

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2013.09.011

加料方式对空心陶瓷微珠填充聚丙烯的影响

杜赏, 钱永红, 王大中, 叶南飏, 陈延安

(金发科技股份有限公司产品研发中心, 塑料改性与加工国家工程实验室, 广州 510520)

摘要: 采用双螺杆挤出机制备空心陶瓷微珠 (HCB) 填充聚丙烯 (PP) 复合材料, 研究对比了主喂料和侧喂料两种加料方式对复合材料力学性能、流动性和白度的影响。结果表明, 侧喂料比主喂料更能使 HCB 保持其完整性; 与采用主喂料方式制备的复合材料相比, 虽然采用侧喂料方式制备的复合材料的断裂伸长率、熔体流动速率、冲击性能偏低, 但其拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量较高, 尤其是白度较高, 其 L 值达 80 以上。

关键词: 空心陶瓷微珠; 聚丙烯; 加料方式; 性能

中图分类号: TQ320.64 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2013)09-0051-04

Influences of Feeding Methods on Properties of Polypropylene Composite Filled with Hollow Ceramic Beads

Du Shang, Qian Yonghong, Wang Dazhong, Ye Nanbiao, Chen Yan'an

(Research and Development Center, Kingfa Science and Technology Co. Ltd., National Engineering Laboratory for Plastic Modification and Processing, Guangzhou 510520, China)

Abstract: Polypropylene composite filled with hollow ceramic beads was prepared with a co-rotating twin screw extruder, and the influences of feeding methods including main feeding and side feeding on the mechanical properties, fluidity and whiteness were studied. The results show that, comparing to main feeding, the side feeding can better keep the integrity of the hollow ceramic beads, although the elongation at break, melt flow rate, izod notched impact strength and izod unnotched impact strength of the composite prepared by side feeding are lower, the tensile strength, flexural strength and flexural modulus are higher, especially whiteness is very higher and its value exceeds 80.

Keywords: hollow ceramic bead; polypropylene; feeding method; property

利用无机粒子对聚丙烯 (PP) 进行填充改性是工业上的常用方法之一^[1]。空心陶瓷微珠 (HCB) 为中空球形颗粒, 其密度低、白度高、耐热性高、导热系数小, 填充 PP 时可对 PP 产生明显的增强作用, 并显著提高其耐热性^[2-3]。

PP 填充改性最常用的设备是啮合型同向双螺杆挤出机, 其广泛应用于聚合物的增强、增韧、填充改性, 具有混合塑化效果好、停留时间短、排气性能好、加料方式可变等优点, 但由于其工艺参数较多, 如螺杆加热区温度、螺杆转速、加料量、螺杆组合、加料方式等^[4-5], 所以在调整填充改性配方的基础上还需探索各种工艺以生产出性能满足要求的复合材料。

HCB 在 PP 中的形态与其填充 PP 的性能尤其是白度有很大关系, 而 HCB 在 PP 中的形态很大程度上由加料方式、螺杆转速、螺杆组合等工艺参数决定。由于之前笔者通过调整螺杆组合和其它工艺参数均无法使 HCB 填充 PP 达到要求的白度 (≥ 75), 因此, 笔者主要研究了加料方式对 HCB 填充 PP 复

合材料形态与性能的影响, 以期在满足白度要求的同时保持其良好的综合性能。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PP: 均聚型, 上海石油化工股份有限公司;

HCB: 平均粒径 $0.5 \mu\text{m}$, 上海格润亚材料有限公司;

抗氧剂、润滑剂和光稳定剂: 市售。

1.2 主要仪器及设备

同向双螺杆挤出机: TSE-75D 型, 南京瑞亚高聚物装备有限公司;

注塑机: EM80-V 型, 震德塑料机械有限公司;

计量秤: DDW-MS 6 FW 80 / 5plus-200 ISC (MIC) 型, 布拉本达技术(北京)有限公司;

拉伸测试仪: BDO-FB010TN 型, 德国 Zwick /

联系人: 杜赏, 工程硕士, 工程师, 主要研究方向为改性塑料的加工工艺

收稿日期: 2013-06-21

Roell 集团;

悬臂梁摆锤冲击测试仪: IT504-0123 型, 美国 Tinius Olsen Material Testing Machine 公司;

弯曲强度测试仪: BT1-FB005TN.D14 型, 德国 Zwick/Roell 集团;

激光粒度仪: Mastersizer 2000E Ver.5.54 型, 英国马尔文仪器公司;

熔体流动速率 (MFR) 测试仪: DMF-003 型, 德国 Zwick/Roell 集团;

二次元成像仪: YVM-30200SPC 型, 源兴光学仪器有限公司;

测色仪: X.rite Color Eye 7000A 型, 美国爱色丽公司。

1.3 试样制备

采用两种加料方式制备 HCB 填充 PP 复合材料, 如图 1 所示: (1) 将 HCB, PP 粒料及抗氧剂等其它助剂混合后从双螺杆挤出机第一节螺筒加入 (主喂料), 即图 1 中混合料通过计量秤 1 计量进入下料斗 2, 然后进入双螺杆挤出机中挤出、造粒; (2) 将 PP 粒料及抗氧剂等其它助剂混合后从双螺杆挤出机第一节螺筒加入, 而将 HCB 从第五节螺筒加入 (侧喂料), 即图 1 中 HCB 通过计量秤 3 进入下料斗 4, 然后通过侧喂料加料口 5 强制喂入双螺杆挤出机挤出、造粒。然后利用注塑机将制备的粒料注塑成标准试样。

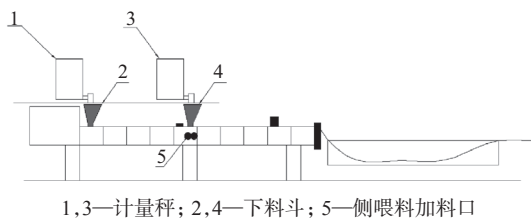


图1 HCB加入方式示意图

1.4 性能测试与表征

拉伸性能按 ISO 527-1993 测试;

冲击性能按 ISO 180-2000 测试;

弯曲性能按 ISO 178-2001 测试;

MFR 按 ISO 1133-2005 测试, 测试条件为 230℃, 2.16 kg;

将 HCB 填充 PP 复合材料经过 650℃ 灼烧完全后用激光粒度仪测试 HCB 的粒径分布, 将 HCB 按粒度不同分为若干级, 每一级用占试样总体积的分数表示;

用测色仪测试复合材料的白度, 用 L 表示, 数

值越大白度越大, 最高值 100。

2 结果与讨论

2.1 加料方式对 HCB 粒径分布的影响

图 2 为两种加料方式下 HCB 在复合材料中的粒度分布。表 1 为相关统计数据。从图 2 和表 1 可以看出, 采用主喂料时, 占试样总体积 10% (简称 10%, 下同) 的 HCB 粒子粒径 $\leq 0.274 \mu\text{m}$, 50% 的 HCB 粒子粒径 $\leq 3.956 \mu\text{m}$, 90% 的 HCB 粒子粒径 $\leq 12.141 \mu\text{m}$; 采用侧喂料时, 10% 的 HCB 粒子粒径 $\leq 0.325 \mu\text{m}$, 50% 的 HCB 粒子粒径 $\leq 4.503 \mu\text{m}$, 90% 的 HCB 粒子粒径 $\leq 12.831 \mu\text{m}$ 。由此可以得出, 侧喂料时 HCB 的粒径大于主喂料时的粒径。主喂料会使 HCB 破碎, 粒径变小, 完整性被破坏; 而侧喂料更能保持其完整性。分析原因, 当采用主喂料时, HCB 和 PP 粒子一起进入双螺杆挤出机, 在塑化段的螺杆强剪切作用下, 球形的 HCB 与 PP 粒子、螺筒、螺杆之间形成大力挤压碰撞作用, 接触点应力集中, 易产生破碎, 所以粒径变小; 而侧喂料时, HCB 是从双螺杆挤出机中间进入螺筒, PP 已经基本塑化, 呈熔融状态, 此时已经不需 PP 塑化时的强力剪切, 只需要适当的混合使 HCB 在 PP 熔体中分布均匀即可, 而 PP 熔体本身可以起到“润滑剂”的作用, 减少了 HCB 在螺筒中的挤压, 所以侧喂料更有利于保持 HCB 粒子的完整性。

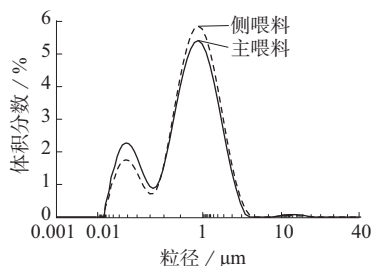


图2 主喂料和侧喂料下 HCB 在复合材料中的粒径分布

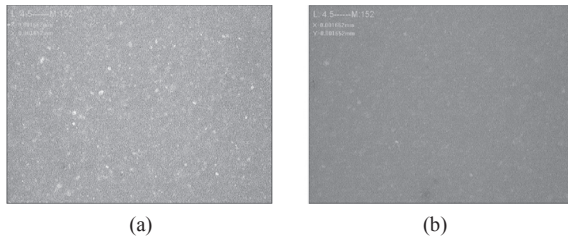
表1 主喂料和侧喂料下 HCB 粒径分布统计数据 μm

加料方式	$d(0.1)$	$d(0.5)$	$d(0.9)$
主喂料	0.274	3.956	12.141
侧喂料	0.325	4.503	12.831

注: d 表示粒径对体积的加权平均, 称为体积平均粒径, $d(0.1)$ 表示一个试样中的粒子从最小粒径开始累积到试样总体积的 10% 时所对应的平均粒径, 以此类推^[6]。

将两种加料方式下制得的 HCB 填充 PP 注塑成表面光滑色板, 然后利用二次元成像仪在放大 152 倍的条件下对其进行拍摄, 如图 3 所示。由图 3 可以看出, 相对于由侧喂料制得的光板, 采用主喂料方式制得的光板表面凹凸程度大, 突起多, 亮片多,

由此可以推测出其反光能力弱,漫反射和吸光能力提高,其原因可能为采用主喂料时 HCB 粒子破碎(由图 2 和表 1 得出),球形度低,导致物料熔体流动时表面受不规则形状的阻碍而凹凸不平。



a—主喂料; b—侧喂料

图 3 主喂料和侧喂料下 HCB 填充 PP 光板的表面形貌

2.2 加料方式对 HCB 填充 PP 性能的影响

图 4、图 5、图 6 和图 7 分别为两种加料方式下 HCB 填充 PP 复合材料的拉伸、弯曲、冲击性能及其 L 值和 MFR。

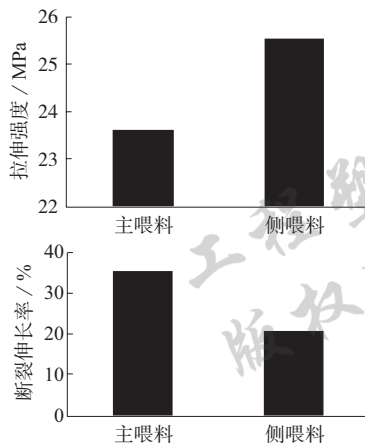


图 4 两种加料方式下 HCB 填充 PP 复合材料的拉伸性能

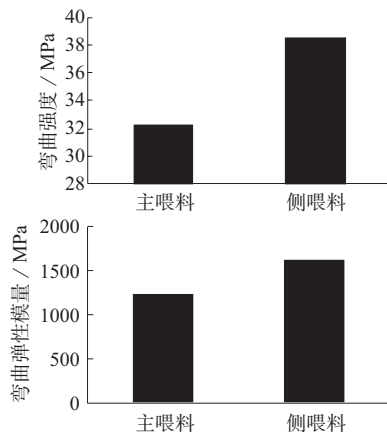


图 5 两种加料方式下 HCB 填充 PP 复合材料的弯曲性能

由图 4、图 5、图 6 和图 7 可以看出,采用主喂料制得的复合材料拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量和 L 值均小于由侧喂料制得的复合材料,其中主喂料下的 L 值低于 75,达不到使用要求,而侧喂料下

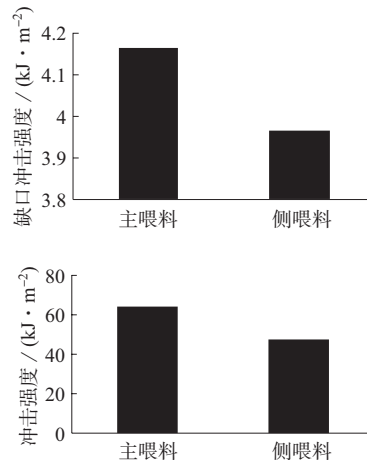


图 6 两种加料方式下 HCB 填充 PP 复合材料的冲击性能

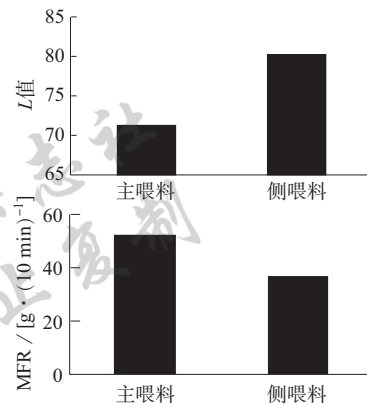


图 7 两种加料方式下 HCB 填充 PP 复合材料的 L 值和 MFR

的 L 值达 80 以上。这说明相对于侧喂料,主喂料会降低 HCB 填充 PP 复合材料的强度、刚性和白度。这是因为,相比侧喂料方式,采用主喂料时 HCB 的破碎程度大大增加(由 2.1 得出),更多的 HCB 形状不规则,应力集中较大,在受到拉伸和弯曲载荷时,其不规则的形状容易成为断裂或变形的缺陷,从而降低复合材料的强度和刚性;另一方面,破碎的 HCB 形状不规则,会使填充 PP 的结晶有所改变,并使复合材料粒子或光板表面平整度降低,表面变得粗糙,光线的反射强度降低,更容易产生漫反射,更容易吸收光线,于是复合材料的白度即 L 值降低。

另外,还可以看出,采用主喂料制得的复合材料断裂伸长率、冲击性能及 MFR 均高于由侧喂料制得的复合材料。这说明相对于侧喂料,主喂料会提高 HCB 填充 PP 复合材料的韧性和流动性。这是因为,相比侧喂料方式,采用主喂料时, HCB 的破碎程度大大增加,部分粒径变小,当受到拉伸力时, HCB 之间发生相对位移的阻力变小,断裂变形能力较高,所以断裂伸长率较高;PP 熔体受到 HCB 的拖曳变小,熔体流动加快,所以其 MFR 较高;球形的

HCB 作为填料,不能引发银纹、剪切带,界面空化效应也不强,而当 HCB 部分破碎后,球形度变低,粒径细化,体积减小,比表面积增大,当受到冲击力时,粒径小和球形度小的则会引发更多的银纹,吸收能量,所以冲击性能得到提高^[7-8]。

3 结论

(1) 相对于主喂料,采用侧喂料更能保持 HCB 的完整性,相应的 HCB 填充 PP 复合材料的拉伸强度、弯曲强度和弯曲弹性模量较高,尤其是白度高,其 L 值达 80 以上;但其断裂伸长率、冲击性能和 MFR 均偏低。

(2) 可根据不同材料的性能要求,选择不同的加料方式以制备满足不同要求的 HCB 填充 PP 复合材料。

参考文献

- [1] 梁基照,李傲,彭万.中空玻璃微珠填充聚丙烯复合材料结晶性能研究[J].塑料科技,2007,35(10):46-48.
Liang Jizhao, Li Ao, Peng Wan. Study of crystallization properties of hollow glass bead-filled polypropylene composites[J]. Plastics Science and Technology, 2007, 35(10):46-48.
- [2] 赵新乐,韩玉梅,姜峰.空心陶瓷微珠复合材料[J].长春光学精密机械学院学报,1995,18(4):38-41.
Zhao Xinle, Han Yumei, Jiang Feng. A ceramic composite with micro hollow-ball[J]. Journal of Changchun Institute of Optics and Fine Mechanics, 1995, 18(4):38-41.
- [3] 汪艳.陶瓷微珠填充改性聚丙烯的研究[J].武汉工程大学学报,2011,33(5):57-66.
Wang Yan. Study on properties of ceramic micro-sphere filling polypropylene[J]. Journal of Wuhan Institute of Technology, 2011, 33(5):57-66.
- [4] 刘成伟,高原,王静江,等.不同螺杆组合和加料工艺对改性 ABS 力学性能的影响[J].工程塑料应用,2006,34(2):60-63.
Liu Chengwei, Gao Yuan, Wang Jingjiang, et al. Effect of screw configuration and feeding process on the mechanical property of modified ABS[J]. Engineering Plastics Application, 2006, 34(2):60-63.
- [5] 王静江.螺杆组合及加料方式对 PC/ABS 力学性能的影响[J].合成树脂及塑料,2011,28(2):46-49.
Wang Jingjiang. Influence of screw assemblies and feeding modes on mechanical properties of PC/ABS alloys[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2011, 28(2):46-49.
- [6] 刘利,赵堃,安红周,等.系统粉粒度分布与品质特征相关性研究[J].食品科技,2012,37(8):140-142.
Liu Li, Zhao Kun, An Hongzhou, et al. The correlation of particle size distribution and properties of wheat flour from different systems[J]. Food Science and Technology, 2012, 37(8):140-142.
- [7] 方舟,李进,陈效华.高性能空心玻璃微珠对 PP 基复合材料性能的影响研究[J].合肥工业大学学报,2013,35(9):1 183-1 186.
Fang Zhou, Li Jin, Chen Xiaohua. Influence of high performance hollow glass bead on the properties of polypropylene composites[J]. Journal of Hefei University of Technology, 2012, 35(9):1 183-1 186.
- [8] 刘亚辉,冯建林,许传华.高性能空心玻璃微珠的应用研究[J].化学工程与装备,2011(5):33-35.
Liu Yahui, Feng Jianlin, Xu Chuanhua. The study on the application of high performance hollow glass beads[J]. Chemical Engineering & Equipment, 2011(5):33-35.

小除尘器走向注塑工艺市场

注塑机在生产过程中极易产生灰尘,而除尘器能很好地发挥其净化空气的作用。当空气和水流纹受气旋影响进入除尘器时,该机器能够通过内设辨别系统将两者分离,在吸收灰尘的同时,该机器还能将空气进行过滤,然后使其重新进入大气循环系统。

近日, Pelletron 公司推出了一款新型除尘器。据悉,该除尘器专为注塑工艺倾心打造,是制模生产工程中的专用产品。Pelletron 新型除尘器长约 24.13 cm,重 9 kg,是公司的专利产品,其主要作用是去除原料树脂中的水流纹和灰尘,同时去除制成品中的黑点和瑕疵。使用时,该新型除尘器被安装在注塑机上的装载机 and 进料斗之间。

Pelletron 称,虽然该新型除尘器体积小,但其清洁效率却很高,可与公司现有的大型 P1 系列除尘器相媲美,且娇小的外形能为有限的机房节约占地空间,增强使用灵活度。

(环塑资网)

碳纤维预浸料关键技术产业化

经过两年多的科技攻关,四川省乐山新万兴碳纤维复合材料有限公司预浸料生产项目日前正式建成投运。项目形

成了年产 400 万 m^2 碳纤维高性能织物预浸料的生产能力,产品的性能指标达到设计预期目标。

据了解,该项目完成固定资产投资 1.4 亿元,应用公司与清华大学合作研发的碳纤维高性能织物纤维预浸料关键技术,填补了我国碳纤维热塑性预浸料生产技术的空白,打破了国际垄断,产品质量达到国际先进水平。

据悉,该产品广泛应用在民用飞机、能源、汽车、风力发电、海上平台、交通、医疗器件、高档休闲体育用品等新兴产业中。

(慧聪网)

高速自动包装膜专用树脂问世

日前,中国石油石油化工研究院、兰州石化公司、华南销售公司在前期开发高速自动包装膜专用树脂的基础上,通过进一步优化产品配方体系,成功开发出更具竞争力的高速自动包装膜专用树脂 DFDA7042H。

该产品主要用于食品、纺织品包装等领域。中国石油石油化工研究院针对前期开发的高速自动包装膜专用树脂产品生产成本低的问题,积极开展中试产品配方与性能优化试验,降低了产品生产成本。目前,兰州石化公司已经试生产出 DFDA7042H 树脂专用料 800 余 t。

(中聚网)