

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.08.012

圆锥混炼器对 EP/CaCO₃ 复合材料分散行为及性能的影响

苏旺,彭欢,陈浩,张雪煊,严正
(四川大学高分子学院,成都 214122)

摘要:自行设计一种多级磨盘式强剪切分散混炼器,并研究其强剪切作用对纳米 CaCO₃ 填充环氧树脂 (EP) 体系分散行为及各项力学性能的影响。结果表明,在新型混炼器强烈的剪切作用下,EP 高分子产生了新的断链和新的自由基,使纳米 CaCO₃ 的分散性能得到很大提高。因此,当复合材料被拉伸时,在传力过程中使复合材料的延伸能力得到提高。纳米 CaCO₃ 良好的分散性对于物理交联和交联网络结构的紧固起着关键的作用,使复合材料表现出更高的冲击性能。因此,新式混炼器使 EP/CaCO₃ 复合材料的力学性能和分散性能得到很大的改善。

关键词:环氧树脂; 纳米碳酸钙; 混炼器; 填充; 分散

中图分类号: TQ323.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2014)08-0052-04

Influence of Cone Mixer on EP/CaCO₃ Composite's Properties and Behavior of Dispersion

Su Wang, Peng Huan, Chen Hao, Zhang Xuexuan, Yan Zheng
(College of Polymer Science & Engineering of Sichuan University Sichuan, Chengdu 214122, China)

Abstract : A multi-stage attrition and strong shear dispersive mixing device was designed, and its strong shearing effect on behavior and mechanical properties including tensile strength, yield strength, etc of epoxy resin (EP) and the dispersion of nano-CaCO₃ filler system. The results show that under the new strong shear mixing device, EP polymer chain scission and new radicals generate, the dispersion properties of nano CaCO₃ is greatly improved. Therefore, when the composite material is stretched, during the process of force transmission, the extend capabilities of the composites increase. Good dispersion property of nano CaCO₃ plays a key role in physical crosslinking and fastening crosslinked network structure making composite materials exhibit higher impact performance. Therefore, the new mixing and dispersion device improve mechanical properties of composite materials EP/CaCO₃ greatly improve.

Keywords : epoxy ; nano calcium carbonate ; mixer ; filling ; separation

双酚 A 型环氧树脂 (EP) 是一种典型的、在工业中广泛应用的 EP。然而, EP 具有的如脆性、冲击强度低、韧性差的缺点限制了其更广泛的应用^[1]。因此研究 EP 增韧具有重要意义。具有优异性能的纳米颗粒的引入不仅使 EP 的韧性获得提高,也提高了其复合材料的强度^[2-3]。而高效混炼设备的引入对于纳米颗粒在树脂基体中的分散起到了至关重要的作用。笔者利用新开发的强剪切分散混炼器,研究了其对 EP/CaCO₃ 复合材料的分散性和力学性能的影响。实验证明,这种混炼器易于控制并可以广泛使用。

1 实验部分

1.1 主要原材料

主要原料的牌号和生产厂家见表 1。

表 1 主要原料的牌号及生产厂家

名称	牌号	生产厂家
EP	双酚 A 型	岳阳石化总厂
固化剂	T-31	四川省蒲江精细化工厂
CaCO ₃		绵竹市鹏程精细化工厂

1.2 主要设备及仪器

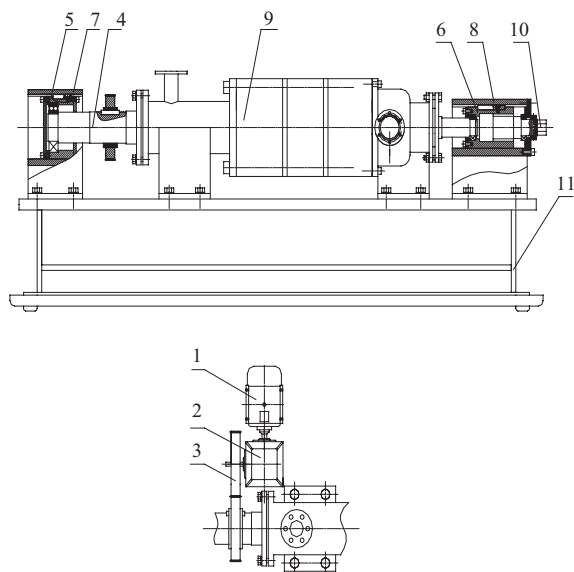
拉伸试验机: AG710 型,日本岛津公司;

冲击试验机: UJ240 型,河北承德市金建检测仪器有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): 日本电子株式会社。

自制的多圆锥强剪切分散混炼器被用来进行试验。混炼器的主要结构^[4-5]如图 1 所示。同时,也使用一个匹配的铸造模具。

联系人: 苏旺,硕士,主要从事新型塑料成型设备研究
收稿日期: 2014-06-05



1—电机;2—减速器;3—传动齿轮;4—主轴;5—轴承系统 I;
6—轴承系统 II;7—滑座 I;8—滑座 II;9—混炼系统;
10—调距系统;11—机架

图1 混炼器示意图

1.3 混炼器混炼机理

考虑到机械混炼的不足,设计了一套具有新型多圆锥强烈剪切分散混炼器,见图1。混炼器关键部件是分散元件和三对强剪切元件。通过支化、分散、混炼的效应,获得了更好的分散性能。螺纹剪切块,作为主要分散元件,它在分割流动,改变流体方向和复位流动中具有重要作用。当剪切元件旋转时,剪切元件、三对螺纹剪切块、剪切螺纹和剪切壳之间的物料会被啮合、挤压,从而物料被拖动、剪切。另外,用栅栏板固定不同螺纹剪切块和剪切壳,以获得理想的材料的运动形式和分散形式,防止直流的产生。

1.4 实验步骤

实验流程图如图2所示。

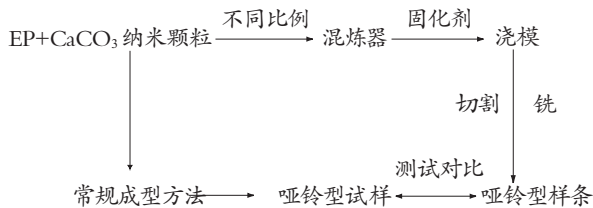


图2 试验流程图

1.5 性能测试

按照 GB/T 1040-1992 标准,在应变速率为 5 mm/min 时,在拉伸试验机上进行拉伸试验;

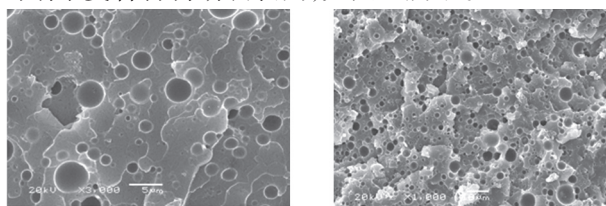
按照 GB/T 1843-1996,在冲击试验机上进行冲击试验;

纳米 CaCO₃ 在 EP 基体中的分散形态用 SEM 来检测。

2 结果与讨论

2.1 纳米粒子在树脂基体中的分散

混炼的目的是将团聚的小颗粒进一步分割并将它们均匀地分散到聚合物树脂基体中去,是通过剪切应力的作用完成的。分散机理是一个复杂的过程,包括一系列的物理、化学的相互作用^[6]。用 SEM 观察质量分数为 5% 的纳米 CaCO₃ 填充 EP 的纳米复合材料断裂表面,如图3所示。



(a) 机械混炼; (b) 混炼器混炼

图3 不同混炼方式下 EP/CaCO₃ 复合材料的 SEM 图

图3a示出了由传统机械混炼获得的纳米复合材料的 SEM 照片,从照片中可以看出,纳米 CaCO₃ 在树脂基体中的分散欠佳。纳米 CaCO₃ 粒子分散不均且分散的状态很混乱。仅有一小部分纳米 CaCO₃ 的粒径被分成 1~2 μm,大部分颗粒的粒径仍然超过 10 μm。此外,空腔的出现说明 EP 对于纳米 CaCO₃ 颗粒的粘附性较差。而使用剪切混炼器得到的产物,纳米 CaCO₃ 很好地分布在树脂基体中,如图3b所示。大部分纳米 CaCO₃ 颗粒均匀地分散在基体中,且纳米 CaCO₃ 颗粒的直径比较均一。这些现象说明通过强烈的剪切作用,可以把较大尺寸的纳米颗粒破碎成小颗粒,并促进纳米 CaCO₃ 在 EP 中均匀分布。

2.2 纳米复合材料的力学性能

图4为不同混炼方式下,复合材料拉伸试验的结果。测试结果表明,纳米 CaCO₃ 的加入可有效提升复合材料的拉伸强度,但机械混炼对于材料拉伸强度提高不如剪切混炼。当纳米 CaCO₃ 的质量分数为 4% 时,复合材料的拉伸强度还有所下降。当纳米 CaCO₃ 的质量分数为 8% 时,由混炼器混炼得到的复合材料拉伸强度得到明显的增加:拉伸强度达到 29.21 MPa,比纯 EP 高出 52.8%。这种提高可以由以下几种原因解释。EP 和纳米 CaCO₃ 之间的相互作用,产生新的界面层。此外,新的界面层具有传递应力、阻止应力集中和防止裂纹扩散的作用,复

合材料的拉伸强度显著提高。而由粗糙机械力混炼产生的复合材料,纳米 CaCO_3 无法像混炼器混炼那样得到理想的分散,影响了整个系统的力学性能。

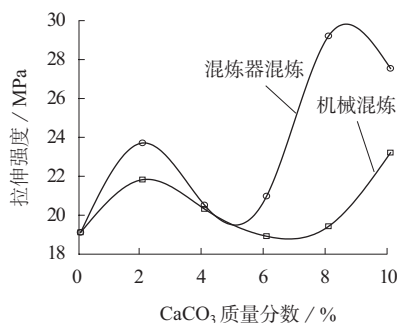


图4 两种混炼方式下 CaCO_3 含量对复合材料拉伸强度的影响

2.3 纳米复合材料的断裂伸长率

图5为两种不同混炼方式下 CaCO_3 含量对纳米复合材料断裂伸长率的影响。

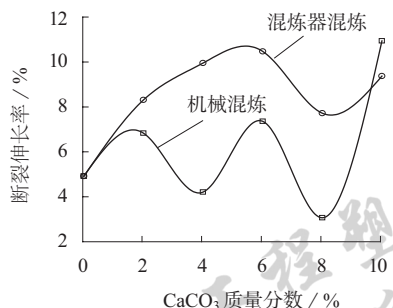


图5 两种混炼方式下 CaCO_3 含量对复合材料断裂伸长率的影响

实验结果表明,纳米 CaCO_3 的加入对于材料的断裂伸长率的影响很大。机械混炼处理得到的样品的断裂伸长率有增有减。相反,使用新型混炼器得到材料的断裂伸长率大大增加。当纳米 CaCO_3 质量分数为 6% 时,复合材料的断裂伸长率较纯 EP 提高 112%。拉伸过程中,断裂伸长率取决于 EP 分子链的延伸和纳米 CaCO_3 填料的分散。在新型混炼器强烈的剪切作用下,EP 高分子产生了新的断链和新的自由基,使纳米填充物的分散性能得到很大的提高。因此,当复合材料被拉伸时,在传力过程中使复合材料的延伸能力得到提高,从而使其断裂伸长率显著提高。

2.4 纳米复合材料的冲击强度

图6为两种混炼方式下 CaCO_3 含量对纳米复合材料冲击强度的影响。新型混炼器的引入和纳米 CaCO_3 的含量对于复合材料的冲击性影响很大,它表明同普通机械混炼得到的材料相比,新型混炼器得到的材料的冲击性能得到显著提高。新型剪切混炼器得到的复合材料最大冲击强度为 14.7 kJ

$/\text{m}^2$,而机械混炼为 13.05 kJ/ m^2 ,冲击强度增加约 12.6%。总体来说,纳米 CaCO_3 颗粒加入到 EP 基体中,从新型混炼器得到的复合材料比从传统机械混炼得到的具有更优异的冲击性能。通过新型混炼器上的剪切分散元件的连续剪切和分散作用,纳米 CaCO_3 颗粒能更好地分散在 EP 基体中,这对于物理交联和交联网络结构的紧固起着关键的作用。因此,复合材料表现出更高的冲击性能。

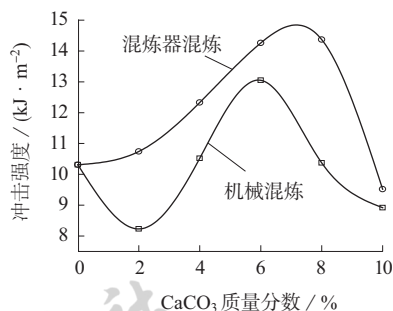


图6 两种混炼方式下 CaCO_3 含量对复合材料冲击强度的影响

3 结论

由新型混炼器制备的复合材料同传统机械力混炼制备的复合材料相比,纳米 CaCO_3 分散性更好。树脂基体中的纳米粒子的分散状态是决定力学性能和热性能改进的主要因素。新型混炼器的剪切作用使得材料的断裂伸长率、拉伸强度和冲击强度表现得更加优异。使用新型混炼器使得复合材料的力学性能得到了显著提高。

参考文献

- [1] Yan Zheng. An intensive shear and disperse mixer with the shape of conical: CN,200920079756.4[P]. 2009-12-16.
- [2] Zhou Haiying. Studies on influence of intensive shear and disperse of multi-stage-mill mixer on rheological performance and dispersing of polyolefin and polyolefin / CaCO_3 composites[J]. Chengdu : Sichuan University, 2006.
- [3] Feliahi S, Chikhi N, Bakar M. Modification of epoxy resin with kaolin as a toughening agent[J]. J Appl Polym Sci, 2001(82):861-878.
- [4] 郑水林. 碳酸钙粉体表面改性技术现状与发展趋势 [J]. 中国非金属矿工业导刊, 2007(2):3-7.
Zheng Shuilin. Present situation and development trend of surface modification of calcium carbonate powder[J]. China Non-metallic Mining Industry Herald, 2007(2):3-7.
- [5] 郑水林, 祖占良. 无机粉体表面改性技术发展现状与趋势 [J]. 无机盐工业, 2011(5):1-6.
Zheng Shuilin, Zu Zhanliang. Status and development trend of inorganic powder surface modification's technology[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2011(5):1-6.

[6] 刘福来,李锡春,甘学贤. 碳酸钙粉体的表面改性[J]. 中国粉体技术,2005(4):87-91.

Liu Fulai, Li Xichun, Gan Scholars. Calcium carbonate powder surface modified[J]. Chinese Powder Technology, 2005(4):87-91.

帝斯曼 Stanyl[®] 聚酰胺 46 应用于汽车链条张紧器导轨面板,助推汽车工业低碳发展

作为全球生命科学与材料科学领先企业之一,荷兰皇家帝斯曼集团日前推出了一款应用于汽车链条张紧器导轨面板的解决方案 Stanyl[®] 聚酰胺 46(PA46)。与 Stanyl[®] 聚酰胺 66(PA66) 相比,它可减少正时系统的摩擦力,每公里将减少 2 g 的二氧化碳排放,降低 1% 的耗油率,并展现出卓越的耐磨性能。

我国汽车工业正处于高速发展,我国的“十二五规划”明确强调可持续发展,因此,各主机厂对汽车的二氧化碳排放越来越重视。另外,新制定的法规也对汽车碳排放标准采取了严格限制。帝斯曼的 Stanyl PA46 可在链条张紧器的主要部件——导轨面板中展现出更加卓越的低碳排放和高性能,以帮助汽车制造商更快实现二氧化碳排放目标。

在运用正时链传动系统的轿车中,链条用于控制进气门、排气门与活塞的驱动保持同步,链条导轨则负责提供适当的链条张力。与目前广泛应用的 PA66 相比, Stanyl PA46 制造的导轨面板,其摩擦系数降低 25%,可有效降低二氧化碳排放量。同时, Stanyl PA46 能更好地满足大排量汽车及柴油机汽车等对发动机工况苛刻的要求。在耐磨性能方面, Stanyl PA46 也堪称同类产品中的佼佼者,其耐磨性比 PA66 高出 4~7 倍。因此,可在高负荷链系统或高曲率系统中发挥重要作用。

福特汽车公司测试表明,在 90℃ 油温、各段发动机转速下, PA46 相对于 PA66 损耗扭矩下降 0.45 N·m,相当于每公里将减少高达 2 g 的二氧化碳排放。目前, Stanyl PA46 得到众多主机厂的验证。

帝斯曼动力传动行业经理 Ralph Ramaekers 表示:“帝斯曼始终致力于可持续发展,努力寻求对环境影响更小的最佳解决方案。 Stanyl PA46 在降低碳排放方面具有的独特优势及其对正时系统布局产生的实际作用,可以帮助汽车生产商进一步减少碳足迹,以满足未来汽车行业的发展需求。”

(工程塑料网)

产能过剩严重,我国塑料产品结构调整迫在眉睫

目前,我国塑料加工业存在产品结构不合理、产品阶段性过剩、科技投入不足、技术创新能力不强等问题,影响着我国塑料加工业的持续发展。对此,业内人士认为,未来,塑料行业要加快向质量效益型转变,通过创新思维、创新产品过程设计和关键技术创新实现产业创新发展,以低能源、资源消耗,低环境负担方式提高产出质量和增加效率,实现产业升级。

近期,我国塑料加工业增幅回落的原因是多方面的。一方面,全球经济需求不足,导致出口包装需求下降;另一方

面,国内经济增速放缓,对塑料产品的需求不足。当然,除宏观环境外,也应看到塑料加工业自身的问题。一是产品结构不合理,中低档产品比例过高;二是部分产品出现结构性、阶段性过剩;三是技术创新能力不强,新增长点尚未形成。

为了实现塑料加工业的持续发展,业内人士表示,未来,塑料加工行业要加快向质量效益型转变。目前,我国已成为全球塑料制品生产和消费第一大国。这主要得益于我国改革开放的政策,得益于国民经济高速增长的带动。

这一阶段的主要特点是依靠大规模投资,迅速扩大产能。在数量主导型发展推动下,部分产品出现了产能过剩,未来规模扩张空间被压缩。现成可利用的技术空间越来越小,因此技术快速跨越的步伐将明显放缓,未来更多需要自主创新。

产能过剩严重影响了塑料加工业的快速成长。塑料加工业是快速成长的新兴制造业,但部分产品目前出现产能结构性和阶段性过剩。产能过剩引发低价恶性竞争,造成市场混乱,既影响行业形象又影响企业效益,还影响行业健康发展。

业内人士指出,化解产能过剩最根本的途径是技术创新和结构调整,培养新的增长点。要通过加快结构调整,尽快形成高、中、低档比例合理的产品结构。作为新兴制造业的塑料加工业,同时面临难得的发展机遇和严峻的挑战,应继续发挥塑料加工业的竞争优势,不断提高产品质量和效益。过去长期依靠高投入、高耗能、低成本的增长模式已不可持续,要从资源消耗型转向要素集约型,从依靠扩大投资和规模扩张转变为依靠技术进步、创新和要素升级,培育新的竞争优势。要对所使用的资源、能源、资金、资本、土地等要素进行最优组合,产生更大效益。

目前,塑料制品业总体装备水平偏低、产品结构不合理、科技投入不足、产品集约化程度低、抵御风险能力不强、行业区域发展不平衡、市场无序竞争等结构性的问题严重,产业结构调整 and 节能减排工作还任重道远。(工程塑料网)

日本 NEC 公司开发出用纤维素合成生物塑料新方法

日前,日本 NEC 公司宣布,已开发出一种二段法多相合成方法,可用于用非食用植物纤维素制造高功能性生物塑料。它具有优异的热塑性、耐热性和耐水性,适宜制造电子设备等耐用产品。

据悉,公司已计划 2016 年大规模生产这种生物塑料。这种生物塑料是将溶胀凝胶状的纤维素材料在温度为 100℃ 或更低的情况下,首先与改性腰果酚和乙酸反应制取树脂。该树脂可以很容易地通过固液分离方法予以回收,整个过程与传统方法相比可减少 90% 的溶剂使用量。(慧聪塑料网)