015)08-0047-04

Effect of Micro-nano Lamination Extrusion Technology on Polyvinyl Chloride Crystallinity Properties

Xiong Liangzhao, Li Changjin, Liu Chenglin, Jiao Zhiwei, Yang Weimin

(College of Mechanical and Electrical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract : Shear rate of self-developed micro-nano lamination device were analyzed by using Moldex3D software. It is found that along the extrusion direction shear rate firstly increased and then decreased. Three kinds of polyvinyl chloride(PVC) sheets with different layers were prepared using self-developed micro-nano lamination device. Orientation, crystallinity and tensile strength of PVC sheets were characterized by using ultrasonic, Fourier transform infrared spectrum, universal testing machine. The results show that compared with the 1 layer sample, the degree of orientation along the extrusion direction of 9 layers, 81 layers sample are increased by 9.82%, 15.08%. Relative crystallinity of 9 layers, 81 layers sample are increased by 4%, 5.9%; tensile strength of the samples along the extrusion direction are increased by 11.15%, 26.16%.

Keywords : micro-nano lamination ; polyvinyl chloride ; degree of orientation ; relative crystallinity ; tensile strength

聚氯乙烯(PVC)具有价廉、耐腐蚀等优点,是一类性能优良的大品种聚合物,是五大通用合成树脂之一。PVC的几何结构以及化学结构都是不对称的,其中约有 55% 是间规构型,其余为无规构型,结晶能力较差。但是由于 PVC 本身具有很高极性,通过较大分子间作用力紧密排列能够形成微量晶体,结晶度约为 10%^[1]。在 PVC 产品中,这些微量的晶体和 PVC 分子链中的缠结点共同起到了物理交联点的作用,能够促使 PVC 形成三维网络结构^[2-6],这种结构能够分散所受到的应力,从而使得 PVC 的强度获得一定提高。如果能够增大 PVC 的结晶度,三维网络结构中的交联点数目就能够增加,从而增大 PVC 交联密度,使材料分散应力的能力提高,改善材料的力学性能^[7-9]。

目前提高 PVC 结晶度的方法是通过低温聚合增大 PVC 的间规度,从而使 PVC 的结晶度增大,

这将使 PVC 的加工温度升高,加剧 PVC 在加工过程中的降解;或者在本体聚合时加入链转移剂从而降低相对分子量来获得结晶度更高的 PVC,但这将使加工变得更加困难;以及在加工过程中加入成核剂来提高 PVC 的结晶度,但这也将提高生产成本^[10-12]。

微纳层叠挤出技术是一种新型加工方法,通过层叠装置,可将复合材料分为成百上千层的交替层状结构,使材料中每层的厚度可以达到微米甚至纳米级水平,从而获得性能更加优异的功能复合材料^[13-17]。笔者创新性地提出利用自主发明设计的层叠器对 PVC 材料进行层叠挤出加工,通过层叠流道中拖曳流场的持续剪切作用,使 PVC 分子链排列更

^{*} 国家自然科学基金项目(21174015)

联系人:焦志伟,副教授,主要研究方向为高分子成型加工

收稿日期:2015-05-29

加规整,从而使 PVC 的结晶度在加工过程中得到提高,同时提高 PVC 的力学性能。

1 实验部分

1.1 原材料

PVC 树脂粉:SG-3,聚合度 1 250~1 350,德州实华化工有限公司;

对苯二甲酸二辛酯 (DOTP) 增塑剂:LF-30,山东蓝帆化工有限公司;

钡锌稳定剂:TF-182A,浙江传化股份有限公司;

环氧大豆油、碳酸钙:市售。

1.2 仪器及设备

Haake 挤出机:CTW 100p 型,德国热电 (卡尔斯鲁厄) 公司;

高速拌合机:Prism Pilot 5 型,美国热电公司;

超声波监测仪:GIMI2 型,加拿大国家研究委员会工业材料研究所;

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 仪:Nicolet380 型,赛默飞世尔科技公司;

万能材料试验机:Instron4302 型,美国英斯特朗公司;

层叠器:自行搭建。

1.3 试样制备

新型微纳层叠器的结构如图 1 所示,其工作原理为:进入微纳层叠单元的 n 层高分子熔体在垂直于流动方向上分成 3 等分,每 1 等分继续向前流动并同时扭转 90° ,变薄并展宽,在出口汇流变成 $n \times 3$ 层的熔体,厚度与宽度和入口处的熔体一样。每经过 1 个层叠单元其层数增加 3 倍,当熔体经过 k 个层叠器以后,熔体层数变为 $n \times 3^k$ 层,熔体在分流→扭转→延展→汇流过程中,沿流动方向受到强剪切。如果串联 k 个层叠单元,熔体会受到 k 次剪切作用,从而实现聚合物的高性能化与功能化。

微纳层叠挤出装置主要由 Haake 挤出机、层叠单元、挤出口膜、电控系统和压延收卷装置组成,层叠器的规格为“一分为三”,最多串联数量为六。实验时,将 PVC 树脂粉 (100 份)、增塑剂 (40 份)、钡锌稳定剂 (2 份)、环氧大豆油 (6 份) 以及碳酸钙 (10 份) 加入到高速拌合机搅拌 10 min,转速设定为 1 000 r/min。混合物通过微纳层叠挤出装置,其中螺杆长径比 25,螺杆转速设为 70 rad/min;挤出机三段温度分别为 170,175,180℃,层叠器和口模的温度设定为 185℃。通过微纳层叠挤出装置分

别制得 3 种试样:不经层叠器挤出的试样 (1 层)、经过两节层叠器挤出的试样 (9 层)、经过四节层叠器挤出的试样 (81 层)。试样的厚度约为 0.7 mm,宽度约为 110 mm。

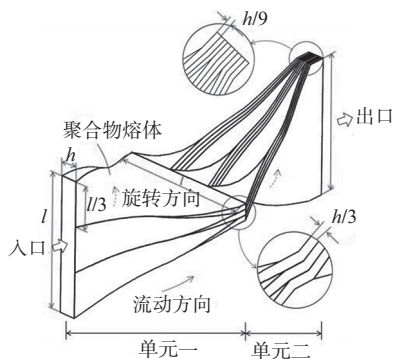


图 1 微纳层叠器结构原理图

1.4 测试与表征

(1) 超声波取向度测试。

采用超声波监测仪获得飞跃时间,最后通过传播距离除以时间计算得出超声波在样品中的传播速度。测试温度 20℃,频率 2.5 MHz,压电晶体和水平面夹角 70° 。样品取向度可通过公式 (1) 计算得出:

$$F = 1 - \left(\frac{v_u}{v} \right)^2 \quad (1)$$

式中: F ——取向度;

v_u ——未取向样品速度,

v ——取向样品速度。

(2) FTIR 分析。

将上述制备的试样 (未经热处理) 直接放在 FTIR 仪上测试,分辨率 4 cm^{-1} ,样品扫描频率 16 次/min,背景扫描频率 16 次/min。

(3) 拉伸性能测试。

将样品制成哑铃型样条,按 GB/T 1040.2-2006 标准在万能材料试验机上进行拉伸测试,拉伸速率为 50 mm/min,实验温度 23℃,湿度 55%。每组实验测试 5 个样条,测试结果取平均值。

2 结果与分析

2.1 层叠流道剪切场分析

在层叠挤出过程中,剪切是影响聚合物规则成型的最重要因素,为了更好地了解流体经过不同截面的剪切速率,利用软件 Moldex3D 获得了流道剪切速率分布云图,如图 2 所示,分别选取了 10 个截面进行分析。从流道入口处开始,沿着轴向挤出方向,流道剪切速率先升高后降低。熔体在入口时速度变化很小,因此剪切速率较低;进入层叠单元扭

转段时,流道截面变小,速度变化较大,剪切速率升高;熔体通过展开段时,由于流道变窄,流道截面积减小,剪切率继续升高,进入流动末端,流动速度趋于稳定,剪切速率降低,这与实际生产情况相符。



图2 不同截面剪切率

2.2 取向度

超声波法的检测原理是传播速度沿取向方向和未取向方向不同。以超声波在1层样品中的传播速度为基准,表1为不同试样沿挤出方向的超声波测试数据(时间差和距离差为试样上选择的两个点间的差距)。

表1 不同层数试样超声波测试参数

层数	时间 / μs		距离 / mm		时间差 / μs		速度 / $(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$
	T_1	T_2	D_1	D_2			
1层	21.352	18.998	10.0	5.0	2.354	5.0	2124.20
9层	20.209	17.974	10.0	5.0	2.235	5.0	2236.87
81层	20.122	17.953	10.0	5.0	2.169	5.0	2305.19

表2为不同试样的取向度大小。可以看出,沿挤出方向,与未经过层叠器(1层)的试样相比,经过两节层叠器(9层)的试样取向度提高了9.82%;经过四节层叠器(81层)试样取向度提高了15.08%。表明高分子熔体在层叠器拖曳流场的作用下,取向度获得了提高,分子链排列规整性增强,且随着层叠器数目的增加,取向效果越明显。

表2 不同层数试样取向度 %

项目	9层	81层
取向度	9.82	15.08

2.3 相对结晶度

Koenig在研究报告中指出,PVC的红外谱图中,1480~1390 cm^{-1} 区域内的红外吸收应归属于 CH_2 的弯曲振动所引起的吸收。在 CH_2 的弯曲振动区域,1426 cm^{-1} 和1434 cm^{-1} 位置的吸收峰分别表征PVC的结晶谱带和非晶谱带。因此可以将1426 cm^{-1} 和1434 cm^{-1} 处的吸收峰强度之比表征PVC的相对结晶度。

图3为不同层数PVC试样的FTIR谱图,根据谱图以1426 cm^{-1} 和1434 cm^{-1} 处的吸收峰强度之

比表征PVC的相对结晶度。结果列于表3。

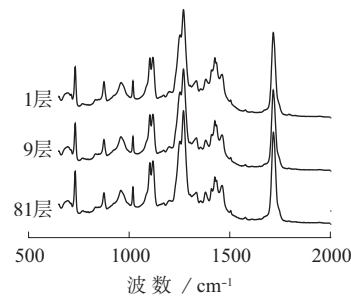


图3 不同层数试样的FTIR谱图

表3 不同层数试样吸收峰强度(A)

项目	1层	9层	81层
A_{1426}	0.102954	0.0934361	0.071365
A_{1434}	0.098145	0.086512	0.064257
A_{1426}/A_{1434}	1.049	1.091	1.111

由表3可知,PVC的相对结晶度随着聚合物熔体所经层叠器数量的增加而提高,其中经两节层叠器试样(9层)比不经层叠器试样(1层)的相对结晶度提高了4%,经四节层叠器试样(81层)比不经层叠器试样(1层)的相对结晶度提高了5.9%。

PVC的相对结晶度随着聚合物熔体所经层叠器数量的增加而提高,这是因为PVC熔体在经过层叠器的过程中,经历扭转和展宽的过程,由图3和表2可知,在扭转和展宽的过程中,PVC熔体受到剪切作用,分子链发生取向,分子链排列规整性增强,从而更加易平行排列形成结晶。且这种剪切和取向作用随着串联的层叠器数目的增加而加强。

2.4 力学性能

图4为不同层数PVC试样的拉伸性能测试结果。由图4可知,沿挤出方向的拉伸强度与试样相对结晶度具有一样的变化趋势,随着层数的增加而升高。其中9层试样比1层试样拉伸强度提高了11.15%,81层试样比1层试样拉伸强度提高了26.16%。这是因为PVC熔体在经过层叠器的过程中,沿流动方向受到较强的剪切作用,从而使得分子

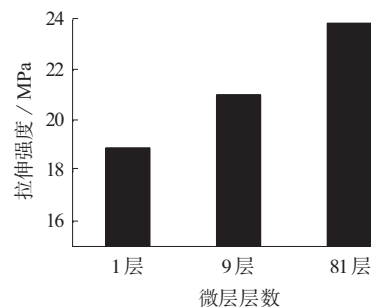


图4 不同层数试样的拉伸强度

链沿外力方向取向,分子链排列更加规整致密,材料在承受拉伸时结构中共同承担张应力的分子链数量增加。

3 结论

(1) 采用微纳层叠挤出技术制备的 PVC 样品分子链排列更加规整,取向度提高,沿挤出方向,9 层、81 层试样的取向度比 1 层试样分别提高了 9.82%, 15.08%。

(2) 取向后的 PVC 更容易平行排列形成结晶,与 1 层试样相比,9 层、81 层试样的相对结晶度分别提高了 4%, 5.9%。

(3) 取向后的 PVC 分子链排列更加致密,承受拉伸应力的能力增强,与 1 层试样相比,9 层、81 层试样沿挤出方向拉伸强度分别提高了 11.15%, 26.16%。

参考文献

- [1] Mammi M. Mesomorphic and crystalline states in polyvinyl chloride by X-ray diffraction[J]. Nature, 1963, 199(7):247-249.
- [2] 何其佳,张爱民. 聚氯乙烯微晶结构原位红外光谱的研究[J]. 高分子材料科学与工程, 2003, 19(4):220-223.
He Qijia, Zhang Aimin. Study on the microcrystalline structure of PVC by in-situ FT-IR[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2003, 19(4):220-223.
- [3] Patterson K G, Padgett S J, Peppas N A. Microcrystalline and three-dimensional network structure of plasticized poly(vinyl chloride)[J]. Colloid and Polymer Science, 1982, 260(9):851-858.
- [4] Liu Yaqun, Zhang Chaocan. Influence of annealing and additives on the crystallization behavior and properties of poly(vinyl chloride) [J]. Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition, 2013, 28(5):1 017-1 022.
- [5] Liu Yaqun, Zhang Chaocan. The influence of additives on crystallization of polyvinyl chloride[J]. Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition, 2007, 22(2):271-275.
- [6] 刘亚群,张超灿. 添加剂对 PVC 结晶影响的傅立叶转换红外光谱研究[J]. 中北大学学报:自然科学版, 2006, 27(1):49-54.
Liu Yaqun, Zhang Chaocan. Fourier transform infrared spectrum study on the influence of additives on polyvinyl-chloride crystallization[J]. North University: Natural Science, 2006, 27(1):49-54.
- [7] Liu Yaqun, Zhang Chaocan. Influence of adipic acid on the microstructure and mechanical properties of poly vinyl chloride[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2008, 30(6):21-24.
- [8] Huang Jian, Ma Baoguo, Li Xiangguo, et al. Microstructure and mechanical properties of poly(vinyl chloride) modified by silica fume / acrylic core-shell impact modifier blends[J]. Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed, 2012, 27(5):886-891.
- [9] Zhang S J, Tang Y W, Yang X L, et al. Study on the isothermal crystallization kinetics of polyvinyl pyrrolidone / polyamide 6 blends[J]. Advanced Materials Research, 2012, 557-559:1 487-1 491.
- [10] 喻大中. 不同合成方法生产的高聚合度 PVC 树脂的性能比较[J]. 聚氯乙烯, 2000(5):20-24.
Yu Dazhong. Comparison among properties of PVC resins with high polymerization degree manufactured by different processes[J]. Polyvinyl Chloride, 2000(5):20-24.
- [11] 刘亚群. 小分子有机化合物对聚氯乙烯结晶度的影响[J]. 化工进展, 2007, 26(2):249-252.
Liu Yaqun. Influence of organic compounds on the crystallinity of polyvinyl chloride[J]. Chemical Engineering Progress, 2007, 26(2):249-252.
- [12] 刘亚群,程培培. 梳型侧链结晶聚氯乙烯的制备与表征[J]. 武汉理工大学学报, 2011, 33(7):35-37.
Liu Yaqun, Cheng Peipei. Synthesis and characterization of comb-like poly(vinylchloride) with crystallizable side chains[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 2011, 33(7):35-37.
- [13] Liu R Y F, Bernal-Lara T E, Hiltner A, et al. Polymer interphase materials by forced assembly[J]. Macromolecules, 2005, 38(11):4 819-4 827.
- [14] Baer E, Hiltner A, Keith H D. Hierarchical structure in polymeric materials[J]. Science, 1987, 235:1 015-1 022.
- [15] Shen J, Li J, Guo S. The origin of a new transition in dynamic mechanical spectra of multilayer polymeric composite[J]. Polymer, 2012, 53(12):2 519-2 523.
- [16] Patrick C L, Joseph D. Experimental and numerical analysis of micro / nanolayer coextrusion [J]. J Plast Film Sheet, 2013, 29(1):78-98.
- [17] Qin Liu, Yang WeMin, Ding YuMei, et al. Preparation and properties of gas barrier resin / rubber nanolaminated composites[J]. Polymer Engineering & Science, 2015, 55(1):190-195.

美佳新材拟投建 5 万 t 水洗法环氧树脂项目

近日,美佳新材发布公告称,为扩大公司规模,进一步提升公司实力,拟投资新建 5 万 t 水洗法环氧树脂项目。项目

建设在公司新厂区,位于安徽省繁昌县经济开发区内,工程期为 10 个月,主要分为土地建设和设备安装两大类,投资金额分别约为 2 000 万元和 2 800 万元。(中化新网)